

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da corrosão de eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni obtidos a partir de banhos alcalinos

Conceição Aparecida Matsumoto Dutra^a, Flávia Cristina Zenith Ferreira^b, Matheus Yukio de Arruda Itoyama^c, Roberto Zenhei Nakazato^d

Abstract

In this work, the morphological characteristics and corrosion resistance of electrodeposited Zn and Zn-Ni on steel, obtained industrially from cyanide-free baths, has been studied. Analysis of X-ray diffraction and scanning electron microscopy were carried out in order to characterize topography, texture and imperfections of Zn and Zn-Ni electrodeposited. The coatings with a thickness of about 10 μm appeared to be uniform and presented a good crystallinity. Studies of X-ray diffraction revealed that the alloy consists of a gamma phase, γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), or a mixture of two phases δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) and γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$). The corrosion resistance behavior of electrodeposited Zn and alloy Ni-Zn in 8.2-pH 3.5% NaCl solution was studied using electrochemical techniques under the influence of different experimental variables. These tests showed that the addition of oxy-anions chromate or molybdate into the solution has a positive effect on corrosion inhibition of the two electrodeposits and tungstate has little inhibitory effect. In some cases, the latter makes the system more active.

Keywords: corrosion, electroplating, zinc, zinc alloys.

Resumo

Neste trabalho, foram estudadas as características morfológicas e a resistência à corrosão dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, obtidos industrialmente, a partir de banhos isentos de cianeto. As análises de difração de raios X e os exames de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para caracterizar a topografia, a textura e as imperfeições dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni. Os revestimentos de Zn e Zn-Ni, com espessuras da ordem de 10 μm mostraram-se uniformes e com boa cristalinidade. Os estudos de difração de raios X revelaram que a liga consistiu de uma fase gama, γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), ou de uma mistura de duas fases: δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) e γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$). A resistência à corrosão de eletrodepósitos de Zn e da liga de Zn-Ni em solução de NaCl 3,5%, com pH 8,2, foi estudado usando técnicas eletroquímicas sobre a influência de diferentes variáveis experimentais. Esses ensaios revelaram que a adição dos oxianions cromato ou molibdato à solução tem efeito positivo na inibição da corrosão de ambos os eletrodepósitos e o tungstato tem pouco efeito inibidor, sendo que em alguns casos torna o sistema mais ativo.

Palavras-chave: corrosão, eletrodeposição, zinco, ligas de zinco.

^a Doutora, Engenharia Química – Unesp – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

^b Graduada, Química – Unesp – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

^c Graduação incompleta – Aluno – Unesp – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

^d Doutor – Químico – Unesp – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Introdução

Com a necessidade de uma melhoria de processos em ambientes agressivos ou extremamente corrosivos, esforços vêm sendo realizados para a obtenção de novos acabamentos que possam aprimorar a qualidade do acabamento superficial e reduzir gastos com manutenção, além de aumentar a vida útil das peças submetidas a um tratamento de revestimento protetor. A literatura mostra que a deposição de ligas de zinco tem sido de grande interesse, visto que pode proporcionar melhor proteção contra a corrosão, quando comparado ao revestimento de zinco. Vários setores industriais no controle da corrosão, uma vez que passaram a substituir revestimentos de zinco por ligas de zinco puderam observar uma significativa melhora na qualidade, principalmente, os setores automobilísticos, navais e indústrias bélicas.

As vantagens dos revestimentos de Zn-ligas são os mecanismos de proteção por barreira associados à proteção catódica. A eletrodeposição do Zn com metais do grupo do ferro, tais como Ni, Fe e Co apresenta especial importância na indústria de tratamento de superfície, por oferecer vantagens em espessuras relativamente finas, por permitir a deposição em peças pequenas e, principalmente, por permitir melhorar as propriedades superficiais dos materiais por conferir boas características de ductilidade, maleabilidade, soldabilidade, condutividade elétrica, resistência à abrasão, aderência à pintura e resistência à corrosão, propriedades que são menos acentuadas nas camadas de Zn eletrodepositado e galvanizado a quente (1,2). Na eletrodeposição de liga de Zn-Ni, uma deposição do tipo anômala ocorre, de acordo com a definição de Brenner (3). Uma indicação razoável para a eletrodeposição anômala é causada pela cinética lenta de níquel e pela evolução de hidrogênio no depósito de níquel, embora essa interação entre níquel, zinco e hidrogênio não sejam ainda muito claras e várias hipóteses diferentes são relatadas. A orientação dos depósitos e suas composições de fases são influenciadas não somente pela taxa de eletrodeposição, mas também pelo substrato (4).

A deterioração de materiais, principalmente, metálicos é um dos problemas que afeta a nossa sociedade como um todo, com isso a necessidade de aumentar a resistência à corrosão dos materiais é de fundamental importância. Os inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas ao meio corrosivo, em quantidades adequadas, são capazes de reduzir ou até mesmo inibir completamente o processo corrosivo (5,6).

Metodologia

Os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni utilizados para o estudo da corrosão foram preparados sobre o substrato aço SAE 1010 (norma ASTM 370) com espessura de 0,75 mm. Durante a imersão das amostras nos processos de eletrodeposição realizados em banhos comerciais, com uma temperatura de aproximadamente 25 °C, a base de cloretos e isentos de cianetos, foi aplicada uma densidade de corrente de 2 A/dm².

As análises de superfície foram realizadas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura LEO mod. 1450VP, munido de um analisador por separação de energia dispersiva de raios X, EDS e a caracterização dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni foi realizado através de difratometria de raios X com radiação Cu K α e comprimento de onda $\lambda=1,54$ Å, utilizando um ISO DEBYEFLEX 1001, RICH. SEIFERT & CO.-RONTEGENWERK.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um potenciostato EG&G PAR 283, controlado através dos programas Softcorr III e Power Suite, interfaceado, através de placa GPIB, a um microcomputador para o controle e processamento dos dados. O contraeletrodo utilizado foi o de platina e o de referência Ag/AgCl, KCl_{sat} .

Utilizou-se como eletrólito NaCl 3,5% (m/m), pH 8,2, preparado com reagente de grau analítico e água destilada. Para ajustar o pH da solução foi adicionada solução diluída de NaOH, conforme a necessidade. Os oxianions cromato, molibdato ou tungstato foram adicionados à solução de NaCl, na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Resultados e discussão

Caracterização morfológica e identificação das fases Difratometria de Raios X

A Figura 1 mostra os resultados de difratometria de raios X. Esta análise revelou que a liga é constituída por uma fase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) ou uma mistura de duas fases δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) e γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), resultados que concordam com relatos encontrados na literatura (7). As fases nas ligas Zn-Ni variaram com a composição do banho e algumas dessas foram identificadas por difração de Raios X (Figura 1). A presença das diferentes fases nos depósitos depende da quantidade relativa de Ni e Zn no banho (8). Zhongda e colaboradores (8) verificaram que os depósitos obtidos de soluções contendo uma razão de $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ de 0,5 e usando uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A dm}^{-2}$ consistiu de uma mistura de duas fases δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) e γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$). Para uma elevação a 2,5 na proporção de $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ no banho, o depósito foi predominantemente fase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$).

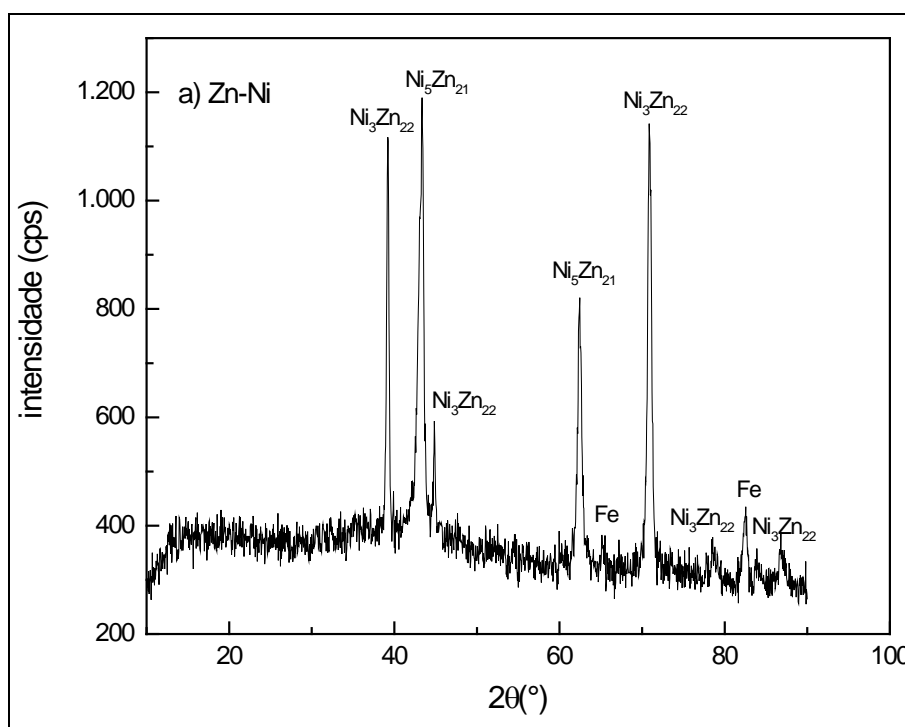


Figure 1 - Difração de raios X do eletrodepósito Zn-Ni em aço, usando uma densidade de corrente de 2.0 A dm^{-2} .

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

O exame por MEV mostrou que o revestimento de Zn apresenta boa cobertura sobre a superfície do aço sem a exposição do substrato, com a presença de irregularidades distribuídas por toda a sua superfície. Em sua maior parte, essas irregularidades são decorrentes do próprio substrato após a decapagem ácida, um tratamento em que a amostra deve ser submetida para o preparo das amostras antes do processo de eletrodeposição.

O espectro de EDS revelou além do zinco, a presença de ferro, mas como o revestimento apresenta uma espessura fina, cerca de 10 μm e possui irregularidades, dependendo da energia do feixe de elétrons empregado nessa análise, os elementos das camadas mais internas também são detectados, como é o caso do Fe, principal constituinte do substrato de aço.

O exame por MEV mostrou do eletrodepósito de Zn-Ni apresenta uma morfologia bastante irregular e sem exposição do substrato, com a presença de fissuras por toda a extensão do revestimento (ver Figura 2). Estudos mostram que os revestimentos de Zn-Ni apresentam valores de dureza mais elevados do que o revestimento de Zn puro, o que resulta na presença de fissuras, podendo ser atribuída a tensões internas no revestimento, causada pelo elevado teor de níquel na liga (9).

Na análise de EDS para o eletrodepósito de Zn, além do Zn, também se observou a presença de Fe, proveniente do substrato em função dessa camada ser muito fina. Para a liga Zn-Ni a análise apresenta as composições entre 11,4 % a 11,7 % de Ni.

Dutra (9) mostra que quando a análise de microscopia eletrônica de varredura é realizada com amostra cuja análise por absorção atômica acusa uma porcentagem de Ni bastante elevada (19,4 %, m/m), sendo a composição desse revestimento confirmada através da análise de EDS, o eletrodepósito revela a presença de alguns nódulos dispersos e, além disso, a análise por difratometria de raios X mostra o predomínio da fase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$).

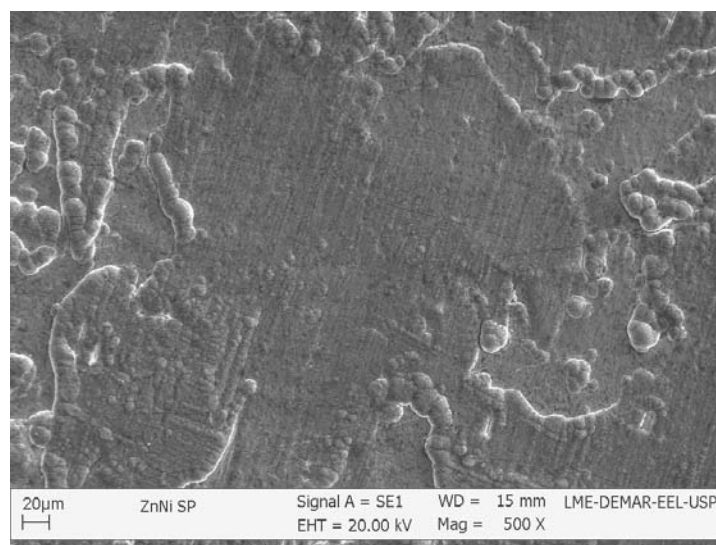


Figure 2 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o eletrodepósito de Zn-Ni.

Ensaio eletroquímicos

Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo (E_{ca})

Por um período de 10 h, as amostras foram imersas em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, para uma comparação da estabilidade dos eletrodepósitos em estudo.

No instante da imersão, os eletrodepósitos de Zn-Ni atingiram um potencial de cerca de -0,6 V (Ag/AgCl), deslocando para potenciais mais nobres nas primeiras horas, até a estabilização em aproximadamente -0,5 V (Ag/AgCl).

Nas mesmas condições, são encontrados, para a liga Zn-Ni, valores de E_{ca} de -0,51 V (Ag/AgCl) muito mais positivo do que o obtido para o Zn (-1,06 V, (Ag/AgCl), este comportamento revela que o eletrodepósito de Zn-Ni apresenta boa proteção na presença de cloreto, o que é indicada pelo deslocamento do potencial para valores mais positivos. A liga tem comportamento que indica que a proteção se deve principalmente à maior estabilidade das fases δ (Ni_3Zn_{22}) e γ (Ni_5Zn_{21}) presentes.

Os ensaios eletroquímicos para verificar o efeito dos oxianions do grupo VIB (Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 ou Na_2WO_4 , adicionados à solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni foram realizados e os resultados mostraram que os potenciais de circuito aberto do eletrodepósito de Zn são deslocados para valores mais positivos, na presença de qualquer um dos oxianions adicionados à solução de NaCl 3,5%. Esse aumento no potencial de circuito aberto indica uma maior estabilidade do produto formado em solução levemente alcalina.

O comportamento do zinco em presença de cromato e molibdato são característicos de inibidores anódicos, favorecendo a formação direta de óxidos metálicos devido às características oxidantes dos mesmos, com a possibilidade de ocorrer formação de óxidos provenientes da redução do próprio inibidor.

O comportamento do Zn-Ni na presença desses oxianions foi diferente: as curvas de E_{ca} para o eletrodepósito de Zn-Ni, em solução de cloreto contendo cromato ou molibdato, são praticamente coincidentes com a curva na ausência desses oxianions, indicando que os inibidores têm pouco efeito sobre a liga no meio estudado.

Na presença do ânion vanadato, o potencial de circuito aberto do Zn é deslocado em cerca de 0,1 V (Ag/AgCl) acima do potencial obtido em solução de cloreto. Já para o Zn-Ni, na presença de tungstato o potencial é deslocado para valores mais negativos, em cerca de 0,2 V, o que indica uma superfície mais ativa. Diferente do que se observa para o cromato e o molibdato, o vanadato mostra-se um inibidor efetivo apenas para o Zn e isto pode ser atribuído ao seu menor caráter oxidante, quando comparado aos demais oxianions. No caso do Zn, o comportamento é diferente, pois o metal é oxidado mais facilmente pelo ânion tungstato. O efeito inibidor desse ânion pode estar relacionado à sua capacidade de adsorção na superfície do metal, competindo com os íons cloreto que formam espécies do tipo $ZnWO_4$, como proposto na literatura para o Fe ou ainda, pela formação de politungstatos (7).

Curvas de polarização potenciodinâmicas

Iniciando-se a varredura num potencial de -0,30 V abaixo do potencial de circuito aberto até 0,20 V (Ag/AgCl), quando se observa a dissolução do aço, os ensaios foram realizados a uma velocidade de varredura de $0,333 \text{ m V s}^{-1}$ (20 mV min^{-1}).

A Figura 3 apresenta as curvas de polarização do aço e dos revestimentos de Zn e de liga Zn-Ni. Observa-se que, na região catódica, a curva do Zn ST mostra uma corrente limite que indica um controle difusional. Considerando que a concentração de oxigênio dissolvido no meio seja baixa, além da polarização do eletrodo iniciar em cerca de -0,30 V abaixo do potencial de circuito-aberto do sistema, o aumento do pH local pela formação de OH^- , pode resultar na formação de hidróxidos (Zn(OH)_2 ou Fe(OH)_2), o que pode ser responsável pela estabilidade de corrente na região catódica.

De acordo com Tada (11), quando o par aço/Zn é polarizado catodicamente em solução neutra de NaCl, pode ocorrer simultaneamente a redução da água, produzindo H_2 e OH^- e, nesse caso, a reação é controlada por ativação e as correntes para essa reação são somadas à reação de redução do oxigênio dissolvido.

Para o revestimento de Zn, a densidade de corrente de corrosão encontrada foi da ordem de $3,0 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e o potencial de corrosão -0,98 V (Ag/AgCl). Na região anódica, um aumento de corrente indica a dissolução ativa do zinco, onde a densidade de corrente atinge valores da ordem de 20 mA cm^{-2} . Essa corrente se mantém elevada enquanto o revestimento de zinco está sendo consumido. Conforme a superfície do aço é exposta, nota-se uma gradual diminuição da corrente até que se atinja o potencial de corrosão do substrato de aço (-0,53 V (Ag/AgCl)).

Para a liga Zn-Ni, o valor de densidade de corrente de corrosão é de $1,7 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e o potencial de corrosão está muito deslocado para valores mais positivos, comparativamente ao eletrodepósito de Zn. O valor de E_{corr} encontrado para a liga Zn-Ni é -0,71 V (Ag/AgCl). Portanto, esses resultados mostram que a presença de Ni no eletrodepósito aumenta significativamente a resistência à corrosão desse material, que geralmente é atribuída à presença da fase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) e da fase η ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$). De acordo com Fratesi e Roventi (12), a resistência à corrosão da liga Zn-Ni obtida em banhos alcalinos está relacionada à homogeneidade estrutural do material.

O comportamento da curva catódica mostra pouca diferença no valor j_{corr} ($\sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$) para o Zn-Ni. Além disso, a curva mostra no início valor de densidade de corrente baixa e um aumento desse parâmetro com a mudança de potencial para valores mais anódicos, indicando um processo de redução, talvez relacionados a óxidos formados na superfície da liga.

Na Figura 3, verifica-se que o potencial de corrosão do aço é mais positivo do que os obtidos para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni. No entanto, tais valores são mais negativos para os eletrodepósitos em relação ao aço, indicando que estes protegem o substrato de aço atuando como anodo de sacrifício.

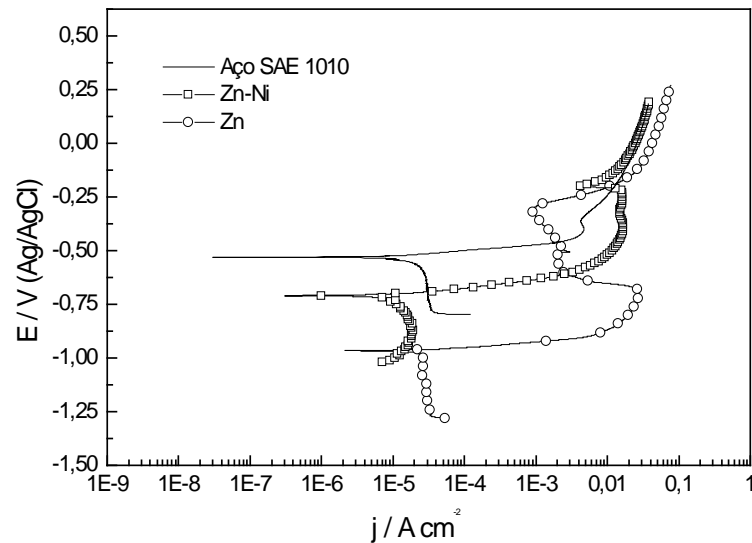


Figura 3 – Curvas de polarização do aço, Zn e Zn-Ni em NaCl 3,5%, pH 8,2.

O efeito dos oxianions do grupo VIB na curva de polarização do eletrodepósito de Zn, em solução de NaCl 3,5% é mostrado na Figura 4. Pela figura, pode ser observado que um deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais nobres e uma diminuição da corrente catódica ocorre quando os oxianions são adicionados à solução de cloreto. Esses resultados mostram um aumento na estabilidade do eletrodepósito e uma maior resistência à corrosão localizada na presença desses ânions. Em solução de cloreto de sódio, na ausência dos diferentes ânions, a curva catódica apresenta uma corrente limite de redução de oxigênio. Por outro lado, na presença dos inibidores, esse comportamento não é observado, ou seja, ocorre uma mudança no mecanismo, associado ao processo de redução, onde os valores elevados de corrente de redução observados no início da varredura catódica, provavelmente estão relacionados com a redução dos respectivos oxianions sobre o metal (9).

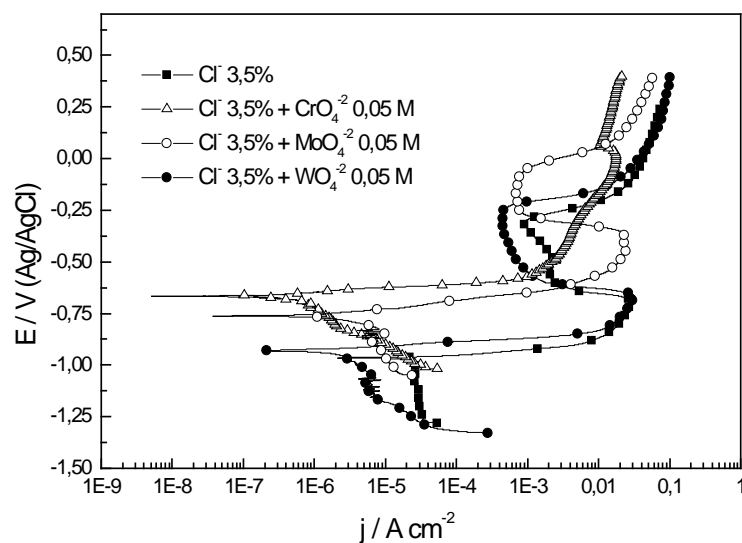


Figura 4 - Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn, em NaCl 3,5%, pH 8,2 e com adição CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L⁻¹.

Todos os sistemas apresentam potenciais de corrosão mais positivos do que o observado para o zinco em solução de NaCl 3,5% e na ausência desses ânions, indicando um aumento na resistência à corrosão localizada desse metal nesses meios. Na região anódica, o valor elevado de corrente indica a dissolução do zinco, sem a formação de produtos estáveis e aderentes capazes de passivar o eletrodo. Uma análise dos valores de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) também revela que o cromato apresenta melhor desempenho, oferecendo maior proteção ao zinco, comparada aos demais inibidores. Os valores de E_{corr} e j_{corr} obtidos a partir das curvas de polarização são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para eletrodepósito de Zn e Zn-Ni, em NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} .

		NaCl 3,5 %	NaCl 3,5 % + CrO_4^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	NaCl 3,5 % + MoO_4^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	NaCl 3,5 % + WO_4^{2-} 0,05 mol L ⁻¹
Zn	$E_{\text{corr}} / \text{V, Ag/AgCl}$	-0,98	-0,67	-0,76	-0,93
	$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-7}$	$6,9 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-6}$
Zn-Ni	$E_{\text{corr}} / \text{V, Ag/AgCl}$	-0,71	-0,64	-0,59	-0,59
	$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-6}$

A liga Zn-Ni foi estudada nas mesmas condições e os resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas são apresentados na Figura 5. A partir desses ensaios, verifica-se que os potenciais de corrosão para o eletrodepósito de Zn-Ni nas soluções estudadas são mais positivos do que os observados para o Zn puro, com ou sem a adição dos oxianions.

Quando se adiciona cromato à solução de NaCl, observa-se para a liga Zn-Ni, uma tendência à passivação, o que não é verificado para o eletrodepósito de Zn. O potencial de ruptura para esse sistema é cerca de -0,48 V, Ag/AgCl, mostrando um aumento significativo na resistência à corrosão localizada. Na presença de íons molibdato, esse comportamento também é observado, porém, em menor extensão. Já, para o tungstato, o aumento abrupto de corrente não mostra nenhuma tendência à passivação. Ainda na Tabela 1, são apresentados os valores de E_{corr} e j_{corr} para o eletrodepósito de Zn-Ni nas diferentes soluções.

Os resultados obtidos da polarização anódica para os eletrodos de Zn e Zn-Ni indicam uma maior estabilidade dos mesmos, seja pelo aumento do potencial de corrosão e/ou diminuição da densidade de corrente de corrosão. Este comportamento pode estar associado à formação de espécies estáveis na superfície do eletrodo, como óxidos do metal base e/ou proveniente da reação com o oxianion. A exemplo do que se observa para a oxidação de alumínio em presença de cromato, molibdato ou tungstato (13,14) [29,30] (BRESLIN, 1994; SILVA, 2005) pode-se propor que a proteção resulta da formação de óxido de zinco, ZnO e óxidos de metais do grupo VIB: Cr_2O_3 , MoO_3 , ou WO_3 , incorporados ao filme de óxidos de zinco.

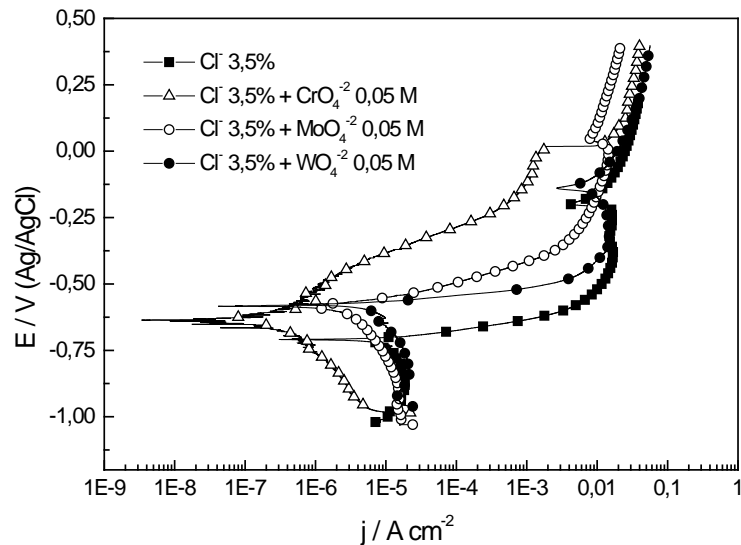


Figura 5 – curva de polarização para eletrodeposição de Zn-Ni em NaCl 3,5%, pH 8,2 sem e com adição de 0,05 mol L⁻¹ de CrO₄²⁻, MoO₄²⁻ ou WO₄²⁻.

Conclusões

As fases nas ligas Zn-Ni variaram com a composição do banho e algumas dessas foram identificadas por difração de raios X, essas análises revelaram a presença de fases ricas em níquel: γ (Ni₅Zn₂₁) e η (Ni₃Zn₂₂).

O estudo morfológico dos revestimentos de Zn e Zn-Ni mostrou que os mesmos apresentam bom grau de cobertura, com irregularidades, mas bastante uniformes.

De uma maneira geral, os oxianions do grupo VIB foram efetivos como inibidores de corrosão tanto para o eletrodeposição de Zn, como para a liga de zinco. Pelos ensaios pôde ser observado que os melhores resultados se deram para o cromato, o molibdato e a liga Zn-Ni. Esse mesmo comportamento não foi observado nos ensaios em circuito aberto, onde o cromato e o molibdato mostraram-se efetivos para o Zn e o tungstato deslocou os potenciais de corrosão da liga para valores mais negativos, tornando esses materiais mais ativos em solução de NaCl.

Agradecimento

Os autores agradecem a COOKSON ELECTRONICS BRASIL LTDA e a FAPESP.

Referências bibliográficas

- (1) PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. I, 1993.
- (2) LIMA NETO, P.; SOUSA, A.O.; NOGUEIRA, M.I.C. and COLARES, R.P. **Estudos da corrosão de eletrodeposições de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato**. 6^a. COTEQ, Salvador-Bahia, 2002.

-
- (3) BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice**. Vol. I and II, Academic Press, New York, N.Y., 1963.
- (4) LIN, Y.P and SELMAN, J.R. Electrodeposition of Ni-Zn Alloy: II. Electrocrystallization of Zn, Ni and Ni-Zn alloy. **J. Electrochem. Soc.**, vol 140, n° 5, 1993.
- (5) ALENTEJANO, R. **Estudo dos oxi-ânions tungstato e molibdato como inibidores de corrosão para o aço inoxidável 304 em água típica de circuitos de geração de vapor de reatores nucleares**. Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. USP. São Paulo, 2003.
- (6) BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M. **Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações**. Oxford University Press, 471, 1993.
- (7) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 370**.
- (8) ZHONGDA, W.; FEDRIZZI, L.; BONORA, P.L. Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths. **Surf. Coat. Technol.**, 85, 170-174, 1996.
- (9) DUTRA, C.A.M. de **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho.
- (11) TADA, E.; SATOH, S.; KANEKO, H. The spatial distribution of Zn^{+2} during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Electrochim. Acta**. 49, 2279-2285, 2004.
- (12) FRATESI, R.; ROVENTI, G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. **Surface and Coatings Technology**, 82, 158-164, 1996.
- (13) BRESLIN, C.B.; TREACY, G. CARROL, W.M. Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. **Corr. Sci.**, 36, 1143, 1994.
- (14) SILVA, J.W.J.; CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z. and HEIN, L.R.O. Influence of chromate, molybdate and tungstate on pit formation in chloride medium. **Appl. Surf. Sci.**, 252, 1117-1122, 2005.
- (8) RAMACHAR, T.L. and PANIKKAR, S.K. **Electroplating Met. Finish.**, 13, 405, 1960.
- (10) FABERA, B.; SHIBLI, S.M.A.; ANIRUDHAN, T.S. **The synergistic inhibitive effect of tungstate with zinc ions on the corrosion of iron in aqueous environments**. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 49, 408-416, 2002.
- (14) WILCOX, G.D., GABE, D.R. Passivation studies using group VIA anions. Part 5: Cathodic treatment of zinc. **Brith. Corros. J.**, v.22, p.254-58, 1987.