

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE A
RESISTÊNCIA A CORROSÃO, SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO
POR HIDROGÊNIO E À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO ABNT - 4340
REVESTIDO COM LIGA Zn/Ni**

Fábio Luiz Calciolari

São Carlos
2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE A
RESISTÊNCIA A CORROSÃO, SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO
POR HIDROGÊNIO E À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO ABNT - 4340
REVESTIDO COM LIGA Zn/Ni**

Fábio Luiz Calciolari

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri

São Carlos
2011

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C144i Calciolari, Fábio Luiz
Influência das condições de eletrodeposição sobre a
resistência a corrosão, susceptibilidade à
fragilização por hidrogênio e à corrosão sob tensão do
aço ABNT - 4340 revestido com liga Zn/Ni / Fábio Luiz
Calciolari. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
188 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2011.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas zinco-níquel. 3.
Corrosão. 4. Fragilização por hidrogênio. I. Título.

DEDICATÓRIA

À luz de meus dias, E.F.C.
À razão de minha existência, L.A.C. & W.M.C.

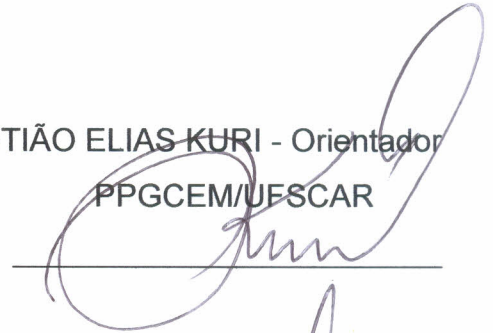
CURRICULUM VITAE

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005), Engenheiro Industrial Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL (2002).

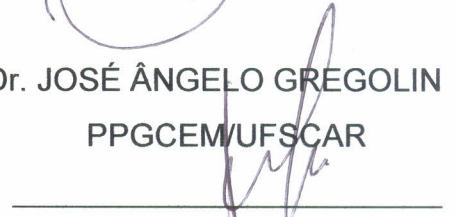
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
FÁBIO LUIZ CALCIOLARI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 28 DE JANEIRO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:

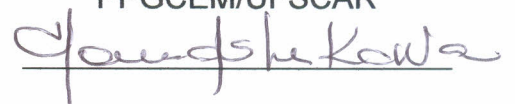
Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI - Orientador
PPGCEM/UFSCAR



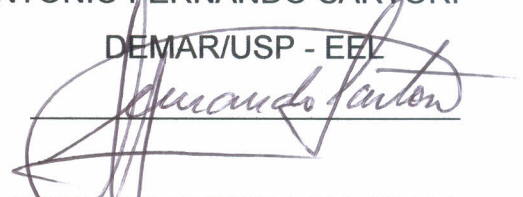
Dr. JOSÉ ÂNGELO GREGOLIN
PPGCEM/UFSCAR



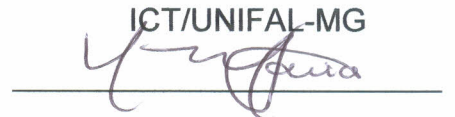
Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA
PPGCEM/UFSCAR



Dr. ANTÔNIO FERNANDO SARTORI
DEMAR/USP - EEZ



Dr. NEIDE APARECIDA MARIANO
ICT/UNIFAL-MG



AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Sebastião Elias Kuri, pela confiança, amizade e suporte incondicional.

A toda equipe do Laboratório de Corrosão DEMa/UFSCar pelo companheirismo e incentivo, sobretudo ao aluno de IC Rodrigo da Silva por sua inestimável ajuda na realização dos experimentos.

Ao SENAI/São Carlos por possibilitar a realização das medidas em projetor de perfis, ao laboratório de NDT da TAM Linhas Aéreas pela realização dos ensaios de partículas magnéticas, ao Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE/DEMa, ao Laboratório de Ensaios Mecânicos/DEMa e evidentemente a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Ligas zinco-níquel foram eletrodepositadas sobre substratos de aço ABNT 4340 de alta resistência mecânica em meio ácido de cloretos. O efeito da composição do eletrólito e das condições operacionais de eletrodeposição sobre a eficiência de corrente do processo, composição química, morfologia e microestrutura de fases dos depósitos foi avaliada, assim como sua influência nas propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos, resistência à corrosão-fadiga, suscetibilidade à corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio do conjunto depósito / substrato. A composição do eletrólito, temperatura e densidade de corrente catódica influenciaram significativamente o teor de níquel depositado, a distribuição de fases, morfologia e a resistência à corrosão dos revestimentos. De modo geral, a quantidade de níquel assim como a fração da fase γ na liga é favorecida pela diminuição da densidade de corrente, aumento da temperatura e da concentração de níquel no banho. O aumento da fração de γ na estrutura assim como o aumento de níquel nas ligas monofásicas deslocam o valor do potencial de corrosão para valores mais positivos e diminuem a corrente de corrosão dos revestimentos. Os resultados obtidos contribuíram para uma melhor compreensão das correlações existentes entre processamento, estrutura e propriedades de ligas Zn-Ni eletrodepositadas visando o revestimento de aços baixa liga de alta resistência mecânica.

**EFFECTS OF ELECTRODEPOSITION CONDITIONS ON CORROSION
RESISTANCE, HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION
CRACKING OF ABNT 4340 STEEL COATED WITH Zn-Ni ALLOYS**

ABSTRACT

Zinc-nickel alloys were electrodeposited on ABNT 4340 high strength steel in chloride acid media. The effect of the electrolyte composition and electroplating conditions on cathodic efficiency, chemical composition, morphology and phase structure of the deposits was evaluated regarding their influence on the corrosion resistance of the coatings, resistance to corrosion fatigue cracking, susceptibility to stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of the coated part. The electrolyte composition, temperature and cathodic current density had influenced in a significantly manner the nickel content, phases structure, morphology and corrosion resistance of the coatings. In general, the amount of nickel and the fraction of phase γ in the alloys were promoted by decrease of current density, increase of temperature and nickel concentration in bath. The increase of the γ fraction, as well as the increase of the nickel content on γ monophasic alloys shifts the corrosion potential to more positive values and decreases corrosion current of the coatings. The results obtained allows to improve the knowledge about the relations between processing, structure and properties of electroplated Zn-Ni alloys in order to use these coatings on low alloy high strength steels components.

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1 Eletrodeposição de Ligas Zinco Níquel.....	79
4.1.1 Teor de Níquel nos Depósitos.....	79
4.1.2 Eficiência de Corrente Catódica.....	87
4.1.3 Morfologia dos Depósitos.....	93
4.1.4 Estrutura Cristalina e Distribuição de Fases.....	115
4.2 Resistência à Corrosão dos Depósitos de Ligas Zinco - Níquel.....	135
4.3 Caracterização do Conjunto Depósito / Substrato.....	142
4.3.1 Ensaios de Fragilização por Hidrogênio.....	144
4.3.2 Ensaios de Corrosão Sob Tensão.....	154
4.3.3 Ensaios de Corrosão – Fadiga.....	162
4.4 Considerações Finais: Processamento – Estrutura – Propriedades.....	165
5 CONCLUSÃO.....	171
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	173
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1: Propriedades cristalográficas das fases do sistema Zn-Ni no domínio de 0 a 25% em massa de Ni.....	23
Tabela 2.2: Estrutura de fases de ligas Zn-Ni obtidas por eletrodeposição no intervalo de composições de até 25% em massa de níquel.....	25
Tabela 2.3: Energias envolvidas no aprisionamento de hidrogênio em aços em função do tipo de armadilha.....	39
Tabela 3.1: Composição química dos eletrólitos utilizados para eletrodeposição de ligas Zn-Ni.....	65
Tabela 3.2: Condições de processamento - eletrodeposição de cádmio aeronáutico “LHE”	71
Tabela 3.3: Composição química - aço ABNT 4340 utilizado para confecção dos corpos de prova - teores de elementos em % mássica.....	72
Tabela 4.1: Resultados e Condições Experimentais – Eletrodeposição de ligas Zn-Ni.....	80
Tabela 4.2: Resultados obtidos para ensaios de resistência à polarização, 5% NaCl, 20 a 23°C, ECS; depósitos de ligas Zn-Ni.....	135
Tabela 4.3: Resultados e condições experimentais – revestimento de corpos de prova para ensaios de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão.....	143
Tabela 4.4: Resultados e condições experimentais – corrosão-fadiga.....	144
Tabela 4.5: Resultados e condições de ciclo de trabalho e tensão máxima para ensaios de fadiga axial: “controle” e corpos de prova revestidos.....	163

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1: Representação esquemática das etapas de transferência de massa, transferência de carga e eletrocristalização do processo de eletrodeposição de metais em meio aquoso – adaptado da referência [21].....	9
Figura 2.2: Dependência das componentes da energia de formação de “cluster” em relação ao número de átomos N – adaptado da referência [22].....	10
Figura 2.3: Representação esquemática de diferentes modos de crescimento de um depósito metálico Me sobre um substrato S em função da magnitude da energia de ligação Ψ_{Me-S} e Ψ_{Me-Me} e das distâncias interatômicas das fases “bulk” Me ($d_{o, Me}$) e S ($d_{o, S}$): (a) modo de crescimento “ <i>Frank-van der Merwe</i> ”; (b) modo de crescimento “ <i>Stranski-Kastranov</i> ”; (c) modo de crescimento “ <i>Volmer-Weber</i> ” - adaptado da referência [22].....	13
Figura 2.4: Representação esquemática de uma face cristalina de um depósito com os respectivos sítios de crescimento – adaptado da referência [22].....	14
Figura 2.5: Estágios sucessivos do crescimento espiral ao redor da linha de discordância de uma discordância em espiral [22].....	15
Figura 2.6: Diagrama de fases do sistema Zn-Ni [56].....	24
Figura 2.7: Interação de variáveis no processo de fragilização por hidrogênio.....	28
Figura 2.8: Representação esquemática dos processos de corrosão sob tensão devido à dissolução anódica e à fragilização por hidrogênio catódico - adaptado da referência [71].....	30

Figura 2.9: Representação esquemática do mecanismo de absorção de hidrogênio por um substrato metálico durante polarização catódica.	32
Figura 2.10: Variação da constante de aprisionamento irreversível (K) e da tenacidade à fratura em corrosão (K_{ISSC}) com o limite de escoamento do aço AISI 4340 [63].....	41
Figura 2.11: Representação da relação entre os “estados” de ocupação do hidrogênio na rede cristalina e os mecanismos de fragilização predominantes – adaptado da referência [89].....	42
Figura 2.12: Representação esquemática em escala atômica da ponta de uma trinca e sua inter-relação entre a deformação da rede (a); o aumento da concentração local de hidrogênio (b); e a força de coesão entre os átomos da matriz (c) – adaptado da referência [66].....	44
Figura 2.13: Representação esquemática de curvas carga aplicada vs tempo decorrente até a fratura para um corpo de prova controle e outro exposto à ambiente fragilizante – adaptado da referência [108].....	49
Figura 2.14: Representação esquemática do efeito da taxa de deformação sobre a sensibilidade do ensaio de tração sob baixas taxas de deformação para verificação da ocorrência de fratura por fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão – adaptado referência [108].....	50
Figura 2.15: Representação gráfica de um espectro de carregamento senoidal.....	52
Figura 2.16: Representação de curvas S-N para uma liga ferrosa (a) e um liga não ferrosa (b).....	53
Figura 2.17: Efeito deletério da solução aquosa aerada de NaCl 3% em massa sobre a vida em fadiga de alto ciclo do aço temperado AISI 4140 [125].....	59
Figura 3.1: Diagrama esquemático da célula de eletrólise: (1) Solução eletrolítica; (2) Anodos; (3) Catodo; (4) Suporte dos eletrodos (PVC); (5) Termômetro.....	63

Figura 3.2: Diagrama esquemático do circuito de alimentação e controle de dissolução.....	64
Figura 3.3: Sequência das etapas de fabricação dos corpos de prova para os ensaios de caracterização das propriedades mecânicas do conjunto depósito / substrato.....	73
Figura 3.4: Geometria dos corpos de prova - dimensões em milímetros; (a) ensaios de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão - dimensões adaptadas ASTM F519-05 para Tipo 1.a-1; (b) ensaios de corrosão-fadiga - dimensões de adaptadas ASTM E466.....	74
Figura 4.1: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da densidade de corrente catódica para temperaturas de 25°C a 55°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45.....	81
Figura 4.2: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da densidade de corrente catódica para temperaturas de 25°C e 40°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,60.....	82
Figura 4.3: Variação da razão entre a razão entre as densidades de corrente parciais de descarga (I_{Me}) e as densidades de corrente limite (I_{LMe}) de zinco e níquel como função da densidade de corrente catódica para temperatura de 25°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,60.....	84
Figura 4.4: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da temperatura de eletrodeposição para densidades de corrente de 25mA.cm ⁻² a 200mA.cm ⁻² e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45.....	85
Figura 4.5: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito para depósitos obtidos a 50mA.cm ⁻² e 150mA.cm ⁻² a 40°C.....	86
Figura 4.6: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da densidade de corrente catódica com temperaturas de 25°C a 55°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45.....	88

Figura 4.7: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da densidade de corrente catódica com temperaturas de 25°C e 40°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,60.....	90
Figura 4.8: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da temperatura de eletrodeposição com densidade de corrente de 25mA.cm ⁻² a 200mA.cm ⁻² e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45.....	91
Figura 4.9: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito para depósitos obtidos a 50mA.cm ⁻² e 150mA.cm ⁻² a 40°C.....	92
Figura 4.10: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 25°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	96
Figura 4.11: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 30°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	97
Figura 4.12: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 40°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	98
Figura 4.13: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 45°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	99
Figura 4.14: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 55°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	100
Figura 4.15: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 25°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,60; (a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	103

Figura 4.16: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C	106
Figura 4.17: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C	107
Figura 4.18: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C	108
Figura 4.19: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C	109
Figura 4.20: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C	110
Figura 4.21: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 40°C ; razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de : (a) 0,15; (b) 0,20; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.....	113
Figura 4.22: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 40°C ; razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de: (a) 0,15; (b) 0,20; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.....	114
Figura 4.23: Difratoograma dos depósitos obtidos a 25°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; a) $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	117
Figura 4.24: Difratoograma dos depósitos obtidos a 30°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; a) $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	118

Figura 4.25: Difratograma dos depósitos obtidos a 40°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	119
Figura 4.26: Difratograma dos depósitos obtidos a 45°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	120
Figura 4.27: Difratograma dos depósitos obtidos a 55°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	121
Figura 4.28: Variação do tamanho de cristalito de fase η em função do teor de níquel depositado para ligas monofásicas e com fração de γ entre 9,4 e 16% em massa.....	123
Figura 4.29: Difratograma dos depósitos obtidos a 25°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,60; a) 25mA.cm ⁻² ; (b) 50mA.cm ⁻² ; (c) 100mA.cm ⁻² ; (d) 150mA.cm ⁻² ; (e) 200mA.cm ⁻²	125
Figura 4.30: Difratograma dos depósitos obtidos a 25mA.cm ⁻² e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.....	127
Figura 4.31: Difratograma dos depósitos obtidos a 50mA.cm ⁻² e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.....	128
Figura 4.32: Difratograma dos depósitos obtidos a 100mA.cm ⁻² e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.....	129
Figura 4.33: Difratograma dos depósitos obtidos a 150mA.cm ⁻² e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.....	130

Figura 4.34: Difratoograma dos depósitos obtidos a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C	131
Figura 4.35: Difratoograma dos depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 40°C ; razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de : (a) 0,15; (b) 0,2; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.....	133
Figura 4.36: Difratoograma dos depósitos obtidos a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 40°C ; razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de : (a) 0,15; (b) 0,2; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.....	134
Figura 4.37: Variação do potencial de corrosão de ligas Zn-Ni monofásicas (η) em função do teor de níquel depositado.....	136
Figura 4.38: Variação da densidade de corrente de corrosão de ligas Zn-Ni monofásicas (η) em função do teor de níquel depositado.....	137
Figura 4.39: Variação do potencial de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com fração majoritária de η	138
Figura 4.40: Variação da densidade de corrente de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com fração majoritária de η	138
Figura 4.41: Variação da densidade de corrente de ligas Zn-Ni em função da fração mássica da fase γ para ligas bifásicas com teor de níquel entre 6 e 8,9% no depósito.....	140
Figura 4.42: Variação do potencial de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com $\gamma > 90\%$ e monofásicas (γ).....	141
Figura 4.43: Variação da densidade de corrente de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com $\gamma > 90\%$ e monofásicas (γ).....	141

Figura 4.44: Tensão <i>versus</i> tempo de fratura para os corpos de prova “padrão” submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1}	145
Figura 4.45: Tensão <i>versus</i> tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1}	146
Figura 4.46: Tensão <i>versus</i> tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 40°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1}	147
Figura 4.47: Tensão <i>versus</i> tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 55°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1}	148
Figura 4.48: Tensão <i>versus</i> tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com cádmio submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1}	149
Figura 4.49: Índice relativo de fragilização para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C (I = 17%); 40°C (I = 5%); 55°C (I = 7%) e cádmio (I = 20%).....	150
Figura 4.50: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: Zn-Ni - 25°C; NaCl 5% massa - referência ECS.	151
Figura 4.51: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: Zn-Ni - 40°C; NaCl 5% massa - referência ECS.	152
Figura 4.52: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: Zn-Ni - 55°C; NaCl 5% massa - referência ECS.	152

Figura 4.53: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: cádmio; NaCl 5% massa - referência ECS.....	153
Figura 4.54: Relação entre o índice de fragilização e a constante de recombinação (k_3) determinada para cada revestimento através do modelo IPZ modificado.....	153
Figura 4.55: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1} em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.....	155
Figura 4.56: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 40°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1} em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.....	156
Figura 4.57: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 55°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1} em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.....	157
Figura 4.58: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com cádmio submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de 9.10^{-7} s^{-1} em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.....	158
Figura 4.59: Índice relativo de fragilização por corrosão sob tensão para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C (I = 40%); 40°C (I = 40%); 55°C (I = 37%) e cádmio (I = 27%).....	159
Figura 4.60: Curvas de polarização obtidas para depósitos de Zn-Ni, cádmio e aço ABNT 4340 sem revestimento. NaCl 5% massa - referência ECS.....	160

Figura 4.61: Índice relativo de fragilização em função do potencial de corrosão do par Zn-Ni/Fe e Cd/Fe. NaCl 5% massa - referência ECS.....	161
Figura 4.62: Índice relativo de fragilização em função da corrente de corrosão galvânica do par Zn-Ni/Fe e Cd/Fe. NaCl 5% massa - referência ECS.....	162
Figura 4.63: Curva de tensão média versus número de ciclos até a fratura para corpos de prova de aço ABNT 4340 sem revestimento em atmosfera ambiente e corpos de prova revestidos com ligas Zn-Ni e cádmio em solução de NaCl 5% massa.....	164
Figura 4.64: Diagrama de fases eletrodepositadas: (a) constituição de fases em função da densidade de corrente catódica e teor de níquel na liga para depósitos obtidos em eletrólito com razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ de 0,45; (b) constituição de fases em função da razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito e teor de níquel na liga para depósitos obtidos a 40°C.....	168

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a	Atividade dos íons em solução.
AIDE	“ <i>Adsorption Induced Dislocation Emission</i> ”.
A_{dep}	Fração volumétrica aproximada da fase A na liga.
B	Alargamento do pico de difração devido ao material.
B_i	Alargamento do pico de difração devido ao instrumento.
B_m	Largura a meia altura do pico de difração
C	Concentração das espécies no eletrólito.
d	Diâmetro do cristalito.
D_i	Difusividade dos íons em solução
D	Coeficiente de difusão do hidrogênio na membrana metálica.
$d_{o, Me}$	Distância interatômica da fase “bulk” de um metal Me.
$d_{o, S}$	Distância interatômica da fase “bulk” de um substrato S.
e	Carga elementar do elétron.
E^0	Potencial padrão de eletrodo.
ECC	Eficiência de corrente catódica.
E_{corr}	Potencial de corrosão.
ECS	Eletrodo de calomelano saturado.
E_e	Potencial de equilíbrio entre um metal e seus íons em solução.
F	Constante de Faraday.
FIHA	Fratura Induzida <i>por Hidrogênio Ambiental</i> .
FIHI	Fratura Induzida por Hidrogênio Interno.
HEDE	“ <i>Hydrogen Enhanced Decohesion</i> ”.
HELP	“ <i>Hydrogen Enhanced Localized Plasticity</i> ”.
I	Corrente aplicada ao sistema.
I_A	Intensidade relativa de um dado pico de difração da fase A
i_a	Corrente de permeação de hidrogênio em estado estacionário.
I_B	Intensidade relativa de um dado pico de difração da fase B
i_c	Corrente de redução de hidrogênio.
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão.
I_{LMe}^{Z+}	Densidade de corrente limite para descarga da espécie “ Me^{Z+} ” em solução.

$I_{Me^{Z+}}$	Densidade de corrente parcial de descarga para espécie “Me ^{Z+} ” em solução.
i_o	Densidade de corrente de troca do sistema.
i_r	Corrente de recombinação.
IRF	Índice relativo de fragilização.
J	Densidade de corrente catódica.
k'	Constante de equilíbrio da reação de absorção-adsorção.
k_1	Constante cinética da reação de descarga.
k_2	Constante cinética da reação de adsorção de hidrogênio.
k_3	Constante cinética da reação de recombinação.
k_4	Constante cinética da reação de absorção de hidrogênio.
M	Sítio de adsorção na superfície do eletrodo.
$M_{(sub)}$	Sítio de adsorção subsuperficial do eletrodo.
m_{dep}	Massa da liga efetivamente deposita no catodo.
MH_{ads}	Átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo.
M_{med}	Massa molar média da liga.
m_{teo}	Massa teórica depositada obtida pela lei de Faraday.
N	Número de átomos em um “cluster” bidimensional.
N_C	Tamanho crítico de um “cluster” para nucleação bidimensional.
Ni_{dep}	Fração mássica de níquel na liga eletrodepositada.
OPD	“ <i>Over Potential Deposition</i> ”.
PHE	Plano externo de Helmholtz.
R	Constante universal dos gases.
R	Assimetria de ciclo.
R_p	Resistência à polarização.
T	Temperatura do sistema.
TF_{NR}	Tempo transcorrido até a fratura para corpos de prova sem revestimento.
TF_R	Tempo transcorrido até a fratura para corpos de prova revestidos.
UPD	“ <i>Under Potential Deposition</i> ”.
z	Número de elétrons envolvidos na reação redox.
Zn_{dep}	Fração mássica de zinco na liga eletrodepositada.

α	Coeficiente de transferência da reação.
β_a	Coeficiente de Tafel anódico.
β_c	Coeficiente de Tafel catódico.
δ	Espessura da camada de difusão de Nernst.
ΔG	Energia de Gibbs de formação de “cluster”.
ε	Deformação interna do material.
$\Phi(N)$	Incremento na energia de Gibbs devido à criação de interface.
η	Sobrepotencial aplicado ao sistema redox.
η_c	Sobrepotencial de cristalização do sistema redox.
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
θ	Ângulo de difração.
θ_H	Grau de cobertura da superfície pelo hidrogênio adsorvido.
σ	Tensão aplicada em um componente sob carregamento mecânico.
σ_a	Amplitude de variação de tensão.
σ_m	Tensão média de ciclo.
σ_{max}	Tensão máxima de ciclo.
σ_{min}	Tensão mínima de ciclo.
Ψ_{Me-Me}	Energia de ligação entre dois metais Me.
Ψ_{Me-S}	Energia de ligação entre um metal Me e um substrato S.

1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de metais e ligas para proteção contra corrosão é um processo muito empregado na indústria aeronáutica, como por exemplo, para o revestimento de aços baixa liga de alta resistência mecânica utilizados na construção de componentes de trens de pouso de aeronaves. Cádmio eletrodepositado é amplamente utilizado para a proteção destes materiais, aliando propriedades de proteção contra corrosão e baixa indução de fragilização ao metal base pelo hidrogênio proveniente do processo de eletrodeposição [1], requisito de extrema importância para o revestimento de partes aeronáuticas estruturais.

Entretanto, são crescentes as restrições impostas à utilização de revestimentos de cádmio, sobretudo na União Européia e EUA, devido à elevada toxicidade deste metal e seu efeito cumulativo no meio ambiente, aliado à toxicidade de seu processo de eletrodeposição, realizado em eletrólito aquoso a base de cianetos [1-3]. Tais diretivas governamentais têm motivado esforços consideráveis na indústria aeronáutica, aeroespacial e de defesa para a substituição deste revestimento por materiais mais adequados em termos de toxicidade e impacto ambiental [1; 4-10].

A propriedade fundamentalmente requerida para revestimentos alternativos ao cádmio é a resistência à corrosão, seguida de outros requisitos especificamente relacionados à aplicação que os componentes são destinados. Obviamente, revestimentos alternativos e seu processo de aplicação devem ser compatíveis com as legislações ambientais vigentes e factíveis em termos de viabilidade econômica.

As alternativas propostas ao longo da última década para a substituição de revestimentos de cádmio em componentes aeronáuticos compreendem um amplo espectro de materiais e processos, dentre os quais se destacam a eletrodeposição de ligas Zn-Ni, Zn-Co e Sn-Zn em meio aquoso, deposição física de alumínio e aspersão de compósitos metal/cerâmica. [1;7]. No entanto, as alternativas propostas até o momento apresentam escopo limitado de substituição, principalmente em relação ao desempenho do revestimento sobre

aços de alta resistência mecânica inerentemente susceptíveis à falhas catastróficas por corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio [1,11].

Particularmente, ligas zinco-níquel obtidas sob determinadas condições de eletrodeposição podem apresentar elevada resistência à corrosão atmosférica e baixa indução de fragilização por hidrogênio ao substrato metálico devido ao processo de eletrodeposição [12,13].

O mecanismo através do qual o depósito da liga Zn-Ni protege o aço contra a corrosão implica na atuação do revestimento como anodo de sacrifício, que passa a sofrer corrosão preferencial enquanto o substrato se reduz, causando como consequência a proteção galvânica do metal base. Todavia, a partir de um determinado teor de níquel na liga, o revestimento deixa de atuar como anodo de sacrifício em relação ao aço, comprometendo a proteção galvânica ao substrato [1].

No intervalo de composições em que o revestimento apresenta comportamento anódico em relação ao aço, tem sido relatado na literatura [1,4,12,13] que a resistência à corrosão mais elevada do depósito é obtida com teores de níquel na liga entre 12 e 15% em massa. Já o processo ácido de eletrodeposição da liga Zn-Ni patenteado pela empresa Boeing [5] especifica a obtenção de revestimentos com composição entre 5 e 15% em massa de níquel.

No entanto, este processo ainda não pode ser considerado como uma alternativa segura para o revestimento de aços de alta resistência mecânica utilizados na construção de componentes de trem de pouso e atuadores hidráulicos na indústria aeronáutica, em função da probabilidade da ocorrência de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão, e a consequente fratura do material em condições de serviço [1,5-7,14].

A aplicação de revestimentos de ligas Zn-Ni nestes componentes ainda depende de uma melhor compreensão da influência das condições de eletrodeposição sobre a estrutura e a composição química dos revestimentos, e sua correlação com as propriedades de resistência à corrosão e propriedades mecânicas do conjunto depósito / substrato.

Neste contexto, o trabalho vigente tem por objetivo avaliar o efeito das condições operacionais de eletrodeposição de ligas zinco-níquel em meio aquoso de cloretos (composição do eletrólito, densidade de corrente e temperatura) sobre a eficiência de corrente do processo, morfologia de superfície, composição química e estrutura de fases dos depósitos e sua correlação com as propriedades de resistência à corrosão e suscetibilidade à corrosão sob tensão e à fragilização por hidrogênio do conjunto depósito / substrato.

Os resultados apresentados contribuem para uma melhor compreensão das correlações existentes entre processamento, estrutura e propriedades de ligas Zn-Ni eletrodepositadas e permitem o estabelecimento das melhores condições de eletrodeposição visando o revestimento de aços baixa liga de alta resistência mecânica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Utilização de Revestimentos de Sacrifício na Indústria Aeronáutica

O processo de eletrodeposição de revestimentos de sacrifício, sobretudo de cádmio, é amplamente utilizado na indústria aeronáutica para proteção contra corrosão de partes confeccionadas em aços baixa liga e para revestir outros materiais mais nobres, visando-se a minimização da incompatibilidade galvânica entre elementos estruturais ou partes de um mesmo componente [1,7].

Revestimentos de cádmio apresentam inerentemente uma elevada resistência à corrosão em ambientes tropicais e atmosferas marinhas, que pode ser melhorada mediante passivação química da camada em solução de cromatos após o processo de eletrodeposição [1,13,14]. Estes revestimentos exibem alta lubrificidade, repetibilidade de relação torque-tensão e compatibilidade galvânica com ligas de alumínio da estrutura da fuselagem de aeronaves.

Adicionalmente, as variáveis do processo de eletrodeposição de cádmio podem ser controladas de modo a atribuir baixa indução de fragilização ao metal base pelo hidrogênio proveniente do processo eletrolítico [13-16], possibilitando sua aplicação como recobrimento de fixadores estruturais confeccionados em aços baixa liga e aços inoxidáveis de alta resistência mecânica [1,7,17].

O cádmio eletrodepositado também é utilizado para o revestimento de conectores elétricos de componentes aviônicos, devido principalmente à propriedade de baixa resistência elétrica de contato, associada com a resistência à corrosão e a compatibilidade galvânica com ligas de alumínio apresentadas pela camada [1,7].

Outro grupo de aplicações compreende o revestimento de aços baixa liga de alta resistência mecânica como AISI4340 e 300M empregados para fabricação de itens dos sistemas de pouso / decolagem e comandos de vôo de aeronaves [1,7,13].

Estes aços apresentam excelente temperabilidade [11] e podem atingir resistência mecânica da ordem de 1800 a 2000 MPa mediante tratamentos térmicos de têmpera-revenimento [19], o que possibilita a obtenção de reduções significativas nas dimensões de componentes destinados a suportar grandes solicitações de carga em serviço, além da consequente diminuição de espaço para acomodação destes sistemas na estrutura da aeronave.

A diminuição das dimensões de componentes de trens de pouso permite, por exemplo, um incremento na capacidade dos tanques de combustível, elevando a relação carga / combustível da aeronave. O emprego destes materiais em elementos atuadores de “flaps” possibilita a redução do perfil das asas, o que contribui a diminuição do arrasto aerodinâmico em voo, proporcionando uma redução no consumo de combustível [20].

No entanto, a manutenção dos benefícios associados à utilização de aços baixa liga em componentes de aeronaves depende da confiabilidade em serviço apresentada por estes itens, influenciada, dentre outros fatores, pela eficácia do sistema de proteção contra a corrosão empregado, uma vez que estes materiais apresentam baixa resistência à corrosão em condições ambientais frequentemente experimentadas por aeronaves civis e militares e são inerentemente susceptíveis à falhas catastróficas por corrosão sob tensão (SCC) e fragilização por hidrogênio [1,11].

A utilização do processo de eletrodeposição de cádmio para proteção contra corrosão destes componentes deve-se fundamentalmente à associação da elevada resistência à corrosão da camada depositada, comportamento anódico do cádmio em relação aos aços baixa liga (o que confere proteção galvânica caso o metal base revestido seja exposto ao meio corrosivo devido a falhas localizadas no revestimento) e às características de baixa indução de fragilização por hidrogênio do processo eletrolítico [1,7].

O processo de eletrodeposição de cádmio pode ainda ser adaptado, com elevada confiabilidade, para a restauração localizada em revestimentos danificados destes componentes quando instalados no avião (“on wing” repair) [18], o que contribui significativamente para redução do tempo de execução de reparos não programados durante a manutenção periódica de aeronaves.

Todavia, em função de sua toxicidade intrínseca e seu efeito cumulativo no meio ambiente, são crescentes as restrições impostas à sua utilização, sobretudo na União Européia e EUA, o que têm motivado sua substituição por materiais mais adequados em termos de toxicidade e impacto ambiental [1;4-10].

Devido à ampla diversidade de aplicações para estes revestimentos na indústria aeronáutica, torna-se muito complexo o desenvolvimento de uma única alternativa capaz de substituí-lo completamente [1,4,7].

Neste contexto, a completa substituição dos revestimentos de cádmio deve demandar a utilização de uma gama de materiais/processos de acordo com as propriedades requeridas em função das aplicações a que se destinam os componentes revestidos [1,4,7].

Dentre as alternativas propostas para a substituição de revestimentos de cádmio em componentes de aço baixa liga de alta resistência mecânica, ligas zinco-níquel obtidas por eletrodeposição tem atraído grande interesse devido à alta resistência à corrosão e a proteção galvânica apresentada por estes revestimentos, além da possibilidade de atribuir baixa indução de fragilização por hidrogênio ao substrato metálico sob determinadas condições de eletrodeposição [12,13].

Entretanto, este processo ainda não pode ser considerado como uma alternativa segura para o revestimento destes aços em função da probabilidade da ocorrência de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão, com a conseqüente fratura do componente em condições de serviço, sendo necessário uma maior compreensão da influência das condições de eletrodeposição sobre as propriedades de resistência à corrosão e propriedades mecânicas do conjunto depósito / substrato [1,7,14].

Nesse sentido, torna-se pertinente apresentar alguns aspectos relacionados aos fundamentos teóricos da eletrodeposição de ligas metálicas e especificamente sobre o processo de eletrodeposição de ligas zinco - níquel, antes de discorrer sobre os processos de falha que componentes aeronáuticos de aço baixa liga revestidos por eletrodeposição estão sujeitos em serviço.

2.2 Fundamentos Teóricos da Eletrodeposição de Metais [21-25]

A eletrodeposição de metais a partir de uma solução aquosa consiste basicamente na descarga de íons metálicos provenientes do eletrólito na superfície do catodo de uma célula eletrolítica (eletrodo ou componente que se pretende revestir). Os íons metálicos são reduzidos na interface polarizada eletrodo / eletrólito e se depositam como átomos metálicos na superfície do catodo. Os elétrons necessários à redução são fornecidos através de uma fonte externa, enquanto os íons metálicos são adicionados ao eletrólito na forma de sais ou a partir da oxidação de anodos solúveis do mesmo metal que se pretende depositar.

Este processo envolve fenômenos de transferência de massa, transferência de carga e eletrocristalização, e deve ser discutido tendo em vista as seguintes etapas consecutivas:

- a) Transporte dos íons metálicos do seio da solução até a dupla camada elétrica (Plano externo de Helmholtz - *PEH*);
- b) Reação de transferência de carga e perda das moléculas (ou íons) de solvatação dos íons metálicos;
- c) Nucleação e crescimento cristalino da nova fase;

O transporte de íons metálicos do seio da solução até o *PEH* é realizada por migração, difusão e convecção. Ao atingir o *PEH*, os íons solvatados adquirem uma configuração adequada para a ocorrência do fenômeno de tunelamento dos elétrons do eletrodo para os íons, e perdem parcialmente (ou totalmente) sua carga inicial bem como suas moléculas de solvatação.

Após a reação de transferência de carga, inicia-se a etapa de eletrocristalização, onde as espécies reduzidas se adsorvem (adatomos) na superfície do eletrodo e se deslocam num processo de difusão superficial até um sítio energeticamente favorável onde contribuem para a formação de um novo núcleo ou para o crescimento da camada. A figura 2.1 apresenta esquematicamente as etapas de transferência de massa, transferência de carga e início da eletrocristalização.

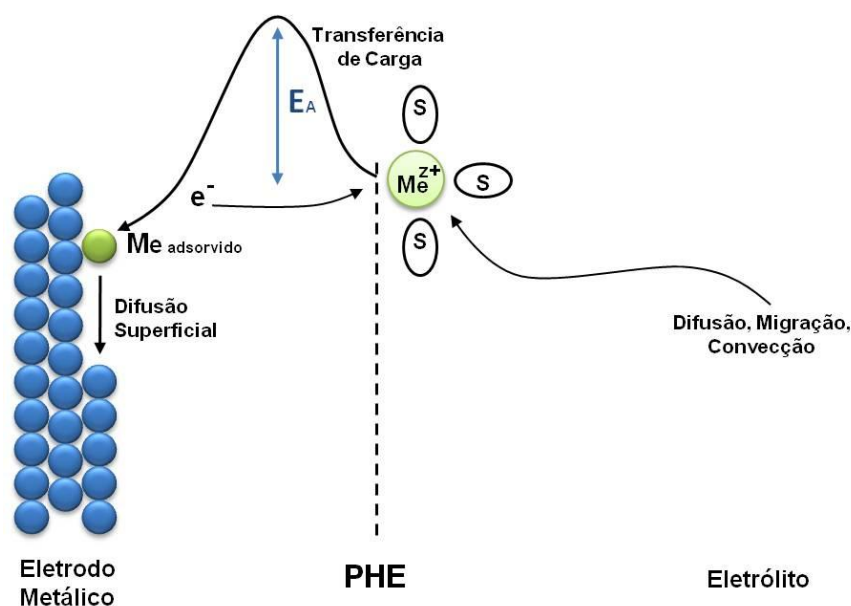


Figura 2.1: Representação esquemática das etapas de transferência de massa, transferência de carga e eletrocristalização do processo de eletrodeposição de metais em meio aquoso – adaptado da referência [21].

As velocidades relativas das etapas acima mencionadas podem diferir entre si por várias ordens de magnitude, de modo que o processo global tem seu controle restringido à etapa mais lenta. Geralmente, o processo de deposição metálica é controlado pelo transporte das espécies eletroativas em solução, ou pela etapa de transferência de carga.

2.1.1 Nucleação e Crescimento Cristalino (Eletrocristalização)

A nucleação eletroquímica de uma nova fase é geralmente forçada pela aplicação de um sobrepotencial catódico ao sistema mediante o deslocamento negativo do potencial do eletrodo em relação ao seu potencial de equilíbrio.

Nestas condições, a redução e transferência dos íons da solução para o eletrodo através da dupla camada elétrica são acompanhadas por uma diminuição da energia livre do sistema e ocorrem de forma espontânea, sendo parte desta energia consumida para a criação das interfaces “cluster”/solução e “cluster”/substrato associadas à formação do “cluster” da fase que se deposita.

Dessa forma, a variação total da energia de Gibbs do sistema (ou energia de Gibbs de formação de “cluster”) associada à formação de um “cluster” de N átomos, é dada por:

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \Phi(N) \quad (2.1)$$

Onde o primeiro e segundo termos da direita correspondem à variação de energia livre devido à aplicação do sobrepotencial catódico e à formação da nova interface respectivamente.

Na equação (2.1), ambos os termos são função do tamanho do N do “cluster”. O primeiro termo aumenta linearmente com N , e, sendo negativo, torna o processo de deposição possível. O segundo termo, ligado à criação da nova interface, é proporcional à superfície do “cluster” e pode ser considerado como um termo de energia de excesso que contribui para o aumento da energia livre do sistema. A figura 2.2 ilustra a dependência das componentes da energia de formação de “cluster” em função do número de átomos N .

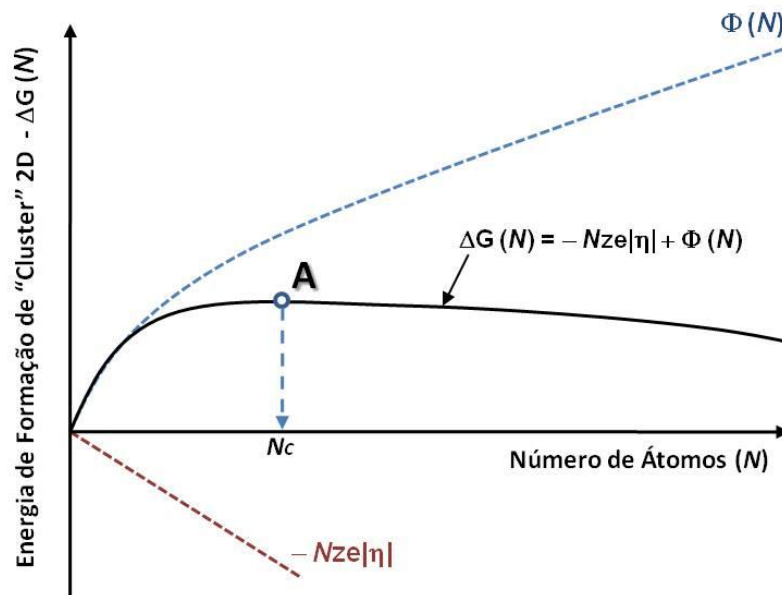


Figura 2.2: Dependência das componentes da energia de formação de “cluster” em relação ao número de átomos N – adaptado da referência [22].

Dependendo do valor de $Nze/|\eta|$ em relação ao valor de $\Phi(N)$, a variação da energia de formação de “cluster” $\Delta G(N)$ pode assumir valores positivos ou negativos, assim, a deposição metálica pode não ser necessariamente um processo espontâneo mesmo na presença de potenciais catódicos.

Quando um “cluster” atinge um **tamanho crítico** N_c (ponto A na figura 2.2) tal que o aumento de energia devido à criação das interfaces seja contrabalançado pela diminuição de energia devido à redução catódica, o crescimento cristalino torna-se um processo espontâneo, sendo então este “cluster” **núcleo** da nova fase e o correspondente potencial o **sobrepotencial de cristalização** (η_c) do sistema.

Os núcleos assim formados podem ser bidimensionais (**2D**), levando a um crescimento em monocamadas, ou tridimensionais (**3D**), crescendo como ilhas hemisféricas e/ou cônicas.

Nos estágios iniciais do processo de eletrodeposição de um metal **Me** sobre um substrato metálico **S** de natureza distinta do primeiro, a ocorrência de nucleação **2D** ou **3D**, bem como à estabilidade de um “cluster”, dependem não somente do sobrepotencial aplicado, mas também da magnitude das energias de ligação (Ψ) metal / metal e metal / substrato.

Em sistemas onde a energia de ligação metal / substrato (Ψ_{Me-S}) é maior que a energia de ligação metal / metal (Ψ_{Me-Me}), serão formados núcleos bidimensionais (**2D**) em condições de polarização catódica inferiores ao sobrepotencial de cristalização do sistema **Me-Me** (**UPD** – “*under potential deposition*”) em função do aumento da estabilidade de pequenos “clusters” proporcionado pela interação **Me-S**.

No instante em que uma determinada população de “clusters” **2D** atinge o tamanho crítico devido a flutuações energéticas localizadas, os adatomos descarregados subsequentemente na superfície do eletrodo passam a se difundir para os núcleos recém formados, promovendo seu crescimento e suprimindo a ocorrência de novos eventos de nucleação. Este mecanismo de eletrocristalização é denominado *nucleação instantânea*, em virtude dos núcleos se formarem praticamente ao mesmo tempo.

Em tais condições, a difusão superficial é rápida se comparada à taxa de descarga de adatomos, de modo que a velocidade de crescimento da camada será controlada pela etapa de transferência de carga e o tipo de crescimento determinado pelas características cristalográficas de **Me** e **S**.

Para os casos onde **Me** e **S** cristalizam segundo a mesma estrutura e não há diferença significativa entre seus parâmetros de rede, o crescimento do depósito é do tipo “*layer by layer*” (ou modo de crescimento Frank-van der Merwe) e dá-se epitaxialmente (figura 2.3(a)).

Por outro lado, quando há desvio significativo entre os parâmetros de rede de **Me** e **S** (devido a estruturas cristalinas distintas e/ou diferença entre raios atômicos) o crescimento do depósito é do tipo “*layer by layer*” nas primeiras camadas atômicas, seguido de nucleação **3D** com crescimento do tipo “ilhas hemisféricas” (modo de crescimento Stranski-Kastranov) durante o espessamento da camada (figura 2.3(b)). Nas primeiras camadas, o depósito cresce epitaxialmente e apresenta tensões internas e grandes deformações de rede em relação à estrutura do metal **Me** “bulk”. Com o espessamento do depósito (entre 5 e 20 camadas atômicas), a influência do substrato é neutralizada através da geração de discordâncias e o crescimento subsequente deixa de ser epitaxial, apresentando estrutura cristalina coincidente com o “bulk” **Me**.

Em sistemas onde a energia de ligação metal / substrato ($\Psi_{\text{Me-S}}$) é menor que a energia de ligação metal / metal ($\Psi_{\text{Me-Me}}$), os núcleos formados serão tridimensionais (**3D**) e ocorrem somente em condições de polarização catódica superiores ao sobrepotencial de cristalização do sistema **Me-Me** (**OPD** – “*over potential deposition*”). Neste caso, não há epitaxia e o crescimento da camada será do tipo “ilhas hemisféricas” (modo de crescimento Volmer-Weber) ao longo de todo o processo de eletrodeposição, independente das características cristalográficas de **Me** e **S** (figura 2.3(c)).

O mecanismo de eletrocristalização associado a este modo de crescimento é denominado *nucleação progressiva*, uma vez que novos eventos de nucleação ocorrem concomitantemente ao crescimento cristalino, sendo o único mecanismo existente em condições de polarização catódica superiores

ao sobrepotencial de cristalização do sistema, independente da magnitude das energias de ligação (Ψ) metal / metal e metal / substrato.

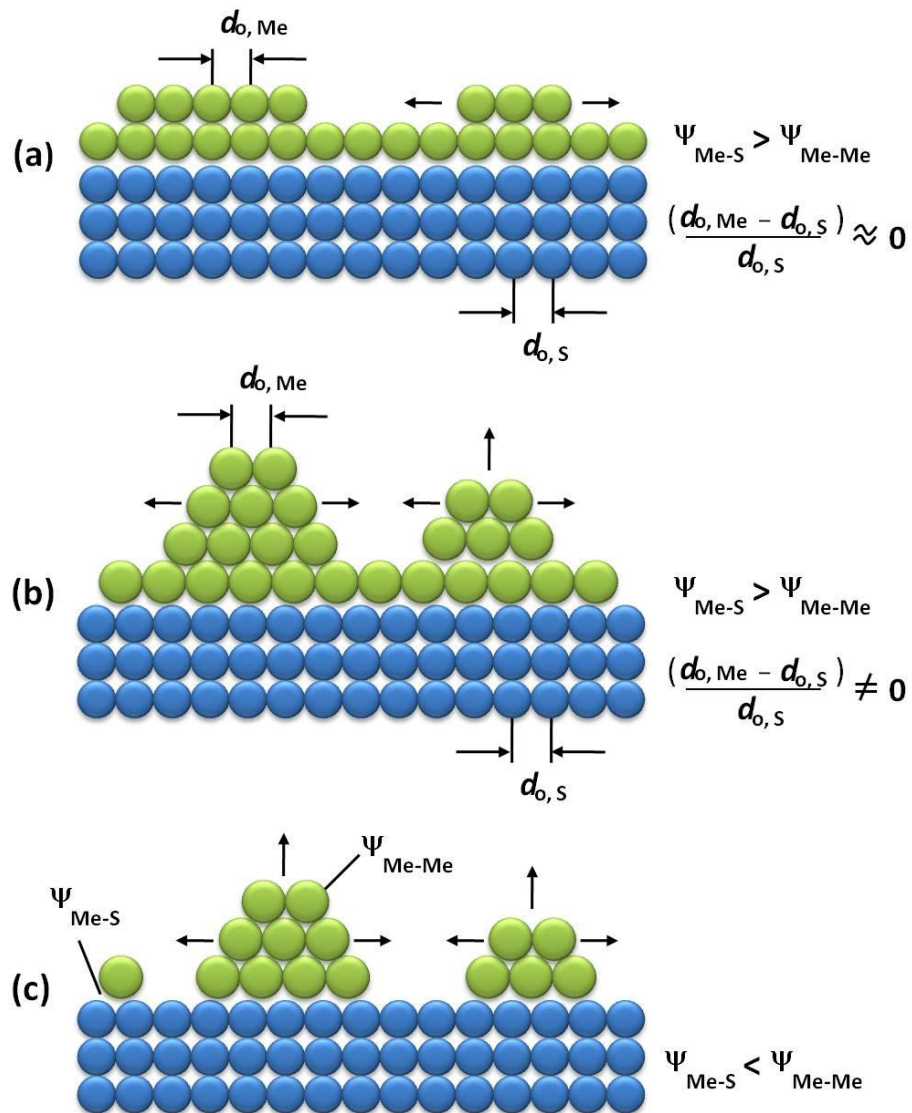


Figura 2.3: Representação esquemática de diferentes modos de crescimento de um depósito metálico **Me** sobre um substrato **S** em função da magnitude da energia de ligação $\Psi_{\text{Me-S}}$ e $\Psi_{\text{Me-Me}}$ e das distâncias interatômicas das fases “bulk” Me ($d_{o,\text{Me}}$) e S ($d_{o,\text{S}}$): (a) modo de crescimento “*Frank-van der Merwe*”; (b) modo de crescimento “*Stranski-Kastranov*”; (c) modo de crescimento “*Volmer-Weber*” - adaptado da referência [22].

No entanto, em sistemas onde a energia de ligação metal / substrato ($\Psi_{\text{Me-s}}$) é maior que a energia de ligação metal / metal ($\Psi_{\text{Me-Me}}$), o crescimento cristalino pode ser epitaxial mesmo em regime de nucleação progressiva.

Após a neutralização da influência do substrato em virtude do espessamento da camada, o crescimento cristalino ocorre pela incorporação de adátomos individuais em sítios de crescimento preferenciais existentes na superfície do depósito. Em um cristal ideal (monocristal), os sítios preferenciais para onde as “espécies” podem se dirigir são: degrau (“*step*”), canto (“*kink*”), lacuna (“*vacancy*”) e “*clusters*” 2D (sendo este o precursor de um novo núcleo) como ilustrados na figura 2.4.

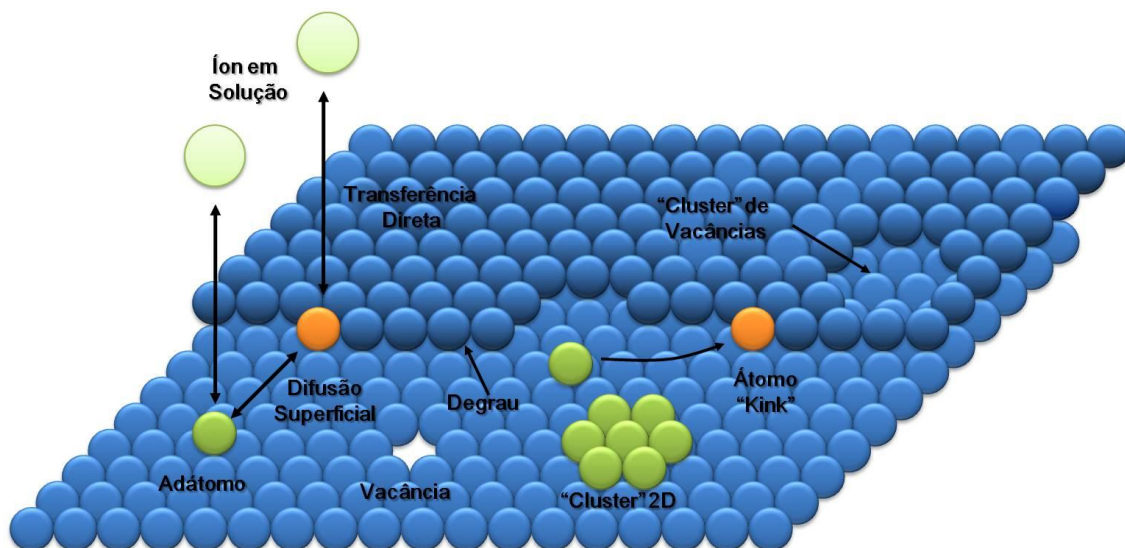


Figura 2.4: Representação esquemática de uma face cristalina de um depósito com os respectivos sítios de crescimento – adaptado da referência [22].

Para qual sítio ativo, na superfície do eletrodo, a espécie se dirige, depende das condições de processo, porém a sequência mais provável será aquela de se dirigir para posições que lhe proporcione um maior número de coordenação e conseqüentemente uma maior estabilidade. A sequência das posições mais favoráveis para incorporação de um adátomo será então: canto (“*kink*”), degrão (“*step*”) e “*clusters*” 2D. A lacuna, embora ofereça um maior número de coordenação, não pode ser considerada como sítio de crescimento, devido à sua impossibilidade de propagação.

Existe ainda a possibilidade, embora pouco provável, dos íons se descarregarem diretamente sobre os sítios de incorporação “*kink*” existentes na face cristalina.

Dessa forma, o crescimento da camada depende da criação e permanência de sítios de incorporação na superfície do depósito. Para tal, existem duas possibilidades: a) formação progressiva de novos núcleos, provendo assim novos sítios de incorporação durante o processo de eletrodeposição (*nucleação progressiva*), e b) presença de defeitos e imperfeições no modo como os átomos são arranjados, tendo em vista que raramente os cristais são ideais, como foi suposto anteriormente. Particularmente, existe um tipo de imperfeição que contém uma maneira de não ser anulada à medida que o cristal cresce, é a discordância helicoidal (modo de crescimento *krossel - Stranski*) [22,23].

Neste tipo de discordância, o crescimento deixa de ser lateral e é predominante na forma de uma espiral, como ilustrado na figura 2.5.

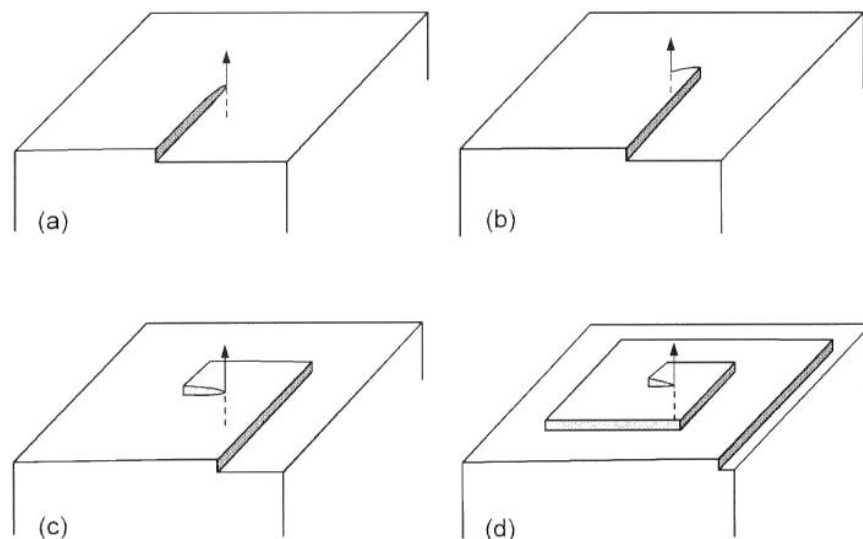


Figura 2.5: Estágios sucessivos do crescimento espiral ao redor da linha de discordância de uma discordância em espiral [22].

A repetição contínua de nucleação e crescimento leva à obtenção da camada metálica eletrodepositada, cuja morfologia depende essencialmente da relação entre a frequência de novos eventos de nucleação e a taxa de crescimento dos núcleos previamente formados.

Em condições de baixa densidade de corrente (pequenos sobrepotenciais), a difusão superficial de adatomos até os sítios de crescimento é rápida se comparada à taxa de descarga dos íons, de modo que o crescimento da camada será controlado pela etapa de transferência de carga e o depósito apresentará uma morfologia constituída por grãos relativamente maiores. Com o aumento da densidade de corrente, a taxa de formação de novos núcleos é favorecida devido à diminuição do tamanho crítico de “cluster” e ao aumento da taxa de descarga de adatomos, de modo que o depósito será constituído por grãos menores em relação às condições onde o crescimento cristalino é predominante.

Para densidades de corrente suficientemente elevadas, a taxa de descarga dos íons será limitada pela concentração destes na dupla camada elétrica, de modo que o processo será controlado pela taxa de transferência de massa dos íons da solução até a interface eletrólito / eletrodo, produzindo depósitos dendríticos ou pulverulentos.

A influência dos demais parâmetros, como temperatura, concentração dos íons do metal, etc., sobre a estrutura dos depósitos deve ser considerada na medida em que estes parâmetros influem nas velocidades relativas das etapas que compõem a deposição catódica dos metais.

O que foi apresentado anteriormente é uma abordagem simplificada do processo de crescimento catódico em uma nova fase. Durante a deposição catódica de metais, é obtido geralmente um depósito policristalino, com faces de diferentes índices metalográficos. Complicações adicionais surgem do fato de que diferentes faces crescem com velocidades diferentes, fazendo com que determinadas faces possam até desaparecer durante o crescimento da camada. Outras complicações advêm da presença de impurezas que se adsorvem ou codepositam nos sítios de crescimento, além das interações entre

os vários tipos de discordâncias gerando modificações na estrutura original dos depósitos, produzindo assim formas irregulares de crescimento.

Há ainda duas situações que devem ser destacadas durante a eletrocristalização: uma referente ao crescimento de um depósito delgado e outra relativa ao espessamento deste depósito. No primeiro caso, a morfologia da camada depende essencialmente da natureza do substrato, enquanto que no espessamento a estrutura do depósito é determinada pelas condições de eletrodeposição.

É visto que a deposição catódica de metais é um processo complexo que depende de inúmeros fatores cujas condições apropriadas devem ser determinadas experimentalmente, levando-se em conta a finalidade depósito.

2.3 Eletrodeposição de Ligas Metálicas [23-25]

Como foi apresentado anteriormente, a deposição de um metal pode ocorrer somente quando o potencial do eletrodo tornar-se suficientemente negativo (catódico) em relação à seu potencial de equilíbrio. Em uma solução contendo duas (ou mais) espécies de íons metálicos, o potencial no qual o metal mais nobre se deposita em taxas relativamente altas pode ser demasiado positivo para que o metal menos nobre se deposite sob taxas consideráveis.

De modo geral, para que a codeposição ocorra, deve ser satisfeita a condição de igualdade entre os potenciais de deposição dos dois metais, ou seja:

$$E_e(M) + \eta(M) = E_e(N) + \eta(N) \quad (2.2)$$

Onde $E_e(M)$ e $E_e(N)$ são os potenciais de equilíbrio dos metais M e N em relação a seus íons presentes em solução, e $\eta(M)$ e $\eta(N)$ são as sobretensões correspondentes.

A condição expressa pela equação (2.2) pode ser atendida em determinadas condições de processo, uma vez que os potenciais de equilíbrio podem ser modificados pela variação da concentração iônica em solução, tão bem como da temperatura do sistema, de acordo com a equação de Nernst:

$$E_e(M) = E^0(M) + \left(\frac{RT}{pF}\right) \ln a(M^{+p}) \quad (2.3)$$

$$E_e(N) = E^0(N) + \left(\frac{RT}{qF}\right) \ln a(N^{+q}) \quad (2.4)$$

Onde $E^0(M)$ e $E^0(N)$ são os potenciais padrão de eletrodo dos metais M e N, a é a atividade dos íons em solução e, p e q representam o número de elétrons requeridos para a redução dos íons metálicos dos respectivos metais.

No entanto, a condição expressa na equação (2.2) pode ser tomada somente como uma aproximação sobre a possibilidade da ocorrência da codeposição de dois metais em uma dada condição, já que o sobrepotencial de deposição é uma quantidade indefinida *a priori*, além de que, os potenciais “padrão” dos componentes de uma liga, são, em princípio, diferentes daqueles apresentados pelos metais puros.

Similarmente à codeposição de íons metálicos, o íon “hidrogênio” presente em eletrólitos aquosos caracteriza-se como espécie eletroativa e pode ser reduzido na superfície do eletrodo dependendo do sistema eletroquímico considerado e das condições de eletrodeposição empregadas.

A codeposição de hidrogênio em processos de eletrodeposição, além de diminuir a eficiência de corrente do processo, pode levar a fragilização do metal base devido à incorporação de hidrogênio atômico em sua rede cristalina, conforme será abordado na seção 2.4.

Os processos catódicos que levam a codeposição de dois metais para formar uma liga, podem ser agrupados, de acordo com Brenner [25], dentro de cinco categorias:

- Codeposição regular
- Codeposição Irregular
- Codeposição de equilíbrio
- Codeposição induzida
- Codeposição anômala

O embasamento para tal divisão é a relação entre a composição do depósito e a razão da concentração dos dois metais em solução, qualquer que

seja a forma iônica existente. Assim, a codeposição regular é aquela na qual a composição do depósito corresponde à razão dos metais em solução.

A codeposição irregular representa a situação na qual a composição do depósito em relação ao componente mais nobre é maior se comparada à razão dos metais em solução, enquanto o metal menos nobre é depositado em um teor menor. No caso da codeposição anômala, a situação é exatamente inversa.

A codeposição de equilíbrio implica em um potencial reversível comum para ambos os constituintes metálicos, de forma que uma sobretenção catódica resultaria na descarga simultânea dos metais em solução. O ajuste dos potenciais de equilíbrio dos dois metais pode ser realizado mediante a complexação dos íons em solução, tal que, os íons complexos do metal menos nobre sejam menos estáveis que aqueles dos metais mais nobres, satisfazendo assim a condição da equação (2.2) pela modificação dos coeficientes de atividade das espécies. O termo equilíbrio, deve ser entendido neste caso como um indicativo de que o processo ocorre sob baixas polarizações, próximo ao potencial reversível comum. A relação entre a composição da liga eletrodepositada e a razão dos metais em solução não pode ser estipulada *a priori* e depende de cada caso em específico.

A codeposição induzida refere-se à deposição de íons que não podem ser reduzidos eletroquimicamente a metal em sistemas de meio aquoso (Ta, Nb, Mo, Ge, Ti, entre outros) quando sozinhos, entretanto, estes podem ser codepositados (somente em pequenas quantidades) através de um mecanismo de eletrocatalise quando combinados com outros íons suscetíveis à redução em meio aquoso.

Dentre as formas de codeposição apresentadas, a codeposição anômala será tratada de modo mais detalhado, tendo em vista que a eletrodeposição de ligas Zn-Ni ocorre segundo esse processo.

2.4 Eletrodeposição de Ligas de Zinco-Níquel

A eletrodeposição de ligas zinco - níquel é usualmente efetuada a partir de eletrólitos aquosos à base de cloretos [5, 26-33] ou sulfatos [13, 34-37] os

quais podem ser classificados em banhos ácidos ou alcalinos. Os íons zinco e níquel, necessários ao processo de redução, podem ser introduzidos na solução através de seus sais (cloretos ou sulfatos) e/ou zinco e níquel metálicos (anodos solúveis) [5,6,13, 26-37].

Os banhos ácidos a base de cloretos são mais conhecidos e utilizados, inclusive na indústria aeronáutica, porém sua aplicação ainda é restrita ao revestimento de componentes de aço cuja resistência a tração seja inferior a 1540 MPa [5].

De forma geral, estes banhos são constituídos por sais de zinco e níquel (NiCl_2 e ZnCl_2), agentes estabilizadores de pH como ácido bórico e agentes complexantes como cloreto de amônio, operando em uma faixa de pH de 3,5 a 6,5. O teor de níquel depositado pode ser controlado em entre 2 a 90% em massa (ou mais) no depósito e as eficiências de corrente podem atingir até 98%, dependendo da composição do eletrólito, temperatura, densidade de corrente e método de eletrodeposição [5, 26-33].

Banhos alcalinos para eletrodeposição de ligas Zn-Ni são constituídos basicamente por óxido de zinco e sais de níquel, com adição de hidróxido de sódio e/ou potássio para manutenção de um pH acima de 12 [6,38].

As eficiências de corrente proporcionadas pelo processo alcalino são da ordem de 45 a 80% e o teor de níquel nos depósitos situa-se entre 5 a 10% em massa, sendo menor do que nos depósitos obtidos a partir de banhos ácidos.

Por outro lado, a composição do depósito praticamente não é influenciada pela densidade de corrente catódica, o que possibilita um maior controle de composição da camada durante o revestimento de peças com geometria complexa.

Recentemente, uma patente foi depositada pela empresa Boeing visando à aplicação deste processo para o revestimento de aços baixa liga com resistência mecânica superior a 1540 MPa [6], suprimindo aparentemente as limitações do processo ácido desenvolvido anteriormente [5]. Entretanto, os ensaios publicados para validação deste processo não contemplam a possibilidade de corrosão sob tensão e corrosão-fadiga do componente

revestido, permitindo inferir que o processo ainda está em fase de desenvolvimento [6].

Além da composição base dos banhos, vários aditivos orgânicos podem ser adicionados para melhorar certas características do depósito, dentre os quais estão o hexil sulfato de sódio [26], dodecildietoxi sulfato de sódio [27], gelatina [27,31], sulfonamida aromática [28] tensoativos aromáticos [30], ácido sulfanílico [33], citrato de sódio [37] e tetra-etileno-pentamina [37]. No entanto, informações sobre a função dos aditivos e o respectivo mecanismo de atuação raramente são apresentados na literatura.

Independente do tipo de eletrólito aquoso utilizado, a eletrodeposição de ligas Zn-Ni é do tipo anômalo segundo a classificação de Brenner [25], uma vez que o zinco, menos nobre, deposita-se preferencialmente em muitas condições de deposição. Diferentes teorias têm sido formuladas para explicar esta anomalia, sem, contudo, se obter uma proposta definitiva.

Uma das hipóteses mais amplamente empregada, sendo ainda objeto de muitas controvérsias, é o mecanismo de supressão de hidróxido (MSH) [39], o qual sugere que a precipitação de hidróxidos do metal menos nobre na superfície catódica inibe a deposição do metal mais nobre. Tal precipitação é atribuída ao aumento do pH nas vizinhanças do catodo devido ao desprendimento de hidrogênio no processo eletrolítico.

Embora alguns estudos de composição química destes revestimentos utilizando-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) demonstraram a presença de compostos de zinco oxidados nos depósitos [31], esta teoria não explica a forte inibição da redução de níquel observada na região onde ocorre a codeposição normal, tampouco as altas eficiências de corrente durante a codeposição anômala e o aumento do teor de níquel nos depósitos com o aumento do pH da solução [35,41]. Ao contrário, medidas de pH interfacial durante os processo de descarga dos sistemas Zn-Fe e Zn-Ni [42] mostraram que o pH nas vizinhanças do catodo aumenta com a descarga de níquel, enquanto a redução de zinco tende a diminuí-lo, refutando os fundamentos do mecanismo de supressão de hidróxido.

Estudos da codeposição de ligas Zn-Ni utilizando-se curvas de polarização e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados em meio de sulfatos [35] e cloretos [41] sugeriram que o comportamento anômalo do sistema é devido á formação de adsorbatos intermediários a partir de interações de natureza eletroquímica entre os íons zinco, níquel e hidrogênio, os quais atuam como possíveis catalisadores durante a descarga.

A deposição de ligas com alto teor de níquel em condições de deposição normal (baixas polarizações) foi atribuída à presença de intermediários do tipo $ZnNi^+_{ads}$ que catalisam a deposição de Ni^{2+} , enquanto a descarga preferencial de zinco durante a codeposição anômala (altas polarizações) foi atribuída ao processo catalítico promovido pelas espécies adsorvidas Zn^+_{ads} . [41].

Uma terceira teoria assume que a codeposição anômala pode ser explicada a partir da ocorrência de **UPD** (“*under potential deposition*”) do metal menos nobre em substratos mais nobres [43,44]. Embora exista evidência de **UPD** durante a eletrodeposição de zinco sobre metais e ligas mais nobres como ouro [44] e aço [45], sua ocorrência é limitada a algumas camadas atômicas [22].

Adicionalmente, foi evidenciado durante a eletrodeposição da liga Zn-Ni sobre aço em condições de baixa polarização que o teor de zinco depositado é favorecido pelo espessamento do depósito, variando progressivamente de 40% em massa na interface depósito / substrato para 70% em massa a partir de uma camada de 20 nm [46].

O fato do processo de eletrodeposição ser do tipo anômalo não interfere na proposta de utilização destas ligas como substitutas para os depósitos de cádmio utilizados na indústria aeronáutica [12,13]. Estudos de resistência à corrosão de ligas zinco-níquel reportados na literatura sugerem que ligas eletrodepositadas com um teor de níquel entre 12 e 15% em massa apresentam um melhor desempenho em relação a outras composições, além de proporcionar proteção galvânica ao aço e baixa indução de fragilização por hidrogênio pelo processo de eletrodeposição [1,4,12,13].

Em um estudo comparativo com depósitos de cádmio e da liga cádmio-titânio foi constatado, através do teste da câmara salina, que os depósitos da liga Zn-Ni apresentam uma resistência à corrosão consideravelmente maior, e que os aços recobertos com depósitos de Zn-Ni apresentaram um nível de fragilização por hidrogênio considerado satisfatório [12].

Entretanto, a influência da constituição e distribuição das fases depositadas sobre a resistência à corrosão dos revestimentos é relatada apenas parcialmente na literatura [31,47,48], uma vez que a estrutura das ligas eletrodepositadas não é bem estabelecida no domínio de 0 a 25% de níquel.

O diagrama de fases do sistema Zn-Ni, reportado originalmente por Hansen [49] e recentemente refinado por Vassilev [50] e Su [51] exibe a presença de três fases (η , δ e γ) no domínio de 0 a 25% de níquel.

A fase η é uma solução sólida de níquel em zinco com menos de 1% de níquel e uma estrutura cristalina hexagonal [50,52]. A fase δ é um composto estequiométrico com estrutura monoclinica e composição aproximada de 11% em massa de níquel [53] e a fase γ é um composto intermetálico com intervalo de homogeneidade de 74 a 85% de zinco e estrutura cúbica do tipo “ γ - bronze” ou ortorrômbica [54-56].

As características cristalográficas destas fases estão sumarizadas na tabela 2.1, enquanto o diagrama de fases do sistema Zn-Ni é apresentado na figura 2.6.

Tabela 2.1: Propriedades cristalográficas das fases do sistema Zn-Ni no domínio de 0 a 25% em massa de Ni.

Fase	Fórmula	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Protótipo	Sistema Cristalino	Referencia
η	Zn	hP2	P63/mmc	Mg	Hexagonal	[50,52]
δ	NiZn ₈	mC50	C2/m	NiZn ₈	Monoclinico	[53]
γ	Ni ₂ Zn ₁₁	cI52	I-43m	Cu ₅ Zn ₈	Cúbico	[54]
	Ni ₅ Zn ₂₁					[55]

Porém, é reportado na literatura que ligas Zn-Ni obtidas por eletrodeposição são metaestáveis no intervalo de composições de até 25% em massa de níquel [30,31,34,57-59], apresentando somente as fases η e γ .

A presença da fase δ foi evidenciada somente após tratamento térmico dos depósitos a 250°C [57].

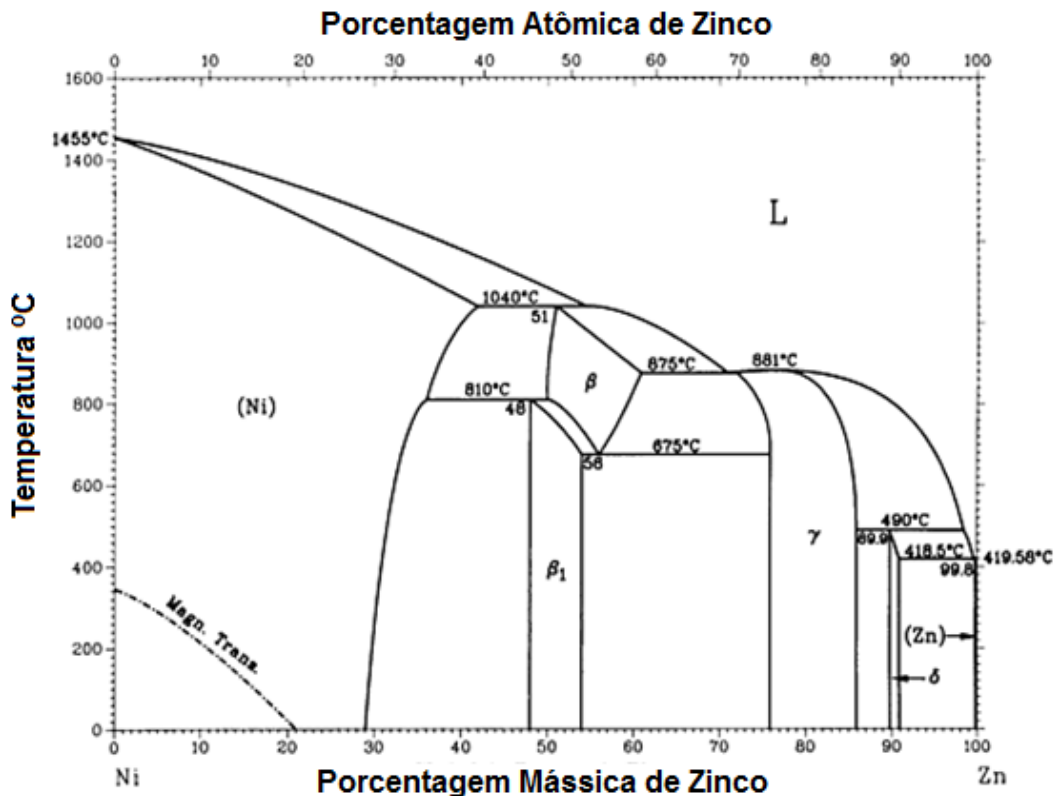


Figura 2.6: Diagrama de fases do sistema Zn-Ni [56].

Resultados similares foram relatados em [31] com a obtenção de depósitos de estrutura bifásica η e γ em um intervalo de composições de 2 a 15% em massa de níquel, sendo a quantidade de níquel a e fração de γ na liga proporcional à diminuição da densidade de corrente catódica, aumento da temperatura e da concentração de níquel em um eletrólito à base de cloretos.

Contudo, não foram estabelecidos os limites de estabilidade das fases em função do teor global de níquel depositado, uma vez que a proporção relativa destas no depósito mostrou-se dependente da ação simultânea das variáveis de eletrodeposição [31].

A tabela 2.2 apresenta uma compilação dos resultados reportados na literatura para a estrutura de fases presentes nos depósitos de ligas zinco-níquel.

Tabela 2.2: Estrutura de fases de ligas Zn-Ni obtidas por eletrodeposição no intervalo de composições de até 25% em massa de níquel.

Composição (% wt Ni)	Estrutura de Fases	Eletrólito Base	Método de Eletrodeposição	Referencia
10 a 14	$\eta + \gamma$	cloreto ácido	Galvanostático convencional	[30]
< 2	η	cloreto ácido	Galvanostático convencional	[31]
2-14	$\eta + \gamma$			
> 15	γ			
6,6 a 15	$\eta + \gamma$	cloreto ácido	Corrente Pulsada Unipolar	[31]
17,8 a 25	γ			
< 6	η	sulfato ácido	Galvanostático convencional	[34]
10 a 12	$\eta + \gamma$			
< 7,5	η	cloreto ácido	Galvanostático convencional	[57]
7,5 a 13	$\eta + \gamma$			
> 13	γ			
8 a 16	γ	cloreto ácido	Galvanostático convencional	[58]

A aplicação de revestimentos de ligas Zn-Ni em aços de alta resistência mecânica, embora seja promissora devido à baixa fragilização por hidrogênio proporcionada pelo processo de eletrodeposição, ainda não pode ser considerada como uma alternativa segura aos depósitos de cádmio na indústria aeronáutica em função da probabilidade da ocorrência de fragilização por hidrogênio devido à corrosão do revestimento em condições de serviço [1,7,14].

O processo ácido de eletrodeposição de ligas Zn-Ni patenteado pela empresa Boeing restringe-se ao revestimento de componentes de aço cuja resistência a tração seja inferior a 1540 MPa, sendo mandatória a realização de tratamento térmico para desidrogenação após o processo eletrolítico [5].

Nesse contexto, o conhecimento prévio da estrutura de fases depositadas e sua estabilidade térmica são fatores críticos para compreensão dos processos de fragilização e corrosão sob tensão em serviço, considerando-se que a resistência à corrosão e a permeabilidade ao hidrogênio dos revestimentos podem ser alteradas em virtude de modificações na estrutura de fases induzidas pelos tratamentos térmicos de desidrogenação.

Estudos de eletrodeposição de ligas Zn-Ni realizados em meio de sulfatos com aditivos borato-citrato e TEPA (tetra-etileno-pentamina) [37] evidenciaram qualitativamente a dependência entre a estrutura de fases depositadas e a cinética de desprendimento de hidrogênio durante o processo de corrosão dos revestimentos.

Kim e col. [36] estudaram comparativamente os depósitos de ligas Zn-Ni-Cd, Zn-Ni e Cd quanto à cinética de desprendimento de hidrogênio e à permeabilidade ao hidrogênio dos revestimentos. Segundo os resultados dos autores, os depósitos de Zn-Ni apresentaram maior facilidade para a reação de redução de hidrogênio, seguido pela liga Zn-Ni-Cd e pelo revestimento de cádmio. Por outro lado, os depósitos de Zn-Ni apresentaram o menor coeficiente de adsorção-absorção de hidrogênio atômico e a maior constante de recombinação de hidrogênio atômico superficial.

No entanto, nada foi mencionado quanto à correlação destes parâmetros com a estrutura dos depósitos, tampouco sua relevância frente ao tempo de deposição no sentido de evitar a ocorrência de fragilização do substrato.

Em relação aos processos de falha induzidos por fatores ambientais, ensaios de tração com baixa taxa de deformação realizados em corpos de prova revestidos com Zn-Ni “comercial” em meio NaCl 3,5% evidenciaram a ocorrência de refragilização por hidrogênio do metal base em um nível maior que o observado nos corpos de prova revestidos com cádmio [14].

Similarmente, estudos de fadiga-corrosão de aços baixa liga e alta resistência mecânica revestidos com ligas Zn-Ni são reportados na literatura somente na forma de resultados qualitativos do tipo “passa / falha” em relação à depósitos de cádmio, sendo inexistentes (ou não divulgadas) informações relativas à influência da estrutura dos depósitos no processo de fratura e/ou mecanismos de nucleação / propagação de trincas associados [7,9].

Uma abordagem mais detalhada sobre a influência dos revestimentos de ligas Zn-Ni na vida em fadiga de aços de alta resistência foi conduzida por Voorwald [59], no entanto, os ensaios não foram conduzidos em meio corrosivo.

Foi evidenciado a partir de ensaios de flexão rotativa de corpos de prova revestidos e medidas de tensão residual, que revestimentos de cádmio de 8 a 13 μm e de ligas Zn-Ni de 7 a 13 μm exerceram pouca influência na vida em fadiga do substrato revestido quando comparado com o corpo de prova sem revestimento.

Porém, revestimentos de ligas Zn-Ni com espessura entre 15 e 21 μm promoveram uma redução do limite de fadiga da ordem de 35%, o que foi atribuído a presença de tensão residual de natureza trativa nestes revestimentos [59].

2.5 Processos de Fratura de Componentes Revestidos: Fragilização por Hidrogênio

A fragilização por hidrogênio pode ser definida como um processo de degradação das propriedades mecânicas de um material devido à presença de hidrogênio em sua estrutura, e manifesta-se pela ocorrência de fratura frágil, com redução de ductilidade e do limite de resistência à fratura.

A falha devido à fragilização é precedida por um tempo de incubação, cuja duração está relacionada principalmente à quantidade de hidrogênio dissolvido, à estrutura do material e ao estado de tensões que o mesmo está submetido [60-67].

Aços baixa liga como AISI4340 e 300M com resistência mecânica superior a 1350MPa são inerentemente susceptíveis a este tipo de fragilização,

sendo que poucas partes por milhão de hidrogênio na estrutura destes materiais podem ser suficientes para ocorrência de falha catastrófica em condições de serviço [1,60,61,63]. Embora exista uma extensa literatura acerca dos possíveis mecanismos de fragilização de metais pelo hidrogênio, este fenômeno ainda não é compreendido completamente.

A diversidade e o caráter sinérgico das variáveis metalúrgicas, ambientais, mecânicas e eletroquímicas que podem influenciar o processo de fragilização (figura 2.7) e a variabilidade dos métodos de ensaio empregados para sua verificação, tornam difícil a proposição de um único mecanismo capaz de explicar os efeitos observados em todas as condições.

Ao contrário, é provável que mais de um mecanismo atue simultaneamente para a fragilização de um material ou liga específica em determinadas condições ambientais e de carregamento mecânico [65-67].



Figura 2.7: Interação de variáveis no processo de fragilização por hidrogênio.

Antes de analisar os mecanismos de fragilização de aços induzida por hidrogênio, serão apresentadas as fontes potenciais de hidrogênio inerentes às

condições experimentadas por partes aeronáuticas confeccionadas em aço baixa liga de alta resistência mecânica durante processamento galvanotécnico e condições de serviço, além dos aspectos do transporte deste hidrogênio para o interior do metal e sua interação com a estrutura cristalina.

2.5.1 Fontes Geradoras de Hidrogênio e Processos de Fratura

Como foi discutido anteriormente, revestimentos de sacrifício são amplamente utilizados em componentes aeronáuticos de aço baixa liga e alta resistência mecânica. Restringindo-se a este sistema, podem ser considerados como principais fontes geradoras de hidrogênio o processo de eletrodeposição e as reações de corrosão do revestimento em serviço [14,20,68].

Embora ambas sejam de natureza eletroquímica, seus efeitos sobre a cinética de propagação de trincas do material hidrogenado apresentam distinções importantes, de modo que a falha resultante pode ser classificada como “Fratura Induzida *por Hidrogênio Interno*” (*FIHI*) para hidrogênio proveniente de processamento eletrolítico e “Fratura Induzida *por Hidrogênio Ambiental*” (*FIHA*) para hidrogênio proveniente de corrosão em serviço [69].

2.5.1.1 Fratura Induzida por Hidrogênio Interno (FIHI)

Na “Fratura Induzida por Hidrogênio Interno” (*FIHI*), a falha ocorre quando um material previamente exposto a uma fonte de hidrogênio é submetido a uma solicitação mecânica em serviço, sem que ocorra absorção apreciável de hidrogênio adicional durante o carregamento. Nestas condições, ocorre a redistribuição do hidrogênio pré-dissolvido na estrutura da matriz metálica ao longo dos campos de deformação existentes na região do processo de fratura, promovendo a propagação subcrítica de trincas [69].

O processo de eletrodeposição de metais e ligas caracteriza-se como uma fonte potencial para ocorrência de fratura induzida por hidrogênio interno de componentes aeronáuticos de aço de alta resistência mecânica, uma vez que parte da corrente elétrica fornecida para redução dos íons metálicos na superfície do catodo é consumida na redução de hidrogênio proveniente do

eletrólito aquoso [70]. Neste contexto, é mandatório a execução de tratamento térmico de desidrogenação a 190°C por 24 horas após a cadmiação [15,16].

2.5.1.2 Fratura Induzida por Hidrogênio Ambiental (FIHA) - Corrosão Sob Tensão

Na “Fratura Induzida por Hidrogênio Ambiental” (FIHA), existe a ação simultânea de sollicitação mecânica e absorção de hidrogênio pelo material.

Este cenário caracteriza o mecanismo de **corrosão sob tensão** (ou corrosão - fadiga como será abordado na seção 2.5) de materiais revestidos com metais ou ligas de sacrifício, como é o caso de aços baixa liga e alta resistência mecânica revestidos com cádmio [69]. A presença de poros e/ou falhas localizadas no revestimento promove a ocorrência de reações catódicas (dentre elas a redução de hidrogênio) na superfície exposta do metal base, enquanto a camada de sacrifício sofre corrosão preferencial (figura 2.8).

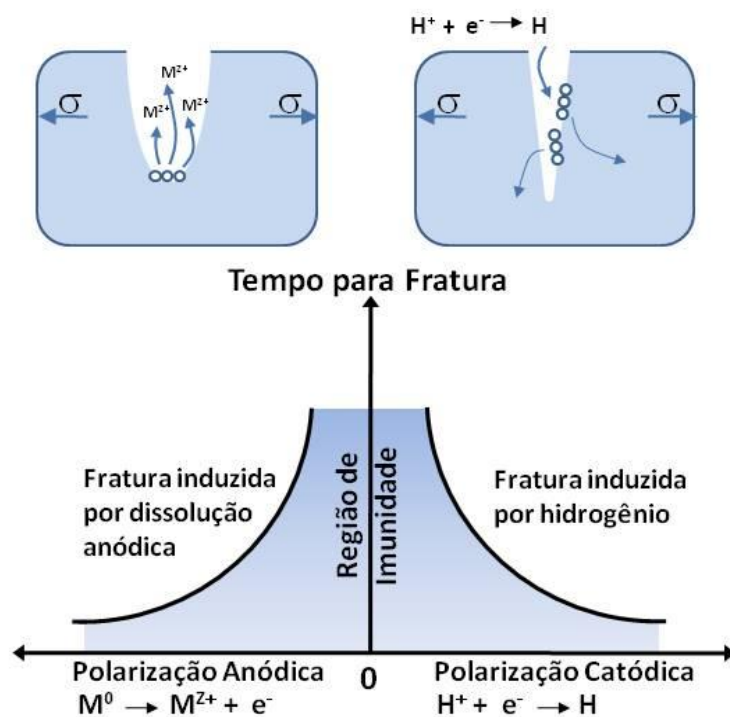


Figura 2.8: Representação esquemática dos processos de corrosão sob tensão devido à dissolução anódica e à fragilização por hidrogênio catódico – adaptado da referência [71].

Uma vez produzido, o hidrogênio difunde-se para regiões da estrutura de menor potencial químico, como campos de deformação existentes à frente do caminho de propagação de trincas, promovendo a diminuição da tenacidade à fratura com a consequente falha prematura do material [69].

Assim como no processo de fratura por hidrogênio interno (*FIHI*), a propagação de trincas induzida por hidrogênio ambiental (*FIHA*) ocorre subcriticamente, ou seja, em níveis de tensão inferiores a tenacidade à fratura em deformação plana do material. Em ambos os casos, a propagação é tipicamente intergranular, ou transgranular ao longo de planos cristalográficos bem definidos, resultando em uma superfície de fratura com morfologia distinta daquela decorrente da coalescência de microvazios associada com a fratura dúctil de ligas de alta resistência mecânica [69].

As diferenças existentes entre os processos *FIHI* e *FIHA* são associadas à cinética de propagação de trincas, sendo o tempo de incubação em cada caso dependente da taxa de difusão de hidrogênio até a zona de ocorrência do processo de fratura [69].

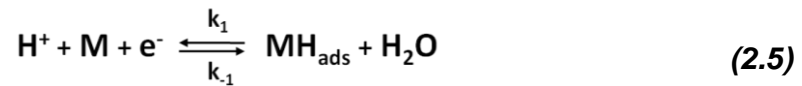
2.5.1.3 Geração e Absorção de Hidrogênio: Processo Eletroquímico.

O mecanismo de absorção de hidrogênio durante polarização catódica, originalmente proposto por Bockris [70], consiste inicialmente na adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do metal, os quais podem ser subsequentemente absorvidos pelo eletrodo ou se desprender para o eletrólito na forma de hidrogênio gasoso através das reações de recombinação química de Tafel (predominante sob baixa polarização) e/ou dessorção eletroquímica de Heyrovsky (predominante sob alta polarização).

A figura 2.9 representa esquematicamente o mecanismo de absorção de hidrogênio pelo substrato metálico durante polarização catódica. As etapas envolvidas no processo são descritas sumariamente a seguir [70,72,73]:

- 1) Transporte de um próton hidratado (H_3O^+) do seio do eletrólito até a dupla camada elétrica (plano externo de Helmholtz).
- 2) Perda da molécula de solvatação na dupla cama elétrica.

- 3) Reação de transferência de carga **(2.5)** e formação de um átomo de hidrogênio adsorvido (adátomo) na superfície do eletrodo (reação de Volmer):



Sendo **M** um sítio de adsorção na superfície do eletrodo e **MH_{ads}** um átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo.

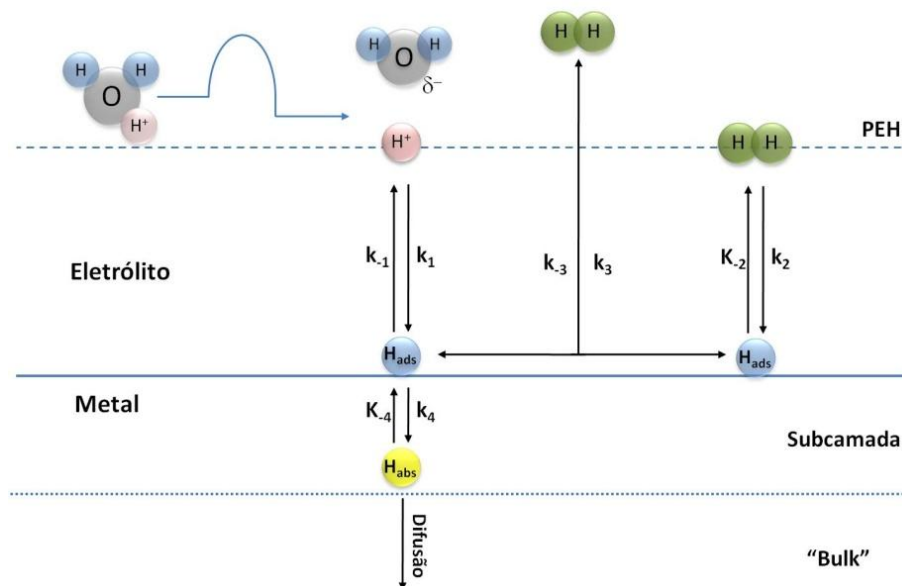
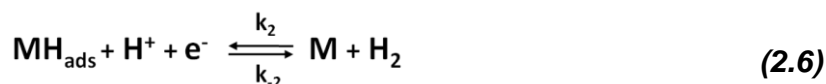


Figura 2.9: Representação esquemática do mecanismo de absorção de hidrogênio por um substrato metálico durante polarização catódica.

As etapas subseqüentes contemplam duas possibilidades: a formação de bolhas de hidrogênio gasoso na superfície do eletrodo, as quais coalescem até atingir um tamanho crítico e então se desprendem para eletrólito (etapa 4); e a absorção pelo metal do hidrogênio atômico adsorvido (etapas 5 e 6).

- 4) Formação de hidrogênio gasoso mediante desorção eletroquímica **(2.6)** a partir da reação de um átomo de hidrogênio adsorvido com um próton (reação de Heyrovsky) e/ou combinação química **(2.7)** de átomos de hidrogênio adsorvidos (reação de Tafel):

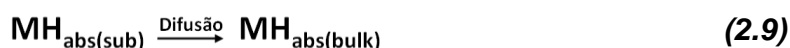


5) Absorção de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo **(2.8)**:



Onde $\text{M}_{(\text{sub})}$ representa um sítio de adsorção subsuperficial do eletrodo.

6) Difusão do hidrogênio atômico absorvido na subsuperfície do eletrodo para o interior do material:



Diante do mecanismo considerado, a taxa de absorção de hidrogênio pelo substrato depende das velocidades relativas das reações de descarga, recombinação e adsorção-absorção do sistema eletroquímico.

Modelos têm sido propostos para quantificação das constantes cinéticas destas reações [73-78] a partir de medidas eletroquímicas de fluxos de permeação de hidrogênio em membranas metálicas. A técnica experimental normalmente utilizada, desenvolvida originalmente por Devanathan e Stachurski [72], consiste basicamente de uma célula eletroquímica com dois compartimentos separados por uma membrana metálica. Em um dos compartimentos, a membrana é polarizada catodicamente para proporcionar a descarga de hidrogênio de eletrólito. Uma fração do hidrogênio descarregado difunde-se através da membrana para ser oxidado no compartimento anódico, sendo a corrente gerada uma medida do fluxo de hidrogênio que permeou a membrana.

O modelo proposto por Iyer–Pickering–Zamanzadeh (I-P-Z) [73,74] relaciona a cinética de descarga e absorção de hidrogênio a partir das

seguintes considerações: (1) as reações de descarga, recombinação e adsorção-absorção de hidrogênio são as únicas que ocorrem na superfície catódica e estão em estado estacionário; (2) a polarização catódica é suficientemente alta para impedir quaisquer reações de oxidação paralelas na superfície catódica; (3) a reação de absorção-adsorção de hidrogênio encontra-se em equilíbrio; (4) o grau de cobertura da superfície pelo hidrogênio adsorvido (θ_H) segue as condições de Langmuir (a energia livre para adsorção de hidrogênio é independente do grau de cobertura).

As relações mais importantes fornecidas pelo modelo I-P-Z [73,74] são entre a corrente de permeação de hidrogênio em estado estacionário (i_a) e a corrente de recombinação (i_r); e entre a corrente catódica (i_c), sobrepotencial aplicado ao sistema e a corrente de permeação (i_a), como segue:

$$i_a = \left(\frac{k'}{b\sqrt{Fk_3}} \right) \sqrt{i_r} \quad \text{sendo } i_r = i_c - i_a \quad (2.10)$$

$$i_c e^{\frac{F\alpha\eta}{RT}} = -\frac{bFk_1}{k'} i_a + Fk_1 \quad (2.11)$$

Onde k_1 é a constante cinética da reação de descarga; k_3 é a constante cinética da reação de recombinação; k' é a constante de equilíbrio da reação de absorção-adsorção; F é a constante de Faraday; e $b = L / FD$ com L sendo a espessura da membrana e D o coeficiente de difusão do hidrogênio na membrana.

Os parâmetros cinéticos k_1 , k_3 , e a constante de equilíbrio k' podem ser obtidos plotando-se i_a com $\sqrt{i_r}$ (equação 2.10) e $i_c e^{\frac{F\alpha\eta}{RT}}$ com i_a (equação 2.11) e efetuando ajuste linear.

A partir dos valores das constantes cinéticas pode-se determinar quantitativamente a fração do hidrogênio descarregado do eletrólito que foi despreendido como gás e a fração absorvida pelo eletrodo no sistema eletroquímico considerado. A constante de equilíbrio k' é diretamente proporcional a quantidade de hidrogênio absorvido pelo metal. O modelo também permite a determinação do grau de cobertura (θ_H), da concentração de

hidrogênio na superfície; do coeficiente de transferência α e da densidade de corrente de troca i_0 do sistema.

Modificações do modelo I-P-Z têm sido propostas para contemplar situações em que as condições de contorno deste modelo não podem ser asseguradas, como no caso da presença de produtos de corrosão e filmes óxidos na superfície metálica [75] e processos de adsorção que desviam das condições de Langmuir [76-78].

Valores de parâmetros cinéticos de absorção de hidrogênio obtidos com o modelo I-P-Z e I-P-Z modificado em Fe, Ni, Zn, Zn-Ni, Cd, Zn-Ni-Cd e outros metais podem ser obtidos nas referências [73,75,76-78,36,79-81].

Considerando o processo de eletrodeposição de metais e ligas, a cinética de absorção de hidrogênio pelo substrato metálico é função das variáveis de processamento (composição do eletrólito, densidade de corrente catódica e temperatura) na medida em que estas influenciam as velocidades relativas das reações de descarga, recombinação e adsorção-absorção do sistema eletroquímico em questão.

No entanto, a cinética de absorção pelo substrato varia durante o processamento. Nos estágios iniciais da eletrodeposição, a descarga e a adsorção de hidrogênio atômico ocorrem diretamente sobre a superfície do substrato, enquanto que, após o espessamento da camada depositada, as reações de descarga, recombinação e adsorção-absorção ocorrem na superfície do revestimento. Neste caso, a absorção de hidrogênio pelo substrato fica condicionada à taxa de difusão do hidrogênio absorvido na superfície do revestimento até a interface depósito / substrato.

Analogamente, a cinética de absorção de hidrogênio pelo substrato revestido com um metal ou liga de sacrifício devido à corrosão em condições de serviço, dependerá essencialmente da integridade do revestimento. Para um revestimento isento de falhas, a absorção de hidrogênio pelo substrato é controlada pela difusão do hidrogênio absorvido na superfície do revestimento até a interface com o metal base.

Caso o revestimento apresente falhas localizadas, as reações catódicas ocorrerão na superfície do metal base, similarmente ao que ocorre durante os primeiros estágios do processo de eletrodeposição.

2.5.2 Interação do Hidrogênio com Metais e Ligas

O hidrogênio pode interagir com a estrutura de metais ocupando determinados sítios intersticiais [82,83] ou se concentrando em defeitos da estrutura cristalina como contornos de grão [84], discordâncias [84,85], campos de tensão [86], lacunas [84], átomos de impureza substitucional e intersticial [87]. Nem todo hidrogênio presente na estrutura irá contribuir para a fragilização do material [11,88], porém o efeito da estrutura da liga sobre sua solubilidade e difusividade influencia diretamente este processo.

2.5.2.1 Solubilidade e Difusividade de Hidrogênio em Aços

Em nível atômico, o hidrogênio se dissolve intersticialmente em praticamente todos os metais. Sua solubilidade na estrutura do ferro puro segue a lei de Sievert, apresentando uma concentração da ordem de $2 \cdot 10^{-8}$ átomos de hidrogênio por átomo da matriz metálica quando em equilíbrio a temperatura ambiente com uma atmosfera de hidrogênio gasoso a 1 atm de pressão [89].

Em estruturas CFC, o hidrogênio normalmente ocupa sítios intersticiais com simetria octaedral, enquanto para estruturas CCC os sítios de ocupação normal são aqueles de simetria tetraedral a baixas temperaturas e sítios octaedrais em temperaturas elevadas [82,83,90].

Em um cristal perfeito, a solubilidade do hidrogênio é idealmente governada pela entalpia de mistura do sistema, que para hidrogênio em um monocristal de ferro α é de aproximadamente $28,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$, com solubilidade de $3 \cdot 10^{-4}$ ppm em massa a 25°C [91]. Comparativamente, a solubilidade do hidrogênio em um aço AISI 4135 de estrutura martensítica com tensão de escoamento de 1380 MPa é de aproximadamente 0,4 ppm em massa. Esta

diferença de três ordens de magnitude está relacionada ao efeito do aprisionamento de hidrogênio por imperfeições estruturais neste aço [92].

No entanto, não é necessário que a concentração total de hidrogênio em aços de alta resistência mecânica seja superior ao limite de solubilidade para que ocorra a fragilização da liga.

Estruturas ferríticas e martensíticas podem tornar-se fragilizadas sob concentrações totais de hidrogênio relativamente baixas. Tais observações evidenciam que a distribuição do hidrogênio no interior do material não é homogênea e que sua concentração é amplificada em defeitos da estrutura cristalina, sendo esta concentração localizada um fator crítico para a fragilização destes materiais [33].

A mobilidade do hidrogênio na estrutura cristalina de uma matriz metálica também é influenciada pela presença imperfeições estruturais que atuam como sítios de aprisionamento de hidrogênio. Na ausência destas armadilhas, a difusão do hidrogênio ocorre devido à migração entre posições intersticiais da rede, sendo a energia de ativação para a difusão a barreira energética entre dois sítios intersticiais consecutivos [91]. Em um monocristal de ferro puro, a difusividade de rede do hidrogênio é $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C [36] e a energia de ativação do processo $7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [83].

Os sítios de aprisionamento atuam como barreiras energéticas adicionais ao transporte de hidrogênio, aumentando a energia de ativação para difusão e diminuindo por consequência sua mobilidade na rede cristalina da matriz. Dependendo do tipo e concentração dos sítios de aprisionamento, a difusividade do hidrogênio (“aparente”) pode ser até três ordens de magnitude menor que a difusividade em uma rede perfeita [92].

2.5.2.2 Aprisionamento de Hidrogênio em Aços

Os sítios de aprisionamento são imperfeições cristalinas ou átomos de impureza que exercem interação atrativa sobre o hidrogênio dissolvido intersticialmente nos sítios normais da rede, retardando ou impedindo sua migração através do cristal. Estas armadilhas podem ser classificadas em

função da energia potencial envolvida na captura e da quantidade de hidrogênio que pode ser aprisionado [91].

Em uma dada temperatura, se diferença entre as energias de interação do hidrogênio com uma armadilha e com um sítio intersticial for baixa o suficiente para tornar o tempo de residência dos átomos aprisionados da mesma ordem de magnitude que o tempo requerido para um átomo de hidrogênio intersticial difundir de um sítio normal de ocupação para outro, é assumido equilíbrio entre as duas populações e a armadilha é classificada como reversível [93].

O caráter de reversibilidade de um sítio de aprisionamento é função da temperatura do sistema. Com o aumento da temperatura, aumenta a probabilidade de um átomo “escapar” de uma dada armadilha devido ao incremento da energia média dos átomos dada por kT (k é a constante de Boltzmann).

No caso de uma armadilha irreversível, altas energias de interação estão envolvidas no aprisionamento, sendo necessária a aplicação de energia térmica para liberação de hidrogênio aprisionado.

Em uma rede contendo somente armadilhas irreversíveis e saturáveis, a difusividade do hidrogênio diminui com o tempo durante sua absorção pela matriz metálica até a saturação dos sítios de aprisionamento. Uma vez “preenchidas”, estas armadilhas deixam de interagir com o hidrogênio dissolvido na rede e a difusividade aumenta até o valor correspondente àquele de uma rede isenta de armadilhas.

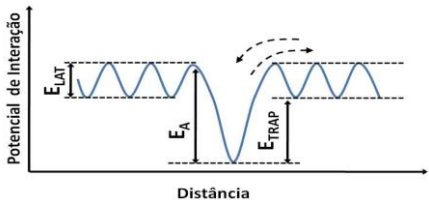
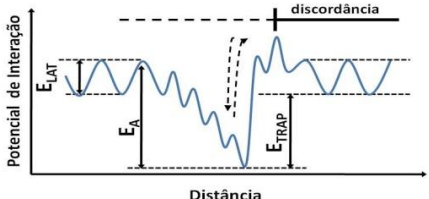
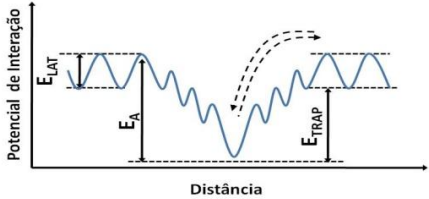
Por outro lado, armadilhas reversíveis estão em equilíbrio dinâmico [93] com os sítios intersticiais da rede e atuam permanentemente como “impedância” ao transporte de hidrogênio. Conseqüentemente, a difusividade aparente do hidrogênio em uma rede contendo armadilhas reversíveis será sempre inferior a difusividade em uma rede perfeita [92].

A estrutura temperada e revenida de aços baixa liga de alta resistência mecânica apresentam muitos sítios potenciais de aprisionamento como discordâncias, solutos substitucionais, interfaces entre agulhas martensíticas, contornos de grão da austenita prévia, austenita retida e carbeto. A densidade

de armadilhas aumenta com a resistência mecânica destes aços, uma vez que as nanoestruturas relacionadas aos mecanismos de endurecimento atuam como sítios efetivos de captura de hidrogênio [92].

A tabela 2.3 fornece alguns exemplos de armadilhas de hidrogênio em aços com as respectivas energias envolvidas no aprisionamento.

Tabela 2.3: Energias envolvidas no aprisionamento de hidrogênio em aços em função do tipo de armadilha [87,91].

Tipo de Interação	Energia de Interação (KJ.mol ⁻¹)	Concentração Estimada (cm ⁻³)	Reversibilidade	Capacidade de Ocupação	Perfil Esquemático de Energia Potencial de Interação Hidrogênio / Armadilha – adaptado [87]
H – rede perfeita	0	$8,5 \cdot 10^{22}$	Reversível / Irreversível	Saturável	 <p>Defeito de Ponto: átomo substitucional; intersticial ou monovacância. E_{LAT} = energia de interação sítio normal; E_{TRAP} = energia de interação armadilha; E_A = barreira de energia para liberação.</p>
H - C	3,3	$4,0 \cdot 10^{18}$	Reversível / Irreversível	Saturável	
H - N	12,5	$2,0 \cdot 10^{19}$	Reversível / Irreversível	Saturável	
H - Ti	26,1	10^{21}	Reversível / Irreversível	Saturável	
H – discordância helicoidal	20 a 30	10^{13} a 10^{19}	Reversível	Saturável	 <p>Defeito de Linha: discordâncias – linha, helicoidal, mista; E_{LAT} = energia de interação sítio normal; E_{TRAP} = energia de interação armadilha; E_A = barreira de energia para liberação.</p>
H – discordância mista	58,6	$4 \cdot 10^{13}$ a $4 \cdot 10^{19}$	Reversível	Saturável	
H – contorno de grão	58,6	10^{13} a 10^{17}	Reversível	Não-saturável	 <p>Defeito Bidimensional: contornos de grão, interfaces; E_{LAT} = energia de interação sítio normal; E_{TRAP} = energia de interação armadilha; E_A = barreira de energia para liberação.</p>
H – Fe ₃ C interface	84,0	$5 \cdot 10^{18}$	Reversível	Não-saturável	
H – TiC interface	94,6	$5 \cdot 10^{18}$	Reversível	Não-saturável	

2.5.2.2.1 Efeito do Aprisionamento na Fragilização por Hidrogênio

O fenômeno de aprisionamento de hidrogênio em armadilhas e seu efeito sobre a difusividade do hidrogênio na matriz metálica afeta significativamente a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de aços de alta resistência mecânica [92,94]. Este processo de fratura é dependente da difusão do hidrogênio dissolvido para regiões da estrutura de menor potencial químico, como campos de deformação existentes à frente do caminho de propagação de trincas durante carregamento mecânico destes materiais.

Em uma rede cristalina contendo uma quantidade fixa de hidrogênio dissolvido, a fração de hidrogênio disponível (“difusível”) para difundir até os sítios de propagação de trincas é função da quantidade e do tipo de armadilhas existentes no material [69,92]. Armadilhas reversíveis com baixa energia de interação atuam como “reserva” de hidrogênio de alta mobilidade e favorecem o processo de fratura induzida pelo hidrogênio. Esta dependência tem sido verificada com a diminuição da tenacidade a fratura do aço AISI4135 em função do aumento da concentração de hidrogênio “difusível” pré-dissolvido em condições de aprisionamento reversível [92].

Nesse sentido, uma distribuição homogênea de armadilhas irreversíveis ou reversíveis de elevada energia na estrutura poderia impedir a migração de hidrogênio dissolvido para sítios de menor energia de aprisionamento que contribuem para a ocorrência do processo de fragilização [94,95]. A adição de molibidênio ao aço AISI 4130 proporciona uma sensível redução na suscetibilidade deste material à fratura induzida por hidrogênio ambiental (FIHA), atribuída ao aprisionamento de alta energia de hidrogênio por precipitados Fe_2MoC [96].

Por outro lado, a existência de armadilhas irreversíveis conectadas nas três dimensões da estrutura do material e contendo uma grande quantidade de hidrogênio aprisionado pode caracterizar um caminho para propagação de trincas (“*brittle path*”) devido à diminuição da força de coesão entre os átomos da matriz [97]. Pound e colaboradores [63] consideram que a susceptibilidade intrínseca à fragilização por hidrogênio de aços baixa liga e alta resistência mecânica está associada à presença de armadilhas irreversíveis na estrutura.

É proposto que a susceptibilidade à fragilização destes aços aumenta com o valor de uma constante de aprisionamento irreversível (K) determinada a partir de técnica eletroquímica de pulso de potencial e análise de transiente de corrente. Foi verificada uma diminuição da tenacidade à fratura em corrosão sob tensão do aço AISI 4340 em solução de NaCl 3,5% massa com o aumento da constante de aprisionamento irreversível e do limite de escoamento do material (figura 2.10) [63].

O detalhamento da técnica experimental, bem como do modelo teórico utilizado podem ser obtidos nas referências [98,99].

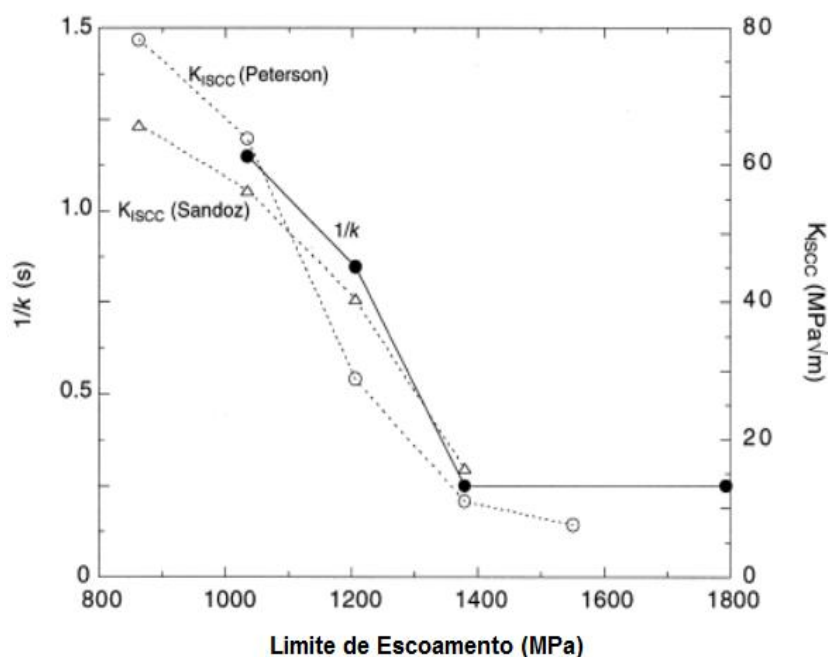


Figura 2.10: Variação da constante de aprisionamento irreversível (K) e da tenacidade à fratura em corrosão (K_{ISSC}) com o limite de escoamento do aço AISI 4340 [63].

É proposto que as interfaces entre agulhas martensíticas e contornos de grão de austenita prévia sejam as principais armadilhas irreversíveis para o aço 4340 de com limite de escoamento maior que 1379 MPa, uma vez que a propagação de trincas primárias e secundárias ocorre preferencialmente ao longo destas interfaces.

A complexidade associada ao efeito das armadilhas no processo de fragilização por hidrogênio deve-se em parte à variabilidade de técnicas utilizadas para se estimar a energia de interação do hidrogênio com defeitos e a ausência de um critério específico para classificação das armadilhas como reversíveis de baixa energia, reversíveis de alta energia e irreversíveis. No entanto, é possível estimar uma relação entre a energia de interação das armadilhas e sítios de ocupação normal com mecanismos de fragilização que podem predominar em cada caso [89]. A figura 2.11 apresenta esquematicamente esta relação. Os mecanismos de fragilização descritos serão discutidos resumidamente no item 2.5.3.

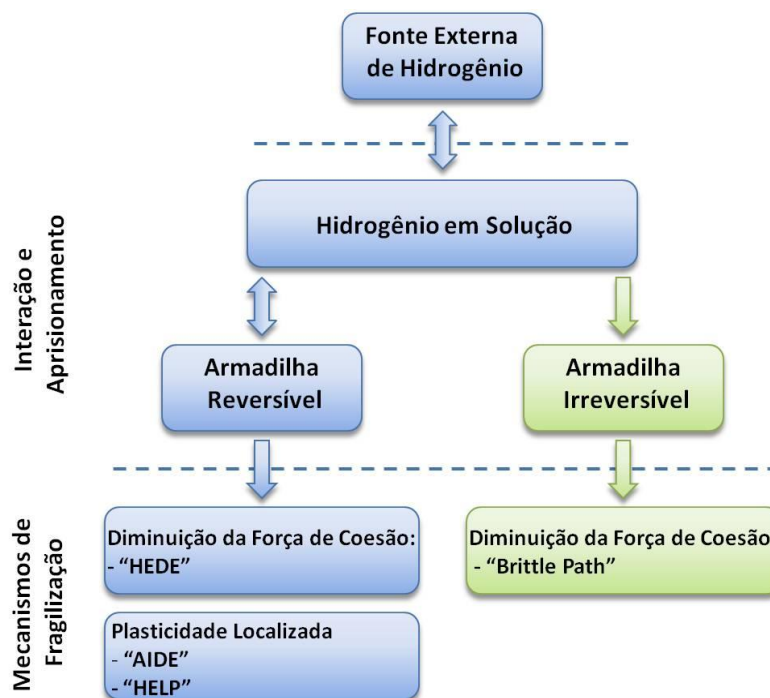


Figura 2.11: Representação da relação entre os “estados” de ocupação do hidrogênio na rede cristalina e os mecanismos de fragilização predominantes – adaptado da referência [89].

2.5.3 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio

De modo geral, os materiais metálicos suscetíveis à fragilização por hidrogênio podem ser agrupados em duas classes: materiais formadores de

hidretos como Al, Ti, Zr e Nb; e materiais que não formam hidretos tais como Fe, Ni e Cu.

Em metais formadores de hidretos, o mecanismo de fragilização é bem estabelecido. A formação de hidretos metálicos é induzida sob carregamento mecânico e resulta em uma redução significativa de plasticidade da rede nas regiões adjacentes aos precipitados devido à diminuição da mobilidade de discordâncias e dos sistemas de escorregamento ativos. Estas regiões atuam como sítios suscetíveis a nucleação de trincas, as quais se propagam pela formação e quebra sucessivas de precipitados frágeis de hidreto metálico [75].

Entretanto, para os materiais que não formam hidretos, são propostos vários mecanismos de fragilização para tentar explicar os fenômenos observados, sem contudo existir uma proposta definitiva [65,66,100-106].

As propostas mais promissoras para explicar a fragilização de aços de alta resistência mecânica consistem em dois mecanismos, a saber: **Diminuição da Força de Coesão** entre os átomos da matriz proporcionada pelo hidrogênio - **HEDE** (*“Hydrogen Enhanced Decohesion”*) e **Plasticidade Localizada Induzida por Hidrogênio – HELP** (*“Hydrogen Enhanced Localized Plasticity”*). Estes mecanismos serão discutidos resumidamente a seguir, juntamente com observações experimentais associadas.

Existe ainda uma proposta baseada na difusão superficial de vacâncias induzidas por corrosão para regiões à frente do caminho de propagação de trincas durante carregamento mecânico. Entretanto, este mecanismo não tem sido aplicado extensivamente para explicar a fragilização de aços de alta resistência mecânica [69,101].

2.5.3.1 Diminuição da Força de Coesão – “HEDE”

O mecanismo **HEDE** (*“Hydrogen Enhanced Decohesion”*), originalmente proposto por Troiano [100] e posteriormente desenvolvido por Oriani [66], sugere que o hidrogênio dissolvido intersticialmente se difunde para campos de deformação sob elevada tensão triaxial existentes à frente do caminho de propagação de trincas durante carregamento mecânico e reduz a força de coesão entre os átomos da matriz metálica.

A figura 2.12 apresenta esquematicamente este processo em escala atômica, com linhas retas representando às ligações interatômicas dos átomos da matriz no campo de deformação elástica da rede e as linhas em ziguezague no campo de deformação plástica.

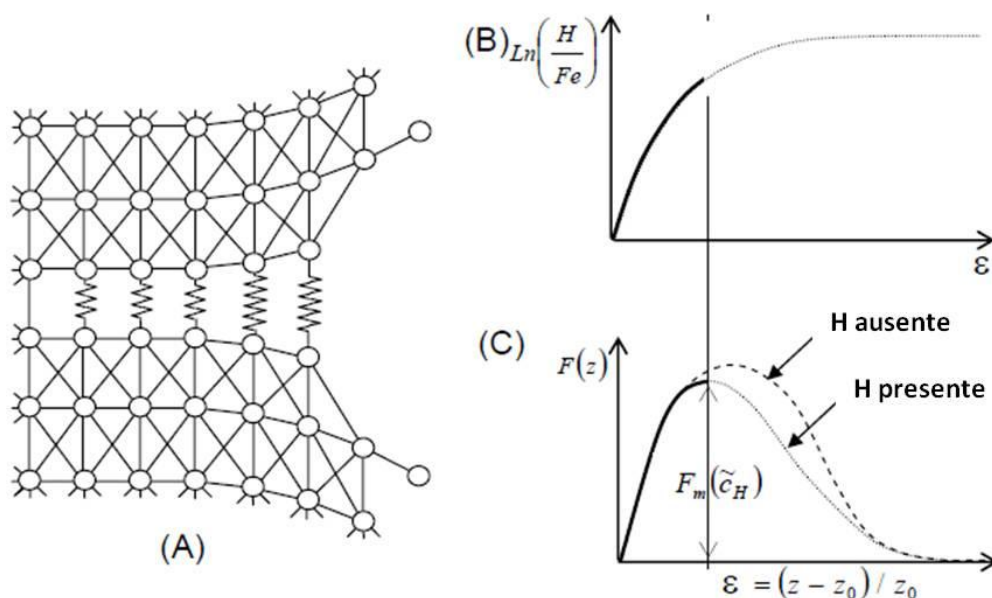


Figura 2.12: Representação esquemática em escala atômica da ponta de uma trinca e sua inter-relação entre a deformação da rede (a); o aumento da concentração local de hidrogênio (b); e a força de coesão entre os átomos da matriz (c) – adaptado da referência [66].

A fragilização por hidrogênio segundo este mecanismo ocorre quando a concentração de tensão na ponta da trinca supera a força de coesão dos átomos da matriz, diminuída localmente pelo acúmulo de hidrogênio. Conseqüentemente, a velocidade de propagação da trinca é determinada pela taxa de difusão e acúmulo de hidrogênio nestas regiões.

Atualmente, existe uma perspectiva de consenso na literatura de que o mecanismo **HEDE** seja dominante para a fragilização por hidrogênio de aços de alta resistência mecânica, devido principalmente às elevadas tensões existentes nos campos de deformação à frente do caminho de propagação de trincas e ao efeito de aprisionamento de hidrogênio proporcionado por estas regiões [66,69].

A aplicação de modelos teóricos baseados no mecanismo **HEDE** para distribuição de tensões e aprisionamento de hidrogênio na ponta de uma trinca tem se ajustado satisfatoriamente aos valores de concentração macroscópica de tensão e taxa de propagação de trincas obtidos experimentalmente [69].

No entanto, este mecanismo é objeto de críticas devido à falta de evidência experimental que suporte sua premissa básica: ainda não foi demonstrado que a presença de hidrogênio dissolvido diminui a força de coesão dos átomos da matriz metálica [69].

2.5.3.2 Plasticidade Localizada

A hipótese de que o hidrogênio estimula localizadamente o processo de deformação plástica em extensão suficiente para proporcionar propagação subcrítica de trincas foi originalmente proposta por Beachem [102] a partir de estudos de fractografia do aço AISI 4340 de alta resistência mecânica.

Foi verificado que o aumento do fator de concentração de tensões (K) e a diminuição da concentração de hidrogênio dissolvido proporcionam uma diminuição da plasticidade microscópica, evidenciada pela variação gradativa do tipo de fratura resultante. Para elevados valores de (K) e baixas concentrações de hidrogênio dissolvido, a fratura ocorre pela nucleação e coalescência de microvazios, com deformação plástica generalizada à frente do caminho de propagação de trincas.

Com o aumento da concentração de hidrogênio dissolvido, a plasticidade é favorecida localmente na ponta da trinca devido ao aprisionamento de hidrogênio nestas regiões, resultando em fraturas do tipo quase-clivagem e intergranular ao longo dos contornos de grão de austenita prévia.

A partir da hipótese de Beachem [102] foram desenvolvidos os mecanismos de Geração de Discordâncias Induzida por Adsorção – **AIDE** (“*Adsorption Induced Dislocation Emission*”); e de Plasticidade Localizada Induzida por Hidrogênio – **HELP** (“*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*”).

No mecanismo **AIDE** proposto por Lynch [103,104], o hidrogênio adsorve-se nas superfícies da ponta da trinca promovendo o enfraquecimento

das ligações interatômicas dos átomos da matriz, facilitando assim a geração de discordâncias nestas superfícies.

Nestas condições, a ponta da trinca atua como uma fonte localizada de discordâncias e a sua propagação ocorre predominantemente devido ao escorregamento de planos atômicos orientados preferencialmente. Adicionalmente, durante o carregamento mecânico, pode ocorrer deformação plástica à frente do caminho de propagação de trincas levando a nucleação e coalescência de microvazios que também contribuem para o processo de propagação.

Neste contexto, a análise fractográfica seria a principal (se não a única) ferramenta a ser empregada para evidenciar a operação deste mecanismo, uma vez que a superfície de fratura deveria refletir as características do processo, como o facetamento paralelo aos planos de escorregamento da ponta da trinca e uma alta densidade de microvazios. Esta limitação compromete a validação do mecanismo **AIDE**, tendo em vista a dificuldade em se caracterizar quantitativamente a superfície de fratura, associada à impossibilidade de demonstração experimental da ocorrência da geração de discordâncias na ponta da trinca devido à adsorção de hidrogênio.

Birnbaum e colaboradores [105] propuseram que o hidrogênio dissolvido intersticialmente favorece a mobilidade de discordâncias, resultando em uma deformação plástica localizada de magnitude suficiente para permitir a propagação subcrítica de trincas e proporcionar fratura macroscópica de natureza frágil.

Segundo o mecanismo **HELP**, o aprisionamento de hidrogênio em discordâncias na região do processo de fratura reduz a energia de deformação elástica associada aos campos de tensão entre discordâncias adjacentes e ao redor de impurezas, favorecendo assim sua mobilidade [105].

A evidência primária que suporta o mecanismo **HELP** deriva de observações *in situ* por microscopia eletrônica de transmissão de amostras submetidas à deformação plástica sob vácuo e em atmosfera de hidrogênio. Foi verificado que a introdução de hidrogênio no microscópio desencadeou o início da movimentação de discordâncias presentes na amostra e proporcionou

a propagação de trincas assistida por deformação plástica localizada em níveis de tensão inferiores aqueles requeridos para propagação sob vácuo [106].

No entanto, os efeitos do hidrogênio sobre a plasticidade da matriz são controversos. Diferentes resultados têm sido reportados para o mesmo sistema e debatidos em termos do arranjo experimental utilizado [105,106].

Nos estudos conduzidos em microscópio eletrônico de transmissão [106], foram utilizadas amostras Fe-Si com espessura da ordem de 200 nm o que dificulta o desenvolvimento de modelos para predição de concentração macroscópica de tensão e taxa de propagação de trincas durante carregamento triaxial.

Adicionalmente, a dissociação da atmosfera de hidrogênio molecular devido ao feixe eletrônico poderia produzir hidrogênio atômico de elevada fugacidade, capaz de reduzir óxidos superficiais e elementos intersticiais da amostra como carbono e oxigênio [69]. A ocorrência destas reações, inerentes às condições experimentais utilizadas, poderia ser a causa do aumento da plasticidade observado.

2.5.4 Avaliação da Suscetibilidade à Fragilização por Hidrogênio e/ou Corrosão Sob Tensão

Na indústria aeronáutica, a avaliação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de aços baixa liga e alta resistência mecânica revestidos por eletrodeposição é efetuada através dos métodos especificados pela norma ASTM F 519 [107].

Esta norma foi designada originalmente para avaliação da indução de fragilização por hidrogênio proveniente do processo de eletrodeposição de cádmio em partes de trem de pouso de aeronaves, embora em sua mais recente revisão sejam especificados ensaios para o monitoramento da fragilização devido à corrosão do revestimento durante os processos de limpeza alcalina e remoção química de tintas executados nas operações de “*overhaul*” destes componentes.

O procedimento descrito na ASTM F 519 [107] para avaliação da fragilização por hidrogênio em processo eletrolítico consiste no revestimento de

corpos de prova entalhados confeccionados em aço AISI 4340 comercial com dureza de 52HRc, que são submetidos posteriormente a um tratamento térmico de desidrogenação e solicitados mecanicamente com carga constante da ordem de 75% do limite de ruptura estimado para a seção do entalhe. O desempenho do processo de eletrodeposição em relação à fragilização por hidrogênio é considerado satisfatório se o corpo de prova não romper após um período de 200 horas de carregamento.

Este critério é baseado na hipótese de que o corpo de prova representa a “pior” condição possível de susceptibilidade à fragilização em função de sua composição, estrutura e geometria e, caso não ocorra fratura dentro das condições estabelecidas, o processo pode ser considerado seguro para o revestimento de aços baixa liga de qualidade aeronáutica produzidos por fusão à vácuo e praticamente isentos de hidrogênio dissolvido e inclusões [108].

No entanto, os resultados fornecidos pelo método ASTM F 519 [107] são essencialmente qualitativos e não permitem estimar o “grau” de fragilização induzido ao substrato pelas condições de processamento, tampouco estimar a susceptibilidade relativa entre processos. Adicionalmente, o tempo de duração de cada ensaio (no mínimo 200 horas) é incompatível com as necessidades de um processo produtivo, sobretudo se os resultados forem empregados como critério para aprovação de lotes produzidos.

Diante da necessidade de empregar um método de ensaio de curta duração com possibilidade de avaliar susceptibilidades relativas entre diversos processos, a indústria aeronáutica tem trabalhado no sentido de adaptar o ensaio mecânico de tração sob baixa taxa de deformação, originalmente desenvolvido para aplicação na indústria de petróleo e gás [109] para avaliar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão de materiais aeronáuticos [110,111].

2.5.4.1 Ensaio de Tração com Baixa Taxa de Deformação

Este método consiste na aplicação de cargas de tração sob taxas de deformação constantes da ordem de 10^{-4} a 10^{-8} s^{-1} até a ocorrência de fratura do corpo de prova. A exposição do corpo de prova a fontes de hidrogênio ou a

meios agressivos pode ser efetuada antes ou durante o carregamento, dependendo do fenômeno que se pretende avaliar.

Os ensaios podem ter duração de 10 a 40 horas, dependendo das condições empregadas, e possibilitam a determinação de susceptibilidades relativas a partir de comparações do tempo decorrente até a fratura, ductilidade ou tensão de ruptura entre corpos de prova controle e aqueles expostos ao ambiente fragilizante [108,109].

A figura 2.13 apresenta esquematicamente os resultados do ensaio para um corpo de prova fragilizado e o seu controle [108].

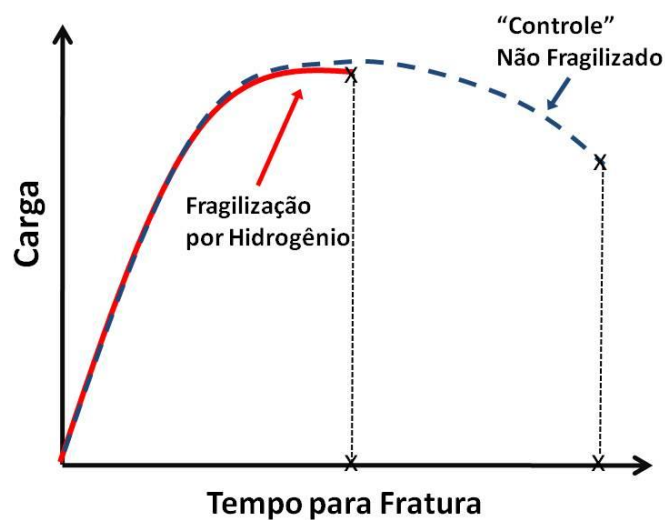


Figura 2.13: Representação esquemática de curvas carga aplicada vs tempo decorrente até a fratura para um corpo de prova controle e outro exposto à ambiente fragilizante – adaptado da referência [108].

A taxa de deformação é um parâmetro chave e determina a sensibilidade do ensaio para identificar a susceptibilidade de uma dada liga à fragilização por hidrogênio e/ou corrosão sob tensão em um dado meio. Evidentemente, a seleção da taxa de deformação depende essencialmente do sistema considerado e do processo que se pretende estudar.

Para avaliação de fragilização por hidrogênio e/ou corrosão sob tensão de materiais revestidos com metais ou ligas de sacrifício, a taxa de deformação deve ser baixa o suficiente para possibilitar a difusão do hidrogênio dissolvido

intersticialmente na rede cristalina para campos de deformação existentes na zona do processo de fratura [108].

Por outro lado, a utilização de taxas de deformação muito baixas pode comprometer a sensibilidade da técnica para o ensaio de metais formadores de filme passivo em meios onde a corrosão sob tensão se processa mediante reações anódicas devido à possibilidade da ocorrência de repassivação durante o ensaio [108].

A influência da taxa de deformação sobre a sensibilidade do ensaio para verificação de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão é ilustrada esquematicamente na figura 2.14 [108].

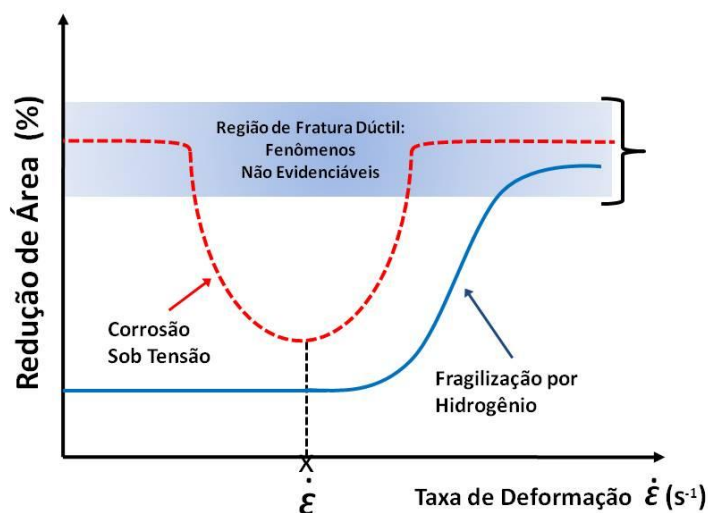


Figura 2.14: Representação esquemática do efeito da taxa de deformação sobre a sensibilidade do ensaio de tração sob baixas taxas de deformação para verificação da ocorrência de fratura por fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão – adaptado referência [108].

Para aços baixa liga e alta resistência mecânica, taxas de deformação da ordem de 10^{-6} a 10^{-7} s⁻¹ tem se mostrado adequadas para avaliação de fragilização por hidrogênio interno (FIHI) e corrosão sob tensão devido a hidrogênio ambiental (FIHA) [14,68,112-115].

Uma ampla variedade de geometrias de corpo de prova pode ser utilizada para a execução destes ensaios, incluindo corpos de prova convencionais de tração [14,115], corpos de prova entalhados [110-114] ou

pré-trincados por fadiga [108]. Porém, a utilização destes últimos compromete a reprodutibilidade dos resultados.

Dentre as geometrias possíveis, a utilização de corpos de prova entalhados é a mais adequada para aplicações na indústria aeronáutica, uma vez que a indução de fragilização por hidrogênio é diretamente proporcional ao fator de concentração de tensões [62, 68, 114], o que aumenta a sensibilidade da técnica para detectar susceptibilidades relativas.

Adicionalmente, estudos comparativos [110,111] entre os métodos de carregamento constante ASTM F 519 [107] e de tração com baixa taxa de deformação utilizando corpos de prova entalhados, apresentaram resultados convergentes em relação à indução de fragilização por hidrogênio dos processos de eletrodeposição de cádmio, limpeza alcalina e remoção química de tintas empregados pela indústria aeronáutica.

2.6 Processos de Fratura de Componentes Revestidos: Corrosão-Fadiga

O processo de fadiga pode ser definido como um modo de falha que ocorre em estruturas submetidas a condições de carregamento dinâmico com tensões e deformações flutuantes. Sob estas circunstâncias, é possível que a falha ocorra em uma magnitude de tensão inferior ao limite de resistência à tração do material, devido à nucleação e propagação de trincas após um determinado número de ciclos de carregamento [116].

A correta estimativa da magnitude e frequência de carregamento que incide sobre um determinado componente caracterizam uma das maiores dificuldades durante o projeto de elementos estruturais. As tensões variáveis atuantes sobre uma estrutura em condições de serviço podem ser originadas a partir de um espectro de carregamento composto por cargas irregulares, aleatórias ou com regularidade periódica [117].

Um caso especial de carregamento regular periódico, frequentemente utilizado para determinar a resistência em fadiga de materiais, é denominado carregamento senoidal. A figura 2.15 apresenta esquematicamente um espectro de carregamento senoidal, o qual pode ser completamente

caracterizado pelos parâmetros *tensão máxima de ciclo* (σ_{\max}); *tensão mínima de ciclo* (σ_{\min}) e frequência de ciclo (f) [117].

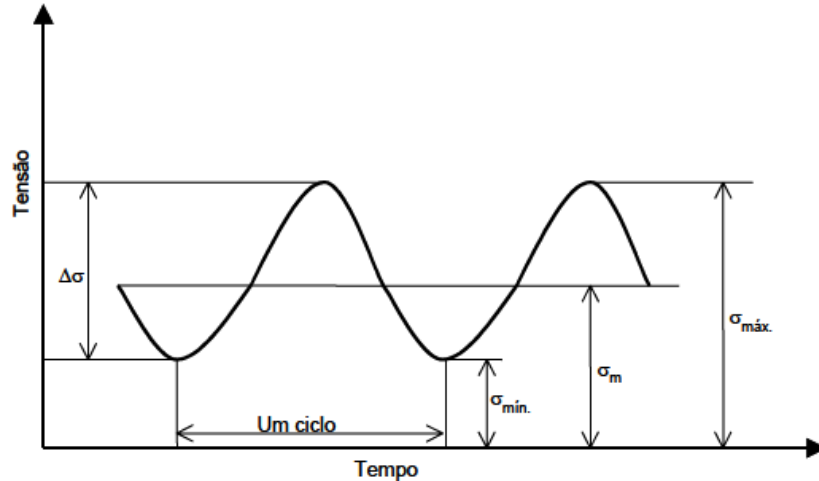


Figura 2.15: Representação gráfica de um espectro de carregamento senoidal.

A natureza da variação cíclica de tensão é determinada pela *tensão média de ciclo* (σ_m) dada pela média aritmética entre as tensões máxima (σ_{\max}) e mínima de ciclo (σ_{\min}):

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} \quad (2.12)$$

A *amplitude de variação de tensão* (σ_a) e a *assimetria de ciclo* (R) podem ser determinadas, respectivamente, a partir das seguintes relações:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2} \quad (2.13)$$

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} \quad (2.14)$$

O método clássico empregado para avaliação do comportamento em fadiga de um material em uma dada condição de carregamento cíclico é através da construção de curvas de Wöhler ou tensão cíclica versus número de ciclos suportados até a fratura (curva S-N) [118].

O método consiste em submeter corpos de prova a um carregamento cíclico a uma dada tensão máxima de ciclo (σ_{max}), registrando-se o número de ciclos necessários para a ocorrência da fratura. Este processo é repetido utilizando-se tensões máximas de ciclo progressivamente decrescentes até que a fratura ocorra em um determinado número de ciclos (N), ou um dado número de ciclos seja ultrapassado sem ocorrência de fratura do corpo de prova.

Os resultados assim obtidos são plotados na forma de tensão (S) versus o logaritmo do número (N) de ciclos onde ocorreu a falha da amostra em cada uma das condições. Os valores de (S) normalmente representam a tensão máxima de ciclo (σ_{max}), embora os valores de *amplitude de variação de tensão* (σ_a), tensão média (σ_m) ou tensão mínima (σ_{min}) possam ser empregados [117,118]. Uma conclusão imediata que pode ser obtida a partir das curvas de Wöhler é a relação inversamente proporcional entre a tensão de fadiga aplicada e o número de ciclos decorrentes até a fratura do material.

A figura 2.16 representa esquematicamente o formato da curva S-N para uma liga ferrosa [118].

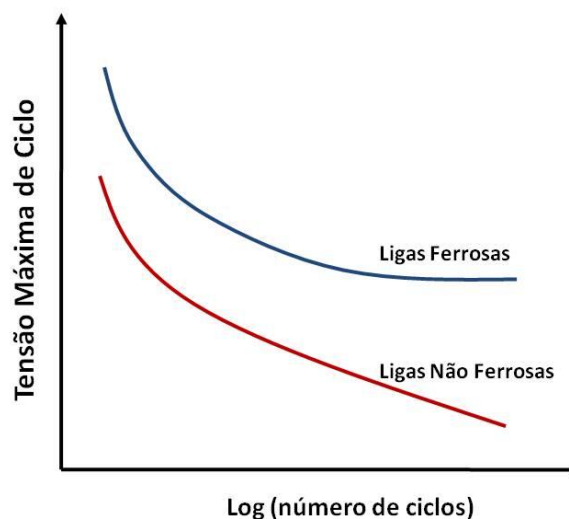


Figura 2.16: Representação de curvas S-N para uma liga ferrosa (a) e um liga não ferrosa (b).

Neste caso, a curva apresenta um patamar a partir de uma determinada tensão de fadiga, definida como sendo o **limite de resistência à fadiga** do

material, abaixo da qual não ocorrerá fratura. Este comportamento é típico de ligas ferrosas e ligas a base de titânio submetidas a carregamento cíclico em atmosferas não corrosivas [118].

No entanto, a maioria das ligas não ferrosas não apresenta este patamar, de modo que a falha sempre ocorrerá em um dado número de ciclos de carregamento independente da magnitude da tensão de fadiga aplicada [118]. Para estes materiais, a resposta em fadiga é especificada como **resistência a fadiga**, definida como a magnitude de tensão de fadiga para a qual ocorrerá a falha em um dado número **N** de ciclos de carregamento.

O comportamento em fadiga de materiais pode ser classificado em dois domínios, em função do tipo de deformação experimentada a cada ciclo de carregamento. A região da curva *S-N* em que há predominância das deformações plásticas é usualmente referida como fadiga de baixo ciclo de carga para falha, ou mais abreviadamente, **fadiga de baixo ciclo**. Esta é caracterizada pela presença de deformações plásticas em nível macroscópico devido ao carregamento sob elevadas tensões de fadiga. [118].

A região onde a magnitude das tensões aplicadas induz somente deformações elásticas macroscópicas no material caracteriza o domínio da **fadiga de alto ciclo**, resultando em um número relativamente elevado de ciclos de carregamento para ocorrência de fratura [118]. Ao domínio da **fadiga de baixo ciclo**, estão associadas vidas em fadiga da ordem de 10^1 a 10^5 ciclos, enquanto para **fadiga de alto ciclo** a vida em fadiga é geralmente superior a 10^5 ciclos.

No entanto, a definição do limite entre os dois domínios depende da resistência mecânica do material e sua ductilidade e não pode ser determinado adequadamente a partir da curva *S-N*, uma vez que as deformações cíclicas não são quantificadas nesta análise [118].

A determinação do limite de transição ou número de ciclos de transição entre os dois regimes é realizada aplicando-se a relação de Coffin-Manson, a partir de uma curva deformação *versus* número de ciclos até a fratura [117,118].

2.6.2 Mecanismo de Fadiga

A falha por fadiga é promovida pela ação simultânea de carregamento cíclico, tensões de tração e deformação plástica localizada e ocorre somente nas condições em que os três fatores estão presentes [116]. De modo geral, o processo de fadiga compreende os seguintes estágios [119]: (1) nucleação de trincas; (2) propagação microscópica (estágio I); (3) propagação “macroscópica” (estágio II); e (4) fratura do material.

A nucleação de trincas inicia-se localizadamente em planos de cisalhamento adjacentes a pontos de concentração de tensão presentes na superfície ou subsuperfície do material, como bandas de escorregamento, inclusões, porosidades, pites de corrosão e descontinuidades macroscópicas superficiais. Uma vez nucleada, as trincas se propagam a cada ciclo de carregamento ao longo de contornos de grão e / ou paralelamente aos planos cristalográficos onde a tensão de cisalhamento resolvida é máxima (estágio I).

Com a progressão do carregamento, as microtrincas aumentam até atingirem um tamanho crítico (da ordem de micrometros), a partir do qual a direção de propagação passa a ser aquela perpendicular às tensões de tração que agem no material (estágio II).

No estágio de propagação I, a plasticidade da ponta da trinca é muito sensível a presença de defeitos cristalinos, precipitados de segunda fase, orientação preferencial e tamanho de grãos, e a taxa de propagação é controlada pela magnitude das tensões cisalhantes e pela estrutura do material. No estágio de propagação II (ou modo “macroscópico”), a propagação é controlada pela magnitude das tensões de tração no material, sendo menos sensível à sua estrutura, uma vez que o tamanho das trincas supera as dimensões das características estruturais.

Finalmente, a falha por fadiga ocorre quando as trincas atingem um tamanho crítico, propagando-se de modo instável com a consequente fratura catastrófica do material no último ciclo de carregamento [119].

2.6.3 Fatores que Influenciam a Vida em Fadiga

Partes estruturais de trem de pouso de aeronaves são projetadas para operar durante a maior parte de sua vida útil sob condições de cargas estáticas, oriundas da sustentação e movimentação de aeronaves em solo. Entretanto, os impactos sofridos durante as operações de pouso submetem estes componentes a picos de tensão superiores ao limite de resistência à fadiga dos materiais utilizados. A segurança operacional neste caso é obtida pela estimativa de projeto da vida limite de fadiga para a estrutura, com a determinação de intervalos para inspeção não destrutiva e manutenção preventiva até que a vida limite seja expirada [20].

Neste contexto, a confiabilidade do projeto de uma estrutura deve-se fundamentalmente ao conhecimento das propriedades de resistência à fadiga do material nas condições experimentadas durante serviço, uma vez que o processo é influenciado por variáveis metalúrgicas, mecânicas e ambientais, que podem atuar de forma isolada ou simultânea sobre a vida em fadiga [117].

Dentre os aspectos que podem afetar a vida em fadiga de partes aeronáuticas de aço baixa liga e alta resistência revestidas por eletrodeposição, pode-se destacar o estado da superfície e fatores ambientais de serviço. Considerações gerais sobre a influência das demais variáveis de natureza metalúrgica e mecânica podem ser obtidas nas referências [116-119].

2.6.3.1 Tensões Residuais e Tratamentos de Superfície

A presença de tensões residuais na superfície de componentes aeronáuticos pode modificar significativamente sua resistência à fadiga, uma vez que estas tensões residuais se sobrepõem à tensão aplicada em serviço, amplificando ou reduzindo a tensão efetivamente suportada pelo material.

Tensões residuais de tração, provenientes de operações de usinagem e tratamentos térmicos realizadas durante fabricação e/ou revisão geral, favorecem a propagação de trincas durante os ciclos de carregamento em serviço, diminuindo sensivelmente a resistência à fadiga de alto ciclo. [120,121].

Adicionalmente, revestimentos eletrolíticos, sobretudo revestimentos de cromo aplicados com a finalidade de prover resistência ao desgaste, afetam significativamente à vida em fadiga de partes estruturais devido à presença de tensões internas de tração nestes revestimentos. Aços baixa liga e alta resistência mecânica revestidos com cromo eletrolítico experimentam uma redução de resistência à fadiga em torno de 40 % em relação ao material sem revestimento [121].

No entanto, esta influência é condicionada à dureza da camada depositada em relação ao metal base e a natureza de sua tensão residual. Em revestimentos menos duros que o metal base, como é o caso de revestimentos de cádmio sobre aços de alta resistência mecânica, as tensões cíclicas se concentram no metal base e o revestimento exerce pouca ou nenhuma influência sobre a resistência à fadiga do material revestido [59].

Por outro lado, revestimentos mais duros que o metal base e que possuem tensões internas trativas, como é o caso de revestimentos de cromo eletrolítico, as tensões cíclicas de fadiga se concentram na superfície do revestimento, de modo que a vida em fadiga do material revestido depende majoritariamente das tensões internas do revestimento [121-124].

O restabelecimento parcial da resistência à fadiga de um item revestido com cromo pode ser obtido através da inserção de tensões residuais de natureza compressiva na superfície do metal base antes da eletrodeposição. Estas tensões compressivas neutralizam parcialmente as tensões cíclicas de tração aplicadas e dificultam a propagação de trincas por fadiga [121,122].

Na indústria aeronáutica, um método extensivamente utilizado para inserção de tensões residuais compressivas na superfície de um componente visando o aumento de sua vida em fadiga é o processo de *“shot peening”*. Este processo consiste no jateamento controlado da superfície da peça com micro esferas de aço ou cerâmica. O impacto das esferas com a superfície do material causa uma deformação plástica generalizada, introduzindo tensões residuais de compressão que dificultam a nucleação e propagação de trincas, aumentando assim a vida em fadiga do componente [121-123].

2.6.3.2 Estado da Superfície: Concentradores de Tensão

Descontinuidades geométricas na superfície de um material podem atuar como sítios de concentração de tensão e diminuir consideravelmente sua vida em fadiga devido ao favorecimento da nucleação de trincas nestas regiões [59,118,119].

A presença destes concentradores de tensão geralmente está associada à geometria de projeto da peça (como áreas de rosca) e/ou à operações de usinagem que resultem em uma elevada rugosidade superficial, marcas de ferramenta, variações abruptas de raio após remoção de corrosão durante reparo e permanência de “cantos vivos” na transição entre áreas revestidas por cromo daquelas sem revestimento [59].

Pites de corrosão também podem atuar como concentradores de tensão e degradar a vida em fadiga de partes estruturais, sobretudo se os mesmos forem profundos o suficiente para transpassar a camada sensibilizada pelo tratamento de “*shot peening*” [59].

2.6.3.3 Fatores Ambientais: Corrosão – Fadiga

A influência do meio sobre a vida em fadiga de um componente revestido não é restringida somente à possibilidade do surgimento de pites de corrosão no metal base como exposto anteriormente. Devem ser consideradas as particularidades do processo de fratura resultante da ação simultânea de carregamentos cíclicos e reações químicas / eletroquímicas localizadas [125].

Analogamente à falha por fadiga, o processo de **corrosão-fadiga** compreende basicamente os estágios de nucleação e propagação de trincas. No entanto, este processo pode ocorrer em condições onde isoladamente os efeitos do ambiente ou da magnitude da tensão cíclica não seriam suficientes para promover a fratura do material [126].

Uma característica importante do processo de corrosão-fadiga é que a magnitude de tensão cíclica requerida para ocorrência de fratura do material diminui com o tempo de duração do carregamento em ambiente corrosivo, de modo que a cinética de propagação trincas é função tanto da frequência de

aplicação de carga como da taxa da reação eletroquímica associada à corrosão do material. Nestas condições, a resistência do material à fadiga de alto ciclo é sensivelmente diminuída, levando em alguns casos à supressão de um valor limite de resistência à fadiga [125,126].

A figura 2.17 apresenta curvas S-N obtidas para o aço AISI 4140 em ar e em meio aerado de NaCl 3,0%, evidenciando a ação do meio sobre a resistência à fadiga de alto ciclo com a eliminação do limite de resistência à fadiga do material [125].

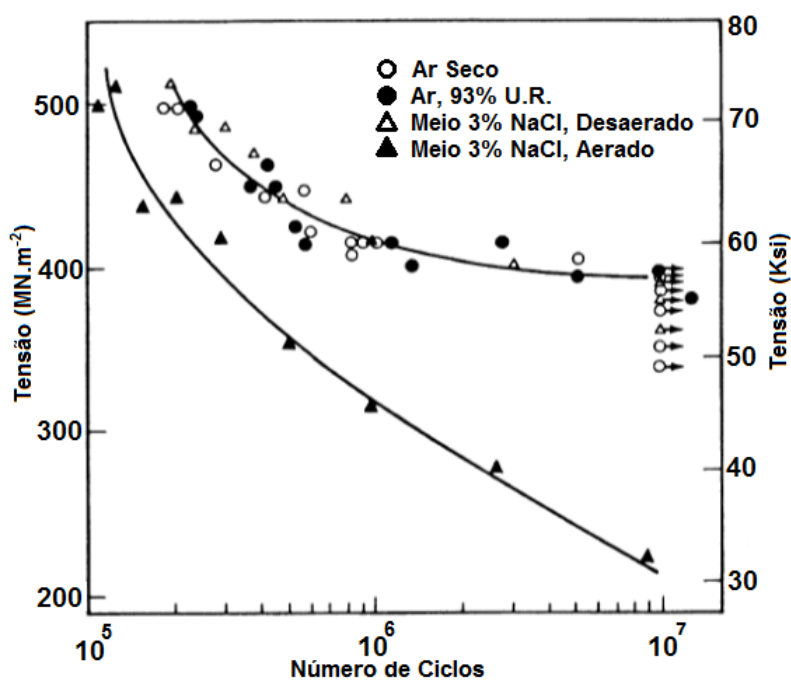


Figura 2.17: Efeito deletério da solução aquosa aerada de NaCl 3% em massa sobre a vida em fadiga de alto ciclo do aço temperado AISI 4140 [125].

O mecanismo de propagação de trincas por corrosão-fadiga em aços baixa liga e alta resistência mecânica revestidos com metais ou ligas de sacrifício, semelhante ao processo de **corrosão sob tensão**, é assistido pela ocorrência de fragilização do metal base por hidrogênio ambiental [125-127].

Como discutido anteriormente, a presença de poros e/ou falhas localizadas no revestimento promove a redução de hidrogênio na superfície exposta do metal base, enquanto a camada de sacrifício sofre corrosão preferencial [69].

O hidrogênio difunde-se para regiões da estrutura de menor potencial químico, como campos de deformação existentes à frente do caminho de propagação de trincas, promovendo fragilização de acordo com os mecanismos descritos na seção 2.4.3 e a falha prematura do material [69].

2.6.4 Ensaios de Fadiga – Natureza Estatística

Os resultados de ensaios de fadiga, independente do método utilizado, apresentam sensível dispersão, sobretudo no domínio da fadiga de alto ciclo. Mesmo nos casos onde se utiliza matérias primas com rígido controle de homogeneidade, as operações de usinagem executadas para a confecção dos corpos de prova podem resultar em diferentes micro-irregularidades geométricas na superfície que contribuem para a obtenção de diferentes vidas em fadiga em um mesmo nível de tensão [117].

Considerando a natureza estatística associada aos processos de fadiga, deve-se buscar ferramentas que auxiliem na definição das condições experimentais visando a obtenção de resultados com um nível de confiança aceitável, sem que seja necessário utilizar um número proibitivo de corpos de prova. Evidentemente, o nível de confiança requerido para os resultados é determinado em função dos parâmetros de fadiga que se pretende quantificar.

Para a construção de curvas *S-N*, é recomendado que os ensaios sejam realizados em duplicata para cada nível de tensão cíclica empregado. No entanto, o número de corpos de prova bem como a quantidade de réplicas pode variar dependendo do objetivo do estudo. O número de amostras recomendado pode ser estimado como se segue [117]:

- 6 a 12 corpos de prova para ensaios de pesquisa e/ou comparativos;
- 12 a 24 corpos de prova para ensaios de projeto de estruturas;

A porcentagem de replicação (*PR*), em função do número de níveis de tensão empregados (*L*) e da quantidade de corpos de prova (*n*) é definida por:

$$PR (\%) = 100 \left(1 - \frac{L}{n} \right) \quad (2.15)$$

O valor da porcentagem de replicação (PR) recomendado para cada tipo de ensaio é definido como se segue:

- 17 a 33 ensaios preliminares e comparativos;
- 33 a 50 ensaios de pesquisa de propriedades;
- 50 a 75 ensaios para levantamento de dados para projeto;
- 75 a 88 ensaios de projeto de estruturas;

É importante observar que as recomendações apresentadas anteriormente constituem condições de contorno aproximadas, definidas de um ponto de vista prático em função do objetivo dos ensaios. Casos em que existe a necessidade de determinar parâmetros estatísticos e/ou utilizar distribuições de probabilidade (como a distribuição de Weibull) para validar os resultados, tanto a quantidade de corpos de prova como o número de repetições para cada condição de carregamento devem ser ajustados.

3 METODOLOGIA E MATERIAIS

3.1 Eletrodeposição de Ligas Zinco – Níquel

Revestimentos de ligas zinco - níquel com espessura teórica de $15\mu\text{m}$ foram obtidos sobre aço ABNT 4340 pelo processo de eletrodeposição galvanostática em eletrólitos aquosos a base de cloretos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no banho variando entre 0,15 e 0,60. Foram empregados anodos solúveis de zinco e níquel eletrolíticos, com razão de área 3:1 respectivamente.

As densidades de corrente catódica utilizadas foram de $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ com temperaturas de eletrodeposição variando entre 25 e 55°C .

3.1.1 Célula Eletrolítica e Dispositivos de Controle de Carga

As corridas de eletrodeposição foram realizadas em uma célula de eletrólise confeccionada em vidro borossilicato com capacidade útil de 1 dm^3 de eletrólito (exceto para o revestimento dos corpos de prova de fadiga, onde foi utilizado uma célula com capacidade útil de 2 dm^3 de eletrólito). Um diagrama esquemático do sistema é apresentado na figura 3.1.

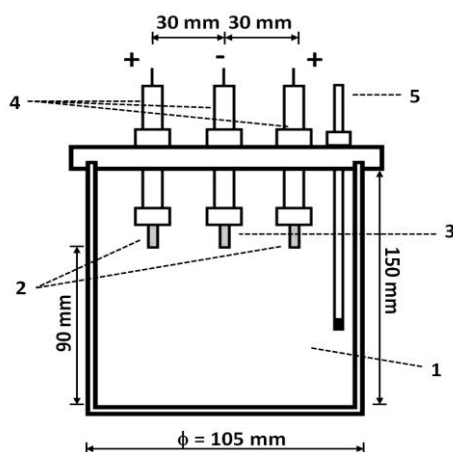


Figura 3.1: Diagrama esquemático da célula de eletrólise: (1) Solução eletrolítica; (2) Anodos; (3) Catodo; (4) Suporte dos eletrodos (PVC); (5) Termômetro.

Durante as corridas de eletrodeposição, o catodo foi posicionado no centro da célula e circundado por três anodos de zinco e um anodo de níquel equidistantes 30 mm entre si.

Para alimentação elétrica do sistema, foram utilizados dois galvanostatos independentes com o objetivo de controlar a taxa de dissolução dos anodos, sendo um destinado ao “subsistema” catodo / anodos de zinco (galvanostato modelo Array 3645A) e outro destinado ao “subsistema” catodo / anodo de níquel (galvanostato modelo FAC 200A).

Um circuito elétrico/eletrônico dotado de um indicador de corrente e diodos retificadores foi acoplado à saída dos galvanostatos com o intuito de verificar a intensidade de corrente em cada um dos subsistemas e impedir que correntes de fuga pudessem danificar as fontes e/ou modificar a magnitude da corrente imposta no catodo. A figura 3.2 exibe o diagrama esquemático do circuito utilizado.

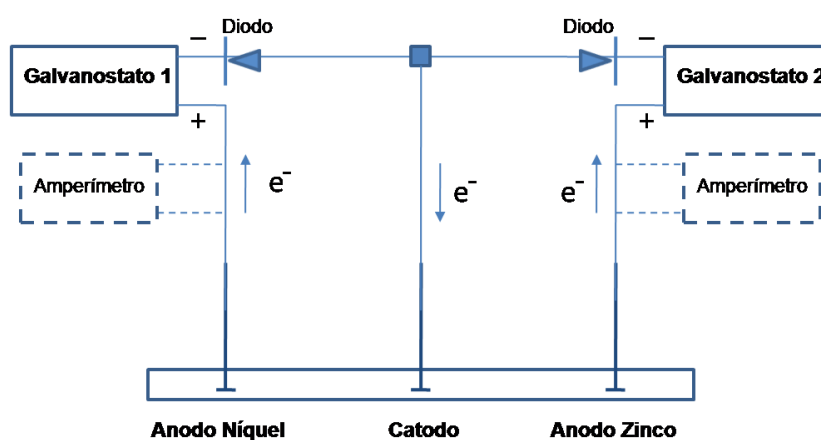


Figura 3.2: Diagrama esquemático do circuito de alimentação e controle de dissolução.

3.1.2 Composição dos Eletrólitos

As corridas de eletrodeposição foram realizadas em eletrólitos aquosos a base de cloretos com pH em torno de 5 (ajuste efetuado a partir da adição de HCl) e concentração total de sólidos dissolvidos de 300 g.dm^{-3} . A tabela 3.1 apresenta a composição química dos eletrólitos empregados.

Tabela 3.1: Composição química dos eletrólitos utilizados para eletrodeposição de ligas Zn-Ni.

Reagentes	Especificação	Concentração de Operação (g.dm ⁻³)					
		I	II	III	IV	V	VI
ZnCl ₂	99,9% min.	90	80	73	60	47	30
NiCl ₂ .6H ₂ O	98% min.; Co < 20 ppm; Fe < 50 ppm; Cu < 10 ppm	30	40	47	60	73	90
H ₃ BO ₃	99,5% min.	30	30	30	30	30	30
NH ₄ Cl	99,5% min.	150	150	150	150	150	150
Razão Mássica Ni ²⁺ /Ni ²⁺ + Zn ²⁺		0,15	0,20	0,25	0,35	0,45	0,60
pH = 5 – ajuste efetuado a partir da adição de HCl; Total de sólidos dissolvidos: 300 g.dm ⁻³ ;							

Durante as corridas de eletrodeposição, a solução eletrolítica foi mantida constantemente na temperatura de trabalho e sob agitação moderada de 400 rpm utilizando-se uma placa de dissipação resistiva termostalizada dotada de sistema de agitação magnética.

3.1.3 Preparação do Catodo

Para avaliação da influência das condições de processamento sobre a estrutura e propriedades dos depósitos, foram utilizados corpos de prova cilíndricos de aço ABNT 4340 inicialmente com 20 mm de diâmetro e 100 mm de altura, os quais foram submetidos a um ciclo térmico de têmpera - revenimento, envolvendo as seguintes etapas: têmpera a 850°C, seguido de resfriamento em óleo a 25 °C, e posterior revenimento a 520°C por 2 horas.

Os corpos de prova foram então usinados até diâmetro de 5 mm e 20 mm de altura (área de trabalho de 3 cm²), lixados até grana 1000, lavados com água e detergente, acetona e secos com ar frio.

Antes do início de cada corrida de eletrodeposição, os corpos de prova foram submetidos a um desengraxe alcalino por imersão em solução de NaOH (50 g.dm⁻³) / Na₂CO₃ (75 g.dm⁻³) a 60°C durante 5 minutos, seguido de ativação ácida mediante imersão em solução de HCl (10 g.dm⁻³) a temperatura

ambiente por aproximadamente 15 segundos. A preparação dos corpos de prova para caracterização das propriedades do conjunto depósito / substrato difere da metodologia descrita acima e será abordada juntamente com a descrição destes ensaios.

3.1.4 Preparação dos Anodos de Zinco e Níquel

Para avaliação da influência das condições de processamento sobre a estrutura e propriedades dos depósitos foram utilizados anodos cilíndricos de zinco e níquel eletrolíticos usinados até diâmetro de 5 mm e 20 mm de altura (área de trabalho de 3 cm²), os quais foram lixados até grana 1000 e lavados com água e detergente, acetona e secos com ar frio.

Antes do início das corridas, os anodos de zinco e níquel foram imersos por 3 horas em solução de pré-tratamento composta por NiSO₄ (60 g.dm⁻³) / NH₄Cl (150 g.dm⁻³) sob temperatura ambiente, visando a formação de um filme capaz de reduzir a taxa de dissolução dos eletrodos no processo operacional, sem contudo impedir as reações anódicas.

Nas corridas efetuadas para avaliação das propriedades do conjunto depósito / substrato, os anodos foram usinados até diâmetro de 8 mm e 40 mm de altura (área de trabalho de 10 cm²) e a mesma metodologia de preparação da superfície foi empregada.

3.2 Caracterização dos Depósitos de Ligas Zinco – Níquel

3.2.1 Determinação do Teor de Níquel Depositado

A análise da composição dos depósitos foi realizada por microanálise quantitativa de raios-X, utilizando-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em um equipamento EDX-GPT Digital Spectrometer com detector de SiLi. O sistema de microanálise foi calibrado com um padrão de níquel em 25 kV para magnificação de 2000 X e distancia de trabalho de 10 mm. O teor de níquel presente em cada amostra foi considerado aquele resultante da média aritmética de 3 medidas realizadas em áreas distintas do revestimento.

3.2.2 Determinação da Eficiência de Corrente Catódica e Densidade de Corrente Limite

A eficiência de corrente catódica (equação 3.1) foi calculada pela razão entre a massa da liga efetivamente depositada (m_{dep}) e a massa teórica (m_{teo}) depositada obtida pela lei de Faraday da eletrólise (equação 3.2), utilizando-se a massa molar média (M_{med}) calculada pela equação 3.3 com base nos valores das frações mássicas de zinco e níquel obtidas por EDS de acordo como descrito em 3.2.1.

$$ECC(\%) = \left(\frac{m_{dep}}{m_{teo}} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$m_{teo} = \frac{M_{med} \cdot i \cdot t}{z \cdot F} \quad (3.2)$$

$$M_{med} = \frac{100}{\left(\frac{\%Zn_{dep}}{M_{Zn}} \right) + \left(\frac{\%Ni_{dep}}{M_{Ni}} \right)} \quad (3.3)$$

Onde:

M_{med} é a massa molar média ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

i é a corrente impressa em amperes.

t é o tempo de deposição em segundos.

z é o número de elétrons envolvidos na descarga.

F é a constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$\%Zn_{dep}$, M_{Zn} , $\%Ni_{dep}$, M_{Ni} representam respectivamente a fração mássica de zinco depositado na liga, massa molar do zinco, fração mássica de níquel depositado na liga e a massa molar do níquel.

As densidades de corrente limite (I_{LMe}^{Z+}) para a descarga das espécies iônicas de zinco e níquel no sistema considerado foram obtidas a partir da seguinte relação (equação 3.4) [33]:

$$I_{LMe} = \frac{zFD_iC}{\delta} \quad (3.4)$$

Onde:

z é o número de elétrons envolvidos na descarga.

F é a constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

D_i é a difusividade dos íons em solução ($7 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹ para Zn²⁺ e Ni²⁺)

C é a concentração das espécies no eletrólito (mol.cm⁻³)

δ é a espessura da camada de difusão de Nernst ($\approx 0,01$ cm).

3.2.3 Análise da Morfologia da Superfície dos Depósitos

A morfologia da superfície dos depósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando os microscópios XL30 FEG - Philips (LCE-DEMa); DSM 940 A - ZEISS (LCE – DEMa); Supra 35-VP FEG - ZEISS (LIEC - UFSCar) com sinais gerados por elétrons secundários.

3.2.4 Análise da Estrutura dos Depósitos

A análise da estrutura de fases dos depósitos foi realizada mediante a técnica de difratometria de raios-X em um difratômetro modelo Rigaku/DMax 2500 PC, de 20 a 80°, com varredura de 0,01° por segundo, utilizando-se radiação de CuK α ($\lambda = 1,5406$ angstroms) com anodo rotatório operando a 150kV e 40mA.

O critério utilizado para identificação das fases depositadas consistiu na seleção de ângulos de difração nos difratogramas dos depósitos com maior probabilidade de pertencer a uma determinada fase da liga (η , δ ou γ) de acordo com seu respectivo padrão JCPDS e da quantidade de níquel no depósito. Foram então determinados os parâmetros de rede médios através da relação entre distância interplanar (hkl) e os parâmetros de rede do sistema cristalino em questão [128].

A partir destes valores, foram calculados os ângulos de difração para todas as famílias de planos do sistema, os quais foram utilizados como referência para indexação dos picos obtidos experimentalmente, visto que as fases eletrodepositadas podem apresentar estrutura metaestável [30,31,34,57,58], enquanto os padrões JCPDS representam amostras

solidificadas em condições de equilíbrio e de composição química específica dentro daquelas possíveis no campo de estabilidade da respectiva fase.

A proporção relativa das fases nos depósitos foi estimada de modo aproximado a partir da seguinte relação (equação 3.5):

$$A_{dep} = \frac{\sum I_A}{\sum I_A + \sum I_B} \quad (3.5)$$

Onde:

A_{dep} é a fração volumétrica aproximada da fase A na liga.

I_A é a intensidade relativa de um dado pico de difração da fase A.

I_B é a intensidade relativa de um dado pico de difração da fase B.

Esta relação aproximada foi utilizada em detrimento ao método quantitativo de comparação direta [128] em função da impossibilidade da determinação dos fatores de espalhamento atômico das fases depositadas, uma vez que estes valores dependem da quantidade e posição de rede dos átomos que compõem a referida fase.

A determinação do tamanho de cristalito a partir dos difratogramas de depósitos nanoestruturados foi realizada utilizando-se a relação de Scherrer [128] modificada por Hall-Williamson (equação 3.6) [129,130]:

$$B \cos \theta = \varepsilon \sin \theta + \frac{0,94\lambda}{d} \quad (3.6)$$

Onde:

B é o alargamento do pico de difração devido ao material (radianos).

θ é o ângulo de difração (radianos).

ε é a deformação interna do material.

λ é a comprimento de onda da radiação incidente (nm).

d é o diâmetro do cristalito (nm).

O valor de B foi obtido medindo-se a largura a meia altura de cada pico de difração de uma dada fase (B_m) e descontado a contribuição de alargamento devido ao instrumento (B_i) a partir da relação de Warren (equação 3.7) [130]:

$$B = \sqrt{B_m - B_i} \quad (3.7)$$

Onde:

B_m é a largura a meia altura do pico de difração (radianos).

B_i é o alargamento do pico de difração devido ao instrumento (radianos) estimado em $5,411 \cdot 10^{-3}$ rad ($0,31^\circ$) a partir da medida do alargamento do pico (111) de uma amostra de níquel policristalino com tamanho de grão muito maior que 100nm.

Considerando que o alargamento dos picos de difração devido ao material é função da dimensão do cristalito e da existência de deformação interna no cristal, o tamanho do cristalito foi então determinado a partir do coeficiente linear da reta obtida na relação gráfica de $B \cos \theta$ versus $\sin \theta$.

3.2.5 Determinação da Resistência à Corrosão dos Depósitos

Os ensaios de resistência à corrosão dos depósitos foram realizados pelo método de resistência à polarização linear em solução 5% massa de NaCl sob temperatura ambiente (entre 20 e 23°C) utilizando-se como referência um eletrodo de calomelano saturado e platina como contra-eletrodo.

A varredura em torno do potencial de corrosão foi de +/- 15 mV a uma taxa de 0,02 mV/s. Para determinação da corrente de corrosão (equação 3.8), foram utilizados valores dos coeficientes de Tafel anódico ($\beta_a = 0,022$ V/dec) e catódico ($\beta_c = 0,200$ V/dec) extraídos da referência [29], os quais foram determinados para uma liga Zn-Ni com 11% em massa de níquel em solução 5% em massa de NaCl.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 \cdot R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (3.8)$$

Onde:

I_{corr} é a densidade de corrente de corrosão ($A \cdot cm^{-2}$);

β_a é o coeficiente de Tafel anódico (V / década);

β_c é o coeficiente de Tafel catódico (V / década);

R_p é a resistência à polarização ($\Omega \cdot cm^2$);

3.3 Eletrodeposição de Cádmi LHE (“*Low Hydrogen Embrittlement*”)

Revestimentos de cádmio LHE com espessura teórica de 15 μ m foram obtidos sobre aço ABNT 4340 de alta resistência mecânica para fornecer base comparativa ao desempenho dos depósitos de ligas zinco - níquel nos ensaios mecânicos de fragilização por hidrogênio, corrosão sob tensão e corrosão-fadiga.

O processo de eletrodeposição foi executado seguindo a especificação técnica de uma empresa fabricante de trens de pouso de aeronaves, aplicável ao revestimento de partes em aço baixa liga com resistência mecânica superior a 1450 MPa [131], assegurando desempenho especificado na norma SAE-AMS-2401[16].

A tabela 3.2 apresenta as condições de processamento empregadas.

Tabela 3.2: Condições de processamento - eletrodeposição de cádmio aeronáutico “LHE”.

Composição do Eletrólito		
Reagentes	Pureza	Concentração de Operação (g.dm ⁻³)
CdO	99% min.	50
NaCN	95% min.	200
NaOH	99% min.; Na ₂ CO ₃ < 1%;	30
Condições de Operação		
Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Razão Anodo / Catodo
60	20 - 25	5:1 min.

As corridas de eletrodeposição foram realizadas em uma célula de eletrólise confeccionada em vidro borossilicato com capacidade para 1 dm³ (2 dm³ para corpos de prova de fadiga), conforme descrito na seção 3.1.1, com o catodo posicionado concentricamente em relação a quatro anodos cilíndricos de cádmio (pureza mínima 98%). Para alimentação do sistema, foi utilizado um galvanostato modelo Array 3645A.

Antes do início das corridas, os anodos de cádmio (8 mm de diâmetro e 40 mm de altura - área de trabalho de 10 cm²), foram lixados até grana 1000, lavados com água / detergente, acetona e secos com ar frio.

3.4 Caracterização do Conjunto Depósito / Substrato

A obtenção dos revestimentos da liga zinco-níquel para realização dos ensaios de caracterização das propriedades mecânicas do conjunto depósito / substrato foi efetuada utilizando-se três condições dentre aquelas estudadas para avaliação da influência das condições de processamento sobre a estrutura e propriedades dos depósitos, exceto para os ensaios de resistência à corrosão-fadiga descrito na seção 3.4.4, onde foi utilizada somente a melhor condição obtida.

3.4.1 Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova utilizados nos ensaios para caracterização das propriedades mecânicas do conjunto depósito / substrato foram confeccionados a partir de barras cilíndricas laminadas de aço comercial ABNT 4340 pertencentes a um mesmo lote de fabricação. Uma amostra do lote foi submetida à análise química no Centro de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – CCDM/UFSCar para verificação da composição química do material antes do início da confecção dos corpos de prova.

Os elementos de interesse foram determinados em espectrômetro de emissão óptica por centelha, Spectra modelo SpectromaxX, exceto para carbono e enxofre que foram determinados por combustão direta em equipamento LECO modelo CS-444. A tabela 3.3 apresenta a composição química do aço utilizado de acordo com o certificado de análise AQ10-000196.

Tabela 3.3: Composição química - aço ABNT 4340 utilizado para confecção dos corpos de prova - teores de elementos em % mássica.

	Ni	Cr	Mo	C	Mn	Si	S	P
Especificado	1,65 -	0,70 -	0,20 -	0,37 -	0,60 -	0,15 -	< 0,025	< 0,025
ABNT/AISI	2,00	0,90	0,30	0,43	0,80	0,35		
Analisado	1,76	0,740	0,211	0,380	0,670	0,230	0,021	0,019

As etapas envolvidas na confecção dos corpos de prova para os ensaios de fragilização por hidrogênio, corrosão sob tensão e corrosão-fadiga são apresentadas na figura 3.3 e detalhadas nos parágrafos subsequentes.



Figura 3.3: Sequência das etapas de fabricação dos corpos de prova para os ensaios de caracterização das propriedades mecânicas do conjunto depósito / substrato.

3.4.1.1 Tratamento Térmico - Têmpera / Revenimento

Após análise química e aceitação do material, o lote adquirido de aço comercial ABNT 4340 composto por 4 barras com diâmetro de 3/4" e 3 metros de comprimento foi seccionado em barras menores com 25 cm de comprimento, as quais foram submetidas a tratamento térmico de têmpera - revenimento, envolvendo as seguintes etapas: aquecimento a 850°C por 40 minutos, seguido de tempera em óleo a temperatura ambiente (20 a 25°C), e posterior revenimento em dois ciclos de 2 horas cada a 230°C com resfriamento ao ar. Após tratamento térmico, foi verificado em todas as barras uma microdureza variando entre 49 e 52HRc a partir de medidas longitudinais e transversais.

3.4.1.2 Usinagem

As barras oriundas de tratamento térmico foram usinadas em máquinas dotadas de controle numérico por computador (CNC) para fabricação dos corpos de prova para os ensaios de fragilização por hidrogênio, corrosão sob tensão e corrosão-fadiga, cujas dimensões são apresentadas nas figuras 3.4(a) e 3.4(b) respectivamente.

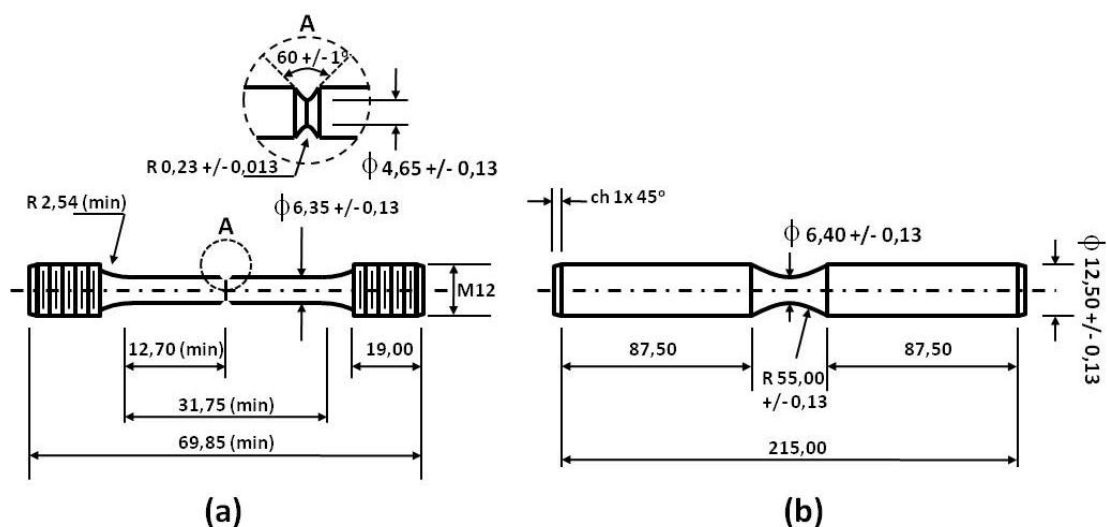


Figura 3.4: Geometria dos corpos de prova - dimensões em milímetros; (a) ensaios de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão - dimensões adaptadas ASTM F519-05 para Tipo 1.a-1[107]; (b) ensaios de corrosão-fadiga - dimensões adaptadas ASTM E466 [132].

Após a usinagem, os corpos de prova foram submetidos à inspeção de aceitação envolvendo verificação de conformidade dimensional e ensaio não destrutivo para detecção de possíveis microtrincas, como descrito a seguir.

3.4.1.3 Inspeção Dimensional

A inspeção dimensional dos corpos de prova foi realizada no laboratório de metrologia do SENAI - São Carlos utilizando-se um projetor de perfis Starret Sigma modelo HB350 para verificação do atendimento as tolerâncias dimensionais especificadas na figura 3.4 (a) e 3.4 (b) e eventuais defeitos de usinagem (ex: rebarbas na região entalhada).

3.4.1.4 Inspeção Não Destrutiva - Partículas Magnéticas

Os corpos de prova foram submetidos a ensaio não destrutivo por partículas magnéticas fluorescentes de acordo com norma ASTM E1444 [133] visando assegurar sua conformidade estrutural contra microtrincas possivelmente originadas nos processos de tratamento térmico e/ou usinagem. Os ensaios foram realizados no laboratório de ensaios não destrutivos da TAM Linhas Aéreas (Centro Tecnológico de São Carlos) em uma estação estacionária de inspeção por partículas magnéticas MULTIFLUX modelo MH-200-520 com bobina de magnetização DC de 5000 ampere-espira (4 espiras); utilizando-se a técnica de magnetização indireta (bobina).

Os corpos de prova foram posicionados a 0°, 45° e 90° em relação à direção do campo magnético gerado e inspecionados visualmente imediatamente após a magnetização.

Ao término das inspeções, os corpos de prova foram desmagnetizados em campo AC até a obtenção de uma magnetização residual inferior a 3 Gauss, verificada com um gaussímetro Magnaflux modelo 105645 com calibração válida até 07/2011 (cert nº 43B71M-0710).

3.4.1.5 Preparação para Eletrodeposição

Antes da eletrodeposição, os corpos de prova foram submetidos a um tratamento térmico de alívio de tensões a 190 +/- 10°C por 4 horas [131]. Em seguida, foram lixados até grana 600, lavados com água e detergente, acetona e secos com ar frio. Antes de cada corrida, foi efetuado desengraxe alcalino por imersão em solução de NaOH (50 g.dm⁻³) / Na₂CO₃ (75 g.dm⁻³) a 60°C durante 5 minutos.

3.4.2 Ensaio de Fragilização por Hidrogênio

Os ensaios de fragilização por hidrogênio foram realizados em corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel e com cádmio aeronáutico de baixa fragilização, os quais foram submetidos a um tratamento térmico de desidrogenação a 190 +/- 10°C por 24 horas após a eletrodeposição [16,131],

seguido de “passivação” por imersão em solução de Na_2CrO_3 (190 g.dm^{-3}) / H_2SO_4 (10 g.dm^{-3}) durante 30 segundos sob temperatura ambiente, visando à melhoria da resistência à corrosão da camada [131].

Os corpos de prova foram então submetidos a um carregamento de tração sob uma taxa de deformação de 9.10^{-7} por segundo em atmosfera ordinária de laboratório, utilizando-se uma máquina de tração Instron® 5585H com interface computacional para controle e armazenamento de dados, registrando-se o tempo transcorrido até a fratura.

A indução de fragilização por hidrogênio foi estimada através do índice relativo de fragilização (**IRF**), dado por:

$$IRF = 1 - \left(\frac{TF_R}{TF_{NR}} \right) \quad (3.9)$$

Onde:

IRF é o índice relativo de fragilização;

TF_R é o tempo transcorrido até a fratura para corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel ou cádmio;

TF_{NR} é o tempo transcorrido até a fratura para corpos de prova “controle” sem revestimento.

3.4.3 Ensaios de Susceptibilidade à Fratura por Corrosão sob Tensão

Os ensaios de susceptibilidade à fratura por corrosão sob tensão foram realizados em corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel e com cádmio aeronáutico de baixa fragilização, os quais foram submetidos a um tratamento térmico de desidrogenação a $190 \pm 10^\circ\text{C}$ por 24 horas após a eletrodeposição [16,131], seguido de “passivação” por imersão em solução de Na_2CrO_3 (190 g.dm^{-3}) / H_2SO_4 (10 g.dm^{-3}) durante 30 segundos sob temperatura ambiente, visando à melhoria da resistência à corrosão da camada [131].

Os revestimentos assim obtidos foram removidos localizadamente da região entalhada da superfície dos corpos de prova de modo a permitir a exposição de uma área de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$ do metal base.

Os corpos de prova foram então submetidos a um carregamento de tração sob uma taxa de deformação de 9.10^{-7} por segundo em meio NaCl 5% massa a temperatura ambiente, utilizando-se uma máquina de tração Instron® 5585H com célula de corrosão acoplada, registrando-se o tempo transcorrido até a fratura. A indução de susceptibilidade à fratura por corrosão sob tensão foi estimada através do índice relativo de fragilização (**IRF**), dado pela equação 3.9, utilizando-se como referência o tempo transcorrido até a fratura de um corpo de prova sem revestimento exposto à atmosfera ambiente.

3.4.4 Ensaios de Corrosão - Fadiga

Os ensaios de corrosão - fadiga foram realizados em corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel e com cádmio de baixa fragilização, os quais foram submetidos a um tratamento térmico de desidrogenação a $190 \pm 10^\circ\text{C}$ por 24 horas após a eletrodeposição [16,131], seguido de “passivação” por imersão em solução de Na_2CrO_3 (190 g.dm^{-3}) / H_2SO_4 (10 g.dm^{-3}) durante 30 segundos sob temperatura ambiente, visando à melhoria da resistência à corrosão da camada [131].

Os corpos de prova foram submetidos a carregamentos cíclicos tração / tração (fadiga axial) com assimetria de ciclo $R = 0,1$ sob frequência de 20 hertz, utilizando-se uma unidade servo-hidráulica de ensaios Instron® dotada de interface computacional para controle e armazenamento de dados.

A avaliação do desempenho em corrosão - fadiga foi efetuada a partir da construção de curvas tensão cíclica - número de ciclos suportados até a fratura para corpos de prova revestidos em meio NaCl 5% massa a temperatura ambiente e para corpos de prova “controle” sem revestimento ensaiados em atmosfera ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Eletrodeposição de Ligas Zinco - Níquel

As corridas de eletrodeposição de ligas zinco-níquel para avaliação da influência das condições de processamento sobre a eficiência de corrente do processo, composição química, morfologia superficial e microestrutura de fases dos depósitos foram realizadas em eletrólitos a base de cloretos com razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no banho variando entre 0,15 e 0,60, temperaturas entre 25 °C e 55 °C e densidades de corrente entre 25 e 200mA.cm⁻².

As condições experimentais empregadas bem como os resultados obtidos para a massa efetivamente depositada, teor de níquel depositado e eficiência de corrente catódica são apresentados na tabela 4.1.

4.1.1 Teor de Níquel nos Depósitos

4.1.1.1 Influência da Densidade de Corrente Catódica

A variação da fração mássica de níquel depositado como função da densidade de corrente catódica para depósitos obtidos em eletrólito com razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ de 0,45 e temperaturas entre 25°C e 55°C é apresentada na figura 4.1.

Pode-se observar, de modo geral, uma diminuição no teor de níquel depositado com o aumento da densidade de corrente, sendo o valor máximo da fração mássica deste elemento na liga (14,8 %) obtido na condição de menor de densidade de corrente e maior temperatura no banho com razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ de 0,45. Nas condições de temperatura do banho superiores a 30°C, esta diminuição apresentou comportamento praticamente linear.

No intervalo de densidades de corrente estudado, pode ser verificado que o processo de eletrodeposição foi do tipo anômalo segundo a definição de Brenner [25], uma vez que o teor de níquel nos depósitos (mais nobre) foi inferior à fração mássica de seus íons em solução e ao teor de zinco (menos nobre) na liga depositada.

Tabela 4.1: Resultados e Condições Experimentais – Eletrodeposição de ligas Zn-Ni.

CP	Eletrólito ⁽¹⁾	J (mA.cm ⁻²)	T (°C)	Tempo (s)	m _{dep} (g)	% Ni _{dep}	ECC %
1	I	50	40	770	0,0364	3,0	97,3
2	I	150	40	257	0,0366	3,8	97,6
3	II	50	40	770	0,0368	4,6	97,7
4	II	150	40	257	0,0366	4,4	98,1
5	III	50	40	770	0,0365	6,0	98,7
6	III	150	40	257	0,0367	6,1	98,6
7	IV	50	40	770	0,0367	8,9	99,0
8	IV	150	40	257	0,0365	8,2	98,3
9	V	25	25	1540	0,0364	10,0	98,3
10	V	50	25	770	0,0364	6,5	98,0
11	V	100	25	385	0,0368	6,1	98,9
12	V	150	25	257	0,0365	5,3	98,0
13	V	200	25	193	0,0367	6,3	98,5
14	V	25	30	1540	0,0363	12,1	99,1
15	V	50	30	770	0,0367	10,6	98,6
16	V	100	30	385	0,0364	8,2	98,2
17	V	150	30	257	0,0366	6,6	98,7
18	V	200	30	193	0,0365	6,8	98,0
19	V	25	40	1540	0,0352	14,2	95,5
20	V	50	40	770	0,0365	13,5	99,0
21	V	100	40	385	0,0367	12,8	99,4
22	V	150	40	257	0,0367	10,8	99,1
23	V	200	40	193	0,0368	9,7	99,1
24	V	25	45	1540	0,0361	14,3	98,0
25	V	50	45	770	0,0364	13,3	98,4
26	V	100	45	385	0,0363	12,8	98,6
27	V	150	45	257	0,0363	12,1	98,3
28	V	200	45	193	0,0362	10,3	97,6
29	V	25	55	1540	0,0345	14,8	93,7
30	V	50	55	770	0,0351	14,1	93,1
31	V	100	55	385	0,0339	13,0	95,1
32	V	150	55	257	0,0343	12,8	91,8
33	V	200	55	193	0,0301	12,5	81,3
34	VI	25	25	1540	0,0359	5,1	96,4
35	VI	50	25	770	0,0362	4,3	97,1
36	VI	100	25	385	0,0366	5,1	97,8
37	VI	150	25	257	0,0364	19,7	80,0
38	VI	200	25	193	0,0364	49,2	63,2
39	VI	50	40	770	0,0363	17,1	97,9
40	VI	150	40	257	0,0367	15,0	99,6

(1) - Composição de acordo com item 3.1.2 - razão mássica Ni²⁺/Ni²⁺ + Zn²⁺ : I = 0,15; II = 0,20; III = 0,25; IV = 0,35; V = 0,45; VI = 0,60.

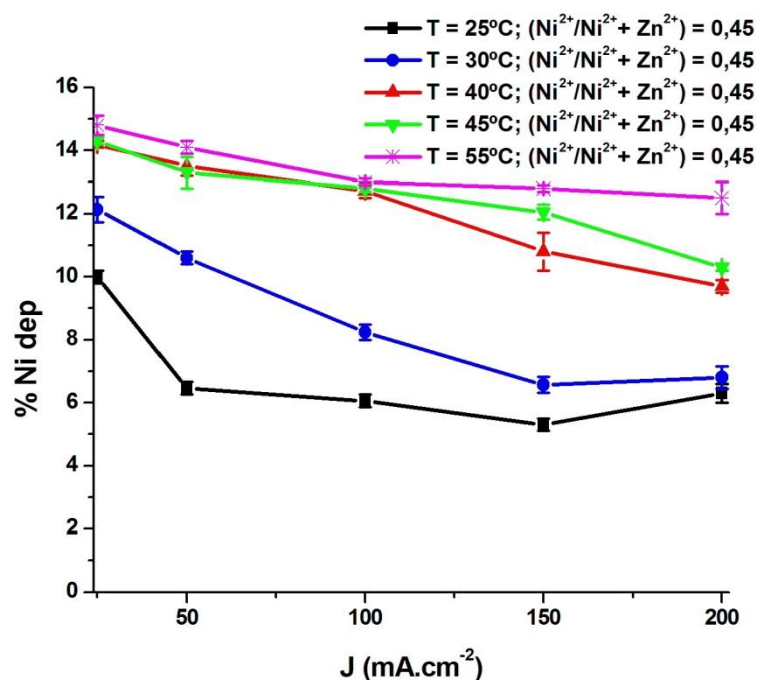


Figura 4.1: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da densidade de corrente catódica para temperaturas de 25°C a 55°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45.

Considerando que durante o processo de codeposição anômala a descarga dos íons em meio de cloretos seja catalisada por adsorbatos intermediários do tipo Zn^+_{ads} [41], as seguintes reações de redução devem ocorrer:



A diminuição na fração de níquel depositado em função do aumento da densidade de corrente reflete a cinética relativamente rápida da reação (4.1) de redução do zinco em relação à reação de descarga do níquel (4.2), associada ao favorecimento da cinética da reação (4.1) pelo aumento da polarização catódica.

Por outro lado, na menor condição de temperatura do banho, é verificado um pequeno incremento no teor de níquel depositado com o aumento da densidade de corrente de $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Embora este incremento seja de apenas 1% em massa e possa ser resultado de erro experimental, sua ocorrência somente nas condições de menor temperatura e maior densidade de corrente poderia estar relacionada à redução da concentração de íons zinco na camada de difusão, de tal forma que a reação 4.2 seja favorecida em relação à condição de densidade de corrente precedente.

Este fenômeno se torna evidente analisando-se a figura 4.2, que apresenta a variação da fração mássica de níquel depositado como função da densidade de corrente catódica para depósitos obtidos em eletrólito com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ de 0,60.

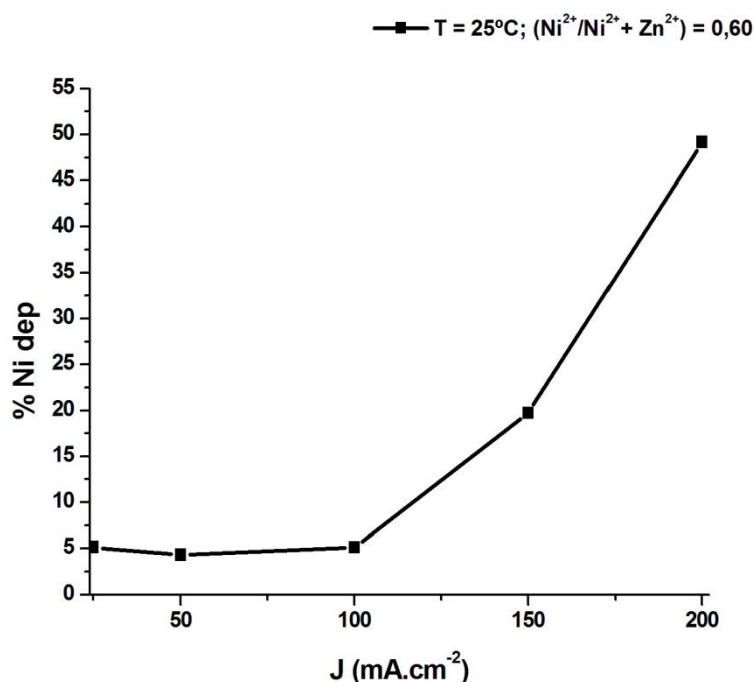


Figura 4.2: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da densidade de corrente catódica para temperatura de 25°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,60.

Pode ser observado, que o teor de níquel no depósito aumenta com o aumento da densidade de corrente catódica a partir de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (4,3% de Ni no depósito), de forma que a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ o teor de níquel depositado (49,2% em massa) se aproximou da concentração de níquel no banho, indicando uma possível transição do sistema de anômalo para regular em condições de densidades de corrente elevadas.

A existência de uma densidade de corrente de transição a partir da qual ocorre a modificação do tipo de codeposição de regular para anômala (da ordem de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em meio cloretos) tem sido extensivamente relatada na literatura, sendo associada à inibição da descarga de íons níquel pelo zinco devido à mecanismos de natureza termodinâmica como o “**MSH**” [39,48] e “**UPD**” [43,44] ou cinética [35,41,42].

No entanto, estes resultados indicam a existência de uma nova faixa de transição, de anômala para regular, em condições de densidade de corrente nas quais o processo de descarga do metal menos nobre é controlado por transferência de massa.

A contribuição “chave” das propriedades de transporte no fenômeno observado pode ser verificada analisando-se a razão entre as densidades de corrente parciais de descarga (calculadas a partir da lei de Faraday) e as densidades de corrente limite de zinco e níquel no sistema considerado.

Pode ser evidenciado na figura 4.3 que o processo de descarga do zinco a 25°C no eletrólito com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ de 0,60 passa a ser controlado por transferência de massa (corrente parcial maior que a corrente limite) a partir de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, coincidindo com o início do aumento do teor de níquel no depósito. Por outro lado, a descarga de níquel é controlada por ativação até $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo influenciada pela propriedades de transporte somente na maior condição de densidade de corrente aplicada.

Com o processo de descarga de zinco controlado por transferência de massa, é esperada uma redução da cinética das reações de descarga dos íons zinco (4.1) e níquel (4.2) associadas ao processo de codeposição anômala em virtude da diminuição da concentração das espécies Zn^+_{ads} nos sítios de adsorção na superfície do eletrodo.

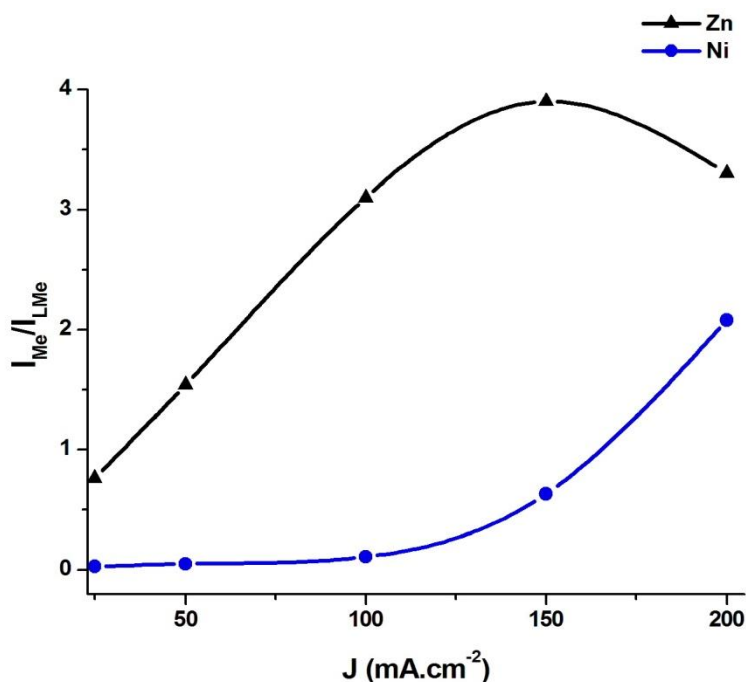


Figura 4.3: Variação da razão entre a razão entre as densidades de corrente parciais de descarga (I_{Me}) e as densidades de corrente limite (I_{LMe}) de zinco e níquel como função da densidade de corrente catódica para temperatura de 25°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,60.

Dessa forma, os teores de níquel obtidos nos depósitos acima de 100mA.cm⁻² podem ser explicados assumindo que a descarga dos íons seja majoritariamente catalisada por adsorbatos intermediários do tipo $NiZn^+_{ads}$, como proposto para região de transição regular - anômala [21]:



Na condição de maior densidade de corrente, na qual os processos de descarga de zinco e níquel são controlados por transferência de massa, é possível verificar a convergência entre o teor de níquel depositado e a quantidade “esperada” se considerado a ocorrência majoritária da reação (4.4).

4.1.1.2 Efeito da Temperatura de Eletrodeposição

A variação da fração mássica de níquel depositado como função da temperatura de eletrodeposição é apresentada na figura 4.4 para depósitos obtidos em eletrólito com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ de 0,45 e densidades de corrente de $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

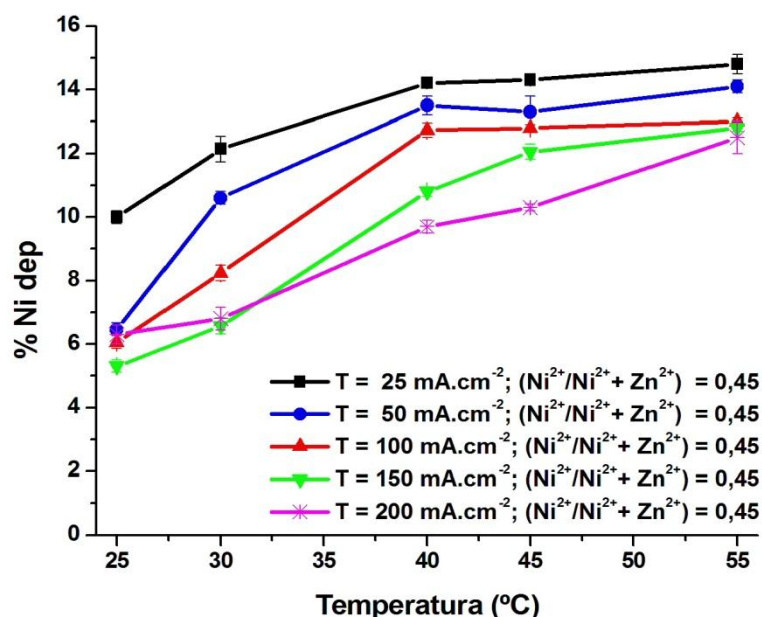


Figura 4.4: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da temperatura de eletrodeposição para densidades de corrente de $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45.

Pode-se observar, de modo geral, o aumento do teor de níquel depositado com o aumento da temperatura de eletrodeposição, sendo o valor máximo da fração mássica deste elemento na liga (14,8 %) obtido na condição de menor densidade de corrente e maior temperatura.

Este comportamento reflete a diminuição da cinética da reação de descarga do zinco (4.1) em função do aumento da temperatura do sistema, o que pode ser atribuído à diminuição gradativa do grau de cobertura da superfície do pelas espécies Zn^+_{ads} , favorecendo a redução de níquel através das reações (4.4) e (4.5) catalisadas pelas espécies $\text{NiZn}^+_{\text{ads}}$.

Tal hipótese pode ser subsidiada a partir da obtenção de um depósito com teor de níquel da ordem de 60% em massa em meio de cloretos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,34 sob temperatura de 80 °C e densidade de corrente média de $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [29], sugerindo uma tendência à transição de codeposição anômala para regular em temperaturas elevadas.

De modo geral, a quantidade de níquel depositado é muito sensível à variação da temperatura, independente da densidade de corrente aplicada, de forma que este parâmetro deve ser controlado rigorosamente no processo.

4.1.1.3 Efeito da Composição do Eletrólito

A variação da fração mássica de níquel depositado como função da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito para depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sob temperatura de 40°C é apresentada na figura 4.5.

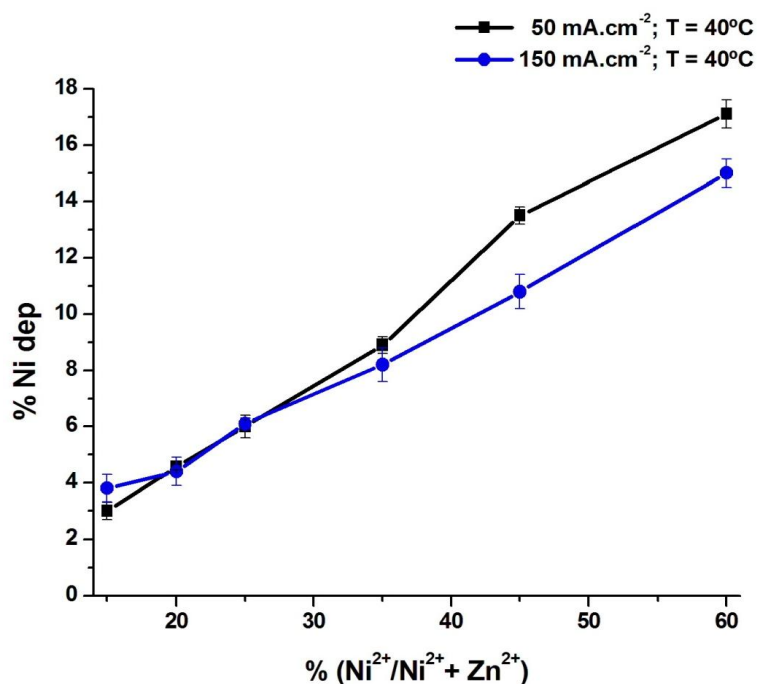


Figura 4.5: Variação do teor de níquel nos depósitos como função da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito para depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 40°C.

Como pode ser observado na figura 4.5, a quantidade de níquel nos depósitos aumentou diretamente com o aumento da concentração de seus íons no eletrólito nas duas condições de densidade de corrente estudadas.

No intervalo de concentração estudado, pode ser verificado que o processo de eletrodeposição foi do tipo anômalo [25], uma vez que o teor de níquel nos depósitos foi muito inferior em relação à fração mássica de seus íons em solução.

Neste contexto, aumento do teor de níquel depositado devido ao aumento da concentração de seus íons em solução pode ser atribuído ao favorecimento da cinética das reações de descarga de níquel **(4.2; 4.3)** em detrimento da reação de descarga de zinco **(4.1)** através da diminuição da concentração das espécies Zn^+_{ads} nos sítios de adsorção na superfície do eletrodo.

4.1.2 Eficiência de Corrente Catódica

4.1.2.1 Influência da Densidade de Corrente Catódica

A variação da eficiência de corrente catódica em função da densidade de corrente é apresentada na figura 4.6 para os depósitos obtidos em eletrólito com razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ de 0,45 e temperaturas de 25°C a 55°C.

Para condições de temperatura inferiores a 55°C, a eficiência de corrente do processo mostrou-se praticamente independente da variação da densidade de corrente catódica, exceto para a condição de 40°C, onde um aumento na densidade de corrente de 25 para 50mA.cm⁻² proporcionou um aumento na eficiência de 95,5% para 99%, a qual permaneceu praticamente constante para as densidades de corrente subsequentes.

Porém, na condição de 55°C, houve uma diminuição significativa da eficiência de corrente em função do aumento da densidade de corrente a partir de 100mA.cm⁻², variando de 95,1% para 81,3% na condição de maior densidade de corrente.

Em sistemas de meio aquoso, a reação de despreendimento de hidrogênio concomitante à descarga dos íons metálicos pode ser considerada como o principal fator contribuinte para a perda de eficiência do processo.

Neste contexto, a análise da eficiência de corrente deve ser conduzida considerando o modo como as condições de processamento influenciam a cinética das reações de codeposição de hidrogênio.

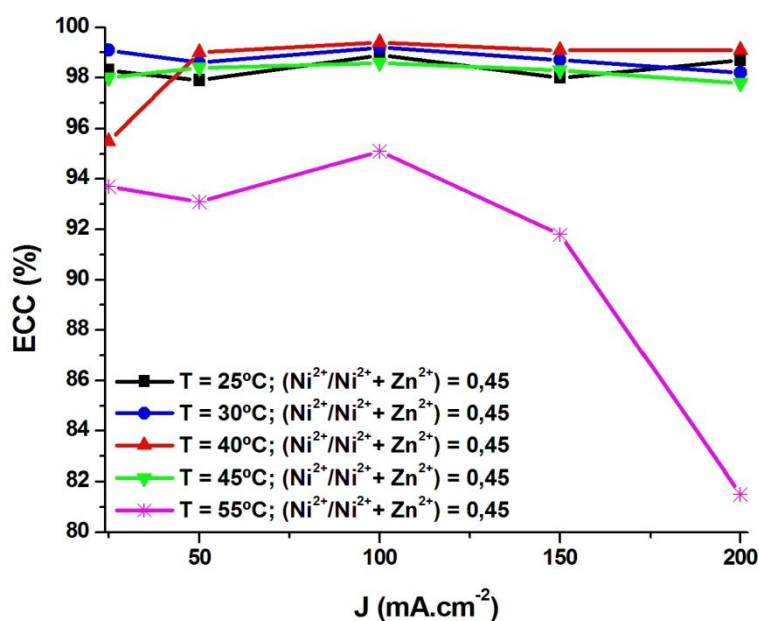


Figura 4.6: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da densidade de corrente catódica com temperaturas de 25°C a 55°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45.

Dentre as etapas envolvidas na reação de desprendimento de hidrogênio descritas na seção 2.4.1.3, o processo de descarga ocorre inicialmente a partir da adsorção de um próton em um sítio ativo da superfície do depósito (reação 2.5), o qual será então absorvido na forma atômica pelo metal ou então recombinado com outro átomo para gerar uma molécula de hidrogênio. Em termos práticos, a ocorrência de ambas as reações (absorção e recombinação) contribuem para a perda de eficiência do processo, estimada pela relação entre massa da liga depositada e massa teórica obtida pela lei de Faraday considerando apenas a descarga dos íons metálicos.

Dessa forma, a perda de eficiência pode ser relacionada diretamente com a corrente de descarga de hidrogênio (I_c), dada por [73]:

$$I_C = FK_1(1 - \theta_H)e^{-\eta\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)} \quad (4.6)$$

De acordo com a equação 4.6, a corrente de descarga de hidrogênio é função direta do potencial catódico aplicado ao sistema, assim como do grau de cobertura da superfície pelo hidrogênio adsorvido (θ_H), que por sua vez depende da polarização catódica, da natureza do substrato metálico e da temperatura do sistema.

Considerando que a redução de hidrogênio em eletrólitos aquosos a base de cloretos contendo íons zinco e níquel é precedida pela formação de adsorbatos hidrogenados, as seguintes reações devem ocorrer [41,42]:



Diante do exposto, os resultados apresentados na figura 4.6 para as temperaturas de 25 a 40°C, para os quais não houve variação sensível na eficiência de corrente devido ao aumento da densidade de corrente catódica, podem ser explicados pela inibição da descarga de hidrogênio em função da ocupação preferencial dos sítios de adsorção na superfície do eletrodo pelos adsorbatos intermediários (Zn^+_{ads}) envolvidos nas reações de descarga de zinco e níquel, em detrimento das espécies ZnH_{ads} e NiH_{ads} , nas condições de polarização catódica aplicadas e composição química do depósito em crescimento.

No entanto, a diminuição da eficiência de corrente com o aumento da densidade de corrente catódica observada na condição de 55°C pode estar associada à variação do grau de cobertura da superfície pelos adsorbatos intermediários nesta temperatura, uma vez que a composição do eletrólito permaneceu constante e a fração mássica de níquel na liga (diretamente proporcional ao grau de cobertura para o hidrogênio) diminuiu com o aumento da densidade de corrente.

A variação da eficiência de corrente catódica com a densidade de corrente é apresentada na figura 4.7 para os depósitos obtidos em eletrólito com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ de 0,60 e temperatura de 25°C.

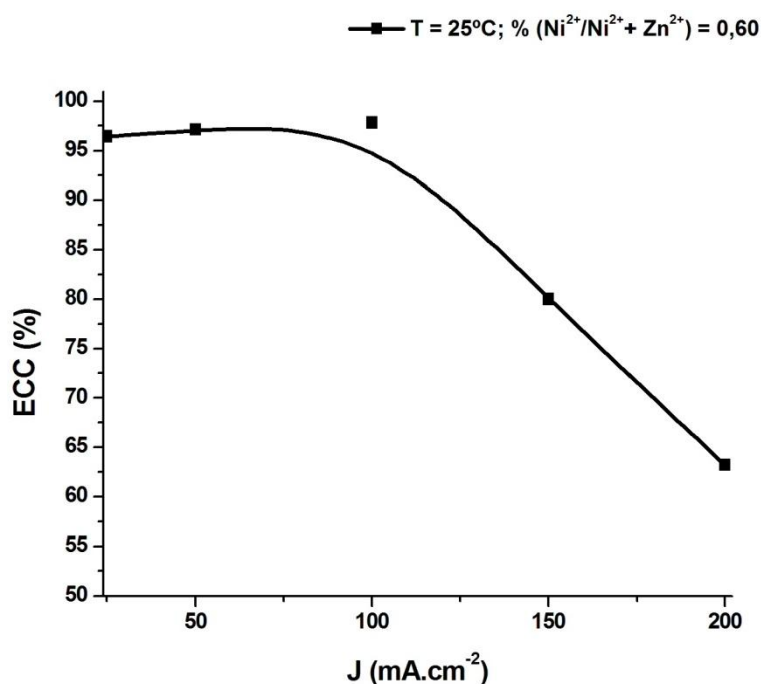


Figura 4.7: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da densidade de corrente catódica com temperatura de 25°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,60.

Analisando-se a figura 4.7 é possível evidenciar a diminuição da eficiência de corrente do processo com o aumento da densidade de corrente a partir de 100mA.cm⁻², variando de 96,4% para 63,2% em 200mA.cm⁻². Este resultado pode ser atribuído ao controle do processo de descarga de zinco por transferência de massa a partir de 50mA.cm⁻² conforme demonstrado em

4.1.1.1. Nestas condições, a cinética de descarga de hidrogênio é favorecida em função do aumento da disponibilidade de sítios na superfície dos depósitos “disponíveis” para adsorção das espécies NiH_{ads} . Adicionalmente, deve ser considerado o efeito catalítico do níquel na descarga de hidrogênio na medida em que o teor deste elemento aumenta no depósito de 5,1% a $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para 49,2% a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4.1.2.2 Efeito da Temperatura de Eletrodeposição

A figura 4.8 apresenta a variação da eficiência de corrente do processo como função da temperatura de eletrodeposição para depósitos obtidos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ de 0,45 no banho e densidades de corrente entre $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

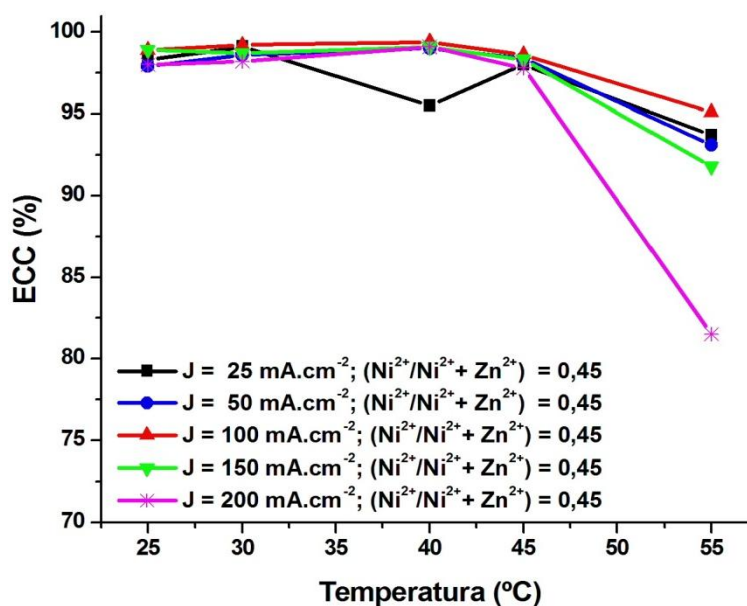


Figura 4.8: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da temperatura de eletrodeposição com densidade de corrente de $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45.

Analisando-se os resultados da figura 4.8, é possível observar que a eficiência de corrente do processo não variou significativamente na faixa de temperaturas de 25 a 45°C , situando-se entre 97,6% a 99,4% em todas as

densidades de corrente estudadas (exceção à condição de 40°C e 25mA.cm⁻², que apresentou a menor eficiência dentre as temperaturas avaliadas nesta densidade de corrente).

No entanto, uma sensível diminuição na eficiência pode ser verificada na condição de 55°C em relação às condições precedentes, sobretudo para as duas maiores condições de densidade de corrente catódica, onde a eficiência decresceu de 98,3% para 91,8% a 150mA.cm⁻² e de 97,6% para 81,3% a 200mA.cm⁻². Conforme proposto na seção 4.1.1.2, estes resultados podem estar associados ao aumento de sítios na superfície dos depósitos “disponíveis” para adsorção das espécies NiH_{ads} em função da diminuição do grau de cobertura superfície das espécies Zn^+_{ads} promovida pelo aumento da temperatura.

4.1.2.3 Efeito da Composição do Eletrólito

A figura 4.9 apresenta a variação da eficiência de corrente do processo como função da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito para depósitos obtidos a 50mA.cm⁻² e 150mA.cm⁻² a 40°C.

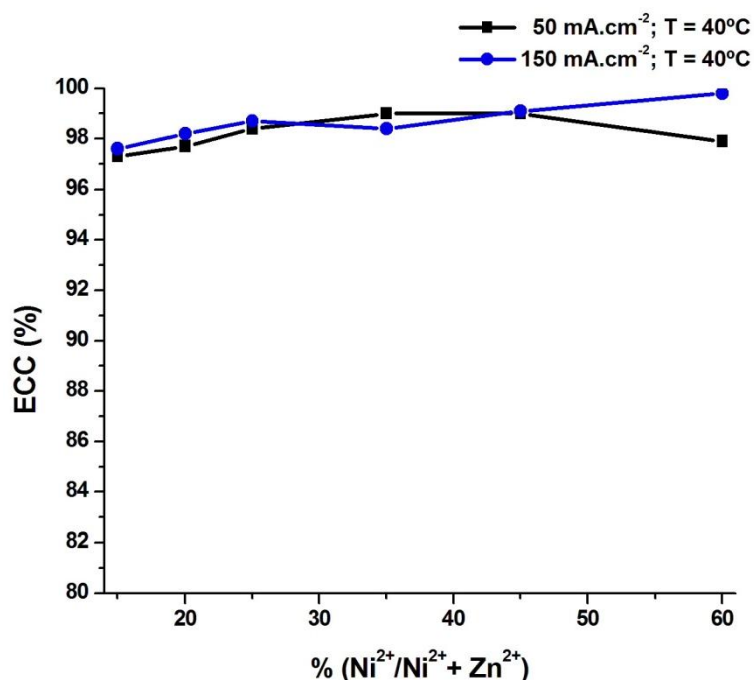


Figura 4.9: Variação da eficiência de corrente catódica (ECC) como função da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito para depósitos obtidos a 50mA.cm⁻² e 150mA.cm⁻² a 40°C.

Como pode ser observado, não houve variação significativa na eficiência de corrente do processo em função do aumento da concentração iônica de níquel no eletrólito, a qual foi superior a 97% em todas as condições estudadas.

Dessa forma, a hipótese [37] de que a diminuição da eficiência de corrente do processo está associada ao efeito catalítico na descarga de hidrogênio proporcionado pelo aumento do teor global de níquel nos depósitos não pode ser verificada nas condições estudadas.

4.1.3 Morfologia da Superfície dos Depósitos

A partir da análise da morfologia da superfície é possível verificar as características da camada (coerência, homogeneidade, estrutura de grãos e a presença de defeitos como poros e trincas) que podem influenciar sua resistência à corrosão. Adicionalmente, pode ser estimada qualitativamente a magnitude das taxas de nucleação e de incorporação de átomos individuais em sítios de crescimento resultantes das condições de eletrocristalização impostas ao sistema.

Neste contexto, a avaliação da morfologia de ligas eletrodepositadas deve ser conduzida considerando as fases presentes nos depósitos e seus respectivos sobrepotenciais de cristalização.

4.1.3.1 Efeito da Densidade de Corrente

As figuras 4.10 a 4.14 exibem as micrografias dos depósitos obtidos entre 25 e 200mA.cm⁻² sob temperaturas de 25°C a 55°C e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,45.

Pode ser observado na figura 4.10 para o depósito obtido a 25mA.cm⁻², uma morfologia homogênea e coerente, composta por aglomerados cristalinos equiaxiais com diâmetro médio de aproximadamente 2µm, não sendo possível identificar na magnificação empregada (2000X) quaisquer características que poderiam ser associadas a uma fase da liga em particular. O depósito obtido nestas condições é constituído pelas fases η e γ (esta última com fração

relativa de 58,7% volume) como pode ser verificado no difratograma da figura 4.23, de modo que a morfologia observada pode ser atribuída a um crescimento originado sob taxas de nucleação da mesma ordem de magnitude para ambas as fases.

Com o aumento da densidade de corrente a partir desta condição, são obtidos depósitos nanoestruturados (evidenciado a partir do alargamento da base dos picos de difração nos difratogramas da figura 4.23), sendo os aglomerados observados nas micrografias constituídos por nanocristais de η e γ .

Em $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, os agregados cristalinos deixam de ser equiaxiais e uma tendência de crescimento nodular pode ser identificada em algumas regiões da superfície devido a diminuição da taxa de nucleação da fase γ (cuja fração relativa passou para 9,4% volume) e o favorecimento da taxa de nucleação da fase η com o aumento da polarização catódica, a qual mostrou-se constituída por cristalitos da ordem de 17nm.

A $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a morfologia mostra-se similar aquela obtida na menor condição da densidade de corrente, no entanto, a nucleação da fase γ é suprimida, sendo o depósito constituído integralmente pela fase η , como pode ser observado no difratograma da figura 4.23, com tamanho médio de cristalito da ordem de 12 nm.

A partir de $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a morfologia dos depósitos é modificada substancialmente, sendo caracterizada por um crescimento nodular como consequência da elevada taxa de nucleação da fase η em condições nas quais o processo de eletrocristalização do zinco é controlado por transferência de massa ($I_{Zn}/I_{LZn} > 2,9$).

A evolução da morfologia da superfície com o aumento da densidade de corrente para os depósitos obtidos a 30°C mostrou-se muito similar à que foi observada na temperatura de 25°C como pode ser verificado na figura 4.11.

Na condição de menor densidade de corrente ($25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) pode ser observado uma morfologia homogênea e coerente, composta por aglomerados cristalinos equiaxiais com diâmetro médio de aproximadamente $1\mu\text{m}$. O depósito obtido nestas condições é constituído majoritariamente pela fase γ

(fração relativa de 97% volume) como pode ser verificado no difratograma da figura 4.24, de forma que a morfologia observada pode ser atribuída a um crescimento originado sob altas de nucleação desta fase do sistema.

O aumento subsequente da densidade de corrente favoreceu a nucleação da fase η (cuja fração relativa evoluiu para 11% volume), diminuindo conseqüentemente a diferença entre as taxas de nucleação de ambas as fases, resultando assim em uma morfologia composta por aglomerados cristalinos equiaxiais de η e γ com diâmetro médio da ordem de 3 μm .

Similarmente ao que ocorreu na condição de menor temperatura, a 30°C são obtidos depósitos nanoestruturados com o aumento da densidade de corrente a partir de 50mA.cm⁻² (evidenciado a partir do alargamento da base dos picos de difração nos difratogramas da figura 4.24), de modo que os aglomerados observados nas micrografias são constituídos por nanocristais de η e γ . Novamente, a partir de 150mA.cm⁻², a morfologia dos depósitos modifica-se sensivelmente, sendo caracterizada por um crescimento nodular devido a elevada taxa de nucleação da fase η em condições nas quais o processo de eletrocristalização do zinco é controlado por transferência de massa.

A evolução da morfologia da superfície com o aumento da densidade de corrente para os depósitos obtidos a 40°C pode ser verificada nas micrografias da figura 4.12. Na condição de 25mA.cm⁻², pode ser observada uma morfologia homogênea e coerente, composta por aglomerados cristalinos equiaxiais da fase γ , com diâmetro médio de aproximadamente 1 μm , uma vez que esta fase é única no depósito como pode ser verificado no difratograma da figura 4.25.

Com o aumento da densidade de corrente para 50mA.cm⁻², inicia-se a nucleação da fase η (fração relativa de 1% volume), sem no entanto alterar significativamente a morfologia em relação à condição precedente.

A partir de 100mA.cm⁻², a influência da nucleação da fase η e seu respectivo crescimento modifica sensivelmente morfologia do depósito, caracterizada por aglomerados cristalinos relativamente maiores e de baixo facetamento, indicando um crescimento cristalino predominantemente isotrópico.

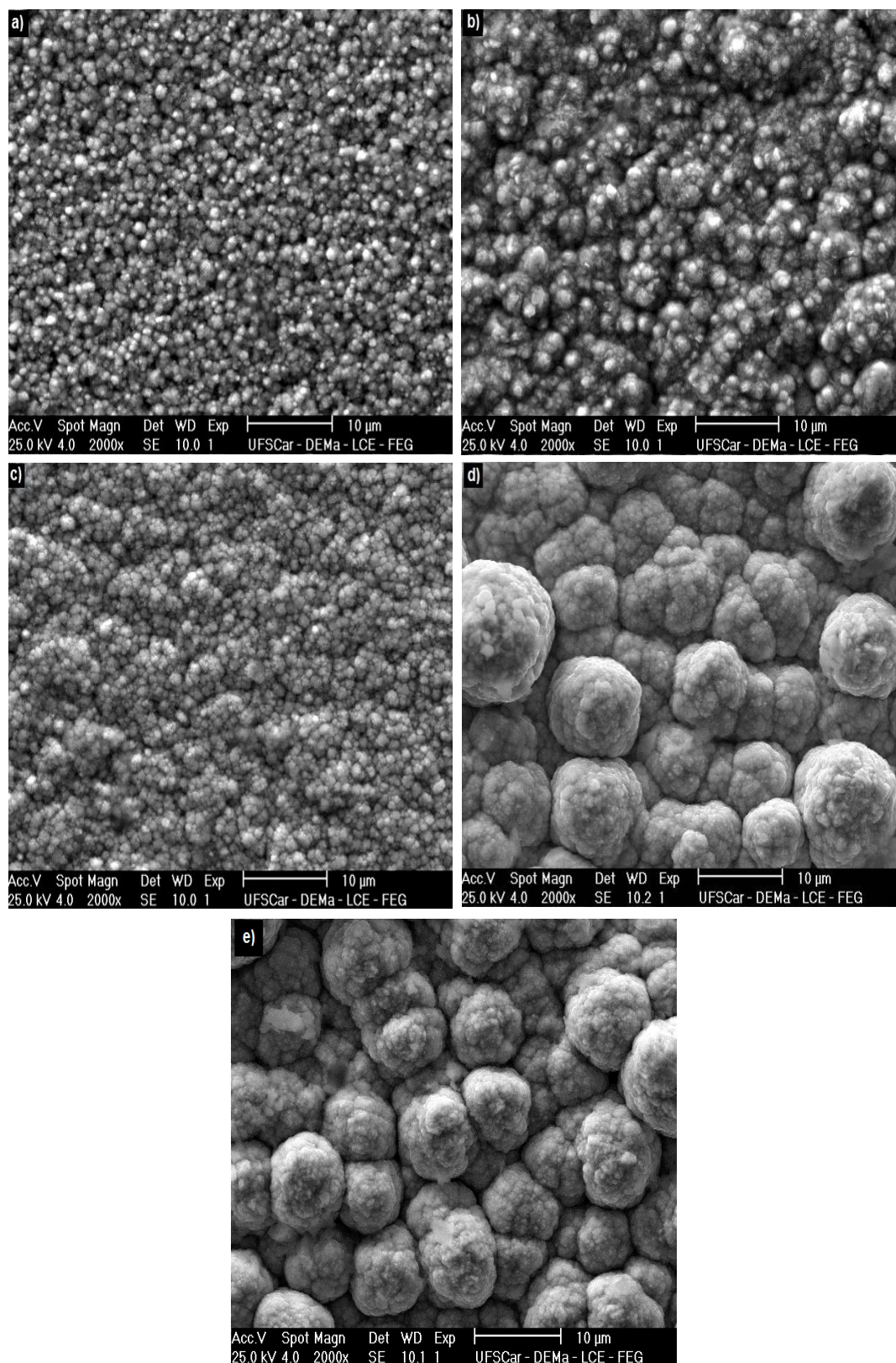


Figura 4.10: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 25°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

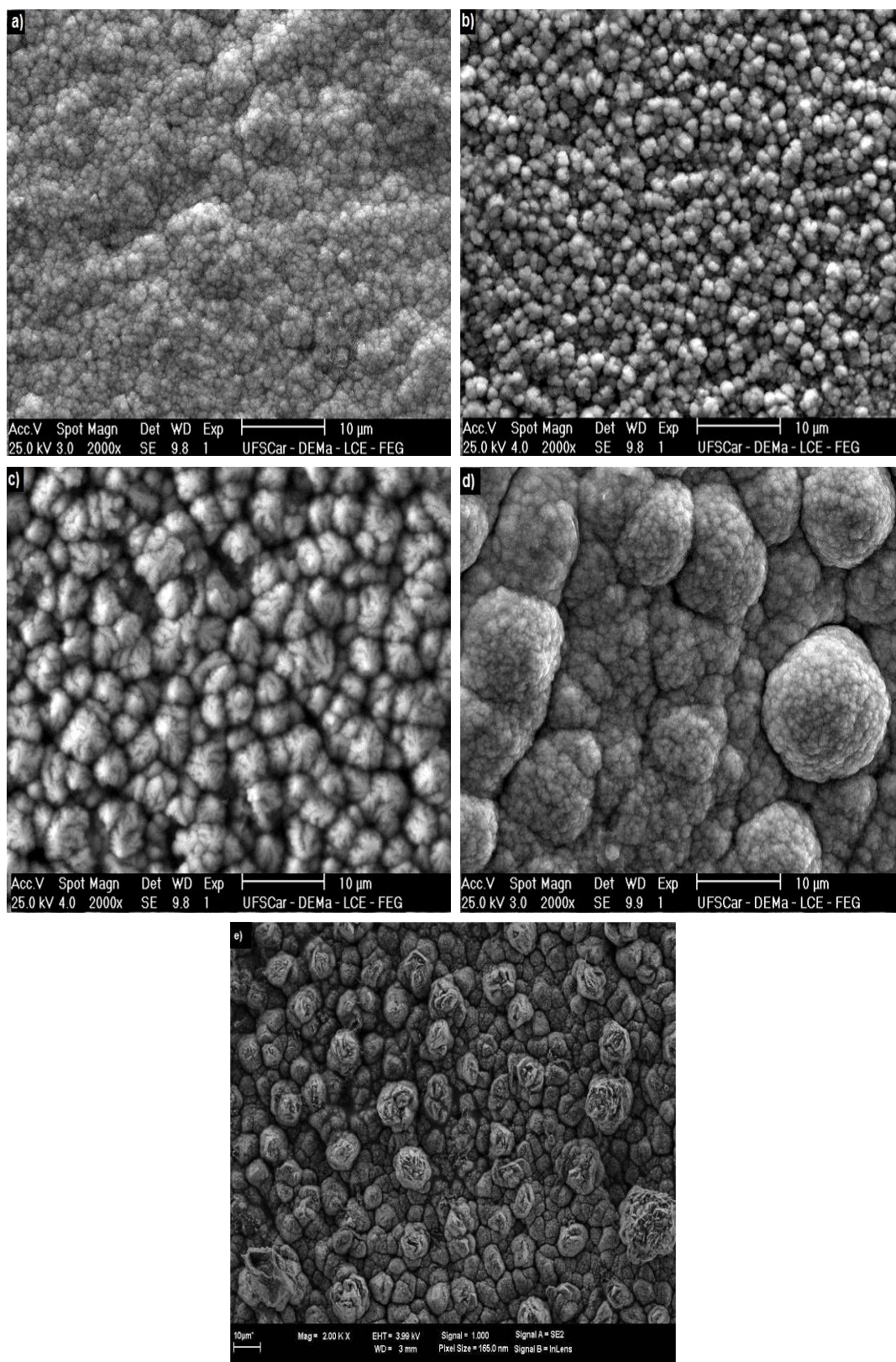


Figura 4.11: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 30°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25mA.cm⁻²; (b) 50mA.cm⁻²; (c) 100mA.cm⁻²; (d) 150mA.cm⁻²; (e) 200mA.cm⁻².

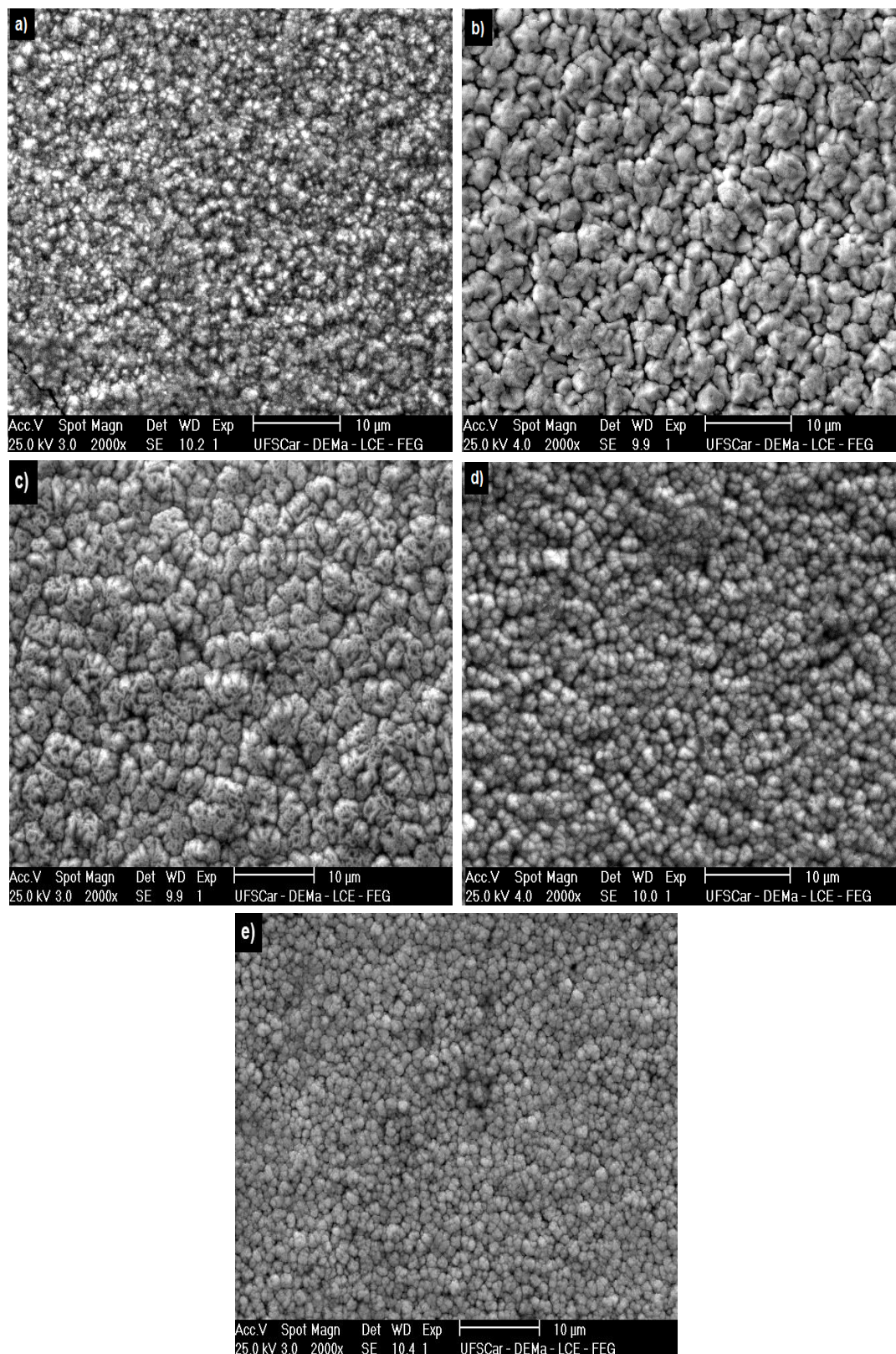


Figura 4.12: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 40°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

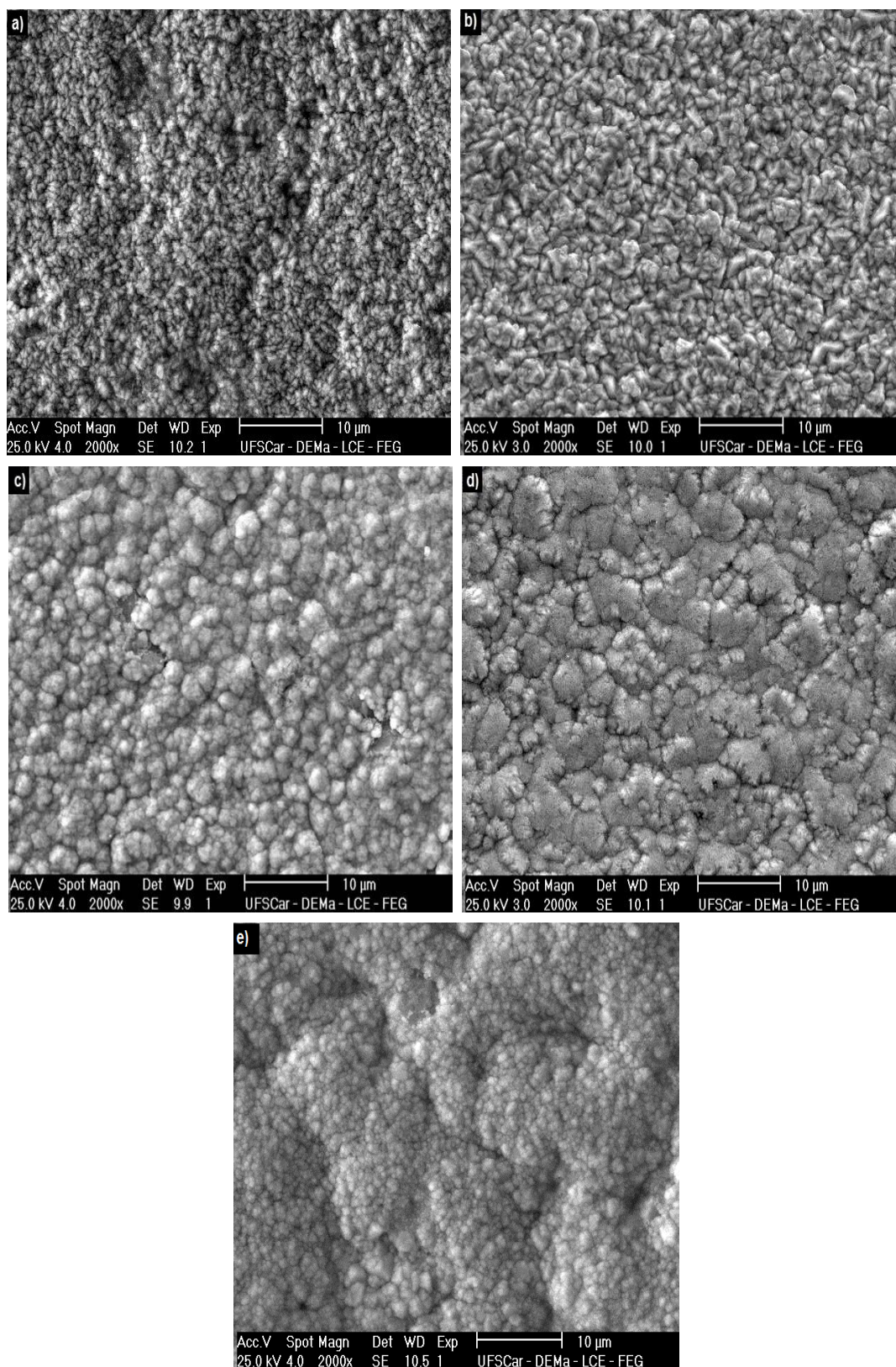


Figura 4.13: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 45°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

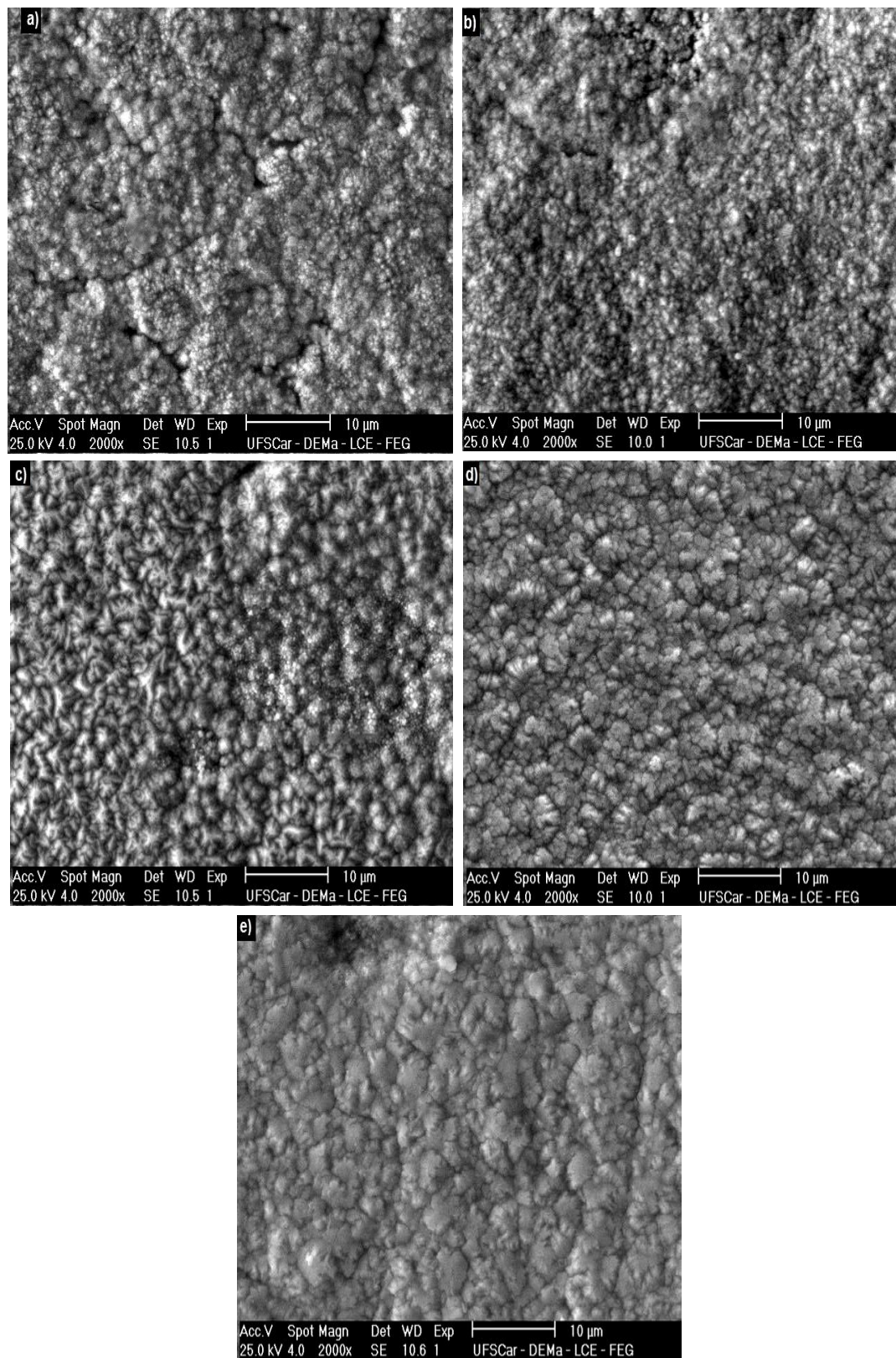


Figura 4.14: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 55°C e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,45; (a) 25mA.cm⁻²; (b) 50mA.cm⁻²; (c) 100mA.cm⁻²; (d) 150mA.cm⁻²; (e) 200mA.cm⁻²

Na medida em que a densidade de corrente é aumentada, a morfologia superficial é governada pela diferença entre as taxas de nucleação das fases que compõem o depósito, sendo a morfologia observada a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (fração da fase η 21% volume) muito similar àquela observada na condição de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 30°C (I_η de 28%).

Para os depósitos obtidos a 45°C , o padrão de variação da morfologia com o aumento da densidade de corrente é de modo geral muito similar àquele verificado na condição precedente de temperatura, exceto entre as condições de 25 e $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o depósito é constituído unicamente pela fase γ (vide difratogramas da figura 4.26) e apresenta uma morfologia homogênea e coerente, composta por grãos facetados com dimensão aproximada de $1\mu\text{m}$.

Com o aumento da densidade de corrente para $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a coerência e homogeneidade morfológica é mantida, porém pode ser observado um aumento no tamanho dos grãos em relação à condição de menor densidade de corrente.

Esta variação não pode ser explicada em virtude da nucleação competitiva entre fases uma vez que o depósito obtido nesta condição apresenta somente a fase γ . De qualquer forma, houve um favorecimento da taxa de crescimento cristalino em detrimento da ocorrência de novos eventos de nucleação.

Uma hipótese que poderia explicar o fato observado seria o aumento da concentração de adsorbatos catalíticos do tipo Zn^+_{ads} (precursoras da fase η) em relação às espécies $\text{NiZn}^+_{\text{ads}}$ (precursoras da fase γ) na superfície do depósito devido ao aumento da polarização catódica, o que favoreceria a propagação de sítios de crescimento considerando que a mobilidade dos adatomos formados (Zn_{ads} e Ni_{ads}) a partir da descarga via Zn^+_{ads} seja maior que dos adatomos (NiZn_{ads}) formados via $\text{NiZn}^+_{\text{ads}}$.

Esta possibilidade foi considerada a partir dos resultados dos estudos de análise espacial de escala de rugosidade local da superfície de depósitos da liga Zn-Ni conduzidos através de microscopia de força atômica, os quais

indicam que tanto a difusão superficial quanto a mobilidade dos adatomos aumenta com a densidade de corrente catódica [134].

Com o aumento da densidade de corrente e o início da cristalização da fase η , a morfologia superficial é governada pela magnitude das taxas relativas de nucleação das fases que compõem o depósito.

Para os depósitos obtidos a 55°C a fase γ é a única presente em todas as condições de densidade de corrente estudadas, o que pode ser verificado a partir dos difratogramas da figura 4.27.

Nas condições de baixa densidade de corrente, os depósitos são nanoestruturados (evidenciado a partir do alargamento da base dos picos de difração nos difratogramas da figura 4.27), o que dificulta a identificação de padrões morfológicos.

No entanto, o aumento da densidade de corrente entre 25 e 50mA.cm⁻² proporcionou o aumento no tamanho dos aglomerados cristalinos compostos por nanocristais de γ . A 100mA.cm⁻², os depósitos apresentam morfologia composta por grãos baixo facetamento, indicando um crescimento cristalino predominantemente isotrópico.

Com o aumento da densidade de corrente, pode ser observado um aumento no tamanho dos grãos do depósito. Este comportamento pode ser explicado a partir da mesma hipótese aplicada nas condições de baixa densidade de corrente a 45°C.

A evolução da morfologia com a densidade de corrente para os depósitos obtidos em eletrólito com razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ de 0,60 e temperatura de 25°C é apresentada na figura 4.15.

Pode ser observado na condição de 25mA.cm⁻², uma morfologia composta por cristais facetados de geometria hexagonal com variabilidade dimensional, caracterizando uma microestrutura conjugada de grãos hexagonais de até 5 μ m circundados por “satélites” cristalinos submicrométricos.

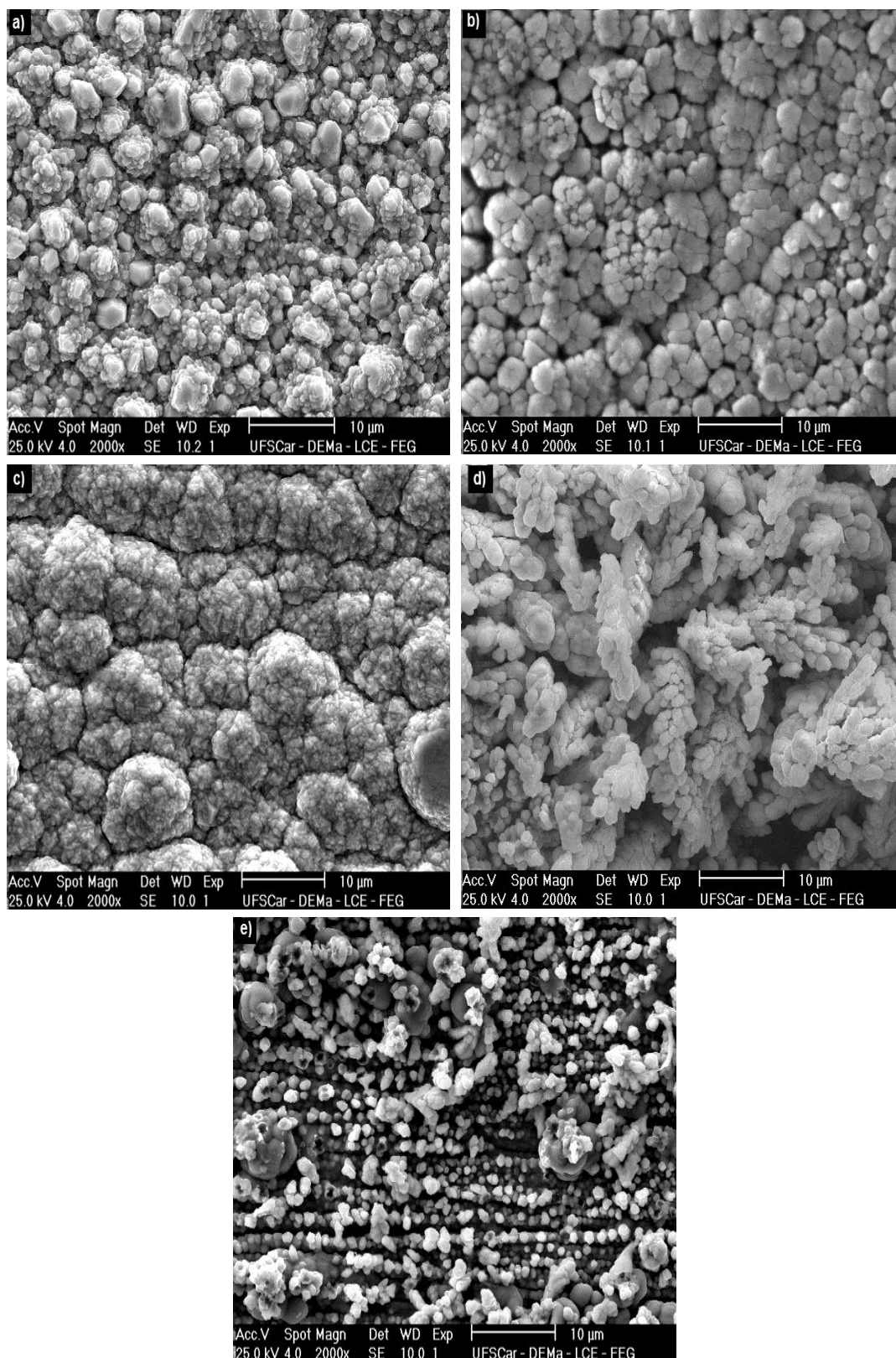


Figura 4.15: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 25°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,60; (a) 25mA·cm⁻²; (b) 50mA·cm⁻²; (c) 100mA·cm⁻²; (d) 150mA·cm⁻²; (e) 200mA·cm⁻².

Este tipo de crescimento deve-se ao favorecimento da taxa de incorporação de adatomos nos sítios de crescimento da fase η (fração relativa de 92% volume de acordo com o difratograma da figura 4.29), visto que a concentração de zinco neste eletrólito é relativamente baixa, o que aumenta o tamanho crítico de “cluster” necessário à criação de um novo núcleo.

O aumento da densidade de corrente para $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ promoveu uma redução no tamanho dos cristais e a diminuição da variabilidade dimensional, sem contudo modificar a geometria hexagonal dos grãos fase η (fração relativa de 92% volume), devido provavelmente ao aumento da taxa de nucleação desta fase como consequência do aumento da polarização catódica.

A $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o processo de descarga de zinco passa a ser controlado por difusão, resultando em um crescimento nodular da fase η .

Com o aumento da densidade de corrente, a cristalização da fase η é suprimida pela descarga de hidrogênio e pela cristalização das fases γ e β_1 de maior teor de níquel (vide difratogramas da figura 4.29), resultando em um crescimento dendrítico da camada depositada. Esta morfologia é característica de processo controlado por transferência de massa e está associada à ocorrência da descarga de níquel em condições próximas a sua densidade de corrente limite.

A $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o depósito deixa de ser coerente e a morfologia é caracterizada por um crescimento dendrítico desenvolvido sobre uma matriz de cristais individuais submicrométricos da fase β_1 (49,2% de Ni).

4.1.3.2 Efeito da Temperatura de Eletrodeposição

As figuras 4.16 a 4.20 exibem as micrografias dos depósitos obtidos entre 25°C a 55°C sob densidades de corrente de 25 a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45.

Pode ser observado na figura 4.16 para o depósito obtido a 25°C , uma morfologia coerente, composta por aglomerados cristalinos equiaxiais com diâmetro médio de aproximadamente $2\mu\text{m}$. Nestas condições, a liga é constituída pelas fases η e γ (esta última com fração relativa de 58,7% volume)

como pode ser verificado no difratograma da figura 4.30, de modo que a morfologia observada pode ser atribuída a um crescimento originado sob taxas de nucleação da mesma ordem de magnitude para ambas as fases.

Na condição de 30°C, pode ser observada uma morfologia homogênea e coerente mostrando, composta por aglomerados cristalinos equiaxiais com diâmetro médio de aproximadamente 1µm, com tendência à crescimento nodular. Esta morfologia pode ser atribuída ao aumento dos eventos de nucleação da fase γ (fração relativa de 97% volume), proporcionado pelo aumento da temperatura do sistema.

Com o aumento da temperatura a partir de 40°C, há o favorecimento da cristalização da fase γ e a morfologia dos depósitos evolui para um crescimento coerente e de baixa rugosidade, com a redução no tamanho das partículas.

Esta observação indica que a velocidade de crescimento lateral da fase γ não foi favorecida pelo aumento da temperatura do sistema (aumento do coeficiente de difusão superficial de adatomos), sugerindo que o crescimento desta fase não depende de difusão superficial e ocorre via transferência direta através das espécies $\text{NiZn}^+_{\text{ads}}$ adsorvidas nos sítios de crescimento.

A variação da morfologia com a temperatura de eletrodeposição é apresentada na figura 4.17 para os depósitos obtidos a 50mA.cm⁻². Pode ser observado que o aumento da temperatura entre 25 e 40°C proporcionou uma modificação no padrão morfológico, evoluindo de um crescimento nodular para um crescimento liso e homogêneo composto por partículas pequenas.

Esta tendência na morfologia pode ser explicada pelo aumento da difusividade do eletrólito, associado favorecimento da taxa de nucleação da fase γ em detrimento da nucleação da fase η com o aumento da temperatura, o que pode ser evidenciado a partir dos difratogramas da figura 4.31.

Com o aumento da temperatura a partir de 40°C, os depósitos são constituídos somente pela fase γ , podendo ser observada uma diminuição no tamanho das partículas, sobretudo na condição de 55°C, na qual um expressivo refinamento é verificado.

A figura 4.18 apresenta a evolução da morfologia com o aumento da temperatura para os depósitos obtidos a 100mA.cm⁻².

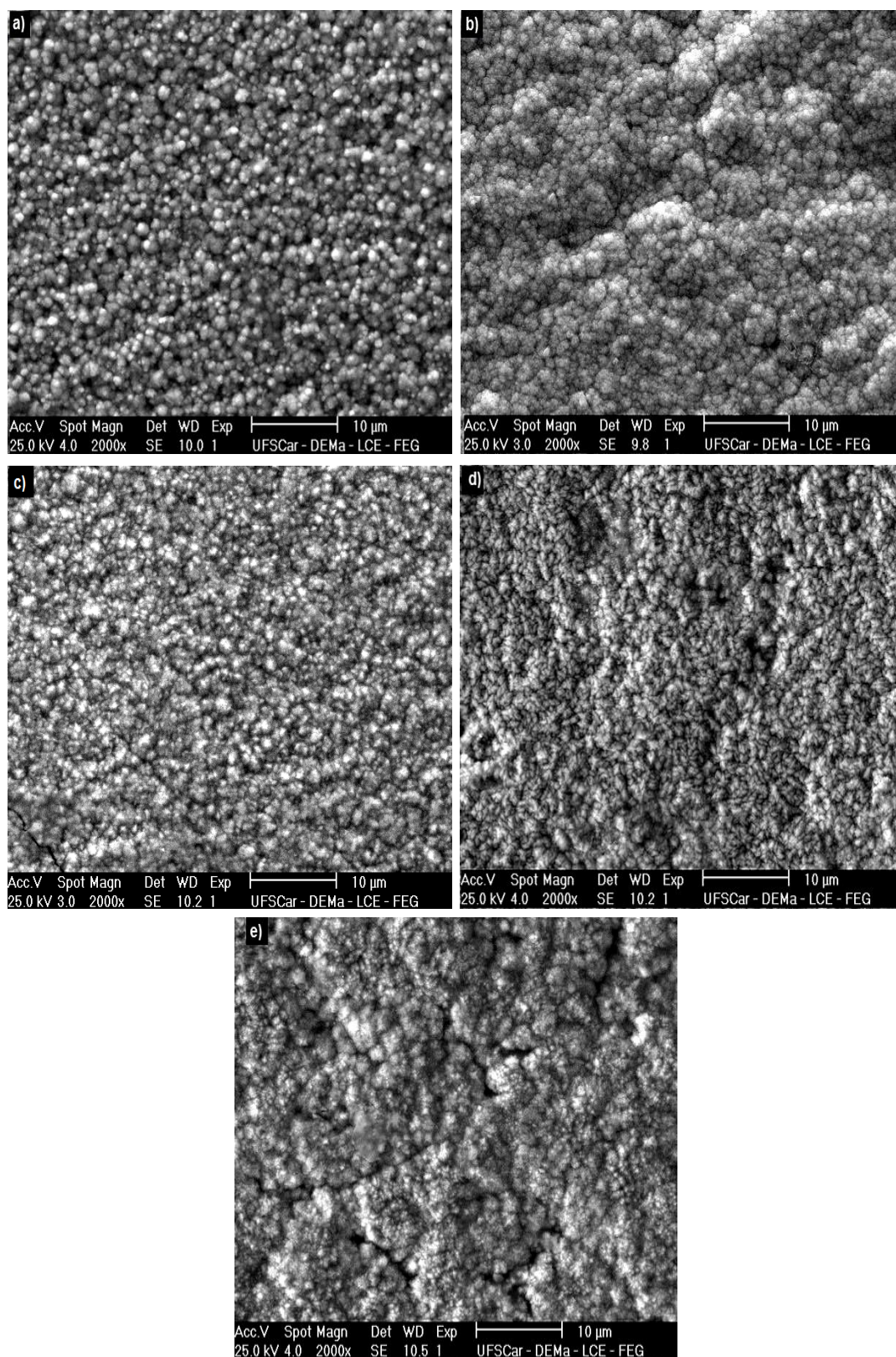


Figura 4.16: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C .

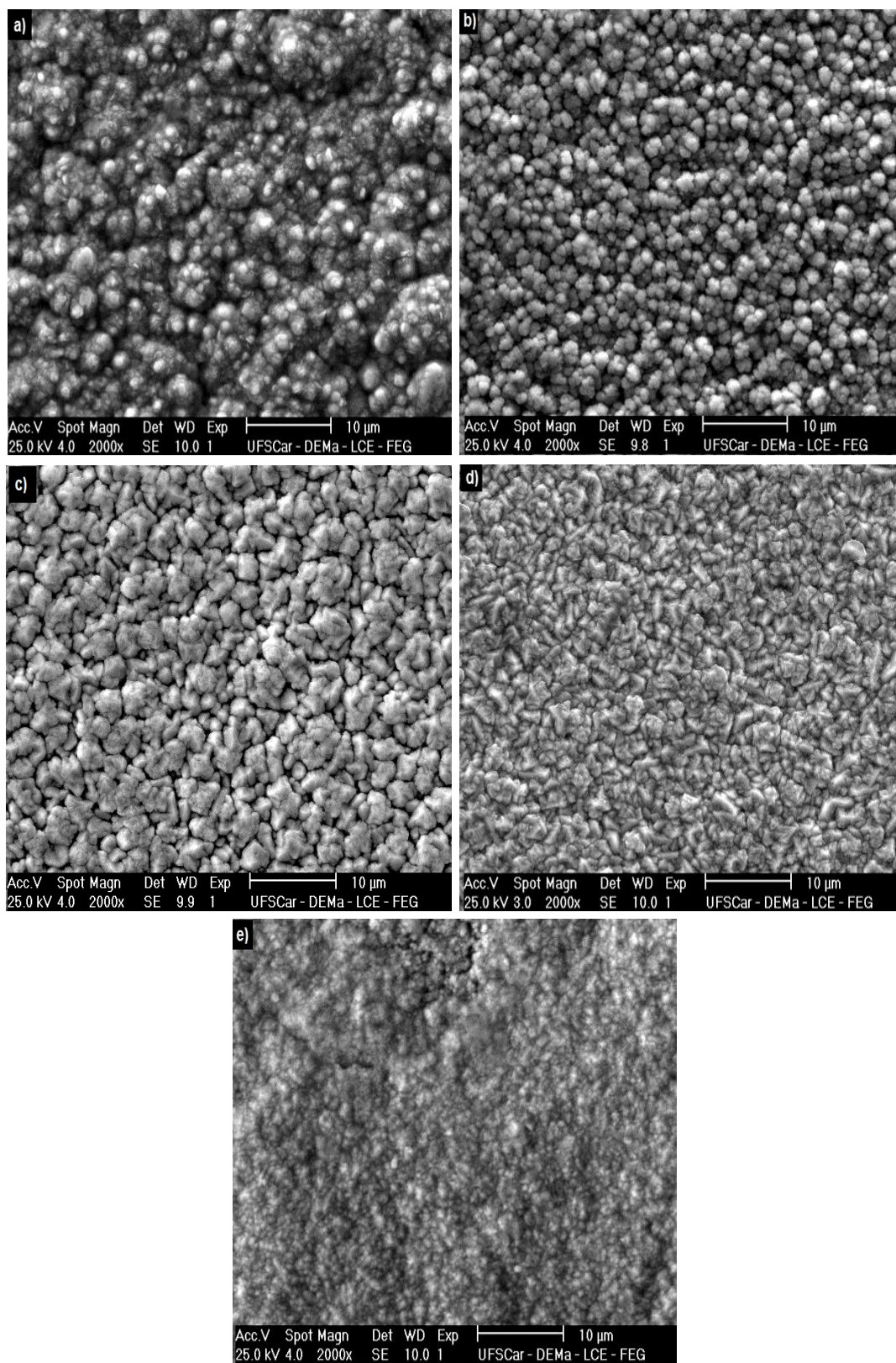


Figura 4.17: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C ; (d) 45°C ; (e) 55°C .

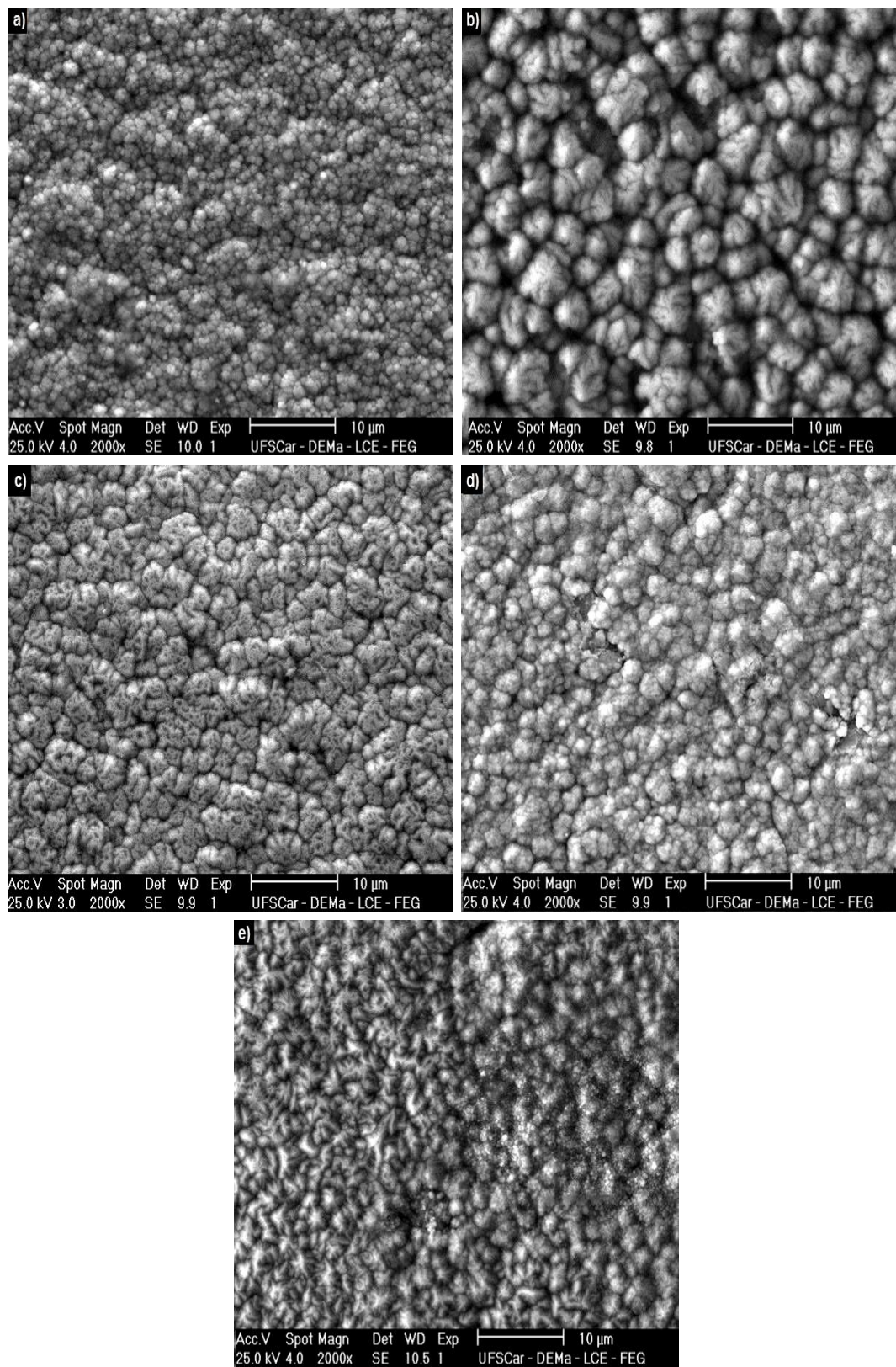


Figura 4.18: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C .

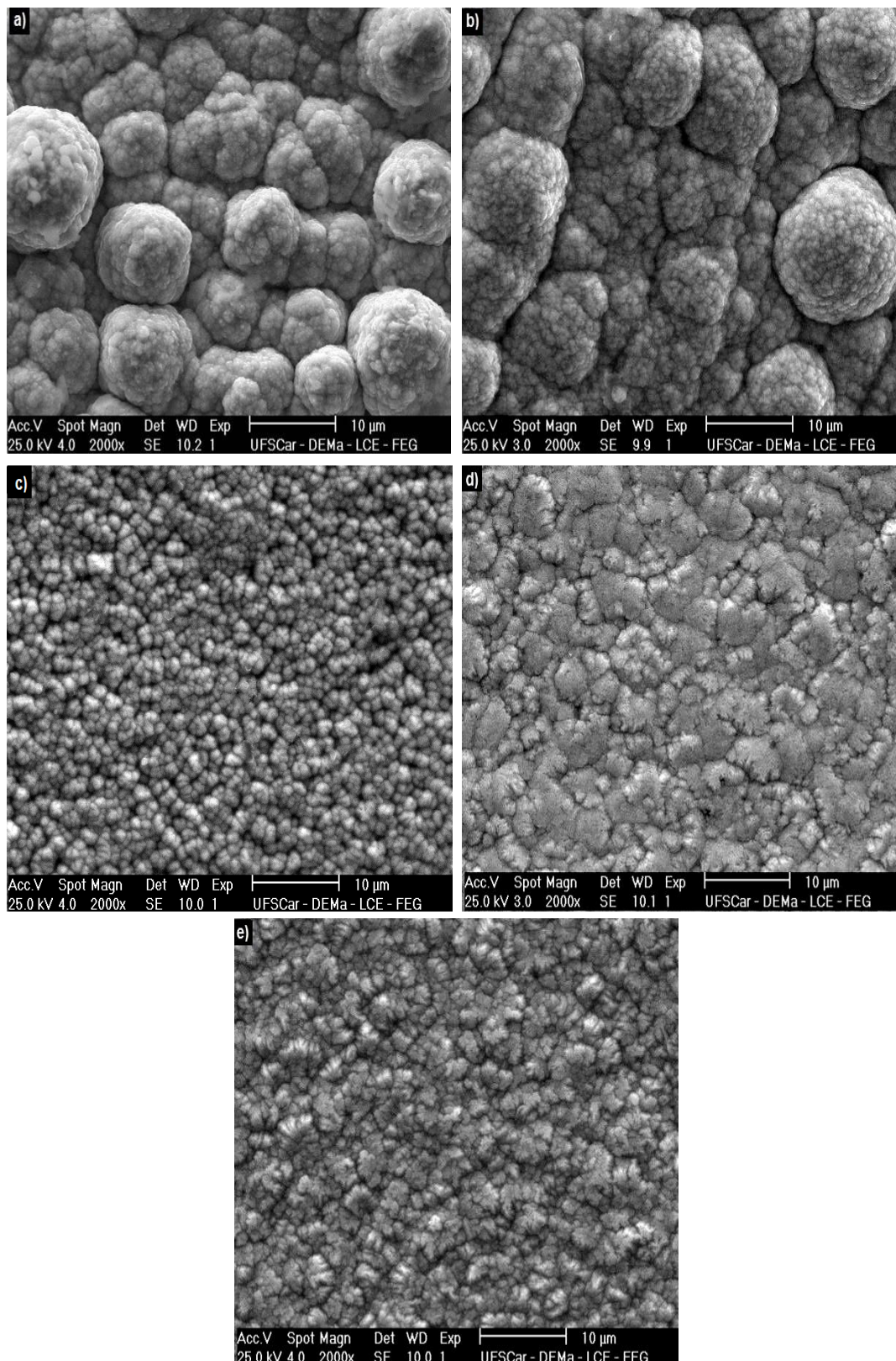


Figura 4.19: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.

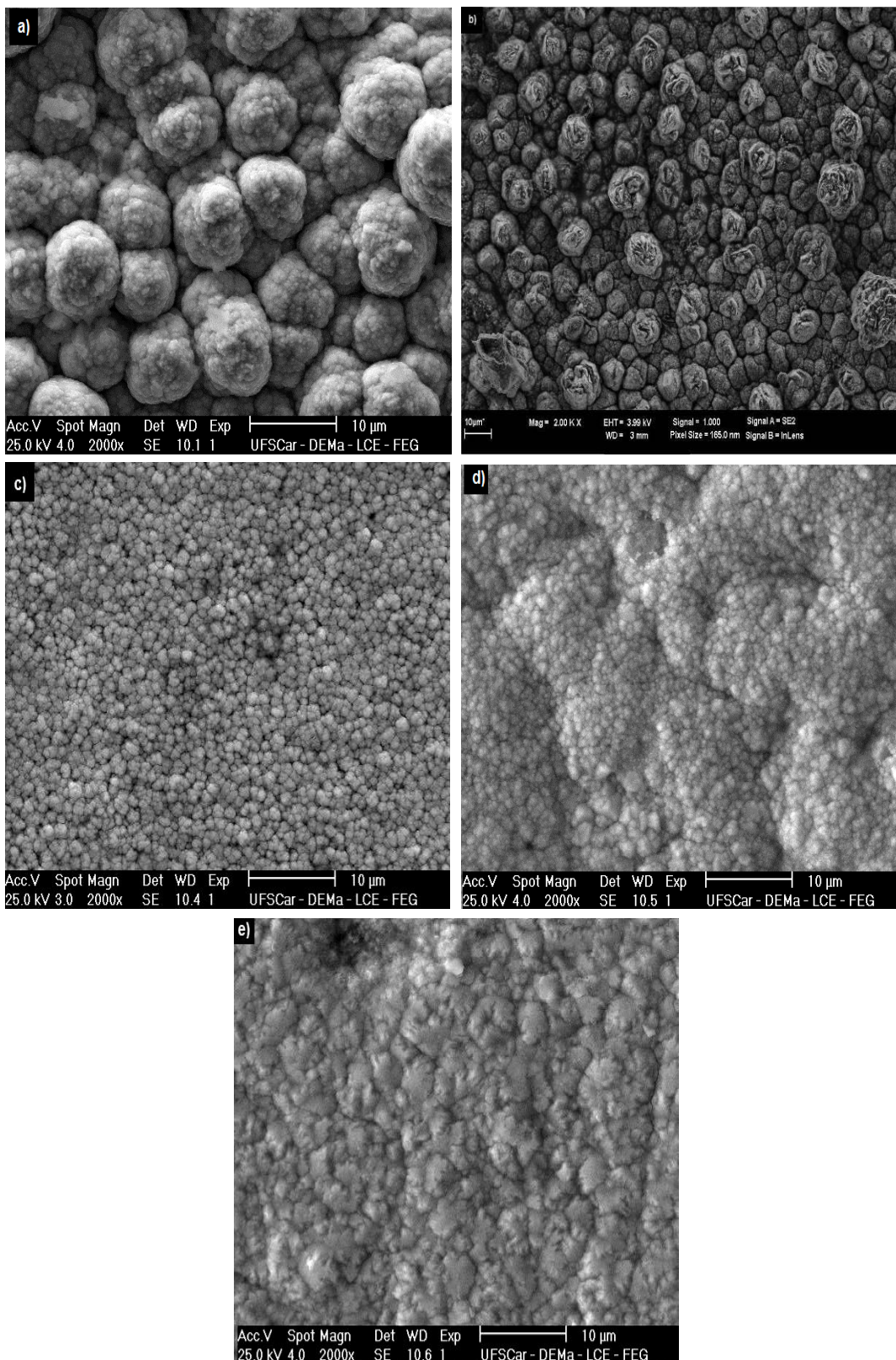


Figura 4.20: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C .

Na condição de menor temperatura, somente a fase η está presente na liga (vide difratograma da figura 4.32) e a morfologia é composta por aglomerados cristalinos equiaxiais, apresentando tendência a crescimento nodular. Nesta condição, o depósito é nanoestruturado de modo que os aglomerados observados na micrografia são constituídos por nanocristais de η com tamanho da ordem de 12nm.

Com o aumento da temperatura para 30°C, influência da nucleação da fase γ (fração relativa de 72% volume) modifica a morfologia do depósito, caracterizada por aglomerados cristalinos relativamente maiores e de baixo facetamento, os quais são constituídos por nanocristais de η e γ .

A partir de 30°C, o aumento da temperatura favorece a cristalização da fase γ , promovendo uma diminuição no tamanho dos aglomerados cristalinos devido ao aumentando da taxa de nucleação desta fase.

Nas condições de elevada densidade de corrente (150 e 200mA.cm⁻²), aumenta a influência das propriedades de transporte do eletrólito sobre a morfologia dos depósitos, de forma que a variação do padrão morfológico em função da temperatura se mostrou muito similar para tais condições de polarização catódica como pode ser observado nas micrografias das figuras 4.19 e 4.20.

Sob baixas temperaturas (25 e 30°C), a morfologia é caracterizada por um crescimento nodular, sugerindo que a cristalização da fase η (majoritária nestes depósitos conforme difratogramas das figuras 4.33 e 4.34) ocorreu sob controle de transferência de massa.

Com o aumento da temperatura a partir de 30°C, a morfologia é modificada sensivelmente e passa a ser caracterizada por um crescimento homogêneo e coerente. Novamente, esta tendência pode ser explicada pelo aumento da difusividade do eletrólito, associado ao favorecimento da taxa de nucleação da fase γ com o aumento da temperatura.

4.1.3.3 Influência da Composição do Eletrólito

A figura 4.21 exibe as micrografias dos depósitos obtidos em eletrólitos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ entre 0,15 e 0,60 sob densidade de corrente de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e temperatura de 40°C .

Pode ser observado para os depósitos obtidos nos eletrólitos com razão 0,15 e 0,20, uma morfologia não coerente, caracterizada por aglomerados cristalinos da fase η distribuídos heterogeneamente na superfície. Nestas condições, os depósitos são nanoestruturados, sendo os aglomerados observados nas micrografias constituídos por nanocristais de η da ordem de 17nm a 0,15 e 13nm a 0,20 (vide difratogramas da figura 4.35)

Com o aumento da concentração de níquel no eletrólito, a nucleação da fase γ é favorecida de modo que nas concentrações de 0,25, 0,35 e 0,45 os depósitos formados são caracterizados por uma morfologia coerente, constituída por grãos facetados cujas dimensões aumentaram diretamente com o aumento do teor de níquel no eletrólito.

Esta variação na morfologia pode ser explicada em função da diminuição da taxa de nucleação da fase η e o favorecimento da taxa de nucleação da fase γ na medida em que a concentração de níquel no eletrólito aumenta.

No eletrólito com maior concentração de níquel, pode ser observado um padrão morfológico distinto dos anteriores, caracterizado por um crescimento nodular, o que pode estar relacionado à nucleação sob altas taxas de fase γ .

A figura 4.22 apresenta as micrografias dos depósitos obtidos em eletrólitos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ entre 0,15 e 0,60 sob densidade de corrente de $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e temperatura de 40°C .

Para os depósitos obtidos nos eletrólitos com razão 0,15 e 0,20, uma morfologia muito similar àquelas obtidas nos mesmos eletrólitos com densidade de corrente de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pode ser observada, exceto quanto à presença de fase γ nos depósitos obtidos a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Com o aumento da razão de níquel no eletrólito para 0,25, o depósito apresenta uma morfologia coerente, constituída por aglomerados cristalinos com dimensão inferior a $1\mu\text{m}$.

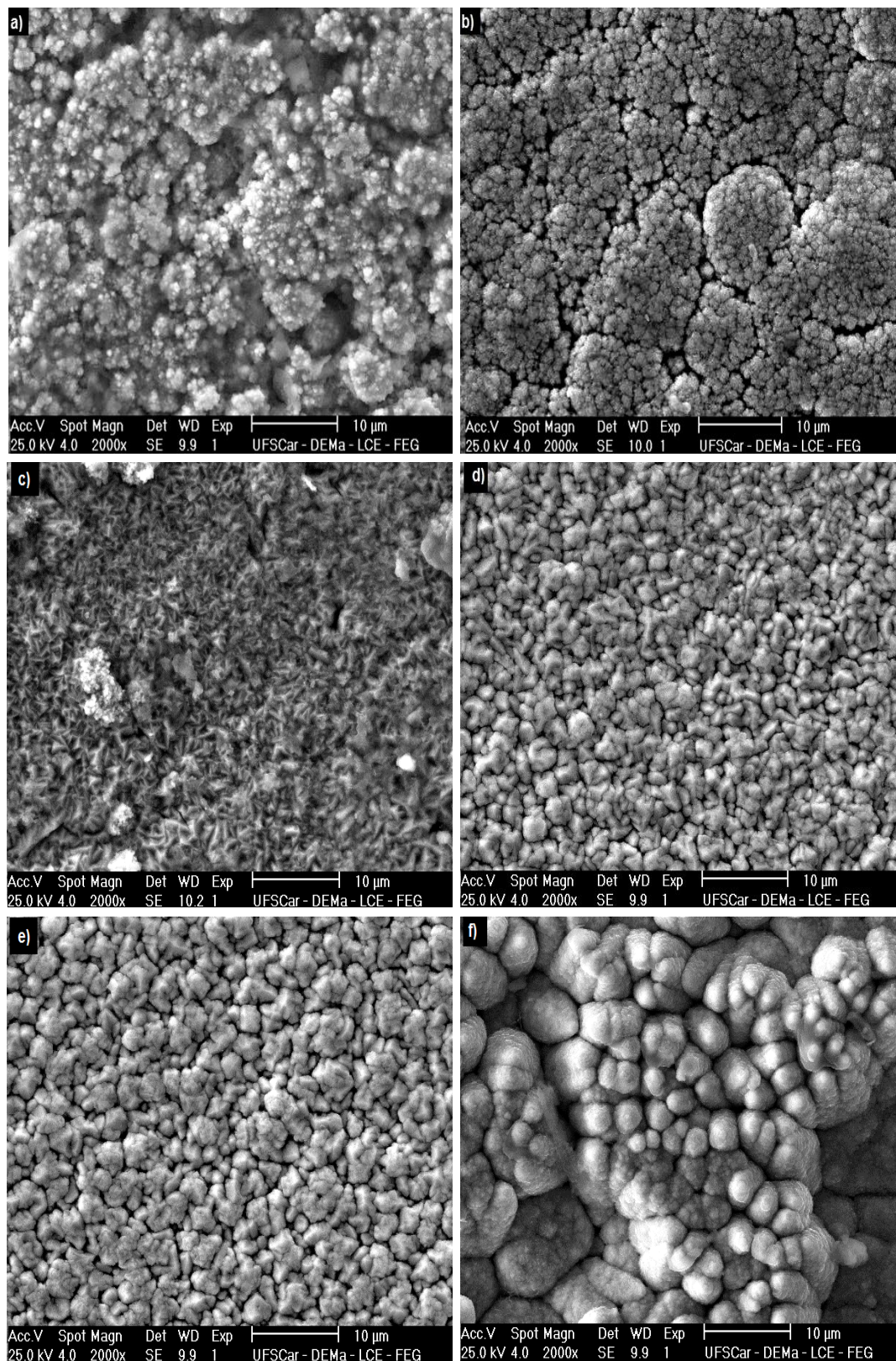


Figura 4.21: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 40°C ; razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de : (a) 0,15; (b) 0,20; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.

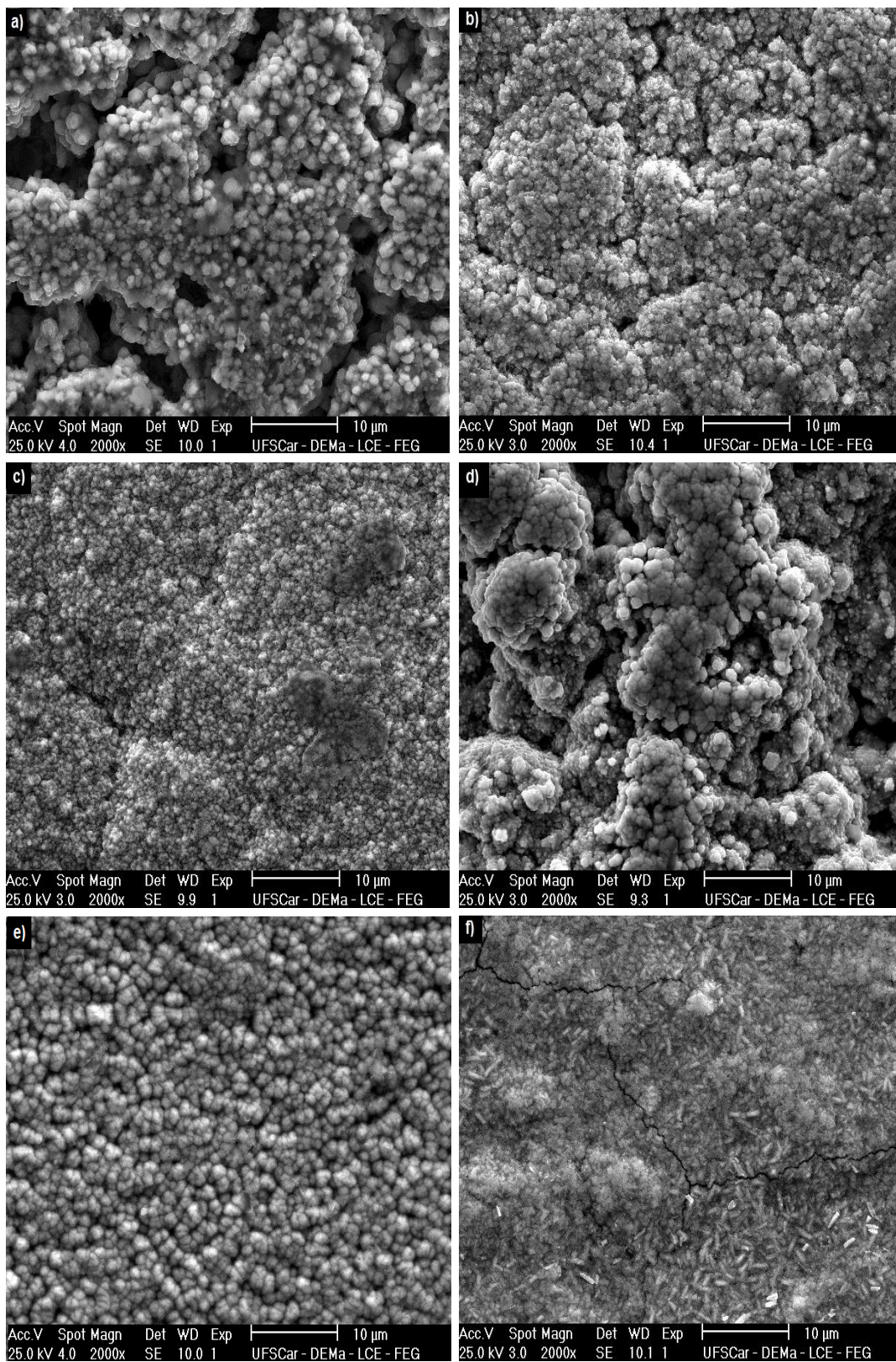


Figura 4.22: Micrografia eletrônica da superfície dos depósitos obtidos a 150mA.cm⁻² e 40°C; razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de : (a) 0,15; (b) 0,20; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.

Inesperadamente, os depósitos obtidos no eletrólito com razão 0,35 apresentaram uma morfologia similar àquela obtida no eletrólito com menor concentração de níquel (razão 0,15). Este fato pode estar relacionado à nucleação preferencial da fase γ nesta condição, uma vez que sua fração relativa na liga passou de 14 para 32% volume como pode ser observado nos difratogramas da figura 4.36. O aumento subsequente da concentração de níquel no banho promoveu a obtenção de um depósito coerente com uma morfologia composta por aglomerados cristalinos equiaxiais da fase γ (fração relativa 83% volume) com diâmetro de aproximadamente 2 μm .

Para o eletrólito com razão de 0,60, pode ser observada uma morfologia distinta das anteriores, caracterizada por grãos facetados submicrométricos da fase γ , a única presente no depósito como evidenciado no difratograma da figura 4.36.

4.1.4 Estrutura Cristalina e Distribuição de Fases

Análises estruturais utilizando-se a técnica de difração de raios-X foram empregadas visando à caracterização das fases cristalinas presentes nos depósitos, bem como para avaliar a influência dos parâmetros de eletrodeposição sobre a fração relativa destas fases. Para algumas amostras, os difratogramas gerados exibiram peculiaridades como a presença de altas intensidades de feixe difratado, evidenciando a ocorrência de orientação preferencial dos depósitos, e o alargamento da base de picos de difração, sugerindo depósitos nanoestruturados e/ou com tensões internas anisotrópicas.

4.1.4.1 Influência da Densidade de Corrente Catódica

As figuras 4.23 a 4.27 exibem os difratogramas dos depósitos obtidos com densidade de corrente variando entre 25 e 200 mA.cm⁻² sob temperaturas de 25°C a 55°C e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,45.

Pode ser observado nos difratogramas da figura 4.23, que os depósitos obtidos a 25°C e 25 mA.cm⁻² (10% de níquel) são constituídos pelas fases η e γ ,

sendo esta última orientada preferencialmente ao longo da face (222) e com fração volumétrica na liga 58%. A $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a nucleação da fase η é favorecida e sua proporção na liga aumenta para 90% em volume com crescimento preferencial ao longo da face (002). A partir desta condição, pode ser observada a ocorrência de um alargamento na base dos picos de difração correspondentes a esta fase, indicando que o depósito é nanoestruturado e/ou possui tensão anisotrópica [130]. Com o aumento da densidade de corrente para $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (6,1% de níquel) e $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (5,3% de níquel), os depósitos passam a ser constituídos somente pela fase η , com crescimento preferencial ao longo das faces (100) e (101) respectivamente.

Na condição de maior densidade de corrente, ocorre a precipitação fase γ , como consequência da diminuição da concentração de íons zinco na camada de difusão, de forma que a liga é constituída de 90% de fase η orientada ao longo da face (101). O crescimento da fase γ dado nas faces de alto índice (710) e (721) suportam a hipótese que esta fase é estabilizada cineticamente, tendo em vista que não foi evidenciado o crescimento ao longo de faces de baixo índice como (222) e (330) favorecidas termodinamicamente de acordo com o teorema de Gibbs-Curie [22] por possuírem menor energia de superfície específica.

Durante o estágio de crescimento, seja mediante difusão superficial ou transferência direta, a taxa de propagação de uma face é diretamente proporcional à densidade de degraus atômicos (sítios de crescimento “kink”) presentes e ao sobrepotencial catódico e inversamente proporcional à densidade atômica planar [22]. Assim, o crescimento em (710) ou (721) é favorecido em relação à (222) ou (330) embora seja necessário menos energia para formar nuclear estas faces.

A variação da estrutura de fases com a densidade de corrente para os depósitos obtidos a 30°C pode ser verificada analisando-se os difratogramas da figura 4.24. Nas condições de baixa densidade de corrente, os depósitos são constituídos pelas fases η e γ , sendo esta última orientada preferencialmente ao longo da face (330) e com fração volumétrica na liga de 97% e 95% a $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente.

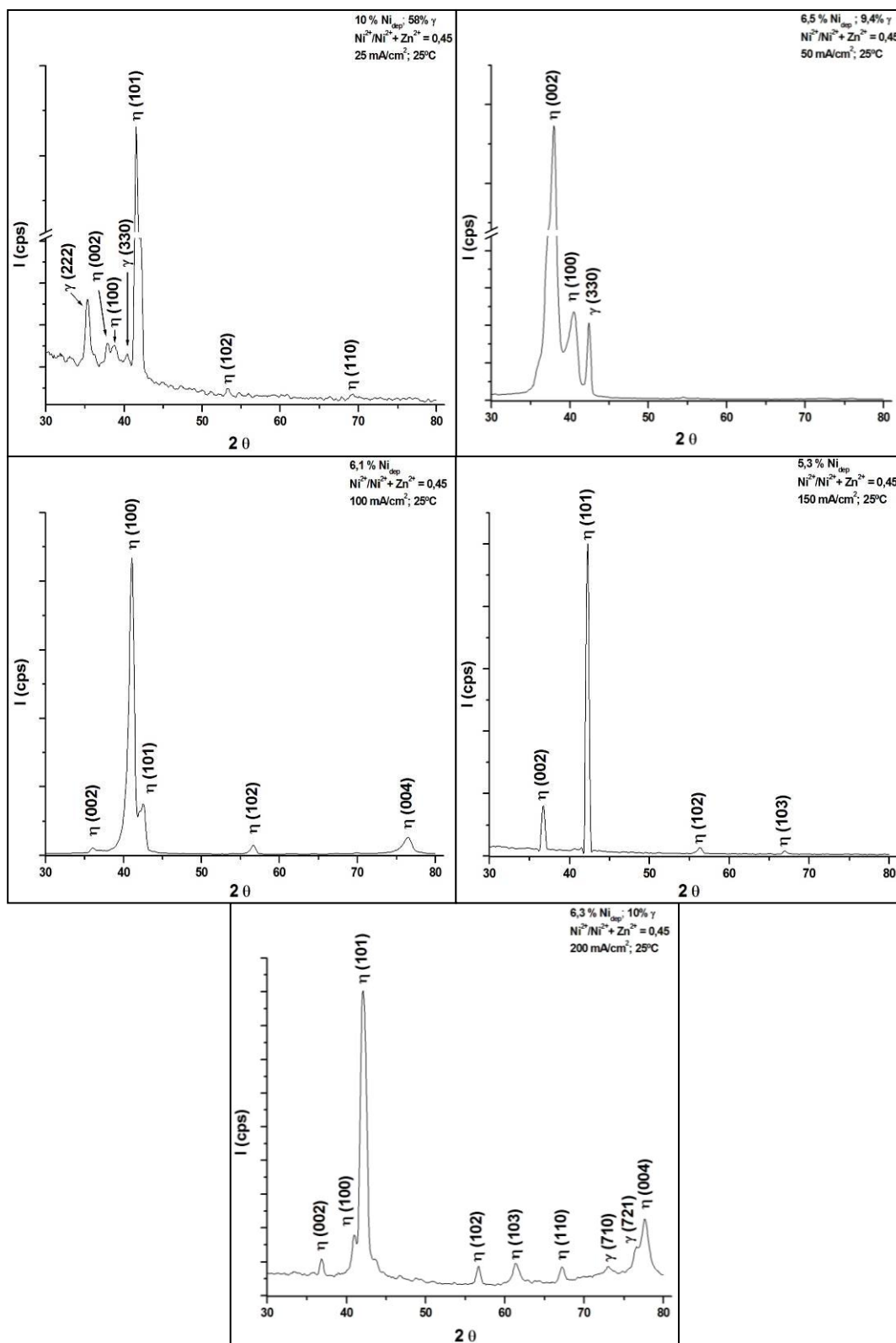


Figura 4.23: Difratoograma dos depósitos obtidos a 25°C e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+} + Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; a) 25mA.cm⁻²; (b) 50mA.cm⁻²; (c) 100mA.cm⁻²; (d) 150mA.cm⁻²; (e) 200mA.cm⁻².

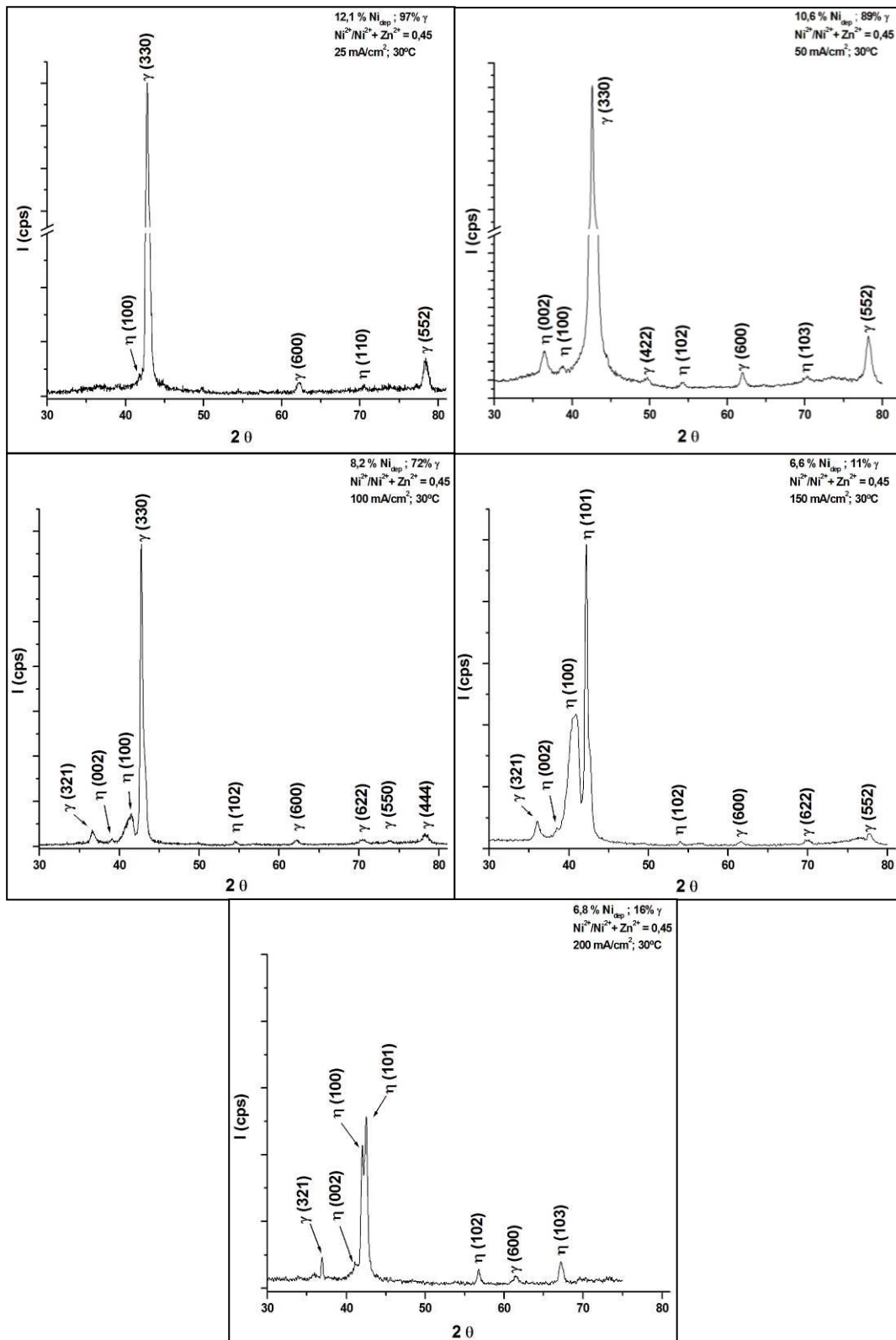


Figura 4.24: Difratoograma dos depósitos obtidos a 30°C e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,45; a) 25mA.cm⁻²; (b) 50mA.cm⁻²; (c) 100mA.cm⁻²; (d) 150mA.cm⁻²; (e) 200mA.cm⁻².

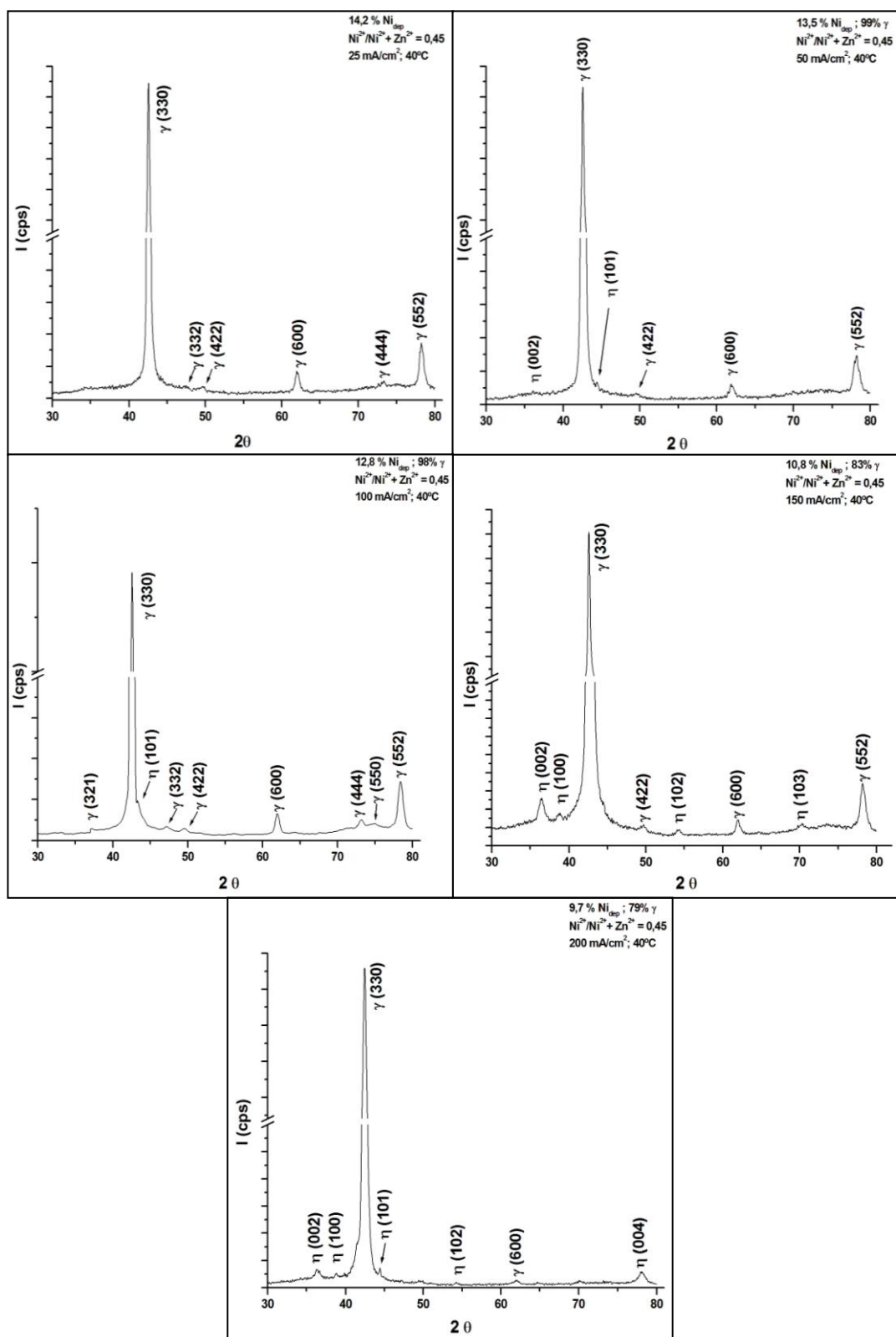


Figura 4.25: Difratoograma dos depósitos obtidos a 40°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; a) 25mA·cm⁻²; (b) 50mA·cm⁻²; (c) 100mA·cm⁻²; (d) 150mA·cm⁻²; (e) 200mA·cm⁻².

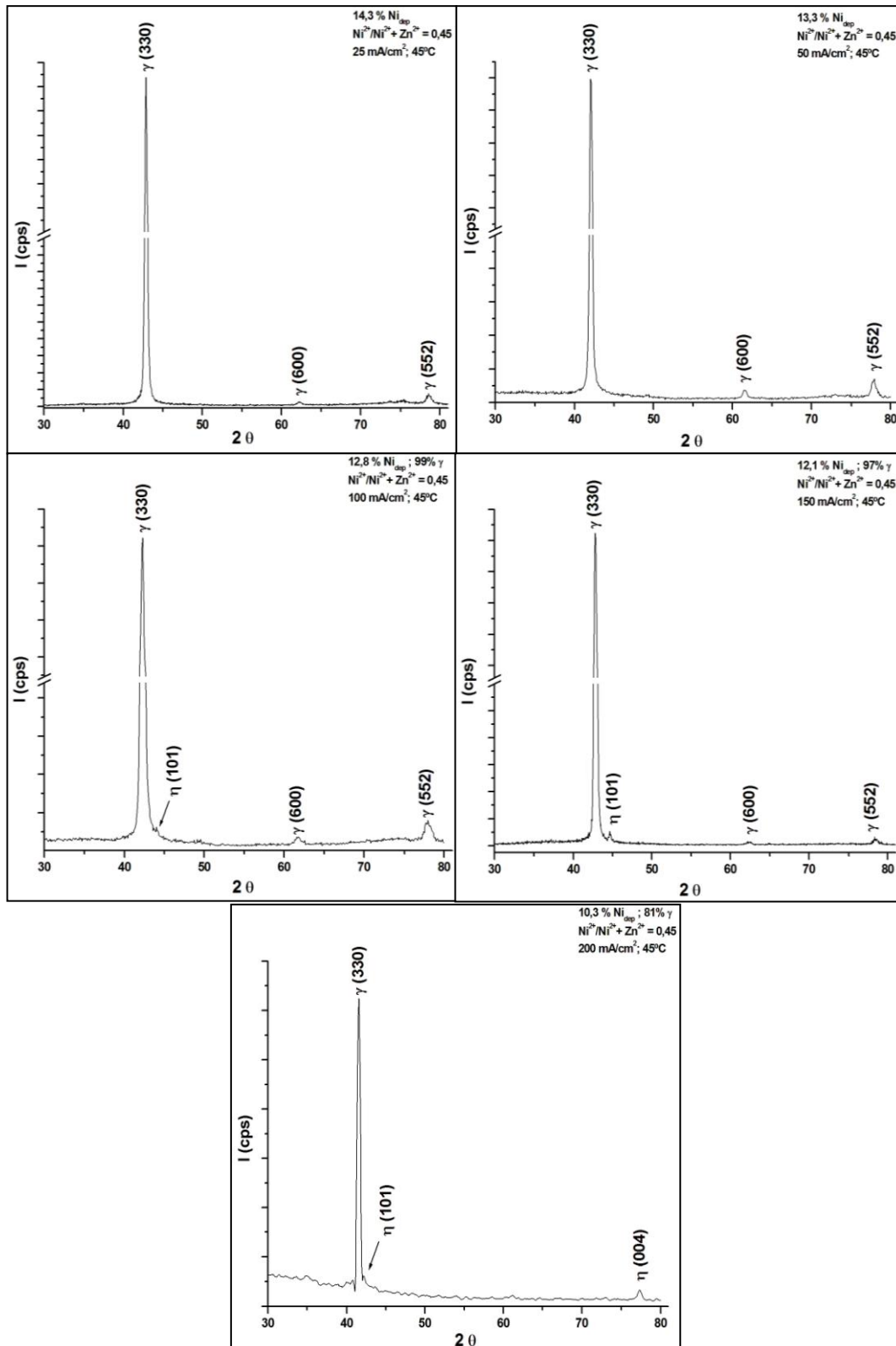


Figura 4.26: Difratoograma dos depósitos obtidos a 45°C e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,45; a) 25mA.cm⁻²; (b) 50mA.cm⁻²; (c) 100mA.cm⁻²; (d) 150mA.cm⁻²; (e) 200mA.cm⁻².

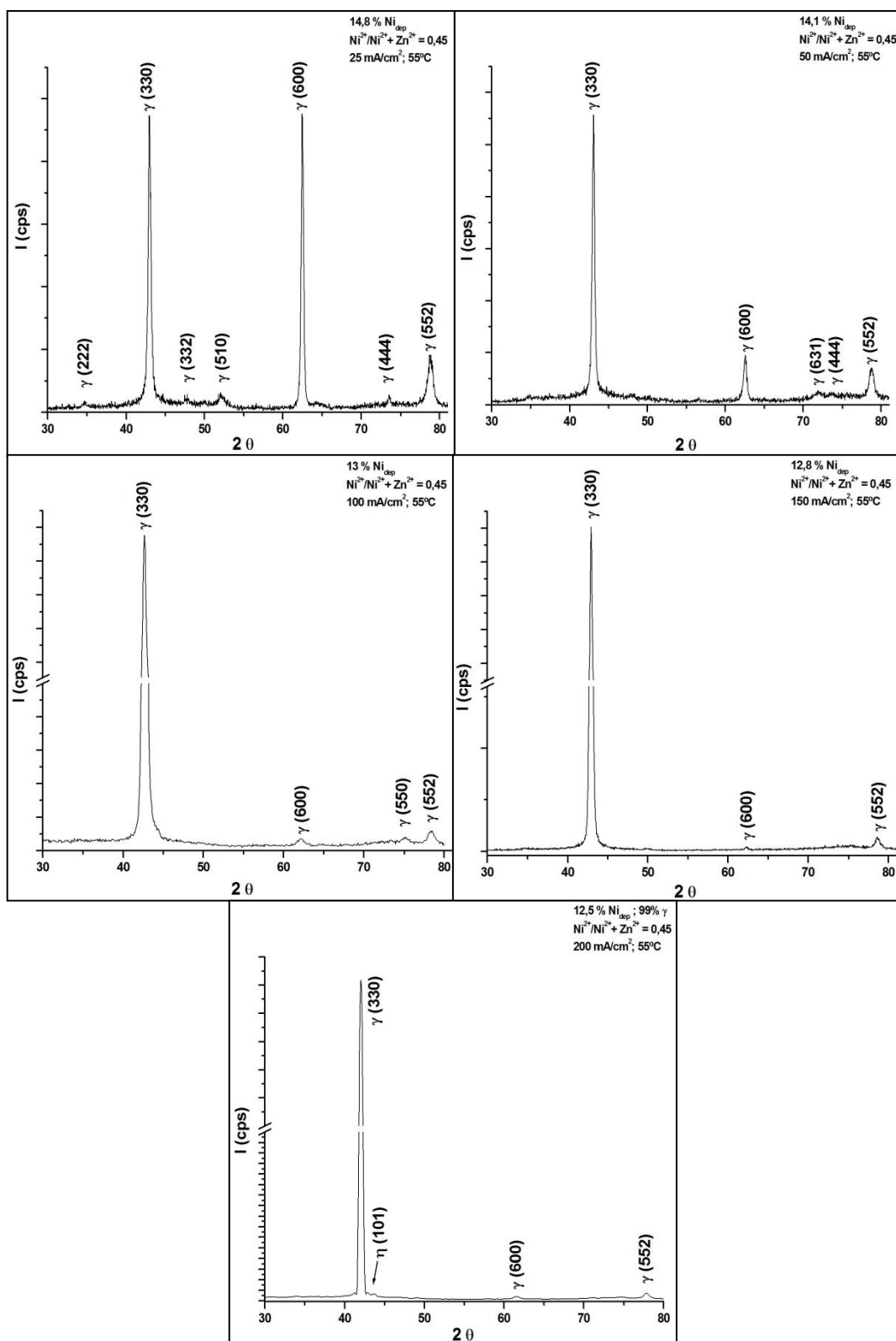


Figura 4.27: Difratoograma dos depósitos obtidos a 55°C e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,45; a) 25mA.cm⁻²; (b) 50mA.cm⁻²; (c) 100mA.cm⁻²; (d) 150mA.cm⁻²; (e) 200mA.cm⁻².

Com o aumento da densidade de corrente, a cristalização da fase η é favorecida, de forma que sua fração na liga aumenta para 28% em volume a $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e subsequentemente para 89% em volume a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nestas condições, os depósitos são nanoestruturados e apresentam crescimento preferencial ao longo das faces $\eta(101)$ e $\eta(100)$. Analogamente ao que foi observado no depósito obtido a 25°C , a fração da fase γ na liga aumenta para 16% em volume na condição de maior densidade de corrente, como consequência da diminuição da concentração dos íons zinco na camada de difusão.

A presença das fases η e γ nestes depósitos evidencia que as ligas eletrodepositadas apresentam estruturas metaestáveis, uma vez que de acordo com o diagrama de fases do sistema zinco-níquel, a fase η é estável apenas para teores globais de níquel inferiores a 1% em massa na liga, enquanto que a presença da fase γ ocorre a partir de teores de níquel superiores a 11% em massa em equilíbrio com a fase δ [56].

A metaestabilidade verificada requer um desvio positivo da energia livre das fases do sistema em relação ao equilíbrio termodinâmico, o que pode resultar da contribuição do aumento da energia interfacial uma vez que as fases são nanocristalinas.

De fato, tem sido demonstrado que os diagramas de equilíbrio de sistemas nanoestruturados dependem do tamanho das partículas que compõem as fases, de forma que o incremento de energia interfacial pode atuar no sentido de aumentar o campo de estabilidade de fases e/ou promover a estabilidade de uma fase não prevista no diagrama de fases "Bulk" de uma liga [129].

A figura 4.28 apresenta a variação do tamanho de cristalito calculado em função do aumento do teor global de níquel depositado para as ligas obtidas a 25°C e 30°C que apresentaram alargamento da base de picos de difração em resolução suficiente para utilização da relação de Scherrer modificada por Hall-Williamson [129,130].

É possível verificar que nas ligas monofásicas, o aumento do teor de níquel no depósito está associado a uma diminuição do tamanho de cristalito

da fase η . Por outro lado, o tamanho de cristalito de η aumenta com o teor global de níquel depositado na medida em que a fração volumétrica de γ aumenta na liga.

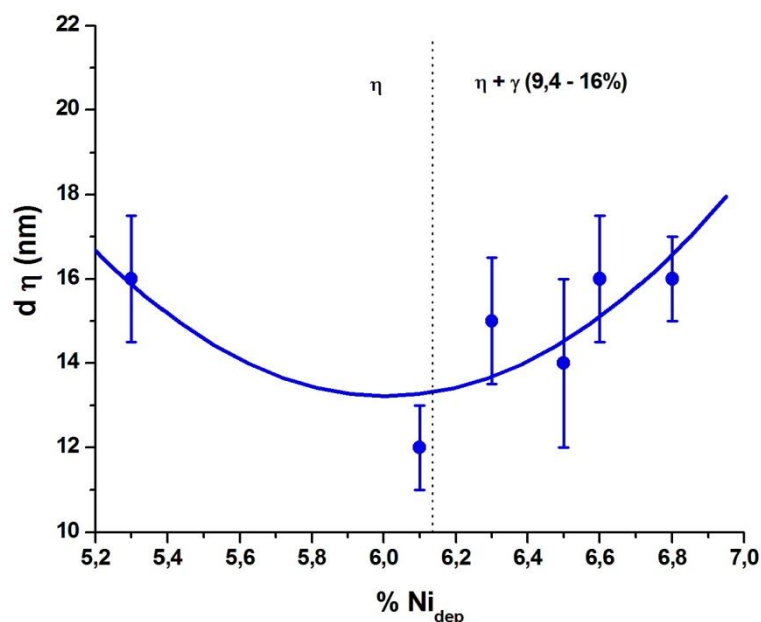


Figura 4.28: Variação do tamanho de cristalito de fase η em função do teor de níquel depositado para ligas monofásicas e com fração de γ entre 9,4 e 16% em volume.

Estes resultados sustentam a hipótese de que o aumento no campo de estabilidade da fase η depositada deve-se ao aumento da energia interfacial do sistema promovida pela diminuição do tamanho dos cristalitos desta fase.

A variação da estrutura de fases com a densidade de corrente para os depósitos obtidos a 40°C e 45°C pode ser verificada analisando-se os difratogramas das figuras 4.25 e 4.26 respectivamente. Pode ser observado que os depósitos obtidos a 25mA.cm⁻² apresentam praticamente o mesmo teor de níquel e somente a fase γ na liga, com crescimento preferencial da face (330), que prevaleceu em todas as condições de densidade de corrente. No entanto, com o aumento da densidade de corrente para 50mA.cm⁻², inicia-se a cristalização da fase η no depósito obtido a 40°C (1% em volume na liga). O

aumento progressivo da densidade de corrente, promove a “precipitação” da fase η no depósito ($50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 40°C e $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 45°C) e o aumento de sua taxa de nucleação até uma fração máxima de 21% a 40°C e 19% a 45°C dada na condição de maior densidade de corrente.

Na condição de 55°C (figura 4.27), depósitos monofásicos constituídos da fase γ foram obtidos em densidades de corrente de 25 a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, de modo que a cristalização da fase η ocorreu somente a $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o crescimento do depósito foi orientado ao longo das faces (600) e (330), porém, com o aumento da densidade de corrente o crescimento em (330) foi favorecido, tornando-se preferencial a partir de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

As figura 4.29 exhibe os difratogramas dos depósitos obtidos com densidade de corrente variando entre 25 e $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sob temperatura de 25°C e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,60. Pode ser observado que os depósitos obtidos entre $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ são constituídos pelas fases η e γ , sendo que a fração mássica desta última na liga foi mantida praticamente constante com o aumento da densidade de corrente (variando entre 8 e 6,5%), assim como o teor de níquel depositado. Com o aumento da densidade de corrente para $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o teor de níquel aumenta sensivelmente para 19,7% em massa e o depósito passa a ser constituído pelas fases γ e β_1 .

Na maior condição de densidade de corrente, o teor de níquel depositado atinge 49,2% e a liga é composta majoritariamente pela fase β_1 . Esta modificação na estrutura de fases deve-se ao controle da descarga de zinco ser controlada por transferência de massa, como demonstrado anteriormente, possibilitando a cristalização de uma fase com elevado teor de níquel.

4.1.4.2 Influência da Temperatura de Eletrodeposição

A figura 4.30 exhibe os difratogramas dos depósitos obtidos com temperatura variando entre 25 e 55°C sob densidade de corrente de $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45.

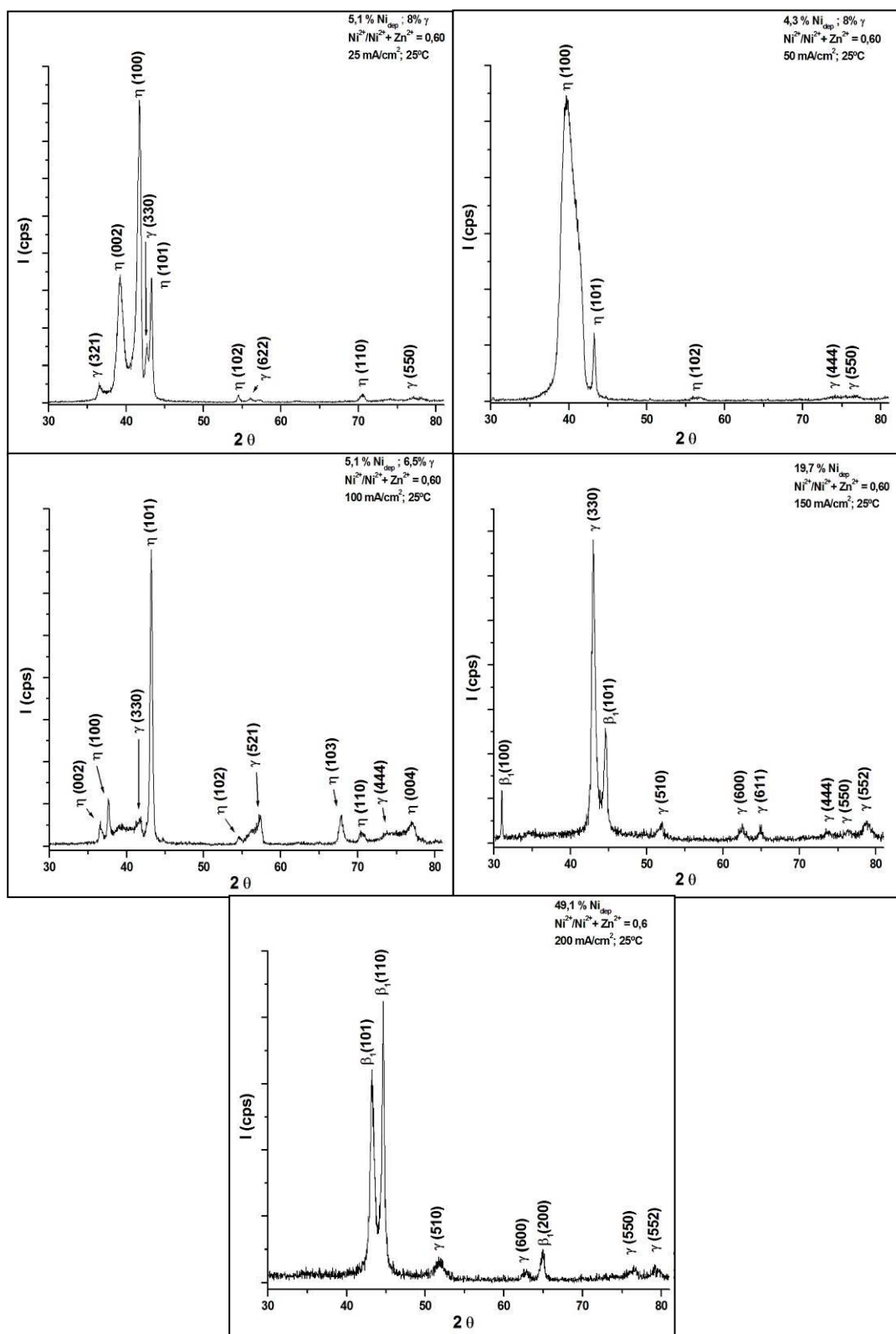


Figura 4.29: Difratoograma dos depósitos obtidos a 25°C e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,60; (a) 25mA.cm⁻²; (b) 50mA.cm⁻²; (c) 100mA.cm⁻²; (d)150mA.cm⁻²; (e) 200mA.cm⁻².

Pode ser observado que o depósito obtido a 25°C (10% de níquel) é constituído pelas fases η e γ , sendo esta última com fração volumétrica na liga de 58%. Com o aumento subsequente da temperatura e conseqüentemente do teor de níquel depositado (12,1% em massa), a proporção relativa de η na liga diminui consideravelmente para 3% em volume, enquanto o crescimento de γ é favorecido ao longo das faces (330). A partir de 30°C, os depósitos são constituídos somente pela fase γ , enquanto o teor de níquel permanece praticamente constante, sendo o crescimento de γ preferencial nas faces (330), exceto a 55°C, na qual o crescimento das faces (600) foi favorecido.

Um padrão de variação muito similar da estrutura de fases depositadas com a temperatura do eletrólito pode ser verificado nos difratogramas dos depósitos obtidos a 50mA.cm⁻² (figura 4.31), exceto pelo fato da cristalização da fase η (1% volume na liga) ainda ocorrer na temperatura de 40°C.

A variação da estrutura de fases com o aumento da temperatura pode ser observada nos difratogramas das figuras 4.32 e 4.33 para os depósitos obtidos a 100mA.cm⁻² e 150mA.cm⁻² respectivamente.

Na temperatura de 25°C, são obtidos depósitos monofásicos de η com 6,1% e 5,3% de níquel em solução nas condições de 100mA.cm⁻² e 150mA.cm⁻² respectivamente. Conforme discutido, os depósitos são nanoestruturados, sendo o limite de solubilidade de níquel na fase depositada inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos que compõem a mesma.

Com o aumento da temperatura para 30°C, o teor de níquel depositado aumenta e ocorre a “precipitação” da fase γ de modo que esta se torna majoritária no depósito obtido a 100mA.cm⁻² (72% em volume) com orientação preferencial ao longo das faces (330). Por outro lado, na condição de 150mA.cm⁻², a fração de γ no depósito atinge somente 11% em massa, com crescimento ao longo do plano (321), sugerindo que esta fase é estabilizada cineticamente.

O aumento subsequente da temperatura favorece a cristalização de γ em detrimento de η , até que na temperatura de 55°C o depósito é constituído somente pela fase γ em ambas as condições de densidade de corrente.

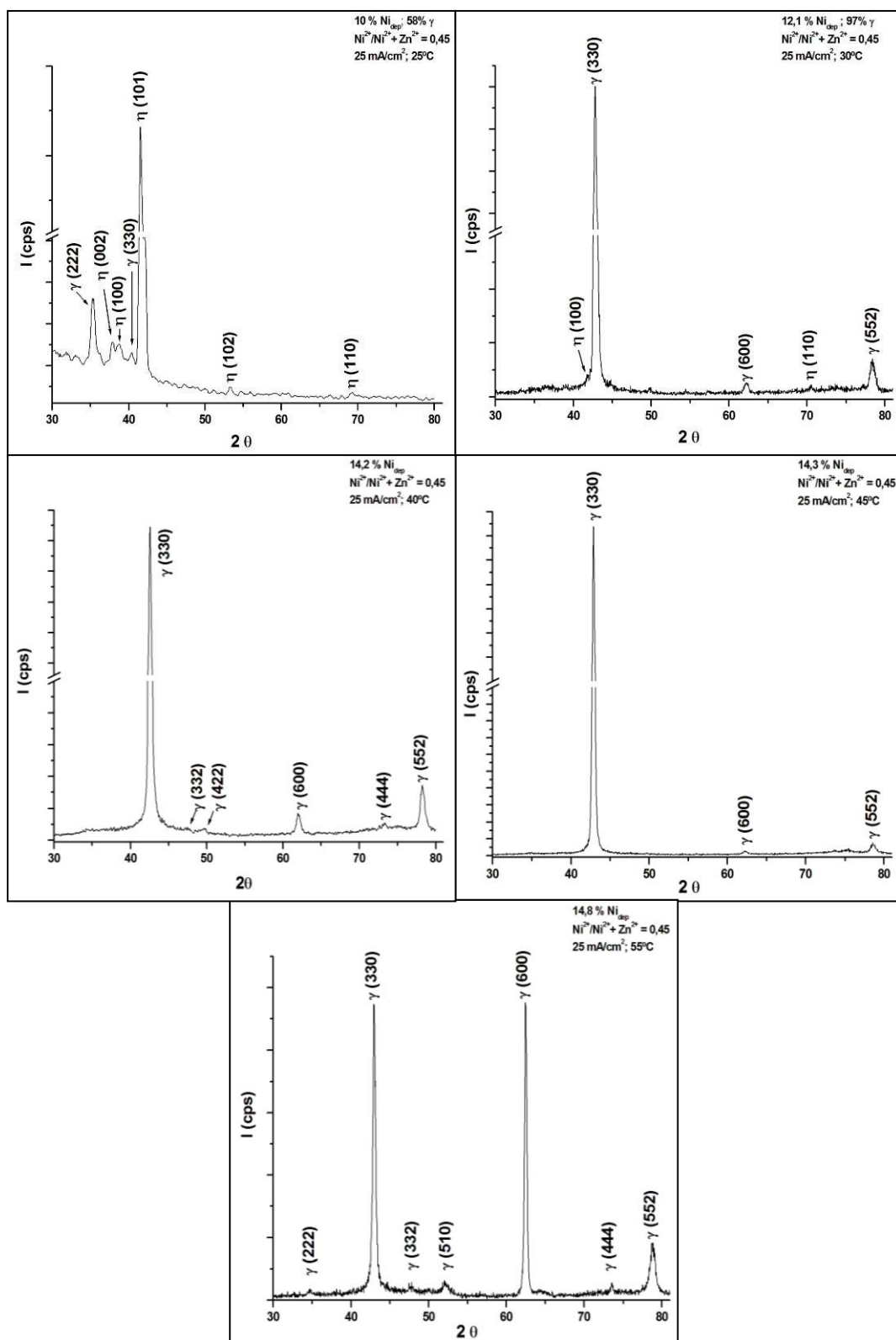


Figura 4.30: Difratoograma dos depósitos obtidos a $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.

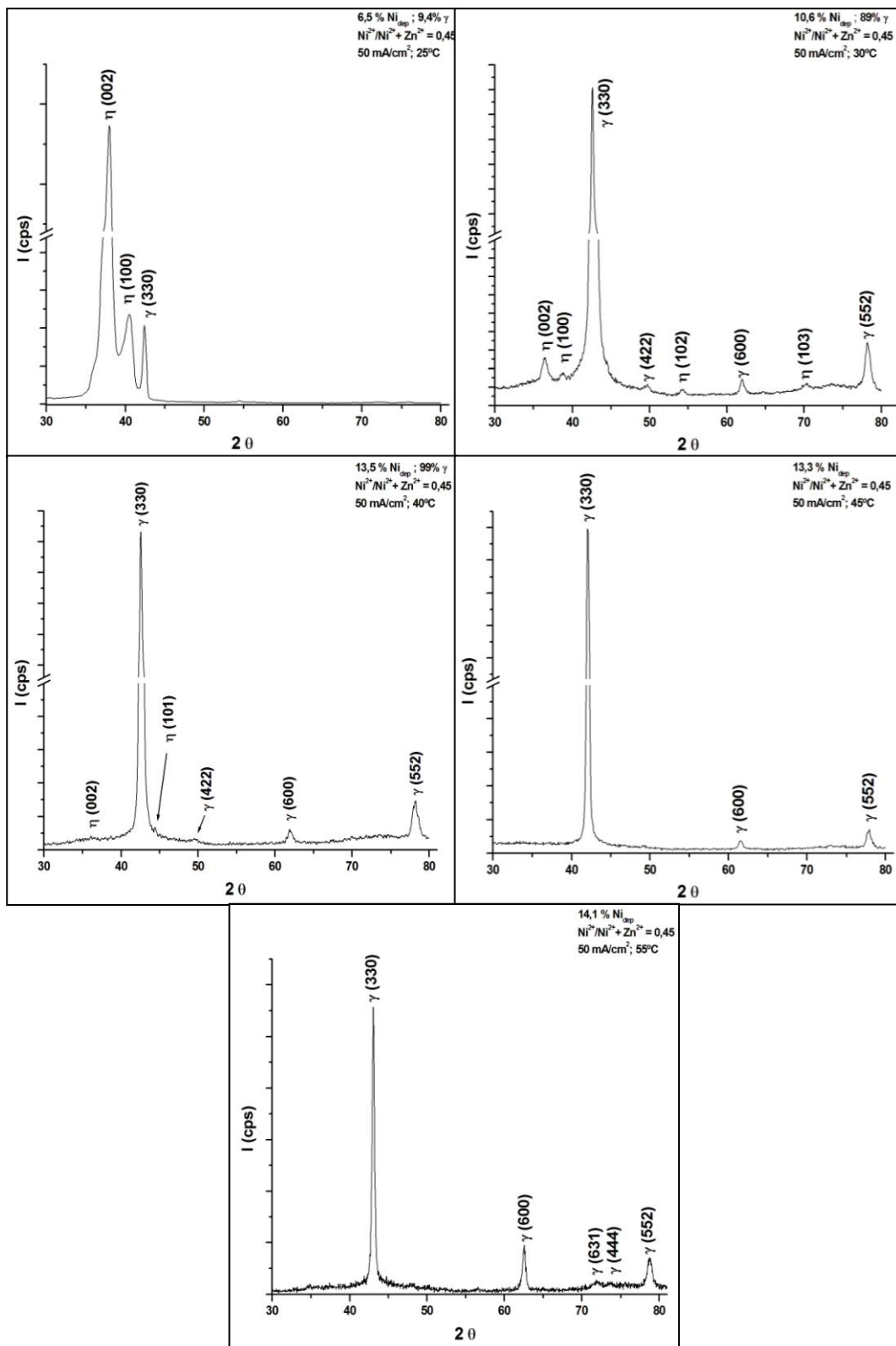


Figura 4.31: Difratoograma dos depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.

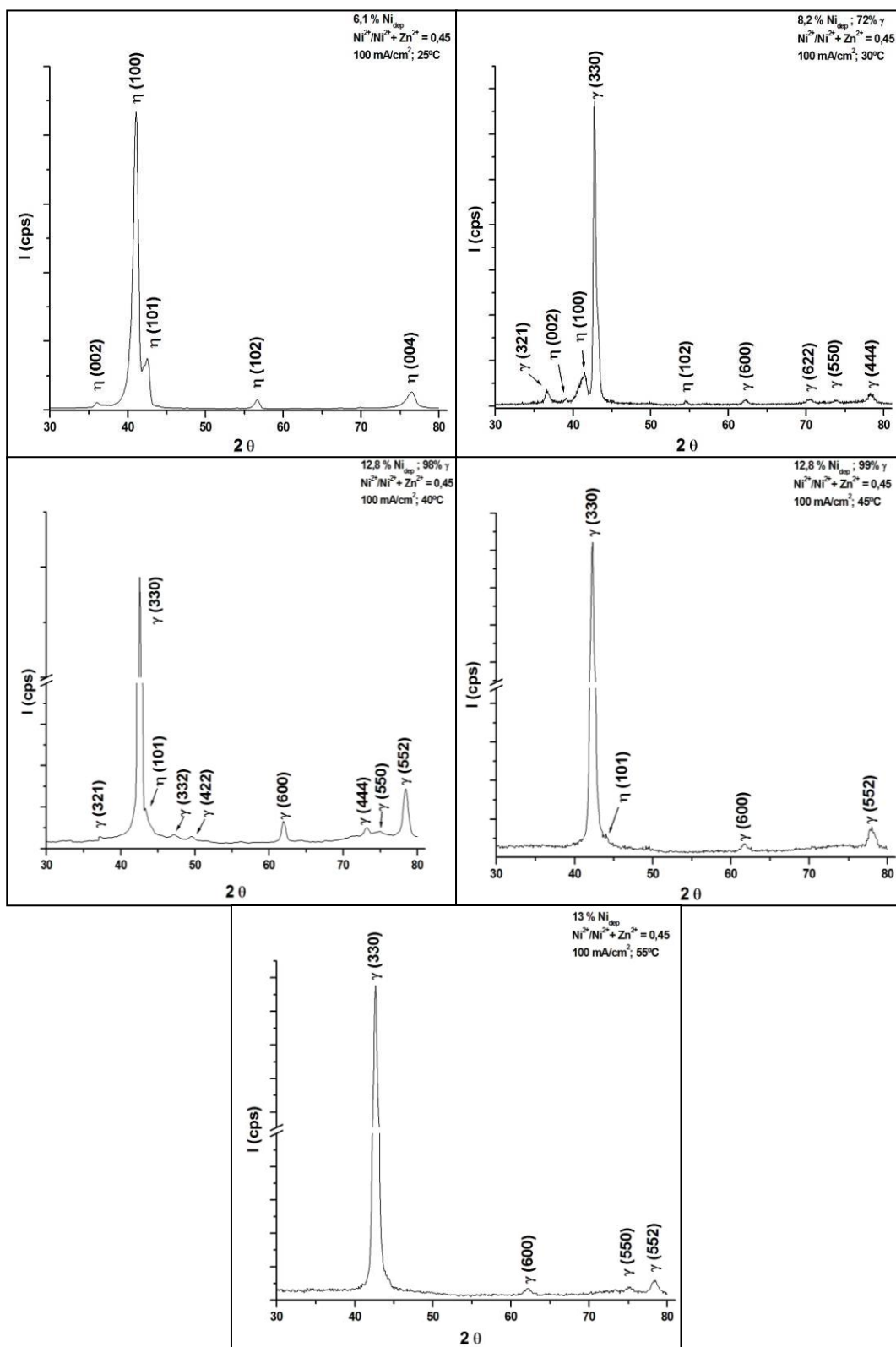


Figura 4.32: Difratoograma dos depósitos obtidos a 100mA.cm⁻² e razão Ni²⁺/Ni²⁺+Zn²⁺ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.

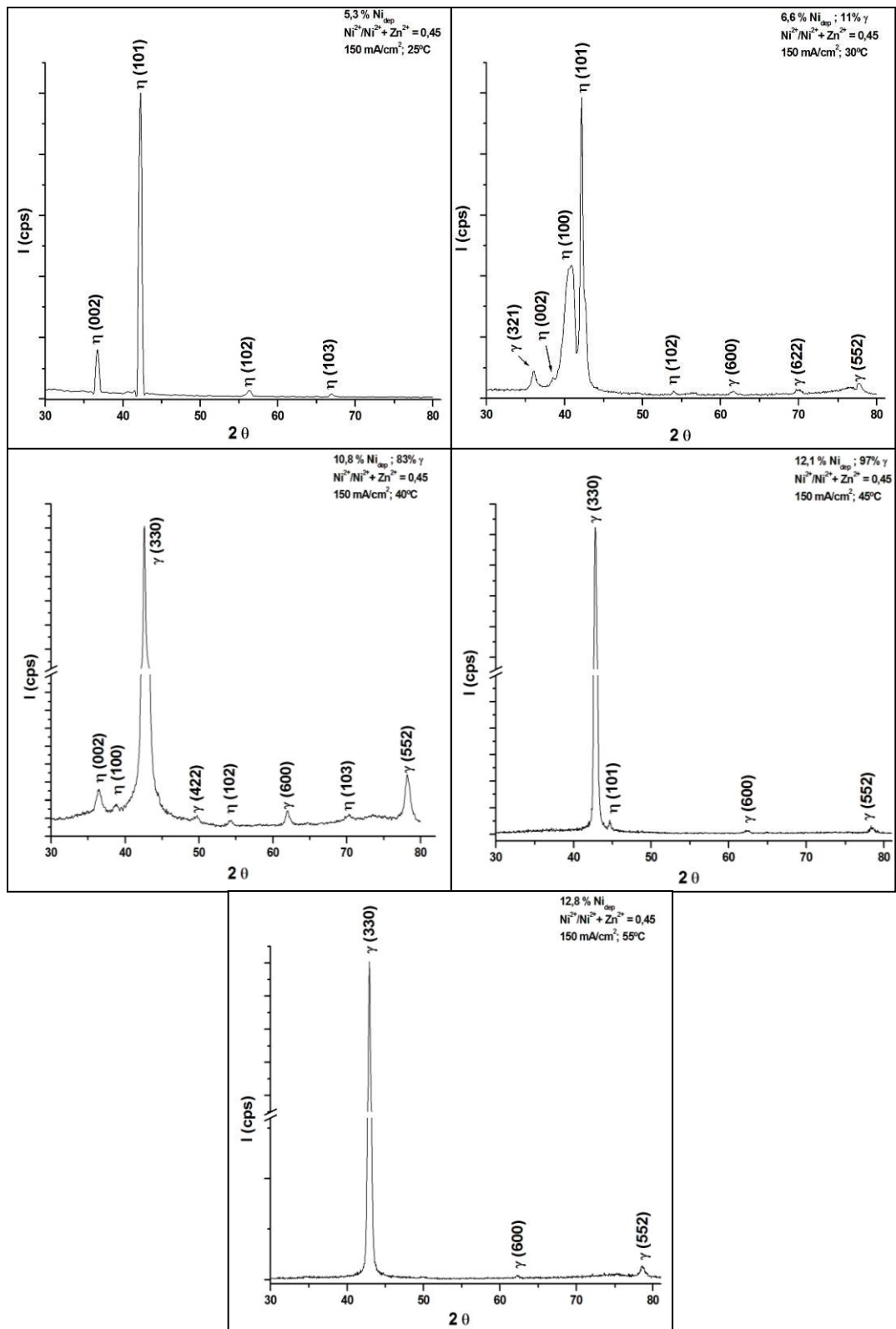


Figura 4.33: Difratoograma dos depósitos obtidos a $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e razão $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C; (b) 30°C; (c) 40°C (d) 45°C; (e) 55°C.

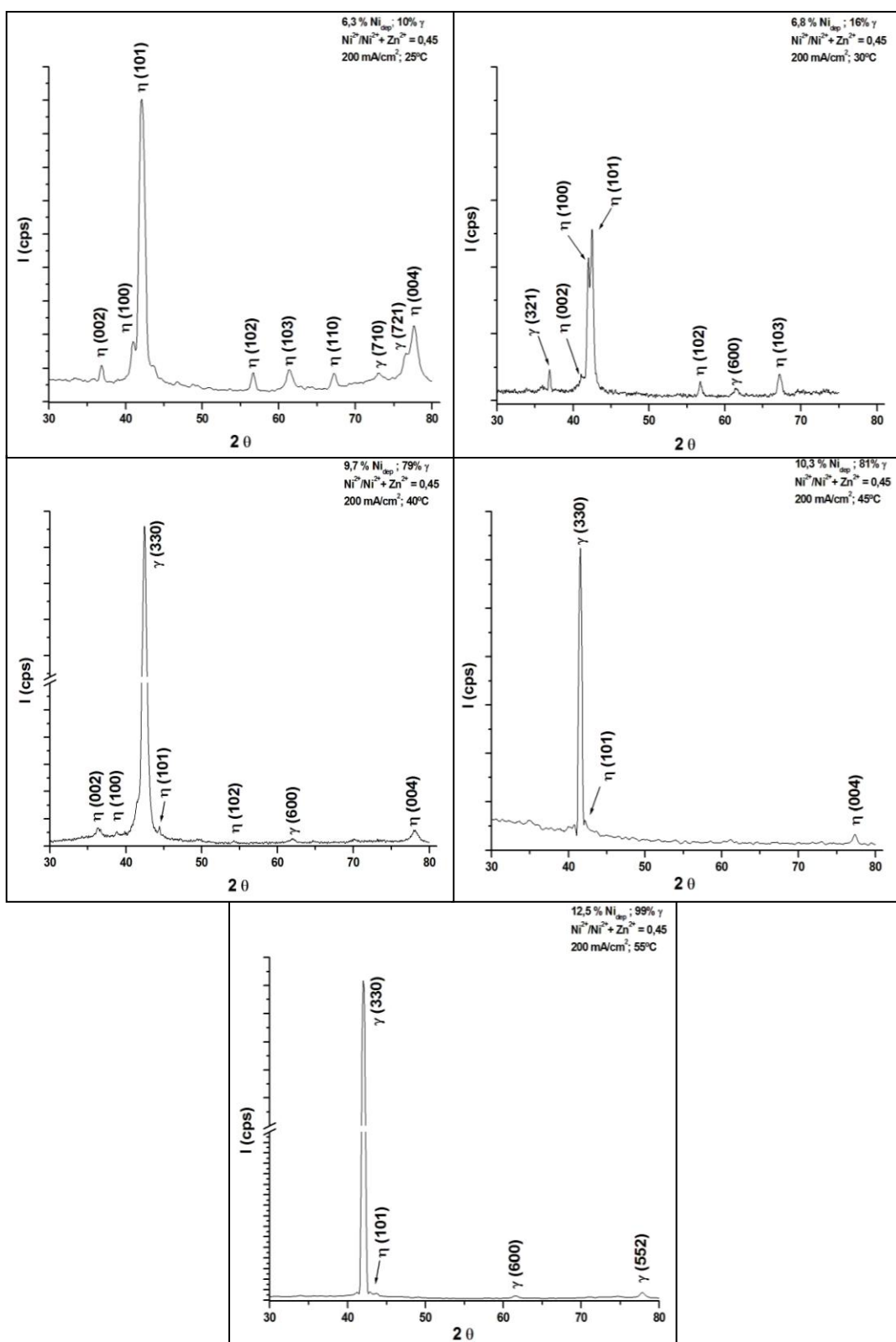


Figura 4.34: Difratoograma dos depósitos obtidos a 200 mA/cm^2 e razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de 0,45; (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C (d) 45°C ; (e) 55°C .

O aumento da temperatura para a condição de $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se mostrou muito similar ao observado para $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, porém não foi verificada a obtenção de um depósito constituído unicamente pela fase γ como pode ser verificado nos difratogramas da figura 4.34.

4.1.4.3 Influência da Composição do Eletrólito

A figura 4.35 exhibe os difratogramas dos depósitos obtidos em eletrólitos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ variando de 0,15 a 0,60 sob densidade de corrente de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e temperatura de 40°C .

Nos eletrólitos com razão de 0,15 e 0,20, foram obtidos depósitos monofásicos de η , com teor de níquel variando de 3 e 4,6% em massa respectivamente, sendo o crescimento da face (100) favorecido com o aumento da concentração de níquel no eletrólito. Nestas condições, os depósitos são nanoestruturados e possuem tamanho de cristalito da ordem de 17nm a 0,15 e 13nm a 0,20. Com o aumento da concentração de níquel no eletrólito e o conseqüente aumento do teor deste elemento no depósito, a cristalização da fase γ foi favorecida e sua fração na liga atinge 99% em volume no eletrólito com razão de 0,45. A partir desta concentração, o aumento de níquel no eletrólito resultou no início da cristalização da fase β_1 no depósito.

A figura 4.36 exhibe os difratogramas dos depósitos obtidos em eletrólitos com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ variando de 0,15 a 0,60 sob densidade de corrente de $150\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e temperatura de 40°C .

Inesperadamente, os depósitos com teor de níquel de 3,8% e 4,4% em massa obtidos nos eletrólitos com razão de 0,15 e 0,20 apresentaram a fase γ na estrutura, com fração de 6 e 8% em volume respectivamente, o que indica inibição da descarga de zinco devido ao controle do processo de descarga por transferência de massa na condição de polarização empregada. A partir do eletrólito de 0,20, o aumento da concentração de níquel no banho promoveu gradativamente o aumento do teor de níquel no depósito e a cristalização da fase γ , sendo esta a única fase verificada no depósito obtido na razão de 0,60.

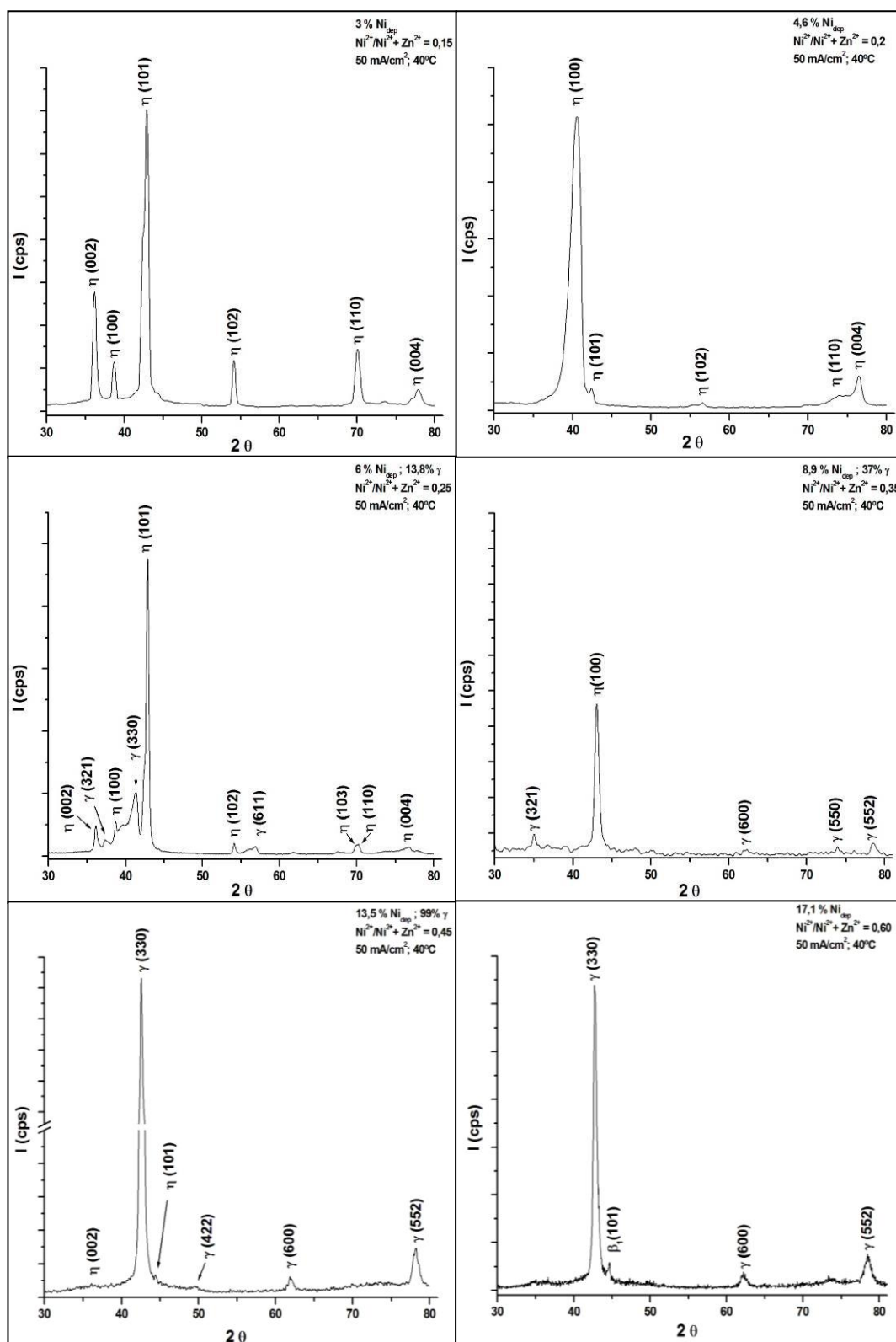


Figura 4.35: Difratograma dos depósitos obtidos a $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 40°C ; razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de : (a) 0,15; (b) 0,2; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.

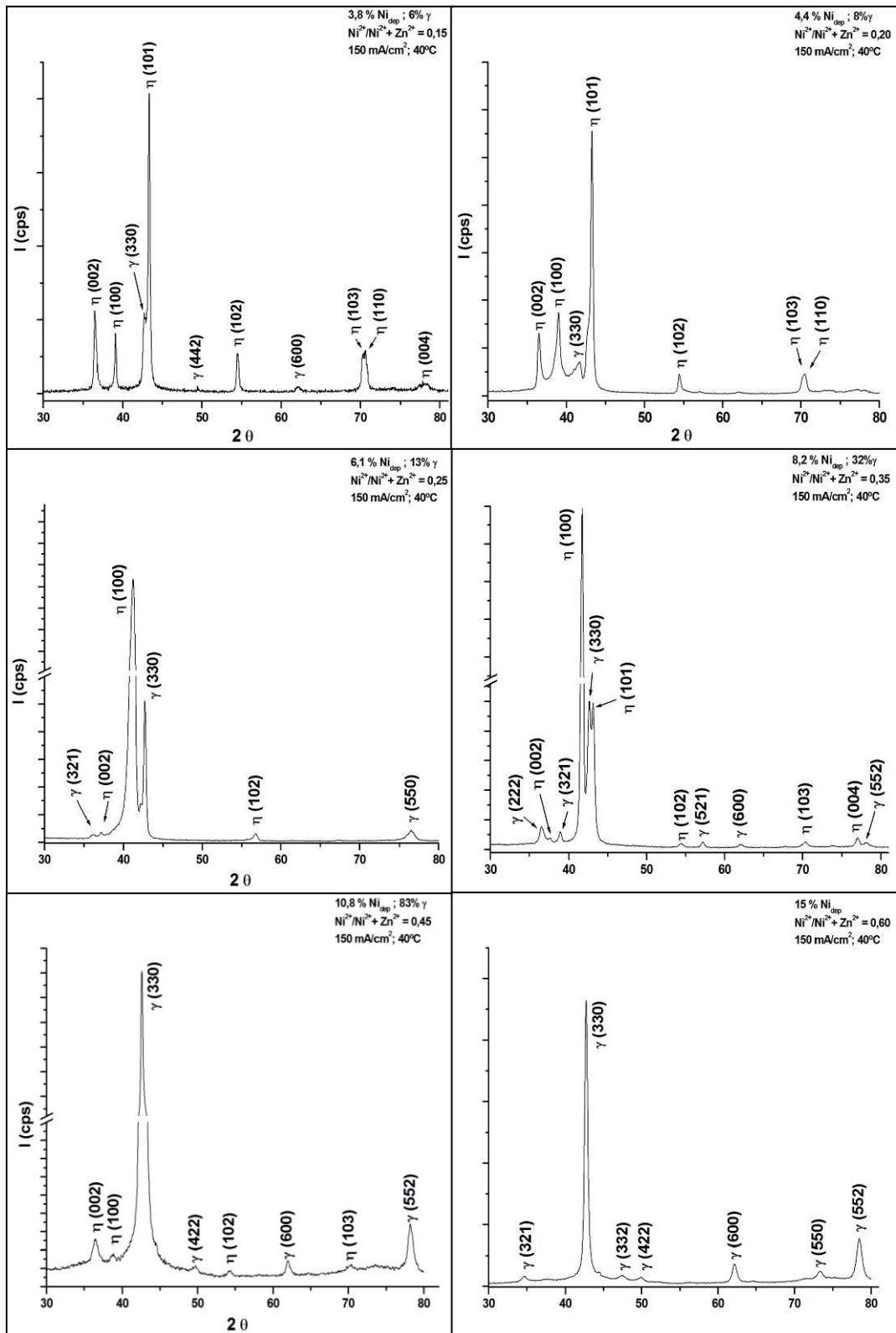


Figura 4.36: Difratoograma dos depósitos obtidos a $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 40°C ; razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito de : (a) 0,15; (b) 0,2; (c) 0,25; (d) 0,35; (e) 0,45; (f) 0,60.

4.2 Resistência à Corrosão dos Depósitos de Ligas Zinco - Níquel

O estudos da resistência à corrosão de ligas zinco-níquel encontrados na literatura sugerem que ligas eletrodepositadas com um teor de níquel entre 12 e 15% em massa [1,4,12,13] apresentam um melhor desempenho relativamente à outras composições, além de proporcionar proteção galvânica para determinados substratos, como no caso de aços. Entretanto, a constituição e distribuição de fases nos depósitos podem influenciar diretamente sua resistência à corrosão. Neste contexto, os ensaios de corrosão foram executados em depósitos selecionados de acordo com sua composição química e estrutura de fases, visando-se compreender como a associação destas variáveis influencia na resistência à corrosão da camada. Assim, foram selecionados depósitos dentro de quatro classes: monofásicos de η , ligas onde η é majoritária, ligas onde γ é majoritária e finalmente monofásicos de γ .

A tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de resistência à polarização dos revestimentos de ligas zinco-níquel em meio NaCl 5% massa e temperatura entre 20 e 23°C utilizando-se como referência um eletrodo de calomelano saturado e platina como contra eletrodo.

Tabela 4.2: Resultados obtidos para ensaios de resistência à polarização, 5% NaCl, 20 a 23°C, ECS; depósitos de ligas Zn-Ni.

CP	% Ni _{dep.}	I corr ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Ecorr (V)	Rp ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	% γ
1	3	32	-1,05	248	0
3	4,6	31	-1,03	260	0
5	6	16	-1,07	511	14
6	6,1	15	-1,03	520	13
7	8,9	35	-1,03	460	37
8	8,2	30	-1,02	260	32
10	6,5	14	-1,06	560	9
11	6,1	7	-1,06	1250	0
12	5,3	27	-1,02	300	0
13	6,3	18	-1,04	450	10
14	12,1	33	-1,01	450	97
15	10,6	75	-1,03	110	89
19	14,2	12	-0,97	2050	100
20	13,5	5	-0,98	1780	99
21	12,8	10	-0,99	780	98
24	14,3	8	-0,93	960	100
25	13,3	15	-0,95	570	100
29	14,8	25	-0,89	650	100
30	14,1	35	-0,95	240	100
31	13	5	-0,96	2000	100

A variação do potencial de corrosão em função do teor de níquel para depósitos constituídos somente pela fase η é apresentada na figura 4.37.

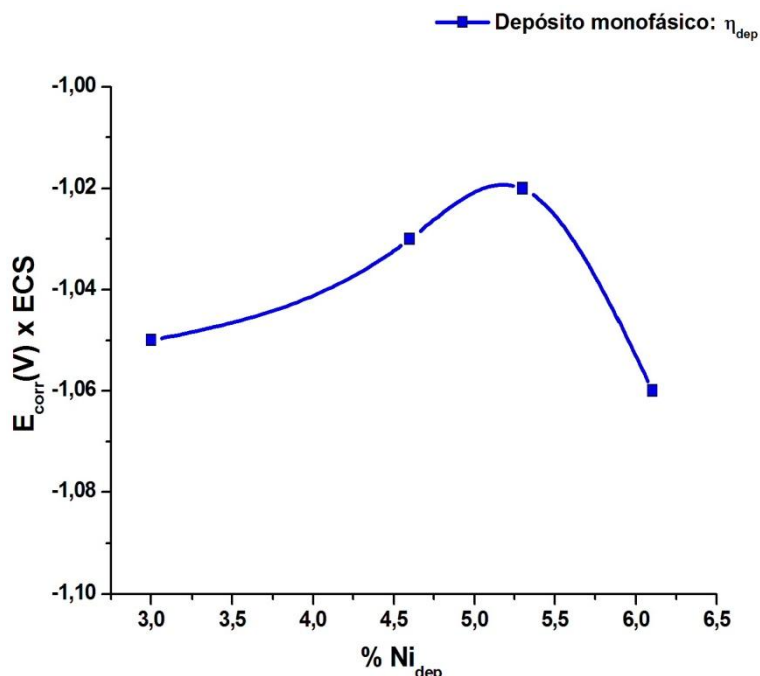


Figura 4.37: Variação do potencial de corrosão de ligas Zn-Ni monofásicas (η) em função do teor de níquel depositado.

Como pode ser observado, o potencial de corrosão torna-se mais positivo à medida que o teor de níquel no depósito aumenta de 3,0 (-1,05 V) para 5,1% em massa (-1,02 V). Entretanto, é verificado um deslocamento negativo no potencial de corrosão na condição de maior concentração de níquel no depósito (6,1% - 1,06V).

Em relação à corrente de corrosão, pode ser evidenciado a partir da figura 4.38 uma diminuição muito acentuada de 32 para $7\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ com o aumento do teor de níquel de 3,0% para 6,1% em massa nos depósitos monofásicos de η .

Tem sido relatado na literatura que o aumento do teor de níquel depositado é responsável pelo um aumento da resistência à corrosão da camada de ligas Zn-Ni [1,4,12,13]. Entretanto, a magnitude da variação da densidade de corrente de corrosão sugere que este comportamento pode estar associado ao efeito sinérgico da composição, estrutura e morfologia sobre a

resistência à corrosão da camada, sobretudo considerando que estes depósitos são nanoestruturados.

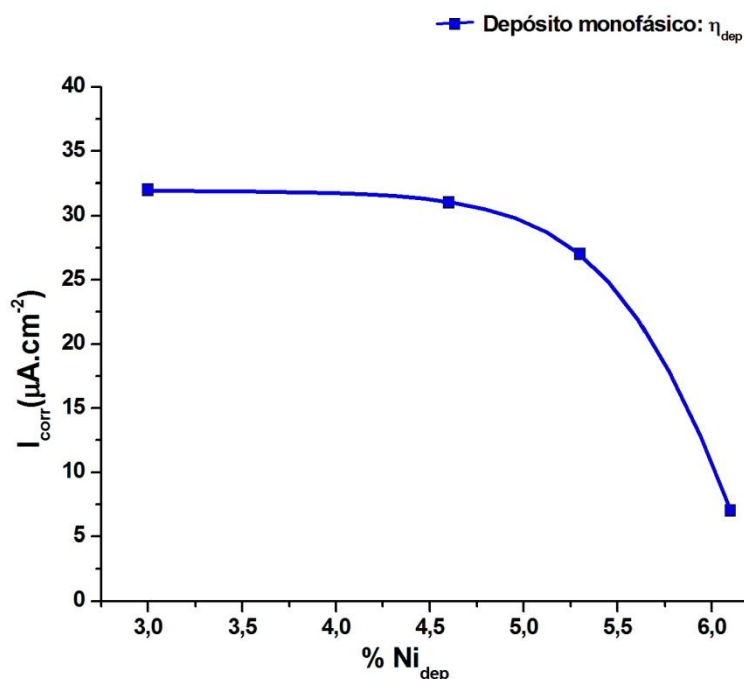


Figura 4.38: Variação da densidade de corrente de corrosão de ligas Zn-Ni monofásicas (η) em função do teor de níquel depositado.

Neste contexto, o depósito com 6,1% de níquel na liga, reúne todas as condições relativamente favoráveis para a resistência à corrosão, quais sejam: maior teor de níquel; menor tamanho de cristalito - 12nm [32]; orientação preferencial ao longo do plano (100) de maior densidade atômica [22] e finalmente uma morfologia coerente e homogênea (vide figura 4.10 (c)).

Embora estes fatores contribuintes sejam notórios, não é possível determinar qual deles exerce maior influência no comportamento observado, de modo que esta análise se torna ainda mais complexa quando considerada a contribuição da proporção relativa de fases nos depósitos bifásicos.

As figuras 4.39 e 4.40 exibem a variação do potencial de corrosão e da densidade de corrente de corrosão como função do teor de níquel na liga comparando-se depósitos constituídos majoritariamente pela fase η .

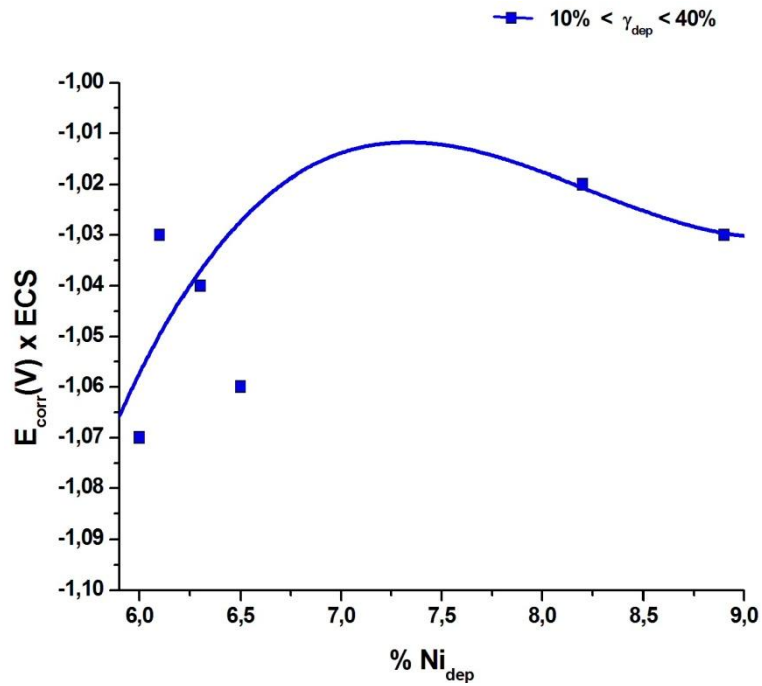


Figura 4.39: Variação do potencial de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com fração majoritária de η .

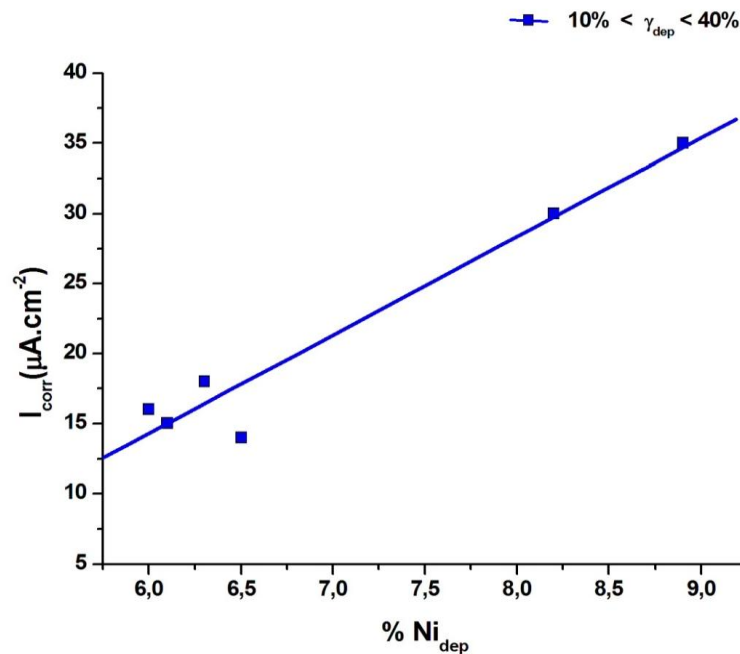


Figura 4.40: Variação da densidade de corrente de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com fração majoritária de η .

De modo geral, pode-se observar a partir da figura 4.39 que o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos com o aumento do teor global de níquel na liga, aumentando de -1,07V para -1,03V em função de um incremento de aproximadamente 3% em massa de níquel no depósito.

Distintamente ao observado para as ligas monofásicas de η , o aumento do teor global de níquel no depósito bifásico promoveu um aumento expressivo da densidade de corrente de corrosão, a qual variou de 18 para $35\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ com teores de níquel variando de 6,0% a 8,9% em massa (figura 4.40).

Analisando a morfologia da superfície destes depósitos é possível verificar que as menores densidades de corrente de corrosão observadas (14 e $18\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) ocorreram nos depósitos com morfologia coerente composta por grãos finos (figuras 4.21 (c) e (d) respectivamente) e orientação preferencial em $\eta(101)$, enquanto que a densidade de corrente de corrosão imediatamente superior foi verificada no depósito com morfologia nodular (figura 4.10 (e)) de mesma orientação preferencial.

Neste caso, a variação da resistência à corrosão pode ser atribuída à morfologia da superfície, uma vez que os teores de níquel (6,0 a 6,3%) e a proporção relativa de η (9 a 13%) foram muito próximos.

Por outro lado, o depósito que apresentou a maior densidade de corrente de corrosão ($35\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), apresentou 8,9% de níquel, uma morfologia homogênea e coerente, formada por grãos facetados e orientação preferencial ao longo do plano $\eta(101)$, porém com fração de η na liga de 37%.

Assim, torna-se evidente a contribuição majoritária da fração relativa de fases na resistência à corrosão, uma vez que o aumento da área catódica na liga pelo aumento da proporção γ (esta sendo catódica em relação à η), intensifica a contribuição da corrosão galvânica na corrente de corrosão total.

A figura 4.41 exhibe claramente a contribuição da fração da fase γ sobre a resistência à corrosão dos depósitos. À medida que a fração de γ aumenta, a razão área catódica / área anódica e a densidade de corrente de corrosão aumentam proporcionalmente, atingindo um máximo quando esta razão se aproxima da unidade.

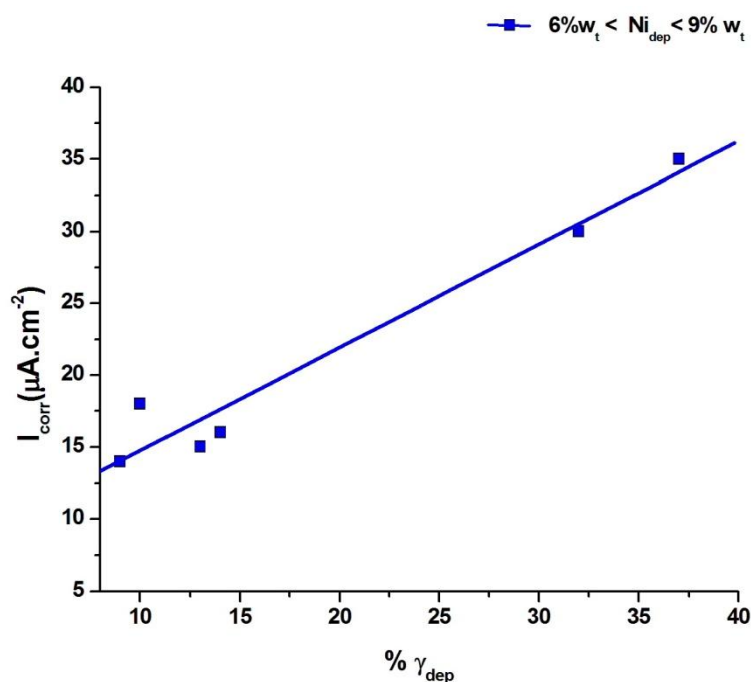


Figura 4.41: Variação da densidade de corrente de ligas Zn-Ni em função da fração mássica da fase γ para ligas bifásicas com teor de níquel entre 6 e 8,9% no depósito.

A variação do potencial de corrosão e da corrente de corrosão em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas ricas em γ e monofásicas (γ), podem ser observados nas figuras 4.42 e 4.43 respectivamente.

De modo geral, o aumento do teor de níquel no depósito torna o material mais nobre pelo deslocamento do potencial de equilíbrio para valores mais positivos, como pode ser evidenciado na figura 4.42, onde o potencial de corrosão aumenta quase que exponencialmente de -1,03 para -0,89V em função de um incremento de aproximadamente 5% de níquel na liga.

Para o caso da resistência à corrosão, um aumento de níquel no depósito entre 10,6% e 12,8% promoveu uma diminuição da densidade de corrente de corrosão de 75 para $10 \mu A \cdot cm^{-2}$, a qual pode ter sido amplificada em pela diminuição da ocorrência de corrosão galvânica em função do aumento da fração de γ na liga de 89% para 97% em volume, uma vez que a morfologia e a orientação destes depósitos são muito similares.

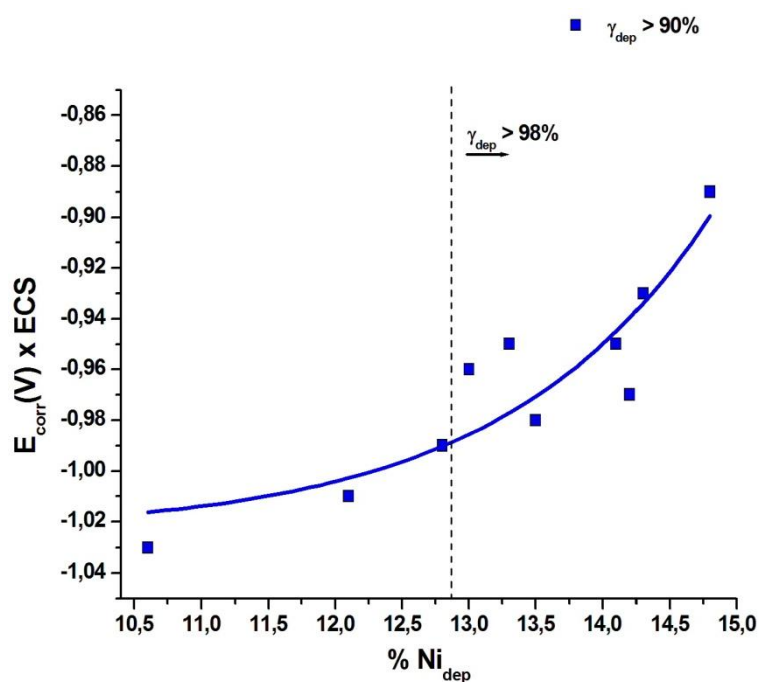


Figura 4.42: Variação do potencial de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com $\gamma > 90\%$ e monofásicas (γ).

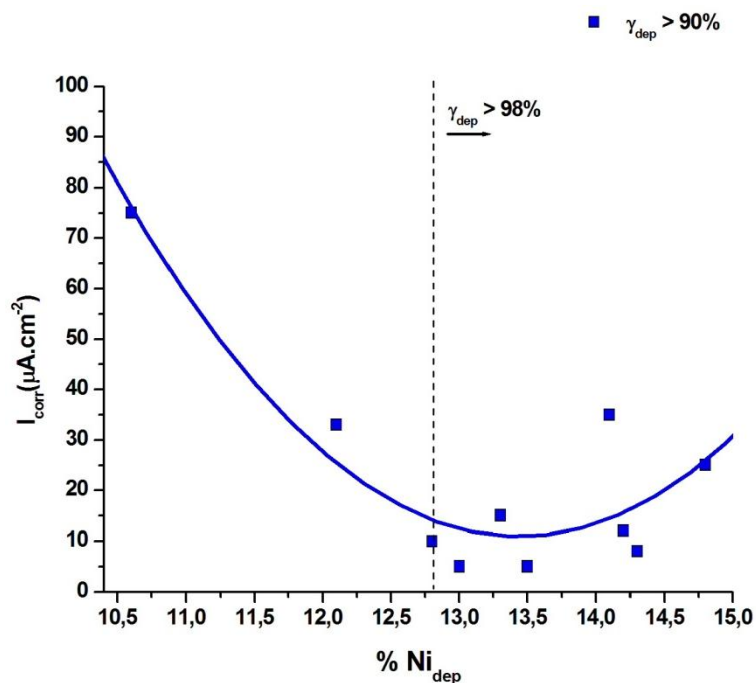


Figura 4.43: Variação da densidade de corrente de corrosão de ligas Zn-Ni em função do teor de níquel depositado para ligas bifásicas com $\gamma > 90\%$ e monofásicas (γ).

A partir de 12,8% de níquel, é verificada uma pequena diminuição da densidade de corrente de corrosão com o aumento da concentração deste elemento nos depósitos, atingindo um mínimo a 13,5% em massa ($5\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Neste intervalo de composições, a liga é praticamente monofásica e orientada em (330), de modo que o aumento da resistência verificado deve estar conjugado ao aumento de níquel e à evolução da morfologia de granular / nodular para um crescimento mais homogêneo de baixo facetamento. Para composições acima de 13,5%, pode ser evidenciado um aumento da corrente de corrosão com o aumento do teor de níquel, de forma que na liga com maior concentração deste elemento (14,8%) esse valor é de $25\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Este comportamento pode estar associado à modificação da orientação preferencial ao longo da face (600) nesta condição, uma vez que as morfologias coerentes e homogêneas foram obtidas neste intervalo de composições. Outra hipótese seria a presença de falhas no revestimento a ponto de permitir a difusão do eletrólito para a interface depósito / substrato, proporcionando assim a corrosão galvânica no depósito e o deslocamento positivo do potencial de corrosão.

4.3 Caracterização do Conjunto Depósito / Substrato

A obtenção dos revestimentos da liga zinco-níquel para realização dos ensaios de caracterização das propriedades mecânicas do conjunto depósito / substrato foi efetuada utilizando a melhor condição dentre aquelas avaliadas e mais duas condições que possibilitassem estimar o nível de controle exigido sobre uma variável de processamento para uma suposta operação em escala industrial, exceto para os ensaios de resistência à corrosão-fadiga, onde foi utilizada somente a melhor condição. A melhor condição de processamento foi selecionada considerando a obtenção de elevada eficiência de corrente; teor de níquel compatível com a manutenção da propriedade de sacrifício do revestimento, morfologia homogênea e coerente, estrutura monofásica e elevada resistência à corrosão. Já as condições de “controle” foram selecionadas considerando a variação da temperatura do eletrólito, frente à complexidade inerente em se manter uma faixa estreita de controle para este

parâmetro em escala industrial. O desempenho dos revestimentos foi comparado aos obtidos com revestimentos de cádmio, eletrodepositados segundo o processo especificado por uma empresa fabricante de trens de pouso de aeronaves para o revestimento de partes em aço baixa liga com resistência mecânica superior a 1450 MPa [131].

As condições experimentais empregadas, bem como os resultados obtidos são apresentados nas tabelas de 4.3 a 4.4 para os ensaios de fragilização por hidrogênio / corrosão sob tensão e corrosão-fadiga respectivamente.

Tabela 4.3: Resultados e condições experimentais – revestimento de corpos de prova para ensaios de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão.

Ensaio de Fragilização por Hidrogênio						
Eletrodeposição de Ligas Zinco - Níquel						
CP-FH	Eletrólito	J (mA.cm ⁻²)	T (°C)	Tempo (s)	m _{dep} (g)	ECC% ⁽¹⁾
1.1	0,45	50	25	770	0,0847	99
1.2					0,0825	97
1.3					0,0825	97
2.1			40		0,0840	99
2.2					0,0820	97
2.3					0,0830	98
3.1			55		0,0800	94
3.2					0,0800	94
3.3					0,0750	89
Eletrodeposição de Cádmio						
CP-FH	Eletrólito	J (mA.cm ⁻²)	T (°C)	Tempo (s)	m _{dep} (g)	ECC% ⁽¹⁾
4.1	vide	60	25	372	0,0826	98
4.2	seção 3.3				0,0829	98
4.3					0,0820	97
Ensaio de Corrosão Sob Tensão						
Eletrodeposição de Ligas Zinco - Níquel						
CP-CT	Eletrólito	J (mA.cm ⁻²)	T (°C)	Tempo (s)	m _{dep} (g)	ECC% ⁽¹⁾
1.1	0,45	50	25	770	0,0850	99
1.2					0,0847	99
1.3					0,0835	98
2.1			40		0,0843	99
2.2					0,0850	100
2.3					0,0836	99
3.1			55		0,0780	92
3.2					0,0790	93
3.3					0,0753	89
Eletrodeposição de Cádmio						
CP-CT	Eletrólito	J (mA.cm ⁻²)	T (°C)	Tempo (s)	m _{dep} (g)	ECC% ⁽¹⁾
1.1	vide	60	25	372	0,0830	98
1.2	seção 3.3				0,0833	99
1.3					0,0832	99

(1) Teor de níquel foi considerado aquele obtido na seção 4.1.

Tabela 4.4: Resultados e condições experimentais – corrosão-fadiga.

Ensaio de Corrosão - Fadiga						
Eletrólito de Ligas Zinco - Níquel						
CP-CF	Eletrólito	J (mA.cm ⁻²)	T (°C)	Tempo (s)	m _{dep} (g)	ECC% ⁽¹⁾
1.1	0,45	50	40	770	0,0835	98
1.2					0,0840	99
1.3					0,0832	98
1.4					0,0833	98
1.5					0,0825	97
1.6					0,0806	95
1.7					0,0821	97
Eletrólito de Cádmio						
CP-CF	Eletrólito	J (mA.cm ⁻²)	T (°C)	Tempo (s)	m _{dep} (g)	ECC% ⁽¹⁾
2.1	vide seção 3.3	60	25	372	0,0821	97
2.2					0,0826	98
2.3					0,0822	97
2.4					0,0830	98
2.5					0,0821	97
2.6					0,0822	97
2.7					0,0835	98

(1) Teor de níquel foi considerado aquele obtido na seção 4.1.

4.3.1 Ensaio de Fragilização por Hidrogênio

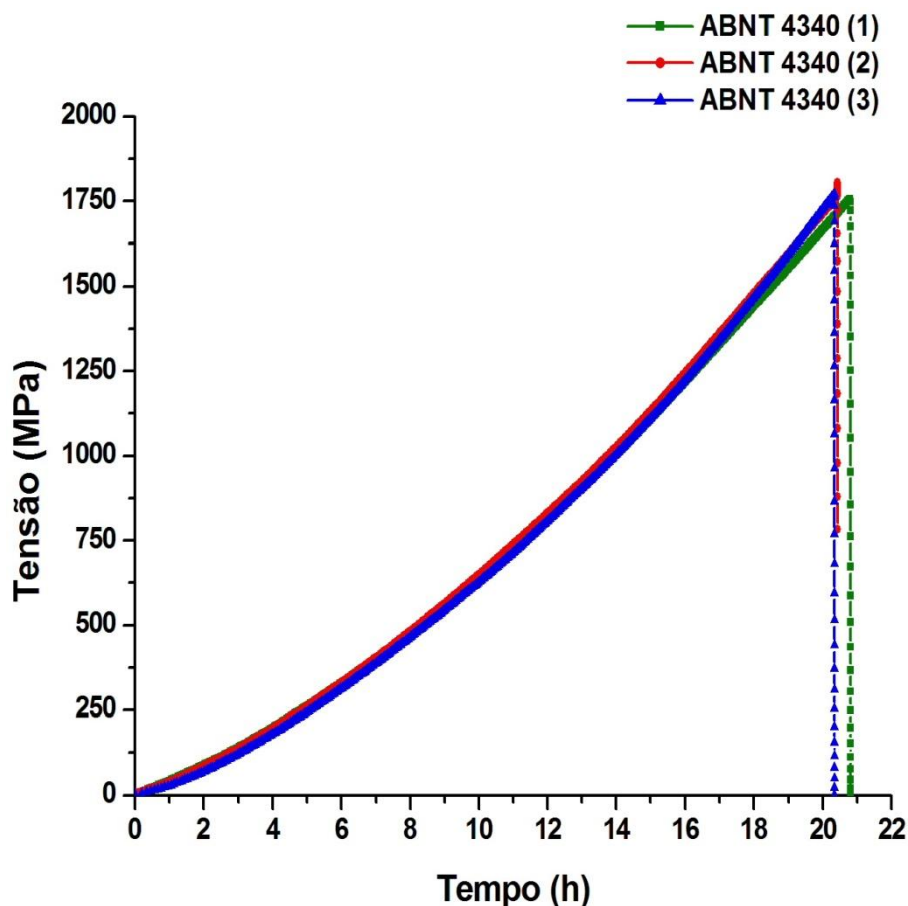
Os ensaios de fragilização por hidrogênio foram realizados em corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel e com cádmio aeronáutico de baixa fragilização de acordo com as condições especificadas na tabela 4.3, os quais foram submetidos a um tratamento térmico de desidrogenação a 190 +/- 10°C por 24 horas após a eletrodeposição.

O índice de fragilização relativa foi determinado comparando-se o tempo transcorrido para a fratura dos corpos de prova revestidos com um “padrão” não revestido, o qual foi submetido aos mesmos ciclos térmicos daqueles, mas não a fontes de hidrogenação.

A figura 4.44 exibe o diagrama tensão *versus* tempo de fratura para os corpos de prova “padrão” submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação de $9 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$.

Como pode ser observado, o limite de resistência a tração médio dos corpos de prova “padrão” é de 1778 MPa, compatível com o esperado para o ciclo térmico de têmpera / revenimento empregado.

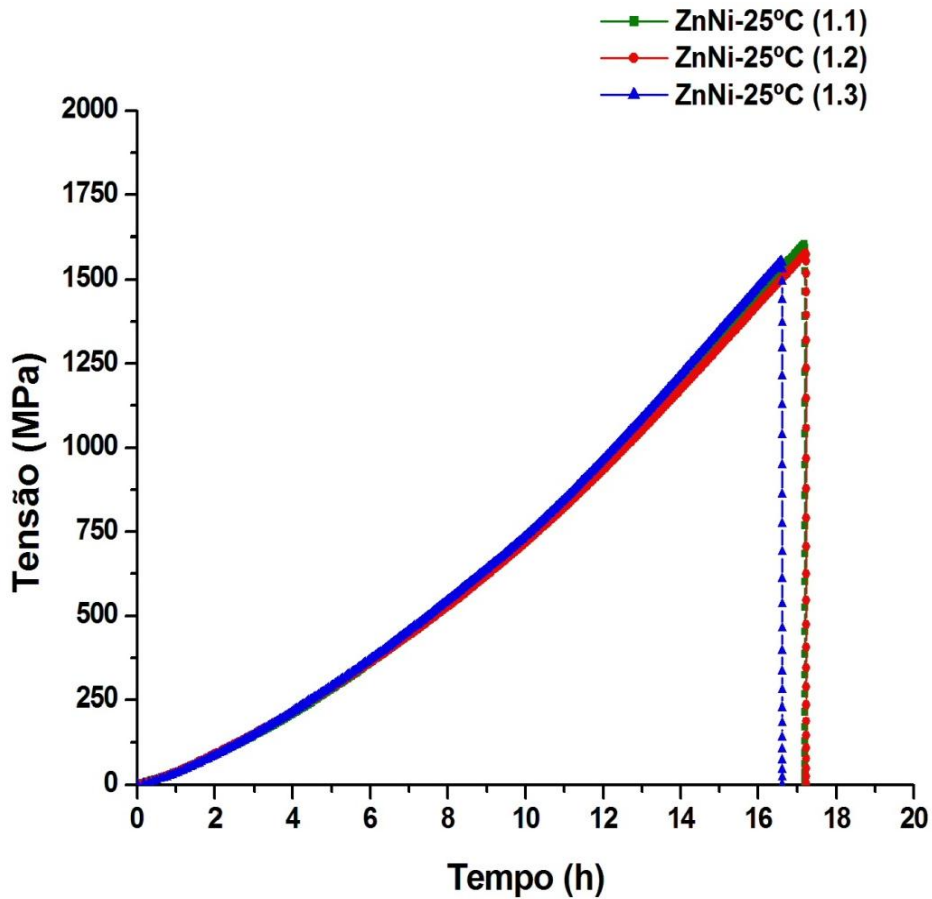
O tempo médio para fratura obtido na taxa de deformação empregada, utilizado como referência para determinação do índice de fragilização dos corpos de prova revestidos de acordo com a equação (3.6), foi de 20,5 horas.



CDP	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)	Deformação (%)
ABNT 1	1766,82	20,3	5,71
ABNT 2	1772,62	20,4	5,66
ABNT 3	1796,38	20,8	5,82
Média	1778,61	20,5	5,73
Desvio Pad.	15,66	0,25	0,082

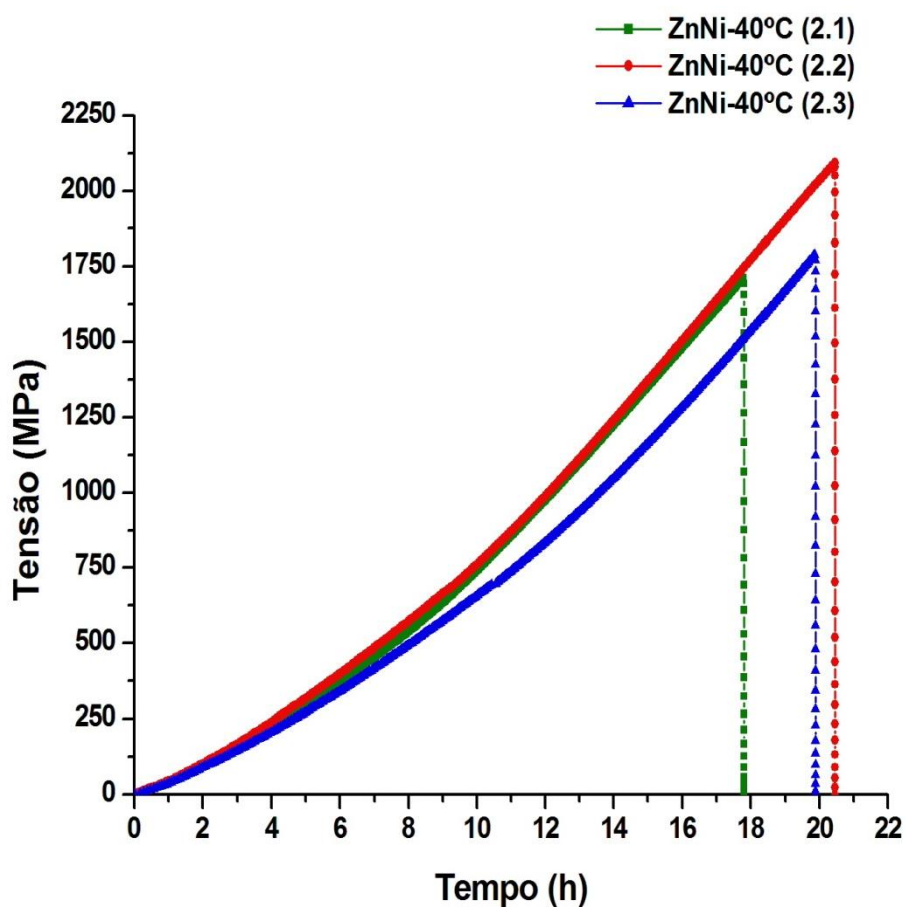
Figura 4.44: Tensão *versus* tempo de fratura para os corpos de prova “padrão” submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

As figuras 4.45 a 4.48 exibem os de diagramas tensão *versus* tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C, 40°C, 55°C e cádmio respectivamente.



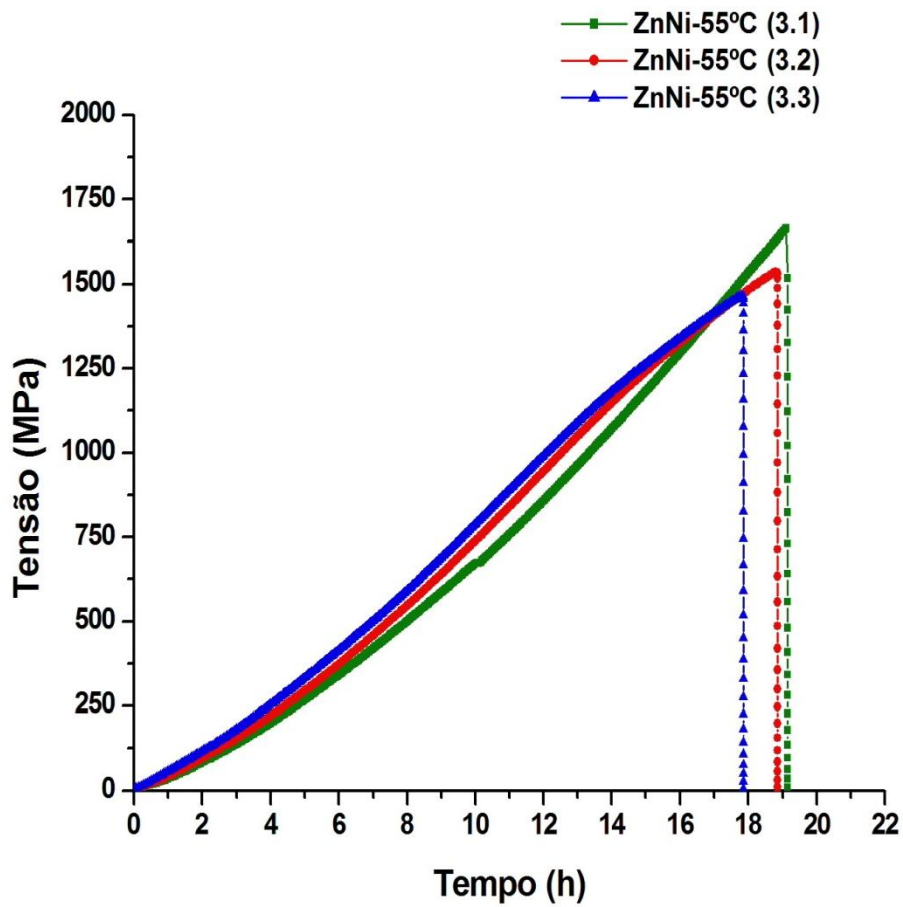
CP-FH	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
ZnNi -1.1	1605,57	17,2
ZnNi -1.2	1575,40	17,2
ZnNi -1.3	1552,20	16,6
Média	1577,72	17,0
Desvio Pad.	26,76	0,34

Figura 4.45: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.



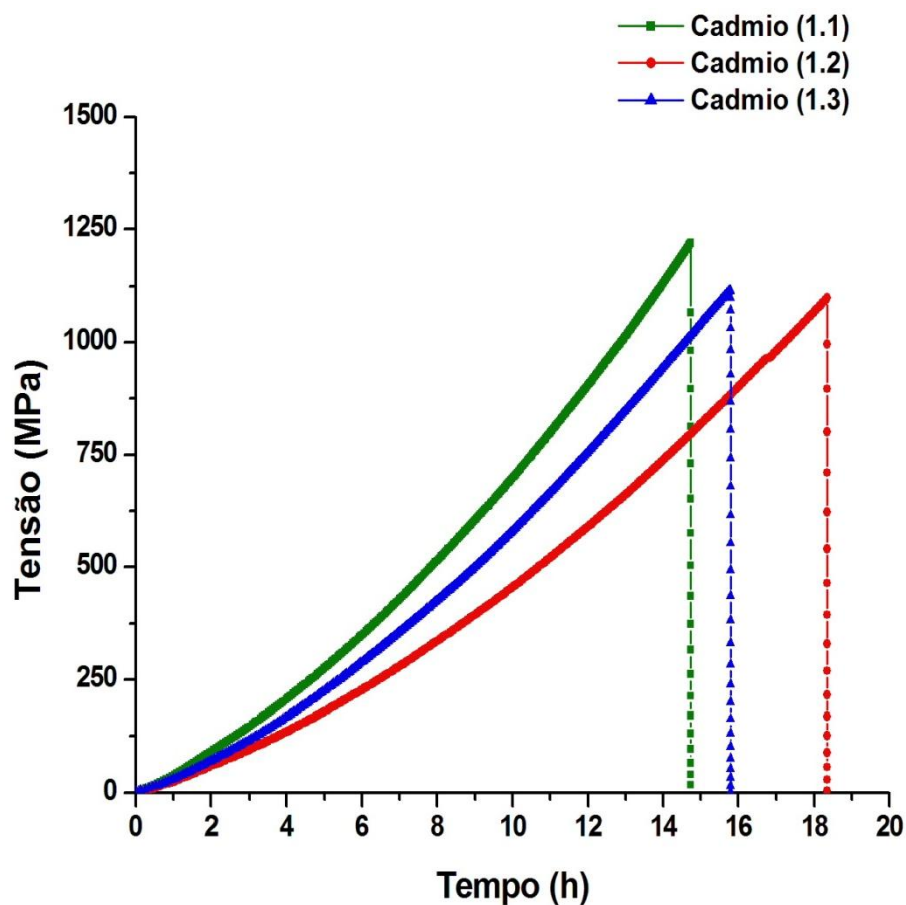
CP-FH	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
ZnNi -2.1	1705,09	17,8
ZnNi -2.2	2083,06	20,5
ZnNi -2.3	1781,19	19,9
Média	1856,45	19,4
Desvio Pad.	199,91	1,38

Figura 4.46: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 40°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.



CP-FH	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
ZnNi -3.1	1660,47	19,1
ZnNi -3.2	1538,71	18,9
ZnNi -3.3	1458,69	17,9
Média	1552,62	18,6
Desvio Pad.	101,61	0,67

Figura 4.47: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 55°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.



CP-FH	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
Cádmio – 1.1	1118,48	14,7
Cádmio – 1.2	1101,63	18,4
Cádmio – 1.3	1105,70	15,8
Média	1108,60	16,3
Desvio Pad.	8,79	1,88

Figura 4.48: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com cádmio submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Pode ser observado comparando-se as figuras 4.45 q 4.48 que o corpo de prova revestido com a liga zinco-níquel a 40°C (19,4 horas) apresentou o maior tempo médio de até a fratura, seguido pelo depósito obtido a 55°C (18,6 horas) e finalmente por aquele obtido a 25°C (17,0 horas).

Inesperadamente, os corpos de prova revestidos com cádmio romperam no menor tempo dentre as condições ensaiadas (16,3 horas), de modo que este revestimento resultou em um maior índice de fragilização para o metal base como pode ser observado na figura 4.49.

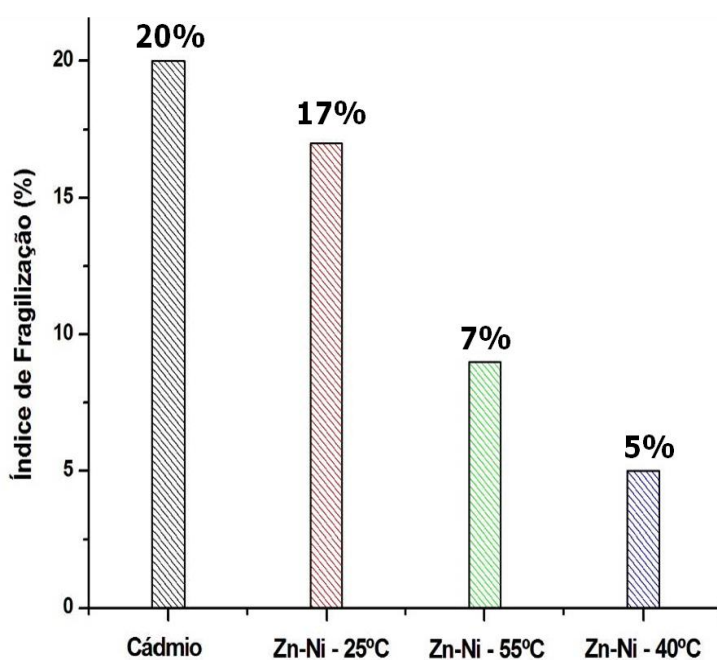


Figura 4.49: Índice relativo de fragilização para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C (I = 17%); 40°C (I = 5%); 55°C (I = 7%) e cádmio (I = 20%).

Estes resultados não podem ser explicados por diferenças na eficiência do processo de eletrodeposição, uma vez que tanto os depósitos de cádmio quanto das ligas zinco-níquel apresentaram eficiência de corrente em torno de 98% (exceto para a condição de 55°C cuja eficiência média foi de 92%) o que representa, considerando como única reação secundária a descarga de hidrogênio, uma redução de $3 \cdot 10^{-5}$ mol de H durante a eletrodeposição de cádmio, $5,3 \cdot 10^{-5}$ mol de H durante a eletrodeposição de zinco-níquel a 25 e 40°C e $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol de H a 55°C.

Dessa forma, os resultados observados podem estar associados a diferenças entre a difusividade do hidrogênio no cádmio e na liga Zn-Ni e/ou entre as constantes cinéticas da descarga de hidrogênio nestas superfícies.

Com o objetivo de verificar uma destas possibilidades, foram realizadas medidas de polarização nas amostras revestidas com ligas zinco-níquel e cádmio em solução NaCl 5% em massa e aplicado o modelo de IPZ [73] modificado por Elhamid [80] para determinação da constante de recombinação (k_3 - reação 2.8) e densidade de corrente de troca a partir da regressão linear da seguinte relação:

$$i_c e^{\frac{F\alpha\eta}{RT}} = i_0 \left(1 - \frac{\sqrt{i_c}}{\sqrt{Fk_3}} \right) \quad (4.13)$$

As figuras 4.50 a 4.53 exibem os ajustes efetuados para os dados das medidas de polarização catódica (curvas de Tafel apresentadas na seção 4.3.2) e as constantes de recombinação calculadas para amostras revestidas com ligas zinco-níquel a 25°C, 40°C, 55°C e cádmio respectivamente, enquanto a figura 4.54 apresenta a correlação observada entre o índice de fragilização e a constante de recombinação calculada para cada revestimento.

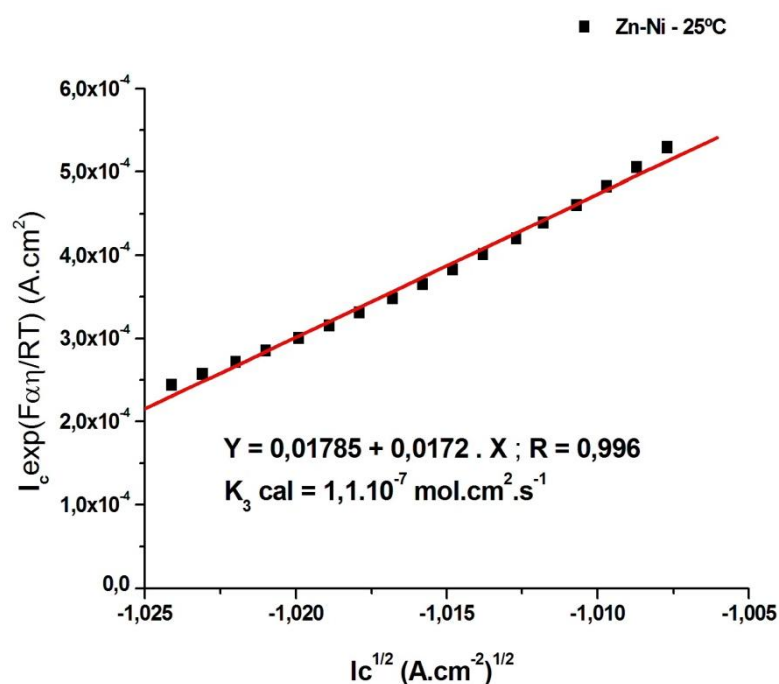


Figura 4.50: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: Zn-Ni - 25°C; NaCl 5% massa - referência ECS.

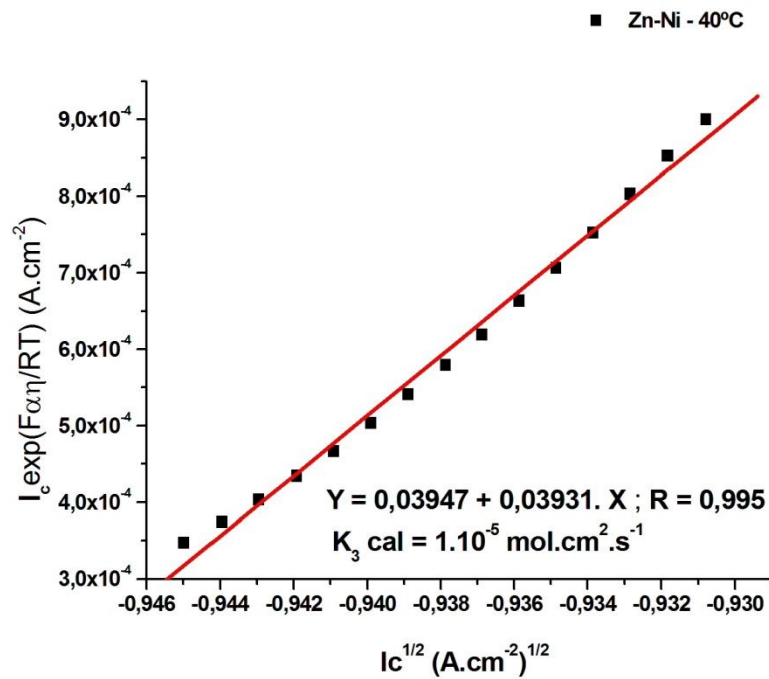


Figura 4.51: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: Zn-Ni - 40°C; NaCl 5% massa - referência ECS.

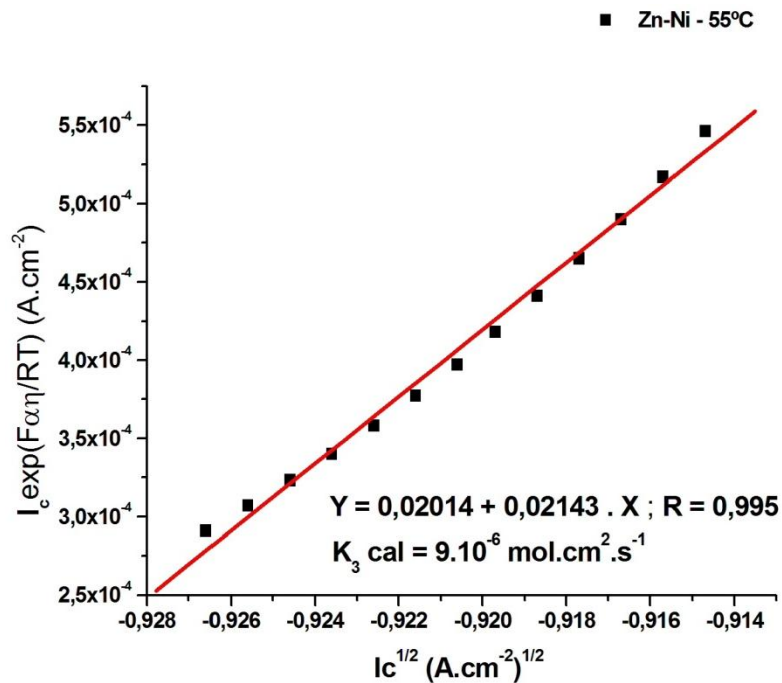


Figura 4.52: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: Zn-Ni - 55°C; NaCl 5% massa - referência ECS.

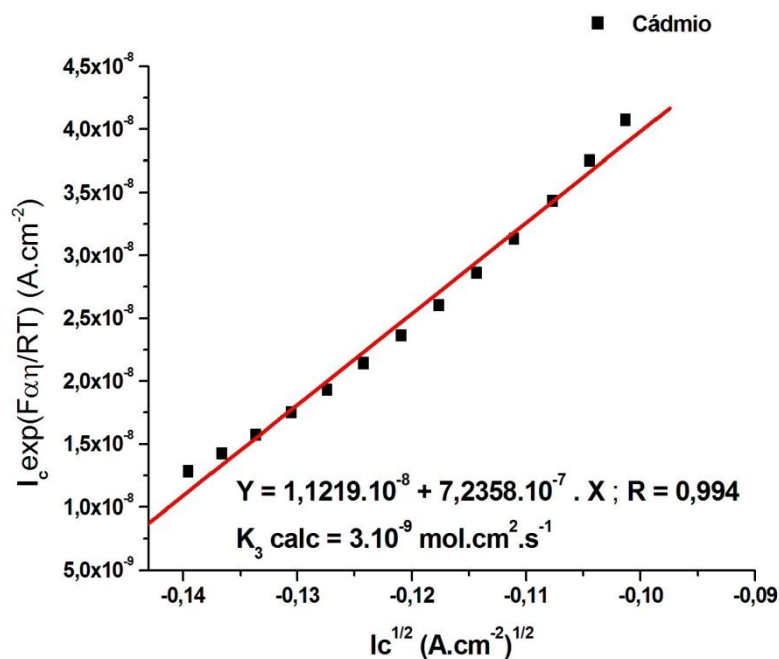


Figura 4.53: Relação entre a função de “carga” de hidrogênio e a raiz quadrada da corrente catódica: cádmio; NaCl 5% massa - referência ECS.

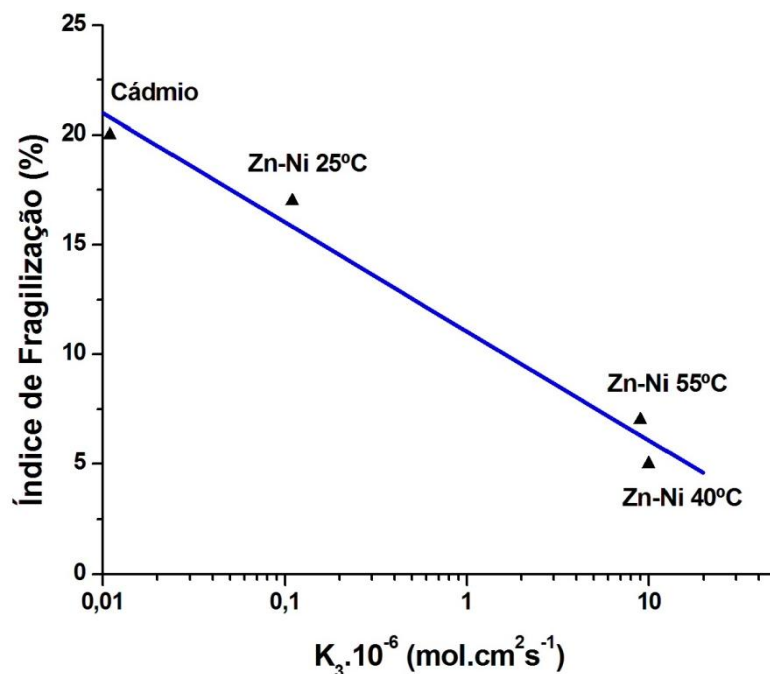


Figura 4.54: Relação entre o índice de fragilização e a constante de recombinação (k_3) determinada para cada revestimento através do modelo IPZ modificado.

Pode ser observado que o aumento do índice de fragilização por hidrogênio associado aos revestimentos coincide com a diminuição da constante de recombinação para o hidrogênio na superfície dos mesmos.

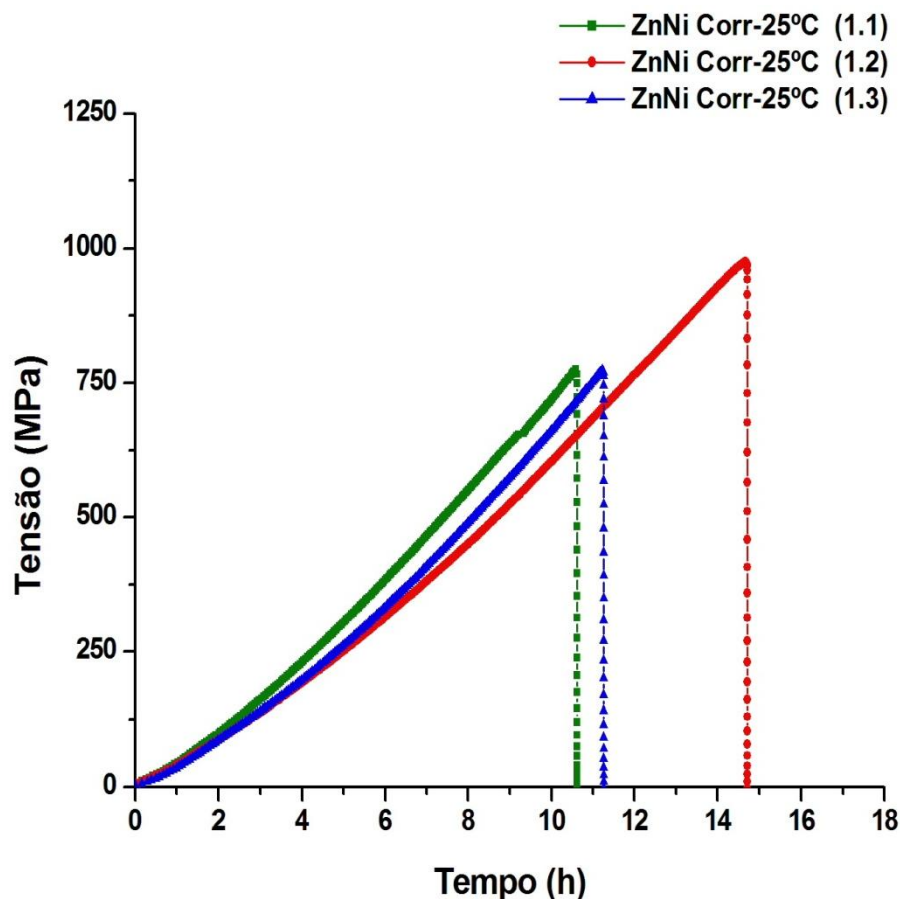
Assim, quanto maior a constante de recombinação, mais hidrogênio gasoso é desprendido e conseqüentemente menos hidrogênio atômico está disponível para difundir através do depósito e se incorporar ao substrato.

Entretanto, deve ser considerada a existência de um erro intrínseco no valor destas constantes, uma vez que existe também a descarga de oxigênio no meio, a qual não foi considerada. Contudo, os valores obtidos estão próximos daqueles da referência [36] determinados em célula de Devanathan utilizando o modelo IPZ ($1,66 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para cádmio e $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para uma liga Zn-Ni com 14% em massa de níquel). Estes resultados demonstram a importância das condições de processamento sobre a indução de fragilização por hidrogênio na eletrodeposição de ligas zinco-níquel, uma vez que a 25°C, onde a constante de recombinação é praticamente uma ordem de magnitude menor que nas demais temperaturas estudadas, o depósito apresenta cerca de 6,5% em massa de níquel na liga e fração relativa de fase η da ordem de 91% em volume. Por outro lado, nas condições de 40°C e 55°C, os depósitos apresentam respectivamente 13,5% e 14,1% em massa de níquel e estrutura praticamente monofásica de γ , com constante de recombinação de mesma ordem de magnitude, indicando que o índice de fragilização ao metal base pode ser reduzido em condições de processamento que promovam a obtenção de depósitos monofásicos de γ .

4.3.2 Ensaio de Corrosão Sob Tensão

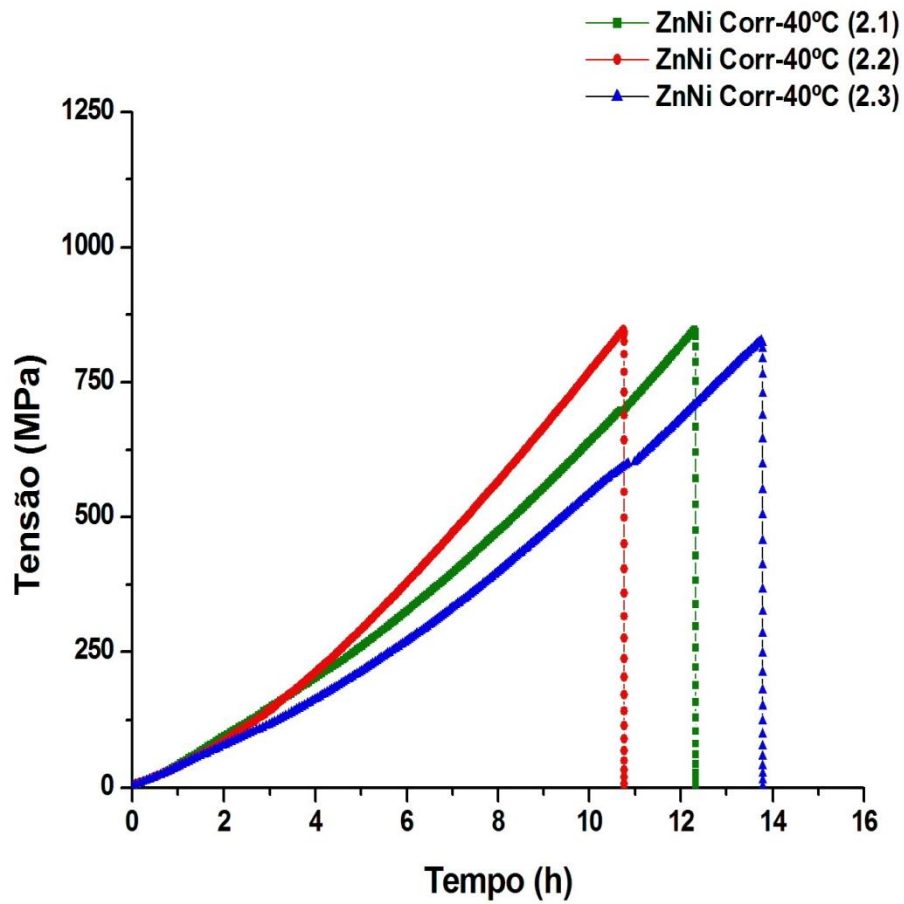
Os ensaios de corrosão sob tensão foram realizados em meio NaCl 5% em massa em corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel e com cádmio, os quais foram submetidos a um tratamento térmico de desidrogenação a 190 +/- 10°C por 24 horas após a eletrodeposição. Os revestimentos foram removidos localizadamente da região entalhada da superfície dos corpos de prova de modo a permitir a exposição de uma área de aproximadamente 0,2 cm² do metal base.

As figuras 4.55 a 4.58 exibem os de diagramas tensão *versus* tempo de fratura em meio corrosivo para os corpos de prova revestidos com ligas Zn-Ni a 25°C, 40°C, 55°C e cádmio respectivamente.



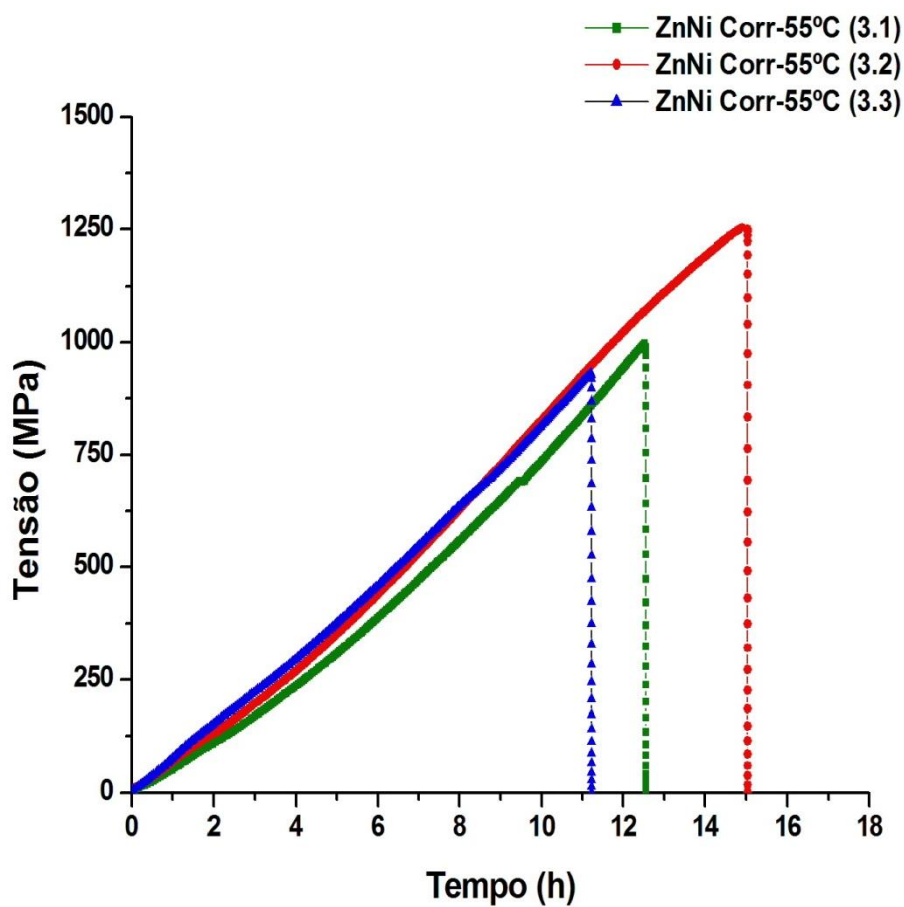
CP-CT	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
ZnNi – 1.1	771,40	10,6
ZnNi – 1.2	980,23	14,7
ZnNi – 1.3	770,54	11,3
Média	840,72	12,2
Desvio Pad.	120,82	2,20

Figura 4.55: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.



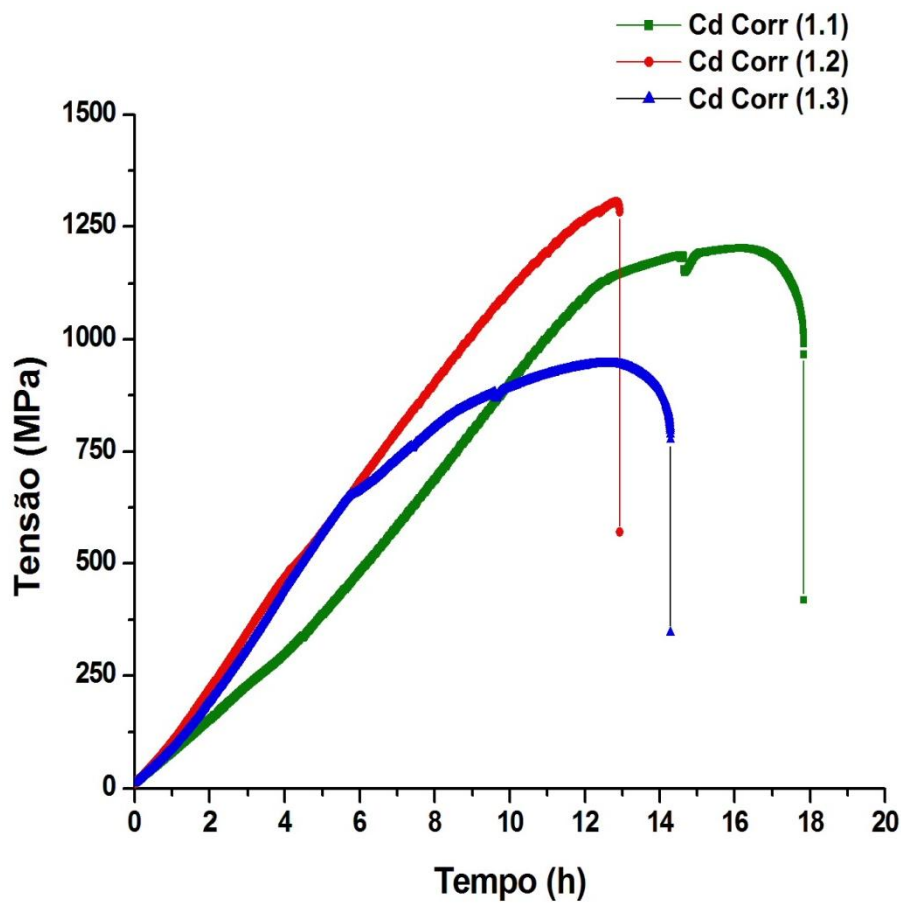
CP-CT	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
ZnNi – 2.1	893,63	12,3
ZnNi – 2.2	843,73	10,8
ZnNi – 2.3	989,66	13,8
Média	909,01	12,3
Desvio Pad.	74,17	1,51

Figura 4.56: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 40°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.



CP-CT	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
ZnNi – 3.1	993,16	12,6
ZnNi – 3.2	1247,53	15,0
ZnNi – 3.3	927,23	11,2
Média	1055,97	12,9
Desvio Pad.	169,14	1,93

Figura 4.57: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 55°C submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.



CP-CT	Tensão de Fratura (Mpa)	Tempo Fratura (h)
Cádmio – 1.1	1198,6	17,83
Cádmio – 1.2	953,59	14,29
Cádmio – 1.3	1305,9	12,92
Média	1152,70	15,0
Desvio Pad.	180,58	2,53

Figura 4.58: Tensão versus tempo de fratura para os corpos de prova revestidos com cádmio submetidos a um carregamento de tração com taxa de deformação constante de $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em meio corrosivo de NaCl 5% em massa.

Pode ser observado que o corpo de prova revestido com cádmio apresentou o maior tempo médio até a fratura (15 horas), seguido respectivamente pelos depósitos da liga Zn-Ni obtidos a 55°C (12,9 horas), 40°C (12,3 horas) e 25°C (12,2 horas).

O índice relativo de fragilização em corrosão sob tensão para os corpos de prova revestidos é apresentado na figura 4.59, onde pode ser observado que o revestimento de cádmio resultou em um menor índice de fragilização para o metal base.

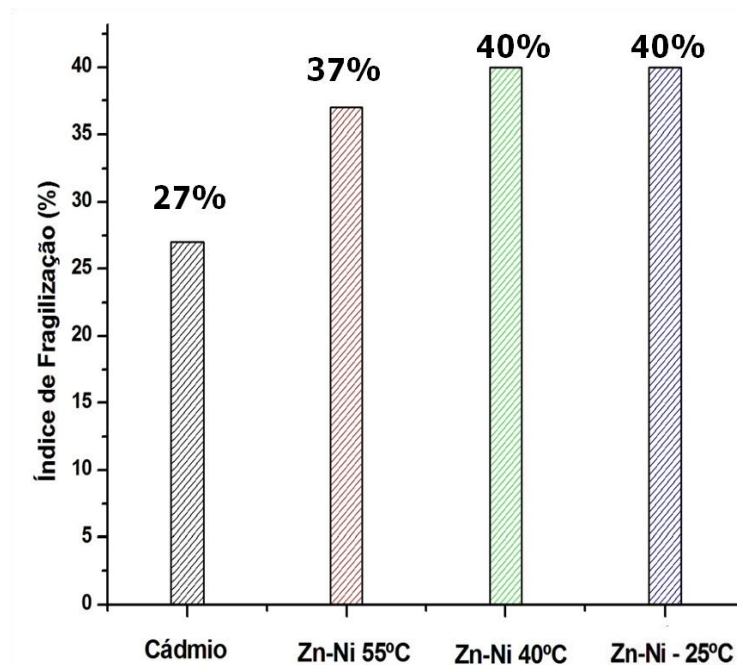


Figura 4.59: Índice relativo de fragilização por corrosão sob tensão para os corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel a 25°C (I = 40%); 40°C (I = 40%); 55°C (I = 37%) e cádmio (I = 27%).

Uma hipótese que poderia explicar este comportamento é a diferença entre os potenciais de corrosão entre o revestimento e o aço e a magnitude da densidade de corrente de corrosão galvânica gerada pelo par, considerando que o hidrogênio é formado devido à reação catódica na superfície exposta do corpo de prova. Nesse sentido, corpos de prova sem revestimento, revestidos com cádmio e com ligas Zn-Ni foram submetidos à polarização

potenciodinâmica em meio NaCl 5% em massa a temperatura ambiente para determinação do potencial de corrosão do par e da densidade de corrente de corrosão do revestimento ligado ao substrato mais nobre.

Uma vez que os corpos de prova revestidos foram submetidos à tratamento térmico de desidrogenação após a eletrodeposição, foi avaliada a possibilidade de ocorrência variação da resistência à corrosão dos depósitos de ligas Zn-Ni como consequência de possíveis alterações na estrutura de fases destes revestimentos proporcionadas pelo ciclo térmico. A figura 4.60 exibe curvas de polarização obtidas para o aço ABNT 4340 sem revestimento, corpos de prova revestidos com cádmio e com ligas Zn-Ni nas condições tratado e não tratado termicamente.

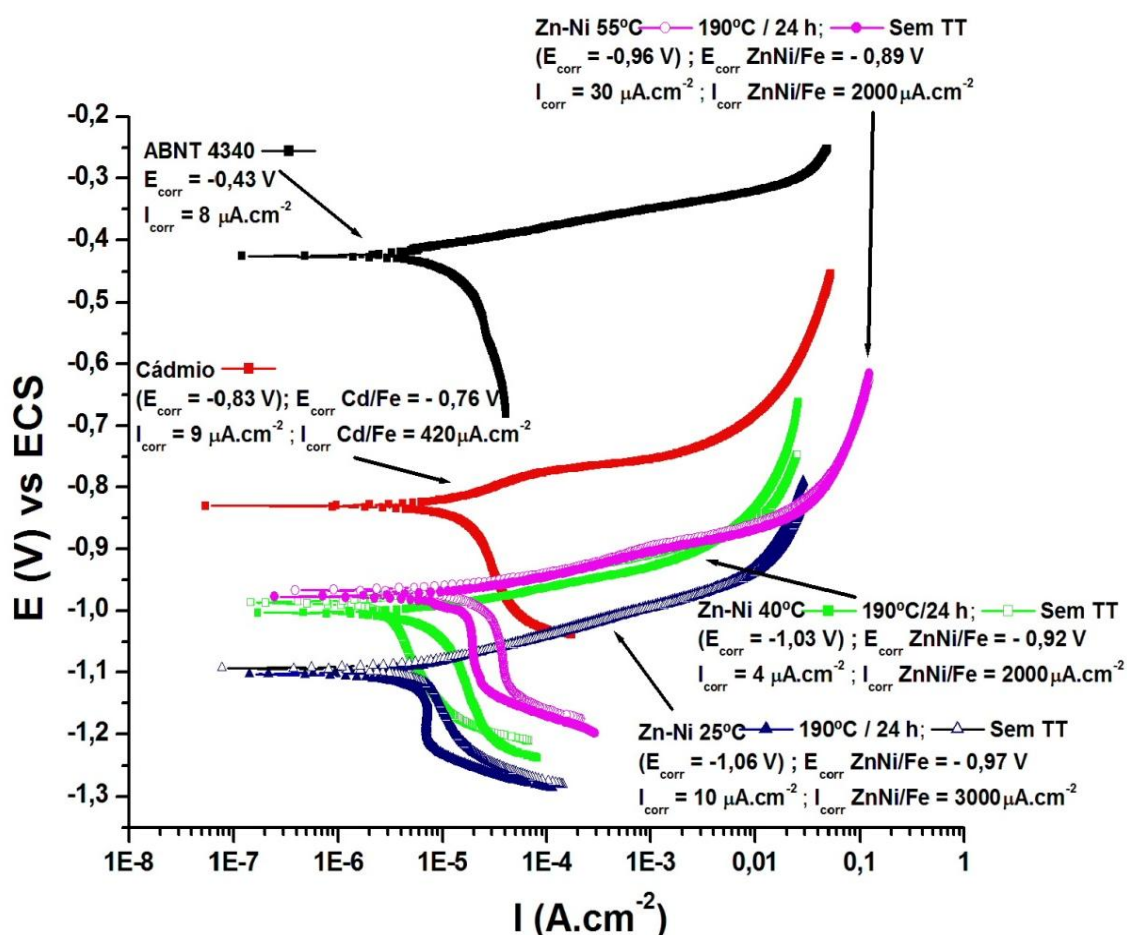


Figura 4.60: Curvas de polarização obtidas para depósitos de Zn-Ni, cádmio e aço ABNT 4340 sem revestimento. NaCl 5% massa - referência ECS.

É possível verificar que o tratamento térmico não modificou substancialmente o potencial de corrosão e a corrente de corrosão dos depósitos de ligas Zn-Ni, os quais apresentaram potencial de corrosão mais negativo que o revestimento de cádmio, com potencial galvânico em relação ao aço de -0,89V, -0,92V e -0,97V para os depósitos obtidos nas condições de 55°C, 40°C e 25°C respectivamente.

A figura 4.61 exibe a dependência entre o índice de fragilização para o metal base em função do potencial galvânico do par, sendo o primeiro tanto maior quanto for à magnitude deste potencial.

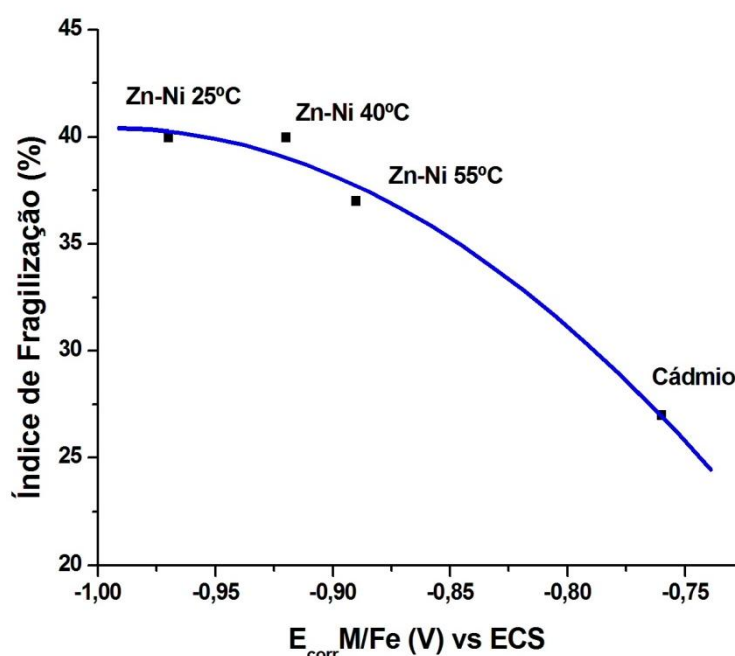


Figura 4.61: Índice relativo de fragilização em função do potencial de corrosão do par Zn-Ni/Fe e Cd/Fe. NaCl 5% massa - referência ECS.

Adicionalmente, pode-se observar que a corrente de corrosão gerada no cádmio ligado ao aço é da ordem de $420\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (determinada graficamente na figura 4.60), enquanto para a liga Zn-Ni obtida a 25°C este valor é de aproximadamente $3000\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, de modo que a quantidade de hidrogênio gerada na superfície exposta do aço devido à reação catódica é praticamente 7 vezes maior para esta liga.

O hidrogênio assim gerado se difunde para o interior do substrato e causa a degradação de sua resistência mecânica. Conseqüentemente, o índice de fragilização obtido será diretamente proporcional à corrente de corrosão do par como pode ser observado na figura 4.62.

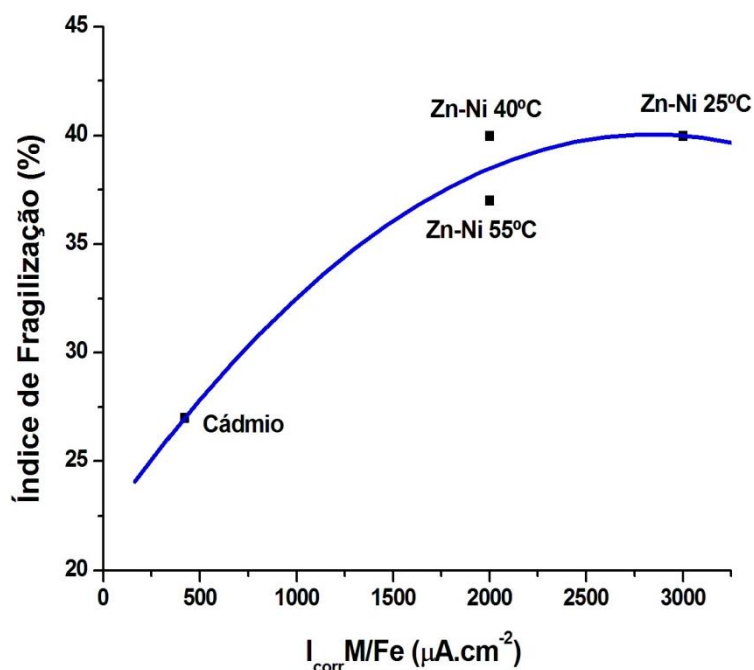


Figura 4.62: Índice relativo de fragilização em função da corrente de corrosão galvânica do par Zn-Ni/Fe e Cd/Fe. NaCl 5% massa - referência ECS.

4.3.3 Ensaio de Corrosão - Fadiga

Os ensaios de corrosão - fadiga foram realizados em meio corrosivo NaCl 5% em massa para corpos de prova revestidos com ligas zinco-níquel e com cádmio de baixa fragilização os quais foram submetidos a um tratamento térmico de desidrogenação a $190 \pm 10^\circ C$ por 24 horas após a eletrodeposição e para corpos de prova "controle" sem revestimento ensaiados em atmosfera ambiente.

Os corpos de prova foram submetidos a carregamentos cíclicos tração / tração (fadiga axial) com assimetria de ciclo $R = 0,1$ sob frequência de 20 hertz. O número de ciclos máximo considerado como sendo o limite para a fratura foi

de 5.10^6 . A tabela 4.5 apresenta as condições de carregamento empregadas e os resultados obtidos.

Tabela 4.5: Resultados e condições de ciclo de trabalho e tensão máxima para ensaios de fadiga axial: “controle” e corpos de prova revestidos.

Corpo de Prova: aço ABNT 4340 sem revestimento Meio: atmosfera ambiente			
Ensaio	Carga Média (MPa)	Amplitude de Carga (MPa)	Número de Ciclos
1	770,00	630,00	70723
2	660,00	540,00	1207214
3	605,00	495,00	> 5.10^6
4	522,00	427,50	> 5.10^6
5	495,00	405,00	> 5.10^6
6	467,50	382,50	> 5.10^6
7	412,50	337,50	> 5.10^6
Corpo de Prova: aço ABNT 4340 - revestido com Zn-Ni Meio: NaCl 5% massa			
Ensaio	Carga Média (MPa)	Amplitude de Carga (MPa)	Número de Ciclos
8	605,00	495,00	69032
9	495,00	405,00	1493409
10	440,00	360,00	> 5.10^6
11	412,50	337,50	> 5.10^6
12	357,50	292,50	> 5.10^6
13	302,50	247,50	> 5.10^6
14	275,00	225,00	> 5.10^6
Corpo de Prova: aço ABNT 4340 - revestido com Cádmio Meio: NaCl 5% massa			
Ensaio	Carga Média (MPa)	Amplitude de Carga (MPa)	Número de Ciclos
15	605,00	495,00	67732
16	495,00	405,00	515522
17	440,00	360,00	> 5.10^6
18	412,50	337,50	> 5.10^6
19	357,50	292,50	> 5.10^6
20	302,50	247,50	> 5.10^6
21	275,00	225,00	> 5.10^6

A figura 4.63 apresenta a relação entre a carga média aplicada e o número de ciclos decorridos até a fratura para corpos de prova sem revestimento ensaiados em atmosfera ambiente e corpos de prova revestidos com cádmio e ligas Zn-Ni ensaiados em meio corrosivo.

Pode ser observado que o aço ABNT 4340 apresentou resistência à fadiga de 605 MPa, uma vez que não houve fratura dos corpos de prova até $5 \cdot 10^6$ ciclos quando submetidos à carregamentos cíclicos em tensões médias inferiores a esta em atmosfera ambiente.

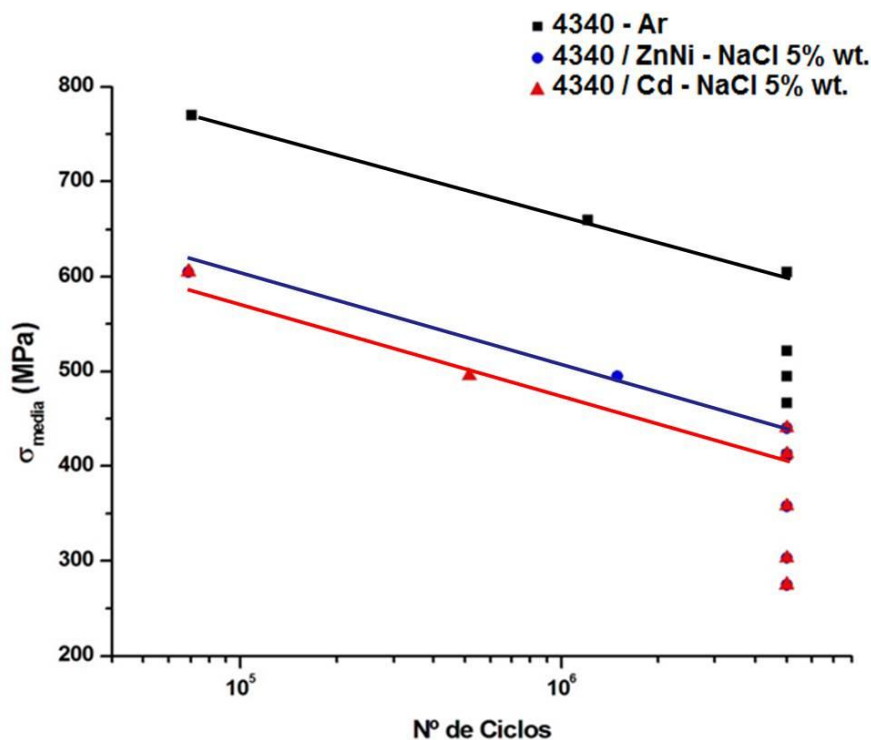


Figura 4.63: Curva de tensão média versus número de ciclos até a fratura para corpos de prova de aço ABNT 4340 sem revestimento em atmosfera ambiente e corpos de prova revestidos com ligas Zn-Ni e cádmio em solução de NaCl 5% massa.

Por outro lado, em meio corrosivo, houve uma redução de aproximadamente 30% na resistência à fadiga dos corpos de prova revestidos com ligas Zn-Ni e cádmio em relação ao aço ABNT 4340 sem revestimento em atmosfera ambiente.

Este comportamento seria esperado tendo em vista que a ação sinérgica de carregamento cíclico e meio corrosivo propicia condições para nucleação de trincas em níveis de tensão inferiores àqueles necessários para a nucleação em atmosfera ambiente. Neste contexto, a presença de falhas no revestimento de sacrifício em extensão suficiente para permitir a difusão do eletrólito para a interface depósito / substrato, sejam elas inerentes ao depósito ou originadas durante o carregamento, tem papel fundamental na nucleação e propagação de trincas assistida pelo hidrogênio gerado devido à semi-reação catódica.

No entanto, não houve variação significativa em relação ao desempenho dos corpos de prova revestidos com cádmio e com ligas Zn-Ni em meio corrosivo, de modo que, no regime de alto ciclo, ambos os revestimentos apresentaram capacidade de proteger o substrato e evitar falha por corrosão-fadiga, considerando que aços baixa liga e alta resistência mecânica sem revestimento podem experimentar a eliminação do limite de resistência à fadiga quando solicitados em meio corrosivo [125].

Adicionalmente, é possível afirmar que a redução da resistência à fadiga de baixo ciclo em meio corrosivo observada para os corpos de prova revestidos com Zn-Ni e cádmio não foi tão significativa se comparada ao efeito deletério de outros revestimentos de elevada tensão interna de tração, como é o caso de depósitos de cromo duro, que podem reduzir, em atmosfera ambiente, a resistência à fadiga do material revestido em até 40% em relação ao material sem revestimento [121].

4.4 Considerações Finais: Processamento – Estrutura – Propriedades

A estrutura e composição dos revestimentos de zinco-níquel, obtidos por eletrodeposição em meio aquoso de cloretos, foram significativamente influenciadas pelas condições de processamento. Dentre as condições de densidade de corrente, temperatura e composição do eletrólito empregadas, foram obtidos depósitos em uma ampla gama de composições (teor de níquel entre 3% a 49,2%, em massa), morfologia de superfície e estrutura de fases.

Em todas as condições ensaiadas, verificou-se a ocorrência de codeposição anômala, uma vez que o teor de níquel nos depósitos foi inferior à fração mássica de seus íons em solução e ao teor de zinco depositado.

De modo geral, a quantidade de níquel na liga mostrou-se diretamente proporcional à temperatura e à razão mássica $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ do eletrólito, e inversamente proporcional à densidade de corrente catódica para condições de descarga de zinco controlada por ativação. Entretanto, foi verificado um aumento no teor de níquel depositado de 4,3% para 49,2% em massa, com o aumento da densidade de corrente em condições nas quais o controle do processo de descarga de zinco deu-se por transferência de massa (a 25°C e razão mássica $Ni^{2+}/Ni^{2+}+Zn^{2+}$ no eletrólito de 0,6), possibilitando, pela primeira vez, a identificação de uma faixa de transição do processo anômalo para regular, governada exclusivamente por parâmetros cinéticos do sistema.

A morfologia da superfície dos depósitos mostrou-se dependente das condições de processamento, na medida em que estas influenciaram o teor de níquel depositado, a estrutura e proporção relativa de fases da liga, visto que as características da camada (coerência, homogeneidade, tamanho de grão) e as formas de crescimento observadas foram governadas pela magnitude das taxas relativas de nucleação e crescimento das fases presentes nos depósitos.

Em condições de alta densidade de corrente, baixa temperatura e concentração de níquel no eletrólito, foram obtidos depósitos nanoestruturados com morfologia nodular e estrutura de fases metaestável, composta exclusivamente pela fase η , com teores de níquel de até 6,1% em massa, além de depósitos com estrutura bifásica η e γ com fração majoritária de η na liga. Nas ligas monofásicas, verificou-se a diminuição no tamanho de cristalito com o aumento do teor de níquel na liga, enquanto nas ligas bifásicas foi observado o aumento no tamanho de cristalito da fase η com o aumento do teor global de níquel e da fração volumétrica de γ na liga. Esses resultados demonstram que a metaestabilidade da fase η depositada deve-se ao aumento da energia interfacial do sistema, promovida pela diminuição do tamanho dos cristalitos desta fase.

Por outro lado, condições de baixa densidade de corrente, alta temperatura e alta concentração de níquel no eletrólito também levaram à formação de depósitos nanoestruturados, porém constituídos exclusivamente de fase γ com morfologia homogênea e coerente. No eletrólito com maior concentração de níquel, foram obtidos depósitos dendríticos com estrutura bifásica de γ e β_1 em condições de baixa temperatura e alta densidade de corrente.

Em condições intermediárias de temperatura, densidade de corrente e concentração de níquel no eletrólito, os depósitos apresentaram morfologias de transição (granular / nodular) e estruturas bifásicas de η e γ , sendo a fração da fase γ na liga favorecida pelo aumento da temperatura, da concentração de níquel no banho e diminuição da densidade de corrente.

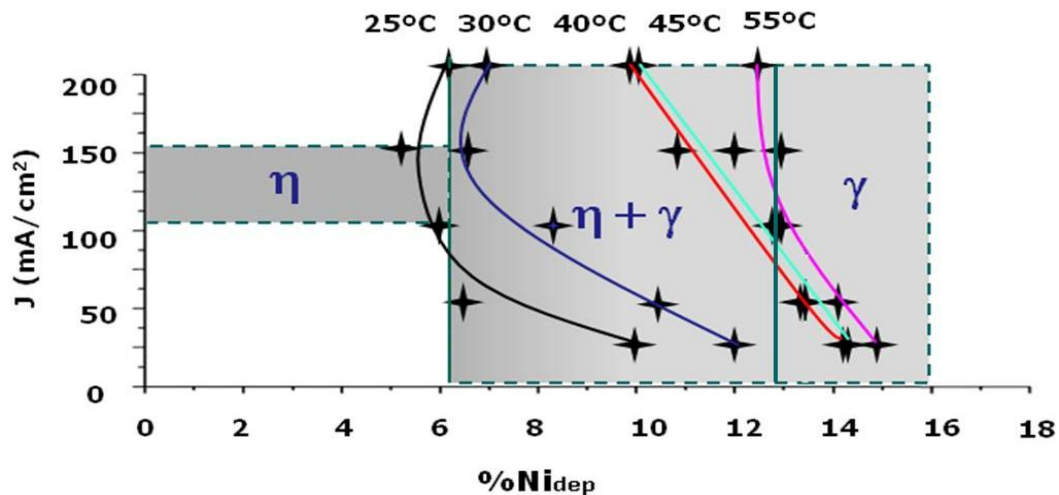
A influência das condições de processamento sobre a estrutura de fases dos depósitos é consolidada nos diagramas da figura 4.64.

Foi verificado que o aumento da fração de γ , assim como do teor de níquel na liga, desloca o valor do potencial de corrosão dos revestimentos para valores mais positivos, enquanto a resistência à corrosão depende majoritariamente da estrutura e proporção relativa de fases. A proporção relativa de fases na estrutura mostrou-se determinante sobre a resistência à corrosão dos depósitos bifásicos, devido à contribuição da corrosão galvânica na densidade de corrente de corrosão total da liga, sendo importante a influência do teor de níquel depositado somente nos limites de estabilidade de uma das fases do sistema.

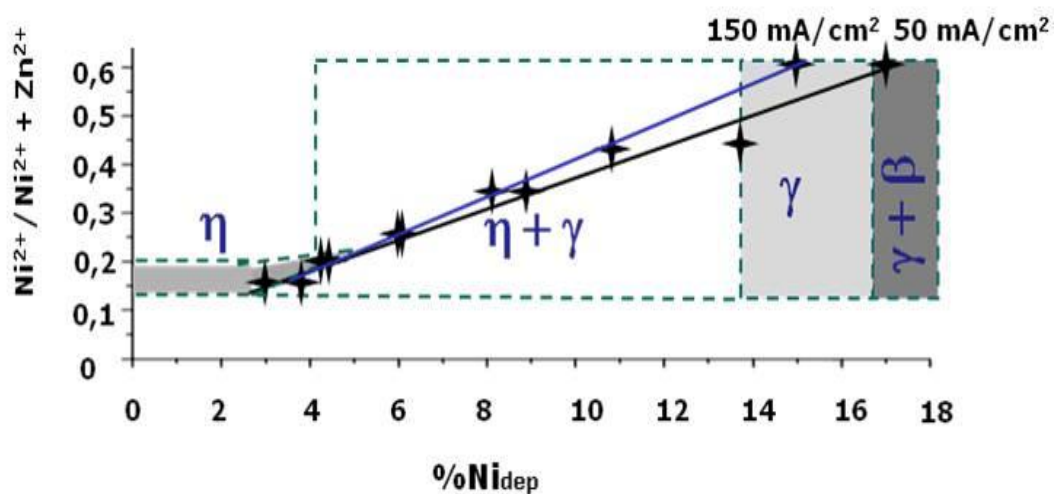
Depósitos monofásicos de γ com teores de níquel de 13% e 13,5%, em massa, apresentaram maior resistência à corrosão ($5\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação à outros revestimentos, com potencial de corrosão da ordem de -0,98 V em meio NaCl 5% massa.

A influência da morfologia de superfície e da orientação preferencial dos depósitos sobre a densidade de corrente de corrosão foi verificada somente nos casos em que a estrutura de fases e a composição mostraram-se similares. Nestas circunstâncias, morfologias homogêneas e coerentes, assim

como a existência de texturização ao longo de planos de baixos índices, contribuíram para o aumento da resistência à corrosão dos revestimentos.



(a)



(b)

Figura 4.64: Diagrama de fases eletrodepositadas: (a) constituição de fases em função da densidade de corrente catódica e teor de níquel na liga para depósitos obtidos em eletrólito com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ de 0,45; (b) constituição de fases em função da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ no eletrólito e teor de níquel na liga para depósitos obtidos a 40°C.

O índice de fragilização por hidrogênio do metal base devido ao processo eletrolítico mostrou-se dependente da magnitude da constante de recombinação do hidrogênio na superfície dos depósitos, sendo tanto menor quanto maior o valor desta constante. O menor índice de fragilização (5%) foi verificado nos corpos de prova revestidos a 50mA/cm^{-2} e 40°C em eletrólito com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ de 0,45. Em tais condições, o depósito apresentou teor de níquel de 13,5% em massa e estrutura praticamente monofásica de γ .

Por outro lado, a menor constante de recombinação foi verificada no depósito com 6,5% em massa de níquel e fração relativa de fase η da ordem de 91% em volume, de modo que, o índice de fragilização do metal base devido ao processo de eletrodeposição pode ser reduzido em condições de processamento que promova a obtenção de depósitos monofásicos de γ .

Na presença de falhas localizadas no revestimento, em extensão suficiente para expor parte da superfície do aço ao meio corrosivo, foi verificado que o índice de fragilização do metal base devido à corrosão sob tensão do revestimento também depende da composição e estrutura de fases da liga depositada. Porém, esta dependência está associada ao potencial e à corrente de corrosão do par galvânico formado pelo depósito e o aço. Dessa forma, o índice de fragilização do metal base será tanto menor quanto mais nobre e mais resistente à corrosão for revestimento de sacrifício, condição esta favorecida nos depósitos monofásicos γ .

No caso de carregamento cíclico em meio corrosivo, houve uma redução de aproximadamente 30% na resistência à fadiga dos corpos de prova revestidos com ligas Zn-Ni em relação ao aço ensaiado em atmosfera ambiente. No entanto, o revestimento apresentou capacidade de proteger o substrato e evitar falha por corrosão-fadiga no regime de alto ciclo.

5 CONCLUSÃO

As seguintes conclusões podem ser apresentadas tendo em vista os resultados obtidos:

- i. O teor de níquel nos depósitos é favorecido pelo aumento da temperatura e da razão $\text{Ni}^{2+}/(\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+})$ no banho, e reduzido pelo aumento da densidade de corrente catódica.
- ii. Em condições de alta densidade de corrente, baixa temperatura e concentração de níquel no eletrólito, são obtidas ligas metaestáveis compostas por nanocristais de fase η com teores de níquel de até 6,1% em massa, sendo a metaestabilidade devida ao aumento da energia interfacial do sistema promovida pela dimensão dos cristais depositados.
- iii. Em condições de baixa densidade de corrente, alta temperatura e alta concentração de níquel no eletrólito levam à formação de depósitos nanoestruturados constituídos exclusivamente de fase γ .
- iv. Em condições intermediárias de temperatura, densidade de corrente e concentração de níquel no eletrólito, são obtidos depósitos com estrutura bifásica de η e γ , sendo a fração da fase γ favorecida pelo aumento da temperatura, da concentração de níquel no banho e diminuição da densidade de corrente.
- v. O aumento da fração de γ , assim como do teor de níquel na liga, torna o valor do potencial de corrosão dos depósitos mais positivos.
- vi. A proporção relativa de fases na estrutura é determinante sobre a resistência à corrosão dos depósitos no intervalo de composições de 10 a 80% de fase η na liga, sendo importante a influência do teor de níquel depositado somente nos limites de estabilidade de uma das fases do sistema.
- vii. O aumento do teor de níquel em ligas monofásicas de γ desloca o potencial de corrosão para valores mais positivos e aumenta a resistência à corrosão até um teor de 13,5% em massa nos depósitos.

- viii. O índice de fragilização por hidrogênio do metal base devido ao processo eletrolítico depende da magnitude da constante de recombinação do hidrogênio na superfície dos depósitos e pode ser reduzido em condições de processamento que promova a obtenção de depósitos monofásicos de γ .
- ix. O índice de fragilização por hidrogênio do metal base devido à corrosão sob tensão do depósito, em condições de exposição localizada do substrato é inversamente proporcional à nobreza e resistência à corrosão do revestimento de sacrifício, condições favorecidas pelos depósitos monofásicos de fase γ .
- x. Revestimentos de ligas Zn-Ni obtidos em eletrólito com razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ de 0,45, densidade de corrente de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e temperatura de 40°C com espessuras teóricas de $15\mu\text{m}$ apresentaram capacidade de proteger o substrato e evitar falha por corrosão-fadiga no regime de alto ciclo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a suscetibilidade à fratura por corrosão sob tensão e corrosão-fadiga em outras classes de aços de qualidade aeronáutica com maior resistência intrínseca à fragilização por hidrogênio revestidos com ligas Zn-Ni, bem como a influência da aplicação do tratamento de “shot peening” antes do processo de eletrodeposição;

Avaliar a dependência da difusividade de hidrogênio em ligas Zn-Ni em função de sua composição química e estrutura de fases, e sua correlação com o índice de fragilização por hidrogênio do substrato;

Verificar a correlação entre índice de fragilização por hidrogênio e a constante de recombinação para outros metais e ligas visando utilizar este parâmetro como base para seleção das condições de processamento que minimizem a indução de fragilização por hidrogênio.

Avaliar a possibilidade de utilização de silanos de metais de transição e óxidos terras raras como passivadores “self healing” para ligas Zn-Ni e sua influência sobre a suscetibilidade à corrosão sob tensão e corrosão-fadiga de componentes revestidos.

Avaliar a influência da incorporação de não-metals na liga Zn-Ni sobre a suscetibilidade à corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e corrosão-fadiga de componentes revestidos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UK DEFENSE STANDARDIZATION. **DEF STAN 03-36/1: Guidance to the Use of Cadmium Alternatives in the Protective Coating of Defense Equipment**. Glasgow, United Kingdom, 2005. 80 p.
- [2] EUROPEAN PARLIAMENT. **Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on End-of-Life Vehicles**, 2000.
- [3] U.S. DEPARTMENT OF LABOR, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **Occupational Exposure to Cadmium: Final Rules**, Code of Federal Regulations, Title 29. v. 1910.1027, 1992.
- [4] MCMILLAN, V.C. **Electrodeposited Zinc – Nickel as an Alternative to Cadmium Plating for Aerospace Application**. Redstone Arsenal, Alabama: NASA - George C. Marshall Space Flight Center. 1991. 16p. Technical Memorandum 103551.
- [5] BOEING COMPANY. **BAC 5637: Zinc-Nickel alloy plating**, 1998. 23 p.
- [6] BOEING COMPANY. **Low hydrogen embrittlement Zinc/Nickel plating for high strength steels**, US Patent US2008/0131721 A1, 2008.
- [7] LEGG, K. **Cadmium Replacement Alternatives for the Joint Strike Fighter**, Libertyville, Illinois: Rowan Tech. Group. 2000. 71p. Final Report – Project 3150JSF3.
- [8] LEGG, K. **Overview of Chromium and Cadmium Alternative Technologies**. In: Surface Modification Technologies XV, 2002, Indianapolis, Indiana. **Proceedings of the fifteenth International Conference on Surface Modification Technologies**. Materials Park, OH: ASM International, 2002. p. 1-10.
- [9] BOEING COMPANY / CTC. **High Strength Steel Joint Test Protocol for Validation of Alternatives to Low Hydrogen Embrittlement Cadmium for High Strength Steel Landing Gear and Component Applications**, Boeing Company and CTC (Concurrent Technologies Corporation) Report, 2003.

- [10] THOMAS, K. R. **Alternative Surface Coatings and Surface Treatments for Hazardous Cadmium Plating of Small Parts**, Arlington, Virginia: Rosenblatt & Son Inc.1995. 288 p. Final Report A442553.
- [11] POUND, B. G. Hydrogen trapping in high-strength steels. **Acta Materialia**, v. 46, n. 16, p. 5733-5743, 1998.
- [12] HSU, G. F. Zinc-nickel Alloy Plating - An Alternative to Cadmium. **Plating and Surface Finishing**, v. 71, n. 4, p. 52-55, 1984.
- [13] SMITH, C.J.E., BALWIN, K.R. Some Cadmium Replacements for use on Aircraft Components, **Product Finishing**, p. 12-18, 1992.
- [14] FIGUEROA, D.; ROBINSON, M. The Effects of Sacrificial Coatings on Hydrogen Embrittlement and Re-embrittlement of Ultra High Strength Steels. **Corrosion Science**, v. 50, n. 4, p. 1066-1079. 2008.
- [15] U.S. DEPARTMENT OF DEFENSE. **MIL-STD-870: Cadmium Plating, Low Hydrogen Embrittlement, Electrodeposition**. United States.2009. 14 p.
- [16] SAE INTERNATIONAL. **AMS-2401H: Plating, Cadmium, Low Hydrogen Content Deposit**. Pennsylvania, United States. 2007. 10 p.
- [17] ZENG, L.; MONSERRATT, E.; HAYLOCK, L.; GURROLA, R.H.; YOUNGBLOOD, D.; BROWN, C.J.; SMITH, M.W. **Evaluation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Threaded Fastener Applications**, Fort Worth, Texas: Lockheed Martin Corporation. 2006. 18 p. Report 2006-01-3169.
- [18] SAE INTERNATIONAL. **AMS-2451/4B: Plating, Brush, Cadmium, Corrosion Protective, Low Hydrogen Embrittlement**. Pennsylvania, United States. 2007. 02 p.
- [19] U.S. DEPARTMENT OF DEFENSE. **MIL-H-6875H: Heat Treatment of Steel Raw Materials**. United States. 1989. 28 p.
- [20] GARBER, R. M.; DICKERSON, G. Maintenance of High Strength Low Alloy Steel Components, **Boeing Aeromagazine**, v. 2, p. 22-34. 2003.
- [21] PLETCHER, D. **Industrial Electrochemistry**. London: Chapman and Hall, 1982. p. 172-182.

- [22] BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J. **Electrochemical Phase Formation and Growth**. New York: VCH, 1996. 410 p.
- [23] WINAND, R. Electrodeposition of Metals and Alloys--New Results and Perspectives. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8-9, p. 1091-1105, 1994.
- [24] DESPIC, A. R., JOVIC, V. D. Electrochemical Deposition and Dissolution of Alloys and Metal Composites. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1995. v. 27. p. 143-183.
- [25] BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**, New York, Academic Press, 1963. v. 2. p. 194.
- [26] FELLONI, L.; FRATESI, R.; QUADRINI, E.; ROVENTI, G. Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloys from Chloride Solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 17, n. 3, p. 574-582, 1987.
- [27] FRATESI, R.; ROVENTI, G. Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy Coatings from a Chloride Bath Containing NH_4Cl . **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, n. 7, p. 657-662, 1992.
- [28] BARCELÓ, G.; GARCÍA, J.; SARRET, M.; MULLER, C.; PREGONAS, J. Properties of Zn-Ni alloy Deposits from Ammonium Baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. 12, p. 1249-1255, 1994.
- [29] ALFANTAZI, A.; PAGE, J.; ERB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy Coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 12, p. 1225-1234, 1996.
- [30] BARCELO G; GARCIA E; SARRET M; MULLER C; PREGONAS J. Characterization of Zinc-Nickel Alloys Obtained from an Industrial Chloride Bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 113-1120(8), 1998.
- [31] CALCIOLARI, F.L. **Caracterização de Revestimentos de Ligas Zinco-Níquel Obtidos por Eletrodeposição com Corrente Constante e Pulsante em Meio Ácido de Cloretos sobre Aço ABNT 4340**. 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

- [32] SOARES, M.; SOUZA, C., KURI, S. Corrosion Resistance of a Zn-Ni Electrodeposited Alloy Obtained with a Controlled Electrolyte Flow and Gelatin Additive. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2953-2959, 2006.
- [33] ELIAZ, N.; VENKATAKRISHNA, K.; HEGDE, A. C. Electroplating and Characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 1969-1978, 2010.
- [34] SEKI A., KAMEI, K. Epitaxial Growth of Zn and Zn-Ni Electrodeposits on Steel Sheets, **ISIJ International**, v. 32, p. 1306 - 1310, 1992.
- [35] FABRI MIRANDA, F.J. et al. Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in Sulfate Electrolytes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, p.3449-3457, 1997.
- [36] KIM, H.; POPOV, B. N.; CHEN, K. S. Comparison of Corrosion-Resistance and Hydrogen Permeation Properties of Zn-Ni, Zn-Ni-Cd and Cd Coatings on Low-carbon Steel. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1505-1521, 2003.
- [37] STEVANOVIC, J.; STEVANOVIC, S.; DESPIC, A.; OBRADOVIC, M.; NAKIC, V. Hydrogen Evolution at Zn-Ni alloys. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 7, p. 705-711, 1997.
- [38] LOAR, G. W. et al. Zinc Alloy Electrodeposits for Improved Corrosion Protection, **Plating and Surface Finishing**, v.78, n.3, p. 74-79, 1991.
- [39] DAHMS, H.; CROLL, I. M. The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 112, n. 8, p. 771-775, 1965.
- [40] MÜLLER, C.; SARRET, M.; BENBALLA, M. Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc-Nickel Alloys. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 18, p. 2811-2817, 2001.
- [41] CHASSAING, E.; WIART, R. Electrocrystallization Mechanism of Zn-Ni Alloys in Chloride Electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 3, p. 545-553, 1992.

- [42] DÍAZ, S. L.; MATTOS, O. R.; BARCIA, O. E.; FABRI MIRANDA, F. J. Zn-Fe Anomalous Electrodeposition: Stationaries and Local pH Measurements. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 25, p. 4091-4100, 2002.
- [43] HUANG, J.; SUN, I. Nonanomalous Electrodeposition of Zinc-Iron Alloys in an Acidic Zinc Chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium Ionic Liquid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, p. C8-C14, 2004.
- [44] OHTSUKA, T.; KOMORI, A. Study of Initial Layer Formation of Zn-Ni alloy Electrodeposition by in situ Ellipsometry. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 21-22, p. 3269-3276, 1998.
- [45] WIJENBERG, J. H. O. J.; STEVELS, J. T.; WIT, J. H. W. Galvanic Coupling of Zinc to Steel in Alkaline Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 7, p. 649-657, 1997.
- [46] LEHMBERG, C.; LEWIS, D.; MARSHALL, G. Composition and Structure of Thin Electrodeposited Zinc-Nickel Coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, n. 2-3, p. 269-277, 2005.
- [47] PARK, H.; SZPUNAR, J. A. The Role of Texture and Morphology in Optimizing the Corrosion Resistance of Zinc Based Electrogalvanized Coatings, **Corrosion Science**, v. 40, n. 4/5, pp. 525-545, 1998.
- [48] BYK, T.; GAEVSKAYA, T.; TSYBULSKAYA, L. Effect of Electrodeposition Conditions on the Composition, Microstructure, and Corrosion Resistance of Zn-Ni Alloy Coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 5817-5823, 2008.
- [49] HANSEN, M.; ANDERKO, K. **Constitution of Binary Alloys**. McGraw-Hill, 2 ed., New York, 1958. p. 1488.
- [50] VASSILEV, G. P.; GOMEZ-ACEBO, T.; TEDENAC, J. Thermodynamic Optimization of the Ni-Zn System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 21, n. 3, p. 287-301, 2000.
- [51] SU, X.; TANG, N.; TOGURI, J. M. Thermodynamic Assessment of the Ni-Zn System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 23, n. 2, p. 140-148, 2002.

[52] POPOVIĆ, S.; GRŽETA, B.; ILAKOVAC, V. Lattice Constant of the F.C.C. Al-rich α -Phase of Al-Zn Alloys in Equilibrium with GP Zones and the β (Zn)-Phase. **Physica Status Solidi (a)**, v. 130, n. 2, p. 273-292, 1992.

[53] J.K. Critchley and S. Denton, The Crystal Structure of Delta-Ni–Zn, **J Inst Met**, v.99, p. 26-27,1971.

[54] ANANTATMULA, R. P.; MASSON, D. B. Thermodynamic Properties of Solid Ni-Zn Alloys by Atomic Absorption. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 3, p. 605-613, 1974.

[55] JOHANSSON, A.; LJUNG, H.; WESTMAN S. X-Ray and Neutron Diffraction Studies on Gamma-Ni, Zn and Gamma-Fe, Zn. **Acta Chemica Scandinavica**. v. 22, p. 2743-2753, 1968.

[56] T.B. MASSALSKI, **Binary Phase Diagrams**, ASM International, 2 ed., Materials Park, OH, 1990. v. 3.

[57] BRUET-HOTELLAZ; BONINO, J. P.; ROUSSET, A.; MAROLLEAU; CHAUVEAU, E. Structure of Zinc–Nickel Alloy Electrodeposits. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 4, p. 881-886, 1999.

[58] LIN, C. S.; LEE, H. B.; HSIEH, S. H. Microstructure and Formability of ZnNi Alloy Electrodeposited Sheet Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 2, p. 475-485, 2000.

[59] VOORWALD, H.; MIGUEL, I.; PERES, M.; CIOFFI, M. Effects of Electroplated Zinc-Nickel Alloy Coatings on the Fatigue Strength of AISI 4340 High-Strength Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, n. 2, p. 249-257, 2005.

[60] ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High Strength Steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 2, p. 167-184, 2002.

[61] RAYMOND, L., Assessment of the Degree of Hydrogen Embrittlement Produced in Plated High Strength 4340 Steel by Paint Strippers Using Slow

Strain Rate Testing. **Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control**. Materials Park, OH. ASM International, 1988. p. 372-386.

[62] HARDIE, D.; LIU, S. The Effect of Stress Concentration on Hydrogen Embrittlement of a Low Alloy Steel. **Corrosion Science**, v. 38, n. 5, p. 721-733, 1996.

[63] POUND, B. G. Hydrogen Trapping in High Strength Steels. **Acta Materialia**, v.46, n.16, pp. 5733-5743, 1998.

[64] SCULLY, J. R.; Dogan, H.; Li, D.; Gangloff, R.P. Controlling Hydrogen Embrittlement in Ultra-High Strength Steels, **Corrosion 2004**, Paper 04563, NACE International, 2004.

[65] HIRTH, J. P. Theories of Hydrogen Induced Cracking of Steels. **Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking**. Materials Park, OH. ASM International, 1984. p 29-41.

[66] ORIANI, R. A. Hydrogen Embrittlement of Steels. **Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking**. Materials Park, OH. ASM International, 1984. p 43-59.

[67] RAYMOND, L. Evaluation of Hydrogen Embrittlement. In: **ASM Handbook, Volume 13: Corrosion**. Materials Park, OH. ASM International, 1987. p. 283-284.

[68] WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Effect of Hydrogen on the Fracture Behavior of High Strength Steel During Slow Strain Rate Test. **Corrosion Science**, v. 49, n. 11, p. 4081-4097, 2007.

[69] GANGLOFF, R.P. Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys, **Comprehensive Structural Integrity**, v. 6, Elsevier Science, New York, NY, 2003. p. 31-101.

[70] BOCKRIS, J. O'M., MCBREEN, J., NANIS, L. The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into Alpha-Iron, **Journal of Electrochemical Society**, v. 112, p. 1025-1031, 1965.

- [71] FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**, McGraw-Hill International, 3 ed., New York, 1986. p. 556.
- [72] DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 111, n. 5, p. 619-623, 1964.
- [73] IYER, R. N.; PICKERING, H. W.; ZAMANZADEH, M. Analysis of Hydrogen Evolution and Entry into Metals for the Discharge-Recombination Process. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 9, p. 2463-2470, 1989.
- [74] IYER, R. N.; PICKERING, H. W.; ZAMANZADEH, M. A Mechanistic Analysis of Hydrogen Entry Into Metals During Cathodic Hydrogen Charging. **Scripta Metallurgica**, v. 22, p. 911-916, 1988.
- [75] IYER, R. N.; PICKERING, H. W. Mechanism and Kinetics of Electrochemical Hydrogen Entry and Degradation of Metallic Systems. **Annual Review of Materials Science**, v. 20, n. 1, p. 299-338, 1990.
- [76] IYER, R. N., TAKEUCHI, I., ZAMANZADEH, M., PICKERING, H.W. Hydrogen Sulfide Effect on Hydrogen Entry Into Iron. A Mechanistic Study, **Corrosion** n. 46, p.. 460-468, 1990.
- [77] RAMASUBRAMANIAN, M.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E. Characterization of Hydrogen Permeation Through Zinc-Nickel Alloys under Corroding Conditions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1907-1913, 1998.
- [78] AL-FAQEER, F. M.; PICKERING, H. W. An Analysis Procedure for Hydrogen Absorption under Frumkin Adsorption Conditions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 6, p. E248-E251, 2001.
- [79] COLEMAN, D. H.; ZHENG, G.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E. The Effects of Multiple Electroplated Zinc Layers on the Inhibition of Hydrogen Permeation Through an Iron Membrane. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 6, p. 1871-1874, 1996.

- [80] ELHAMID, M. H. A.; ATEYA, B. G.; PICKERING, H. W. Determination of the Rate Constants of Hydrogen Absorption into Metals. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 8, p. 2959-2963, 2000.
- [81] ZHENG, G.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E. Surface Treatment for Mitigation of Hydrogen Absorption and Penetration into AISI 4340 Steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 11, p. 3153-3158, 1993.
- [82] DA SILVA, J.; STAFFORD, S.; MCLELLAN, R. B. The Thermodynamics of the Hydrogen-Iron System. **Journal of the Less Common Metals**, v. 49, p. 407-420, 1976.
- [83] DA SILVA, J.; MCLELLAN, R. B. The Solubility of Hydrogen in Super Pure Iron Single Crystals. **Journal of the Less Common Metals**, v. 50, n. 1, p. 1-5, 1976.
- [84] ONO, K.; MESHII, M. Hydrogen Detrapping from Grain Boundaries and Dislocations in High Purity Iron. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 40, n. 6, p. 1357-1364, 1992.
- [85] WOLFER, W.; BASKES, M. Interstitial Solute Trapping by Edge Dislocations. **Acta Metallurgica**, v. 33, n. 11, p. 2005-2011, 1985.
- [86] LUFRANO, J.; SOFRONIS, P. Enhanced Hydrogen Concentrations Ahead of Rounded Notches and Cracks - Competition between Plastic Strain and Hydrostatic Stress. **Acta Materialia**, v. 46, n. 5, p. 1519-1526, 1998.
- [87] WERT, C. A.; FRANK, R. C. Trapping of Interstitials in Metals. **Annual Review of Materials Science**, v. 13, n. 1, p. 139-172, 1983.
- [88] TAKAI, K.; WATANUKI, R. Hydrogen in Trapping States Innocuous to Environmental Degradation of High-Strength Steels. **ISIJ International**, v. 43, n. 4, p. 520-526, 2003.
- [89] M. NAGUMO, Hydrogen Related Failure of Steels – a New Aspect. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 8, pp. 940-950, 2004.
- [90] SAVINO, E.; SEEGER, A. Octahedral and Tetrahedral Interstitial Sites in a BCC lattice. **Scripta Metallurgica**, v. 15, n. 4, p. 431-435, 1981.

- [91] HIRTH, J. P. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 11, n. 6, p. 861-890, 1980.
- [92] THOMAS, R. L. S.; LI, D.; GANGLOFF, R. P.; SCULLY, J. R. Trap-governed Hydrogen Diffusivity and Uptake Capacity in Ultra High Strength AERMET 100 Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 7, p. 1991-2004, 2002.
- [93] ORIANI, R. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel. **Acta Metallurgica**, v. 18, n. 1, p. 147-157, 1970.
- [94] PRESSOUYRE, G. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 7, p. 895-911, 1980.
- [95] STEVENS, M. F.; BERNSTEIN, I. M. The Role of Aging Reactions in the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of an HSLA Steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 10, p. 1879-1886, 1985.
- [96] CRAIG, B. D. The Role of Mo in the Enhanced Resistance to Hydrogen Stress Cracking of AISI4100 Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 6, p. 1099-1101, 1982.
- [97] BERNSTEIN, I. M., THOMPSON, A. W. Effect of Metallurgical Variables on Environmental Fracture of Steels, **International Metals Review**, v. 212, p. 269-287, 1976.
- [98] MCKIBBEN, R.; SHARP, R.; HARRINGTON, D.; POUND, B.; WRIGHT, G. A Potentiostatic Double Step Method for Measuring Hydrogen Atom Diffusion and Trapping in Metal Electrodes - I. Theory. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 1, p. 253-262, 1987.
- [99] POUND, B.; WRIGHT, G.; SHARP, R. A Potentiostatic Double Step Method for Measuring Hydrogen Atom Diffusion and Trapping in Metal Electrodes - II. Experimental. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 1, p. 263-270, 1987.
- [100] TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and other Interstitials in the Mechanical Behaviour of Metals, **ASM Transactions**, v. 52, p. 54-80, 1960.

- [101] GALVELE, J. A Stress Corrosion Cracking Mechanism Based on Surface Mobility. **Corrosion Science**, v. 27, n. 1, p. 1-33, 1987.
- [102] BEACHEM, C. D. A New Model for Hydrogen Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"). **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 2, p. 441-455, 1972.
- [103] LYNCH, S. Environmentally Assisted Cracking: Overview of Evidence for an Adsorption Induced Localised Slip Process. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 10, p. 2639-2661, 1988.
- [104] LYNCH, S. Failures of Structures and Components by Environmentally Assisted Cracking. **Engineering Failure Analysis**, v. 1, n. 2, p. 77-90, 1994.
- [105] BIRNBAUM, H.; SOFRONIS, P. Hydrogen Enhanced Localized Plasticity - a Mechanism for Hydrogen Related Fracture. **Materials Science and Engineering: A**, v. 176, n. 1-2, p. 191-202, 1994.
- [106] ROBERTSON, I. M. The Effect of Hydrogen on Dislocation Dynamics. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n. 6, p. 671-692, 2001.
- [107] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F519-08: Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating Processes and Service Environments**. Pennsylvania. 2008. 18 p.
- [108] INTERRANTE, C. G.; RAYMOND L. Hydrogen Damage. In: Baboian, R. **Corrosion Tests and Standards - Application and Interpretation ASTM Manual Series MNL20**, 2 ed. Pennsylvania. ASTM International, 2005. p. 322-340.
- [109] PARKINS, R. N. Slow Strain Rate Testing--25 Years Experience. In: Kane, R. D. **Slow Strain Rate Testing for the Evaluation of Environmentally Induced Cracking, Research and Engineering Applications, ASTM STP 1210**. Philadelphia. ASTM International, 1993. P. 7-22.
- [110] POLLOCK, W. J. Assessment of the Degree of Hydrogen Embrittlement Produced in High-Strength 4340 Steel by Plating and Baking Process Using Slow Strain Rate Testing. In: Raymond, L. **Hydrogen Embrittlement:**

Prevention and Control ASTM STP 962. Philadelphia. ASTM International, 1988. p. 68-80.

[111] POLLOCK, W. J. E GREY, C. Assessment of the Degree of Hydrogen Embrittlement Produced in Plated High-Strength 4340 Steel by Paint Strippers Using Slow Strain Rate Testing. In: Raymond, L. **Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control ASTM STP 962.** Philadelphia. ASTM International, 1988. p. 372-386.

[112] WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Crosshead Speed Dependence of the Notch Tensile Strength of a High Strength Steel in the Presence of Hydrogen. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 6, p. 713-718, 2005.

[113] WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Effect of Hydrogen and Stress Concentration on the Notch Tensile Strength of AISI 4135 Steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, n. 1-2, p. 37-46, 2005.

[114] KROM, A. H. M.; MAIER, H. J.; KOERS, R. W. J.; BAKKER, A. The Effect of Strain Rate on Hydrogen Distribution in Round Tensile Specimens. **Materials Science and Engineering A**, v. 271, n. 1-2, p. 22-30, 1999.

[115] HILLIER, E. M. K.; ROBINSON, M. J. Hydrogen Embrittlement of High Strength Steel Electroplated with Zinc-Cobalt Alloys. **Corrosion Science**, v. 46, n. 3, p. 715-727, 2004.

[116] BECKER, W. T., LAMPMAN, S. Fatigue Failures. In: **ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention.** Materials Park, OH. ASM International, 2002. p. 1456-1461.

[117] LEE, Y. **Fatigue Testing and Analysis: Theory and Practice.** Oxford. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. p.103-181.

[118] STEPHENS, R. I., FUCHS, H. O. **Metal Fatigue in Engineering.** New York. John Wiley & Sons Inc, 2 ed. 2001. p. 59-90.

[119] LEE, Y. **Fatigue Testing and Analysis: Theory and Practice.** Oxford. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. p. 57-77.

- [120] GUECHICHI, H.; CASTEX, L. Fatigue Limits Prediction of Surface Treated Materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 172, n. 3, p. 381-387, 2006.
- [121] NASCIMENTO, M. P.; SOUZA, R. C.; PIGATIN, W. L.; VOORWALD, H. J. C. Effects of Surface Treatments on the Fatigue Strength of AISI 4340 Aeronautical Steel. **International Journal of Fatigue**, v. 23, n. 7, p. 607-618, 2001.
- [122] VOORWALD, H. J. C.; ROCHA, P. C. F.; CIOFFI, M. O. H.; COSTA, M. Y. P. Residual Stress Influence on Fatigue Lifetimes of Electroplated AISI 4340 High Strength Steel. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures**, v. 30, n. 11, p. 1084-1097, 2007.
- [123] PINA, J.; DIAS, A.; FRANÇOIS, M.; LEBRUN, J. Residual Stresses and Crystallographic Texture in Hard Chromium Electroplated Coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 96, n. 2-3, p. 148-162, 1997.
- [124] HOTTA, S.; ITOU, Y.; SARUKI, K.; ARAI, T. Fatigue Strength at a Number of Cycles of Thin Hard Coated Steels with Quench-hardened Substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 73, n. 1-2, p. 5-13, 1995.
- [125] GANGLOFF, R.P. Environmental Cracking - Corrosion Fatigue. In: Baboian, R. **Corrosion Tests and Standards - Application and Interpretation ASTM Manual Series MNL20**, 2 ed. Pennsylvania. ASTM International, 2005. p. 302-321.
- [126] SCOTT, P.; THORPE, T.; SILVESTER, D. Rate Determining Processes for Corrosion Fatigue Crack Growth in Ferritic Steels in Seawater. **Corrosion Science**, v. 23, n. 6, p. 559-575, 1983.
- [127] KNOP, M.; HEATH, J.; STERJOVSKI, Z.; LYNCH, S. Effects of Cycle Frequency on Corrosion-fatigue Crack Growth in Cathodically Protected High Strength Steels. **Procedia Engineering**, v. 2, n. 1, p. 1243-1252, 2010.
- [128] CULLITY, B. D., **Elements of X-ray Diffraction**. New York: Addison-Wesley, pp 102, 1978.

- [129] MAYO, M. J., SURESH, A., PORTER, W. D., Thermodynamics for Nanosystems: Grain and Particle Size Dependent Phase Diagrams, **Rev. Ad. Materials Science**, v. 5, pg 100-109, 2003.
- [130] G.K WILLIAMSON, W.H HALL, X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram, **Acta Metallurgica**, V 1, Issue 1, January 1953, Pages 22-31
- [131] MESSIER DOWTY SAS. **SPM 32-09-01, Section 4: Electrolytic Cadmium Plating Low Embrittlement Process for High Tensile Strength Steel Parts Heat Treated Not Less Than 1450 MPa.**1996. 19 p.
- [132] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E466 - 07: Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials.** Pennsylvania. 2007. 5 p.
- [133] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1444-05: Standard Practice for Magnetic Particle Testing.** Pennsylvania. 2005. 20 p.
- [134] HIANE, M.; EBOTHÉ, J. Growth Velocity and the Topography of Ni-Zn Binary Alloy Electrodeposits. **The European Physical Journal B**, v. 22, n. 4, p. 485-495, 2001.