

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 variação de parâmetros de eletrodeposição na composição de ligas ZnFe obtidas a partir de soluções contendo citrato

Flávia C. Z. Ferreira¹, Matheus Y.A. Itoyama², Conceição A.M. Dutra³, Roberto Z. Nakazato⁴

Abstract

Coatings of zinc alloys (ZnNi, ZnCo and ZnFe) have had great success in the automotive industry due to their excellent mechanical properties and corrosion resistance compared to pure zinc. In this work, initially, ZnFe alloys were obtained galvanostatically from chloride baths containing an equimolar concentration of Zn(II) and Fe(II) and different concentrations of citrate (from 0.10 mol/L to 0.40 mol/L). Then, the concentration of Fe(II) (0.40 mol/L) and citrate (0.10 mol/L) were kept constant and the concentration of Zn(II) was varied from 0.10 mol/L to 0.40 mol/L. In this case, the electrodeposition was carried out at different current densities. The coatings were obtained on copper and glassy carbon and the electrochemical tests were carried out in a solution of 0.5 mol/L Na₂SO₄ + 0.05 mol/L EDTA. The results of anodic dissolution voltammetry and galvanostatic dissolution revealed that the concentration of citrate dramatically decreases the efficiency for the cathodic deposition of Fe, while increasing the concentration of citrate enhances the formation of a phase with higher content of Fe in the ZnFe alloy. The codeposition of zinc with iron group metals presents the phenomenon of anomalous codeposition which is directly related to the applied current density. A variation of this parameter from 15 mA/cm² to 20 mA/cm² showed favoring the normal codeposition, that is, the preferential deposition of the more noble metal. Electrochemical tests and analysis of SEM/EDS and X-ray diffraction confirmed the presence of phases rich in iron for low concentrations of Zn (II) obtained at 15 mA/cm² and 20 mA/cm².

Keywords: Electrodeposition, Zn-Fe alloys, citrate, anomalous codeposition.

Resumo

Revestimentos de ligas de zinco (ZnNi, ZnCo e ZnFe) têm obtido grande sucesso na indústria automobilística devido às excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão em comparação com o zinco puro. Neste trabalho, primeiramente, as ligas ZnFe foram obtidas galvanostaticamente a partir de banhos de cloreto com concentrações equimolares de Zn(II) e Fe(II), variando a de citrato (0,10 mol/L a 0,40 mol/L). Em seguida, as concentrações de Fe(II) (0,40 mol/L) e de citrato (0,10 mol/L) foram mantidas constantes e variaram-se a concentração de Zn(II) de 0,10 mol/L a 0,40 mol/L, bem como a densidade de corrente aplicada do sistema. Os revestimentos foram obtidos sobre cobre e carbono vítreo e os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de Na₂SO₄ 0,5 mol/L + EDTA 0,05 mol/L. Os resultados de voltametria de dissolução anódica e dissolução galvanostática revelaram que o aumento da concentração de citrato diminuiu drasticamente a eficiência catódica para a deposição de Fe, enquanto o aumento da concentração de citrato favorece a formação de fases

¹ Graduada em Química – UNESP - Faculdade de Eng.de Guaratinguetá / Escola de Especialistas de Aeronáutica

² Graduando, Engenharia de Materiais - UNESP - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

³ Doutora – Engenheira Química – UNESP - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

⁴ Doutor, Químico – UNESP - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

contendo maior teor de ferro na liga ZnFe. A codeposição de Zn com metais do grupo do ferro apresenta o fenômeno da codeposição anômala que está diretamente relacionada à densidade de corrente aplicada. A variação desse parâmetro de 15 mA/cm² para 20 mA/cm² mostrou o favorecimento da codeposição normal, ou seja, deposição preferencial do metal mais nobre, em densidades de corrente mais elevadas. Ensaios eletroquímicos e análises de MEV/EDS e difração raios X confirmaram a presença de fases ricas em ferro para baixas concentrações de Zn(II) em depósitos obtidos a 15 mA/cm² e 20 mA/cm².

Palavras-chave: Eletrodeposição, ligas ZnFe, citrato, codeposição anômala.

Introdução

O zinco tem sido utilizado há muitos anos como revestimento anticorrosivo para o aço, principalmente na indústria automobilística e aeronáutica, sendo também uma importante alternativa aos revestimentos de cádmio, altamente tóxicos. Tais revestimentos são utilizados em grande escala, principalmente por apresentarem excelente resistência à corrosão atmosférica e a matéria prima ter baixo custo em relação a outros revestimentos. São sacrificiais em relação ao aço e a proteção ocorre das seguintes maneiras: fornece um revestimento resistente e aderente dificultando o contato do aço com o ambiente corrosivo e se o revestimento for danificado e o aço exposto, ocorrerá proteção catódica e, também, proteção por barreira, uma vez que os produtos de corrosão do zinco, formados na área danificada, preencherão a superfície exposta do aço (1).

Atualmente, existe um interesse crescente em revestimentos eletrodepositados, pois são mais uniformes, mais finos e, em alguns casos, brilhantes, sendo, por isso, superiores aos processos de zincagem por imersão a quente e de sherardização em que a espessura da camada é irregular e pouco controlada. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de obter revestimentos mais resistentes à corrosão através da adição de elementos tais como Co, Ni, Fe, Sn e Cr, aos depósitos de zinco, resultando na formação de ligas sobre o substrato. Estes metais utilizados como elementos de liga alteram o potencial de redução do revestimento, aproximando-o do potencial do aço, retardando a dissolução, mantendo-o menos ativo que a camada de zinco puro e aumentando o seu tempo de vida. A incorporação de elementos de liga, principalmente, do grupo do ferro (Fe, Co, Ni) às ligas de zinco atribui boas características de ductibilidade, soldabilidade, maleabilidade, aderência à pintura e resistência à corrosão, propriedades estas, menos definidas no Zn puro eletrodepositado e galvanizado a quente (2).

Embora as ligas binárias ZnFe já estejam em uso na indústria há algum tempo, seu mecanismo de eletrodeposição ainda desperta grande interesse acadêmico, pois segundo Gomes (3), tanto a composição quanto a morfologia desses eletrodepósitos são muito sensíveis à variação composição da solução e aos parâmetros eletroquímicos utilizados durante a eletrólise, além de apresentarem o inusitado fenômeno da codeposição anômala, em que o zinco, metal menos nobre, é depositado preferencialmente (4).

Neste trabalho, foi estudada a influência do citrato na eletrodeposição de ligas ZnFe e a variação da razão Zn(II)/Fe(II) na composição da liga ZnFe, bem como a influência da densidade de corrente aplicada ao sistema.

Metodologia

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada. O pH das soluções foi ajustado para 3,5 adicionando-se HCl ou KOH, conforme a necessidade, sendo as medidas feitas com o auxílio de um pHmetro HANNA – pH 21. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula de vidro borossilicato com tampa contendo entradas para o contraeletrodo de grafite, o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}, (ECS) (+242 mV vs Eletrodo normal de hidrogênio - ENH). Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados na própria solução de eletrodeposição e em soluções de dissolução de Na₂SO₄ 0,5 mol/L + EDTA 0,05 mol/L. Os ensaios foram realizados com borbulhamento de gás N₂, em temperatura de 25 °C, utilizando-se um potenciostato/gavanostato MICROQUÍMICA, MQPG-02, interfaceado através de placa MQ/12/8PCC a um microcomputador controlado através dos programas de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Cobre e carbono vítreo foram utilizados como substratos, sendo estes preparados através de polimento mecânico com lixas de grana 320, 600, 1200 e 1500, antes de cada ensaio. Todos os ensaios foram feitos em triplicada para garantir a reprodutibilidade do sistema.

Para estudar a influência do citrato na eletrodeposição da liga ZnFe, os revestimentos foram obtidos sobre eletrodo de carbono vítreo, na forma disco plano, com área de 0,112 cm² a partir de banhos de eletrodeposição preparados nas concentrações FeCl₂ 0,20 mol/L, ZnCl₂ 0,20 mol/L e citrato 0,10 mol/L, 0,20 mol/L e 0,40 mol/L, aplicando-se densidade de corrente de -15 mA/cm². Na voltametria de dissolução anódica a velocidade de varredura foi de 5 mV/s no intervalo de potenciais de -1,2 V a +0,2 V em relação a ECS. As curvas de dissolução galvanostática foram obtidas a +5 mA/cm², registrando-se o potencial do eletrodo de trabalho por um intervalo de tempo de 600 s, que corresponde à máxima carga empregada na eletrodeposição dos revestimentos.

Já no estudo da variação da razão Zn(II)/Fe(II), os eletrodepósitos foram obtidos a partir de banhos de eletrodeposição nas seguintes concentrações: FeCl₂ 0,40 mol/L, citrato 0,10 mol/L e ZnCl₂ 0,10 mol/L, 0,13 mol/L, 0,16 mol/L, 0,18 mol/L, 0,20 mol/L e 0,40 mol/L sobre eletrodo de cobre, na forma de disco plano, com área de 0,283 cm², aplicando-se densidades de corrente de -15 mA/cm² e -20 mA/cm². Os ensaios de dissolução potenciodinâmica e dissolução galvanostática foram realizados nas mesmas condições, como mencionado anteriormente.

Para que não houvesse interferência do substrato de aço nas análises de caracterização dos revestimentos, placas de cobre, nas dimensões 15 mm x 60 mm e 0,5 mm de espessura, foram utilizadas como substrato. A preparação destas placas foi feita através de polimento mecânico com lixas de grana 320, 600, 1200 e 1500, lavagem com água destilada e limpeza com álcool isopropílico em banho de ultrassom THORNTON, durante 10 min. Em seguida, depois de secas com jato de ar, as amostras foram levadas para a célula eletroquímica e uma densidade de corrente de -15 mA/cm² foi aplicada ao sistema, durante 1200 s. Uma vez obtidos os revestimentos, as amostras foram lavadas com água corrente, álcool isopropílico e secas com jato de ar e armazenadas em dessecador á vácuo. As amostras foram seccionadas nas dimensões 15 mm x 15 mm para as seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura

(MEV) em microscópio ZEISS - EVO LS15, com sonda OXFORD INSTRUMENTS - INCAx-act para análise por espectroscopia de dispersão energia de raios X (EDS) e difração de raios X (DFX) em difratômetro SHIMADZU, XDR-6000. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 10° a 100° , empregando radiação Cu-K α .

Resultados e discussão

A - Influência do citrato na eletrodeposição da liga ZnFe

Estudos preliminares realizados através de voltametria cíclica, no próprio banho de eletrodeposição, revelaram que nas soluções contendo Fe(II) 0,20 mol/L e citrato (0,10 mol/L e 0,20 mol/L) o processo de redução dos íons Fe(II) é controlado por difusão, pois os gráficos de corrente de pico catódica (I_p) e o correspondente potencial de pico (E_p) são lineares com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Para as concentrações de citrato 0,20 mol/L e 0,40 mol/L, a redução de Fe(II) ocorre em potenciais mais negativos, juntamente com a reação de formação de H_2 , indicando uma maior dificuldade para redução dessa espécie, o que está de acordo com estudos de Lodhi et al. (6), que menciona que um aumento na concentração de ácido cítrico na solução resulta em queda no pH e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de íons H^+ na solução. Esses íons são reduzidos e formam H_2 contribuindo para a diminuição da eficiência da corrente catódica do processo.

Os ensaios de voltametria de dissolução anódica (Figura 1) revelam a presença de um pico de corrente de dissolução complexo (A_1 e A_2) atribuídos à oxidação do Fe a Fe(II) localizados, respectivamente em $-0,67$ V (ECS) e $-0,51$ V (ECS), cuja carga diminui para concentrações de citrato mais elevadas. A adição de 0,20 mol/L de Zn(II) ao banho mostra também um processo de dissolução complexo (B_1 e B_2), respectivamente, em $-0,77$ V (ECS) e $-0,64$ V (ECS), indicando, possivelmente, a presença de uma ou mais fases contendo Zn e Fe. Esses resultados estão de acordo com os ensaios de dissolução galvanostáticas desses revestimentos (Figura 2), que mostram que a eficiência catódica para a deposição do ferro em solução de Fe(II) 0,20 mol/L / citrato 0,10 mol/L é de cerca de 46 % e diminui para 12 % na presença de maior [citrato] (0,40 mol/L). No entanto, com a adição de Zn(II) 0,20 mol/L ao banho, a eficiência catódica aumenta para cerca de 62 %, para a concentração de citrato 0,10 mol/L e diminui para aproximadamente 52 % quando esta aumenta para 0,40 mol/L. Os valores de potenciais obtidos das curvas galvanostáticas para as ligas ZnFe indicam, no início da dissolução, a presença de fases ricas em Zn, enquanto os platôs de potencial mais positivos indicam um maior teor de Fe na composição das ligas. As curvas obtidas para o Fe puro mostram platôs próximos a $-0,6$ V (ECS), indicando apenas a presença de ferro no revestimento.

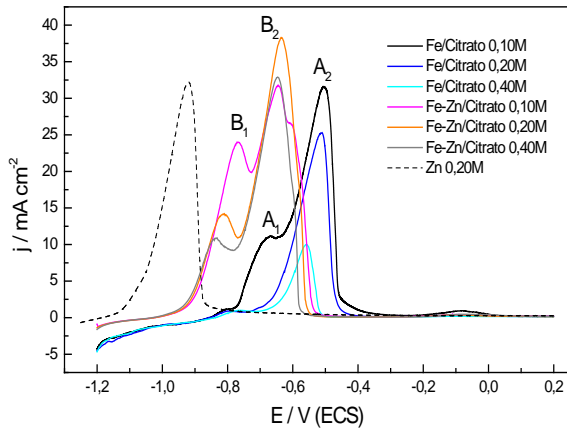


Figura 1 - Voltamogramas de dissolução anódica dos eletrodepósitos de Fe e de ligas ZnFe obtidos a -15 mA/cm^2 , para diferentes [citrato] no banho. Solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ + EDTA $0,05 \text{ mol/L}$.

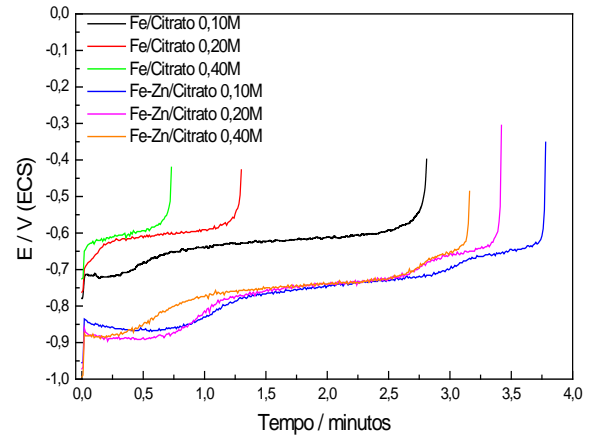


Figura 2 - Curvas de dissolução galvanostáticas ($+5 \text{ mA/cm}^2$) dos eletrodepósitos de Fe e ligas ZnFe obtidos a -15 mA/cm^2 , para diferentes [citrato] no banho. Solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ + EDTA $0,05 \text{ mol/L}$.

B – Influência da variação da razão Zn(II)/Fe(II) no banho e variação da densidade de corrente aplicada no sistema

Os voltamogramas de dissolução foram obtidos a partir da solução contendo diferentes concentrações de Zn(II) ($0,10 \text{ mol/L}$, $0,13 \text{ mol/L}$, $0,16 \text{ mol/L}$, $0,18 \text{ mol/L}$, $0,20 \text{ mol/L}$ e $0,40 \text{ mol/L}$), fixando-se as concentrações de Fe(II) ($0,40 \text{ mol/L}$) e citrato ($0,10 \text{ mol/L}$). A Figura 3 ilustra os voltamogramas de dissolução anódica para os eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a uma densidade de corrente de -15 mA/cm^2 . Observa-se que para baixas concentrações de Zn(II) ($0,10 \text{ mol/L}$ e $0,13 \text{ mol/L}$, razões Zn(II)/Fe(II) 1:4 e 1:3, respectivamente), os picos de corrente de dissolução estão localizados em aproximadamente $-0,57 \text{ V}$ (ECS), próximos ao potencial de dissolução do Fe puro. Já, em concentrações mais elevadas ($0,16 \text{ mol/L}$ e $0,20 \text{ mol/L}$, razões Zn(II)/Fe(II) 1:2,5 e 1:2, respectivamente), os picos de corrente se deslocaram para valores mais negativos, aproximadamente $-0,72 \text{ V}$ (ECS), indicando maior porcentagem de zinco na liga. Nessas concentrações, observou-se um processo de oxidação complexo, onde se nota a presença de dois picos, por volta de $-0,60 \text{ V}$ (ECS), indicando a formação de fases da liga ZnFe mais ricas em ferro.

A Figura 4 mostra as curvas de dissolução galvanostática para os revestimentos ZnFe obtidos nas mesmas condições, ou seja concentração de Zn(II) entre $0,10 \text{ mol/L}$ e $0,40 \text{ mol/L}$ e -15 mA/cm^2 . A partir de banhos contendo concentração de Zn(II) igual a $0,16 \text{ mol/L}$, $0,18 \text{ mol/L}$ e $0,20 \text{ mol/L}$ (razões Zn(II)/Fe(II) 1:2,5, 1:2,25 e 2:2), verificaram-se valores iniciais de potencial de dissolução variando de $-0,80 \text{ V}$ (ECS) a $-0,91 \text{ V}$ (ECS), característico da presença de fases ricas em zinco. A mudança desses potenciais para cerca de $-0,66 \text{ V}$ (ECS), no final das curvas indica a presença de fases com maior teor de ferro na liga. Para as concentrações de Zn(II) igual a $0,13 \text{ mol/L}$ e $0,10 \text{ mol/L}$ os revestimentos

dissolveram-se em potenciais aproximadamente constantes da ordem de 0,69 V (ECS), indicando um maior teor de ferro na liga. Quando a concentração de Zn(II) é elevada (0,4 mol/L), a dissolução ocorre no potencial de 0,90 V (ECS), praticamente constante, típico de fase rica em zinco. As curvas de dissolução galvanostáticas também mostraram que, de modo geral, o aumento do teor de zinco na liga resulta no aumento da eficiência de corrente catódica. As ligas mais ricas em zinco, com exceção da liga obtida para Zn(II) 0,40 mol/L, apresentaram eficiência catódica em torno de 80 %, enquanto que as ligas com maior teor de ferro a eficiência foi da ordem de 58 %.

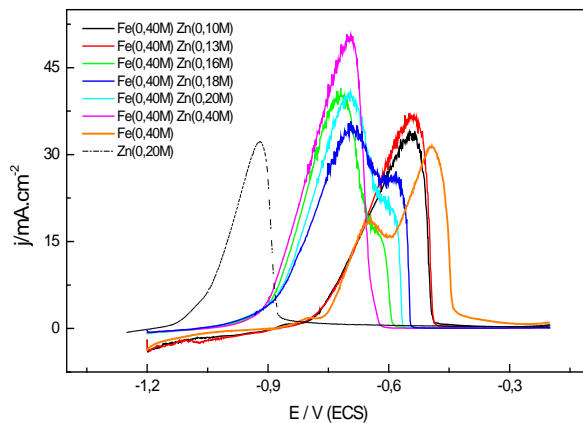


Figura 3 - Voltamogramas de dissolução anódica dos eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a -15 mA/cm^2 , para diferentes razões Zn(II)/Fe(II) no banho. Solução de Na_2SO_4 0,5 mol/L + EDTA 0,05 mol/L.

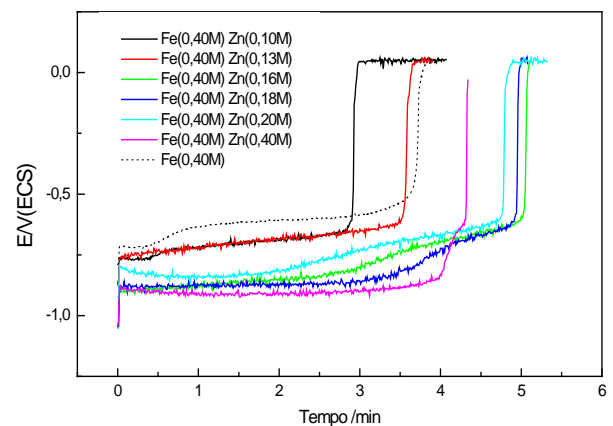


Figura 4 - Curvas de dissolução galvanostática dos eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a -15 mA/cm^2 , para diferentes razões Zn(II)/Fe(II), no banho. Solução de Na_2SO_4 0,5 mol/L + EDTA 0,05 mol/L.

Com o aumento da densidade de corrente de eletrodeposição de -15 mA/cm^2 para -20 mA/cm^2 (Figura 5) há um deslocamento dos picos para valores mais positivos, próximos ao potencial do ferro puro, para as concentrações de Zn(II) 0,18 mol/L e 0,20 mol/L, caracterizado por processos de dissolução complexos com desdobramento dos picos de corrente, localizados em aproximadamente $-0,70 \text{ V (ECS)}$ e $-0,60 \text{ V (ECS)}$. Este comportamento indica que o aumento da densidade de corrente favorece a formação da fase contendo maior teor de ferro. Os resultados obtidos das curvas de dissolução galvanostática também revelaram a mesma tendência, Figura 6.

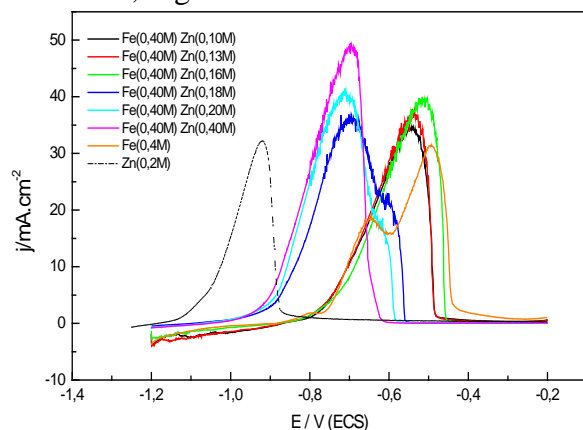


Figura 5 - Voltamogramas de dissolução anódica dos eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a -20 mA/cm^2 , para diferentes razões Zn(II)/Fe(II) no banho. Solução de Na_2SO_4 0,5 mol/L + EDTA 0,05 mol/L.

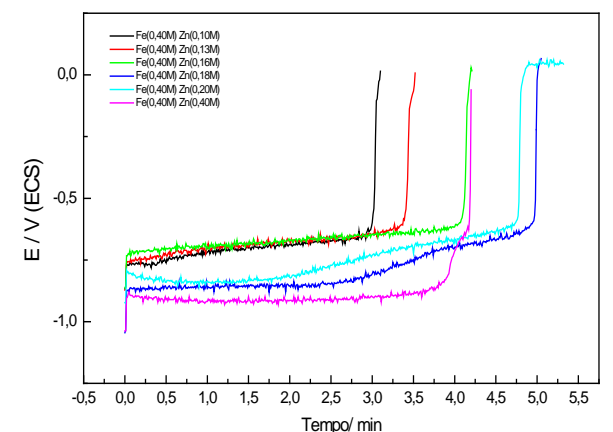


Figura 6 - Curvas de dissolução galvanostática dos eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a -20 mA/cm^2 , para diferentes razões Zn(II)/Fe(II), no banho. Solução de Na_2SO_4 0,5 mol/L + EDTA 0,05 mol/L.

C - Caracterização morfológica dos eletrodepósitos de liga ZnFe

Na análise da morfologia dos eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos para diferentes concentrações Zn(II)/Fe(II) no banho de eletrodeposição, observou-se que os grãos tornaram-se progressivamente refinados até atingir um aspecto aparentemente amorfo, para a concentração de Zn(II) 0,10 mol/L. Em solução contendo Zn(II) 0,4 mol/L, obtêm-se cristais visivelmente hexagonais muito semelhantes à morfologia de zinco puro (Figura 7a), o que está de acordo com Gomez que observou que a estrutura dos eletrodepósitos com até 6 % de ferro é semelhante à do zinco puro (3). Na Figura 7b, a micrografia dos eletrodepósitos obtidos do banho contendo 0,20 mol/L de Zn(II) mostrou maior cobertura do substrato pelo eletrodepósito, com pequena diminuição no tamanho dos cristais, mas ainda mantendo aspecto hexagonal. A diminuição da concentração de Zn(II) para 0,18 mol/L no banho, Figura 7c, resultou em eletrodepósitos com cristais ainda menores. Essa imagem mostra a perda da estrutura hexagonal. Quando a $[Zn^{2+}]$ no banho diminuiu para 0,16 mol/L, Figura 7d, a morfologia dos cristais adquire aspecto cúbico e se mantém para a concentração de Zn(II) 0,13 mol/L, Figura 7e, sendo observado um leve refinamento dessa estrutura. Na Figura 7f, o eletrodepósito obtido a partir do banho contendo 0,10 mol/L de Zn(II) se apresentou liso, com presença de fissuras e não se observou mais uma estrutura cristalina definida. Esta mudança da morfologia e o refinamento da estrutura podem ser atribuídos principalmente ao aumento do teor de ferro no eletrodepósito. Gomes et al. (5) também observaram que grãos de eletrodepósitos de liga ZnFe tornam-se, progressivamente mais refinados quando há um aumento na quantidade de ferro nos eletrodepósitos.

D - Difração de raios X

As amostras de ligas ZnFe analisadas através de difração de raios X foram obtidas a partir de banhos de eletrodeposição cuja concentração de Fe(II) e de citrato foram fixadas em 0,40 mol/L e 0,10 mol/L, respectivamente, e a concentração de Zn(II) variou de 0,10 mol/L a 0,40 mol/L.

A Figura 8 mostra uma série de difratogramas de raios X obtidos das análises dos eletrodepósitos Zn-Fe preparados sobre substrato de cobre, a partir dos banhos contendo concentrações diferentes de Fe(II). Na mesma figura é indicada a composição dos eletrodepósitos obtida através de EDS. Quando a porcentagem atômica de ferro foi de 1,2 %, o difratograma apresentou os seguintes máximos localizados em 2θ : 36,6°; 38,4°; 54,4°; 70,4°; 82°; 84°; 86°. A indexação desses máximos com os padrões da literatura indicam uma estrutura bastante semelhante ao do Zn puro, porém, observam-se pequenos deslocamentos e/ou alargamento nos picos, indicando que a presença de pequena quantidade de ferro na estrutura cristalina do Zn já promove uma distorção em seus parâmetros de rede.

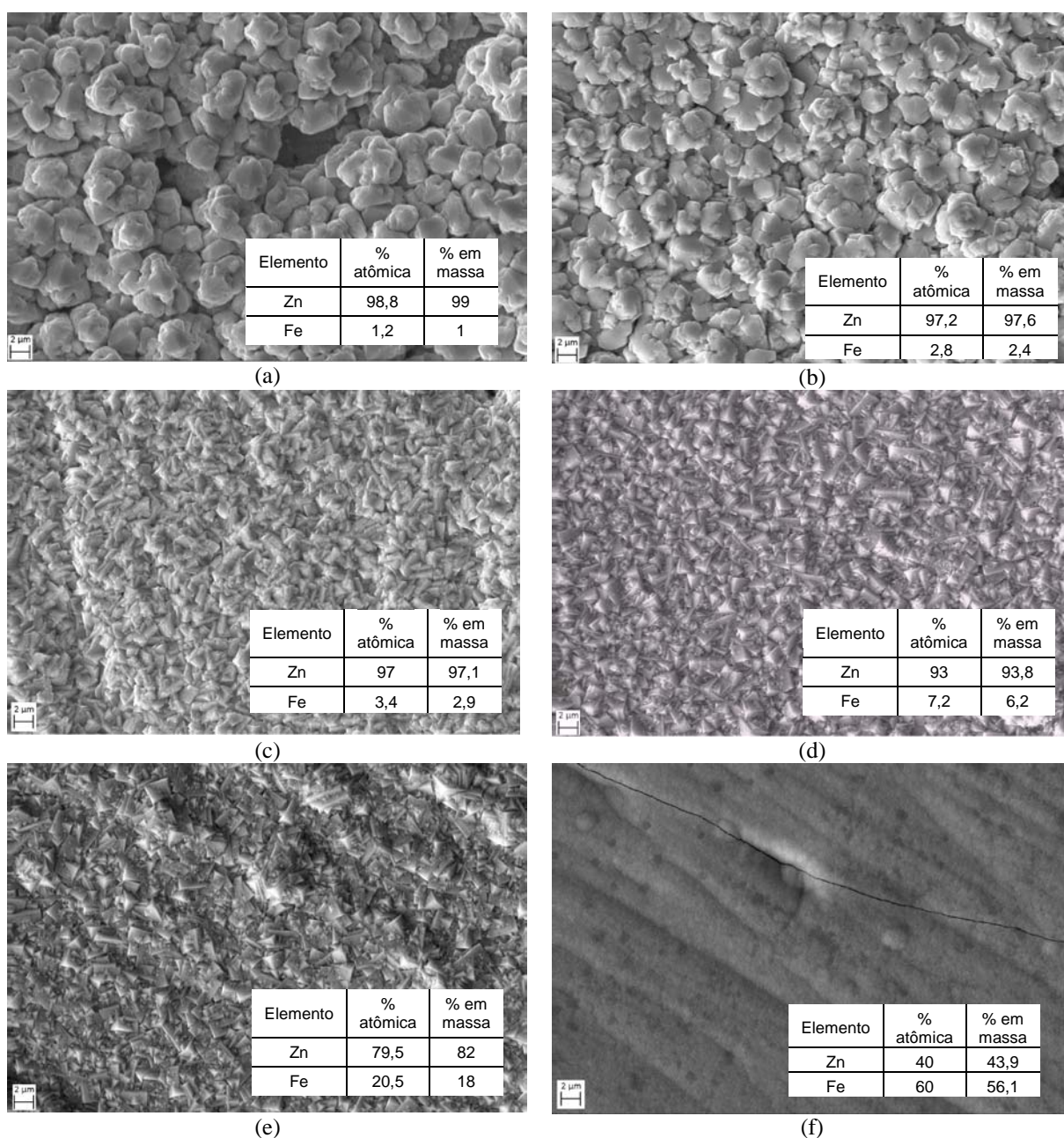


Figura 7 – Imagens MEV dos eletrodépósitos obtidos para diferentes razões Zn(II)/Fe(II) no banho de eletrodposição. Fe(II) 0,40 mol/L, citrato 0,10 mol/L e Zn(II): (a) 0,40 mol/L; (b) 0,20 mol/L; (c) 0,18 mol/L; (d) 0,16 mol/L; (e) 0,13 mol/L; (f) 0,10 mol/L.

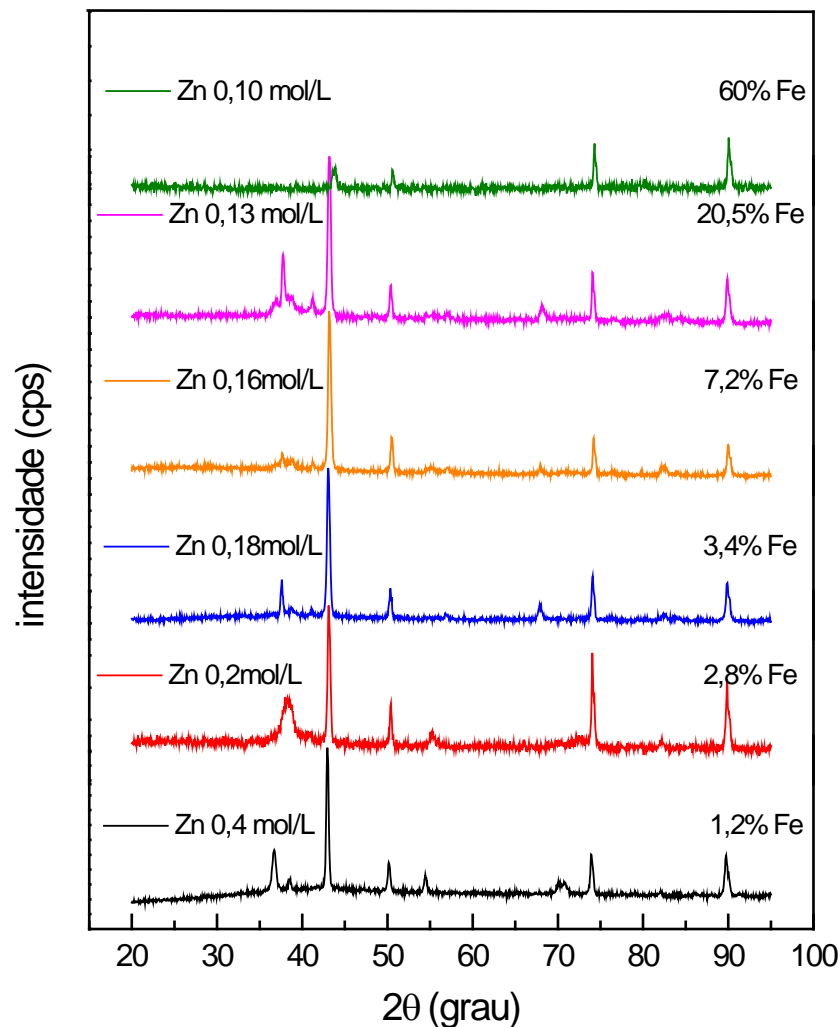


Figura 8 - Difratogramas de raios X dos eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a -15 mA/cm^2 , a partir de soluções contendo Fe(II) 0,40 mol/L, citrato 0,10 mol/L e diferentes concentrações de Zn(II).

Na amostra contendo 2,8 % de Fe (em átomos), observou-se o desaparecimento dos picos localizados em 2θ igual a $36,7^\circ$ e $38,5^\circ$, respectivamente, concomitante ao surgimento de um pico largo em $2\theta = 38,2^\circ$. O aumento do teor de ferro na liga resulta no surgimento de três novos picos posicionados em 2θ igual a $36,8^\circ$; $37,7^\circ$ e $38,4^\circ$, que se matam até 20,5 % de Fe. Este último pico torna-se mais definido à medida que aumenta de 2,8 % para 20,5 %. A partir de 2,8 % de Fe também se observa um novo pico em $2\theta = 41^\circ$. Na porcentagem de 2,8 % de Fe, havia um pico em $2\theta = 55^\circ$ que desapareceu quando a porcentagem de Fe aumentou para 3,4 %, surgindo, então, um pico pouco pronunciado localizado em $2\theta = 57^\circ$. De forma análoga, o pico localizado em $2\theta = 82,1^\circ$ se manteve nas ligas contendo 1,2 % e 2,8 % de Fe. Ainda, em 2,8% Fe surgiu um pico em $2\theta = 68^\circ$ que se manteve até 20,5 % de Fe. Em porcentagens mais elevadas de Fe, um pico apareceu em $2\theta = 82,5^\circ$, com exceção da amostra contendo 60 % de Fe. O revestimento contendo teor de Fe muito elevado, como neste último caso, apresenta baixa cristalinidade, ou seja, não se observam picos relacionados às fases ZnFe, mas apenas a presença do substrato de cobre. O cobre apresenta máximos em $2\theta = 43,2^\circ$; $50,4^\circ$; $74,3^\circ$ e 90° .

Segundo Gomes et. al. (5), as mudanças observadas no difratograma, quando pequenas quantidades de Fe são incorporadas à estrutura do Zn são indícios da presença da fase η -ZnFe, a principal fase na liga ZnFe, que é η -hexagonal do Zn, distorcida em consequência da incorporação de Fe na rede cristalina do Zn (5). Estes autores também atribuem a presença de uma possível fase ZnFe com uma estrutura cúbica de face centrada, cfc. Os difratogramas dos revestimentos contendo teores de Fe maiores do que 3,4 % apresentam padrões, que são comuns, indicando a presença de novas fases Zn-Fe mais ricas em Fe, porém não foi possível a sua identificação por não coincidirem com as fases presentes nas ligas Zn-Fe obtidas por fusão. A dificuldade em caracterizar essas fases pode estar relacionada à formação de estruturas metaestáveis, com padrões distintos dos observados nas condições de equilíbrio.

Conclusões

O aumento da concentração citrato no banho dificulta a redução dos íons Fe devido à maior estabilidade da espécie complexa, diminuindo a eficiência no catodo para a deposição de Fe puro. Já, esse efeito ocorre em menor extensão para as ligas ZnFe obtidas a partir soluções contendo Zn(II) 0,20 mol/L + Fe(II) 0,20 mol/L, com [citrato] entre 0,10 mol/L e 0,40 mol/L. Ligas ZnFe com teores de Fe elevados (>3 %) podem ser obtidas para razões Zn(II)/Fe(II) 1:2,25 no banho. O aumento do teor de Fe no eletrodepósito de liga ZnFe resulta no refinamento dos grãos até que a estrutura se torna amorfa, para composição da liga próximo de 50 % de Fe (em átomos) e na alteração da morfologia dos cristais de hexagonal para cúbica. Ligas ZnFe com baixo teor de Fe apresentam uma fase rica em zinco (η -ZnFe). O aumento da densidade de corrente na eletrodeposição favorece a formação de ligas ZnFe com teor mais elevado de ferro, e nestas condições não se observou o fenômeno da codeposição anômala.

Agradecimentos

Os autores agradecem à EEL-USP (Lorena) pela colaboração nas análises de difração de raios X, LAIMat-MEV – DMT, FEG – UNESP pela realização das análises de MEV/EDS e à Fapesp pelo auxílio concedido.

Referências bibliográficas

- (1) LODHI, Z. F. ; MOL, J. M. C. ; HOVESTAD, A. ; TERRY, H. ; WIT, J. H. W. Corrosion Resistance of Zn-Co Alloy Coatings on High Strength Steel. **Surface & Coatings Technology**, v.203, p.1415-1422, 2009.
- (2) NETO L.P.; SOUZA, A.O.; NOGUEIRA, M.I.C.; COIARES, R.P. Estudos da Corrosão de Eletrodepósitos de ZnNi, ZnFe e ZnCo em meio de cloreto e de sulfato. 6º COTEQ, Salvador, 2002.
- (3) GÓMEZ, E. ; ALCÓBE, X.; VALLÉS. E. Electrodeposition of zinc + iron alloys. II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Barcelona, v.475, p.66-72, april 1999.
- (4) BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys, principles and practice**. v. I. New York: Academic Press, 1963.

- (5) GÓMEZ, E.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. Characterization of zinc + cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 505, 2001, pp. 54-61.
- (6) LODHI, Z. F. ; MOL, J. M. C. ; HOVESTAD, A. ; TERRY, H. ; WIT, J. H. W. Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes. **Surface & Coating Technology**, v. 202, p.84-90, May 2007.