

34: 072745

BRO343210



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS
AMORFAS Fe-Cr-P ELETRODEPOSITADAS**

CLARICE TERUI KUNIOSHI

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. Lalgudi V. Ramanathan

**São Paulo
1998**

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS Fe-Cr-P ELETRODEPOSITADAS

CLARICE TERUI KUNIOSHI

RESUMO

A principal característica dos materiais amorfos é a sua falta de ordem cristalográfica de longo alcance em sua estrutura, embora alguma ordem de curto alcance possa estar presente. Essa característica confere a esses materiais propriedades químicas e físicas diferentes dos materiais cristalinos, e um exemplo é a superior resistência à corrosão de certas ligas metálicas amorfas à base de Fe, contendo Cr. Essas ligas amorfas podem ser utilizadas como revestimentos protetores sobre substratos menos nobres, como aço carbono, e o processo convencional de eletrodeposição aquosa é uma das técnicas que tem sido utilizada para obter esses revestimentos. Este trabalho apresenta estudos sobre a influência de vários parâmetros de processo, como composição e temperatura do banho eletrolítico, densidade de corrente e tempo de deposição, entre outros, sobre a morfologia, composição e propriedades de revestimentos de ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P obtidas por eletrodeposição. Foram investigados, também, os efeitos da utilização de (a) membrana seletiva de íons, separando o anodo do catodo, (b) ácido fórmico, como complexante específico de íons Cr^{3+} , (c) um surfactante, lauril sulfato de sódio, e (d) tempo de repouso do banho eletrolítico contendo ácido fórmico, para permitir a equilíbrio na formação dos complexos de Cr. Os resultados mostram que é possível obter esses revestimentos, com eficiência de corrente entre 11-23%, teor de Cr acima de 6% em peso, boa aderência e homogeneidade de deposição, sobre substrato de aço carbono, sob determinadas condições experimentais. Quando submetidos a ensaios eletroquímicos, em meio de ácido sulfúrico, esses revestimentos exibem um comportamento de corrosão intermediário entre o do aço carbono do substrato e o da liga amorfa.

THE OBTAINING OF AND CHARACTERIZATION OF ELECTRODEPOSITED AMORPHOUS METALLIC ALLOYS Fe-Cr-P

CLARICE TERUI KUNIOSHI

ABSTRACT

The main characteristic of amorphous materials is the lack of long range crystallographic order in their structure, although they present some short range order over a few atomic distances. This characteristic confers in these materials, chemical and physical properties different from their crystallographic counterparts, and one such property is the superior corrosion resistance of certain chromium containing Fe-base amorphous alloys. These amorphous alloys can be used as coatings on less noble metals, such as carbon steels, and conventional electrodeposition from aqueous solutions is one of the techniques that has been used to obtain these coatings. This dissertation is a study of the influence of process parameters, such as electrolytic bath composition, bath temperature current density and deposition time on the composition, morphology and properties of electrodeposited Fe-Cr-P amorphous alloy coatings. The effect of (a) ion selective membrane, to separate the anode from the cathode, (b) formic acid, a Cr^{3+} complexant, (c) sodium lauryl sulphate, a surfactant and (d) aging time of the formic acid containing bath have been investigated. The results show that it is possible to obtain these coatings, with ~11-23% current efficiency, >6% chromium content and good adherence to the substrate, under certain experimental conditions. Electrochemical tests, carried out in sulfuric acid revealed corrosion behavior intermediate between the carbon steel substrate and the amorphous alloy.

SUMÁRIO

	página
AGRADECIMENTOS	
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE TABELAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MATERIAIS AMORFOS-CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2 LIGAS METÁLICAS AMORFAS	6
1.2.1 Estrutura	9
1.2.2 Processos de Obtenção	12
1.2.3 Propriedades	14
1.2.3.1 Resistência à Corrosão	15
1.3 LIGAS METÁLICAS AMORFAS Fe-Cr-P ELETRODEPOSITADAS	20
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
2.1 ELETRODEPOSIÇÃO	22
2.1.1 Introdução	22
2.1.2 Princípios Gerais	22
2.1.3 Mecanismo de Deposição	29
2.1.4 Parâmetros	32
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1 PARTE 1 - ENSAIOS PRELIMINARES	34
3.2 PARTE 2 - OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS AMORFOS	35
3.3 CARACTERIZAÇÃO	38
3.3.1 Composição	38
3.3.1.1 Cálculo da Espessura de Camada	38
3.3.1.2 Cálculo da Eficiência de Corrente	39
3.3.2 Estrutura	39
3.3.3 Ensaios de Corrosão	40

3.3.4 Ensaio de Calorimetria	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 PARTE 1: OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS AMORFOS – ENSAIOS PRELIMINARES	42
4.1.1 Influência dos Componentes do Banho Eletrolítico	42
4.1.2 Influência do Acabamento Superficial e Natureza do Substrato	44
4.1.3 Considerações Gerais dos Resultados dos Ensaio Preliminares	45
4.2 PARTE 2: OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS AMORFOS	46
4.2.1 Obtenção e Caracterização (Composição e Morfologia)	47
4.2.1.1 Influência do Substrato	47
4.2.1.2 Influência da Composição do Banho Eletrolítico	48
4.2.1.3 Influência da Membrana Seletiva de Íons	50
4.2.1.4 Influência da Adição de Ácido Fórmico(Complexante)	55
4.2.1.4.1 Influência da Adição de Lauril Sulfato de Sódio (Surfactante)	59
4.2.1.4.2 Influência do Tempo de Repouso do Eletrólito	60
4.2.1.5 Influência da Densidade de Corrente	64
4.2.1.6 Considerações Gerais	65
4.2.2 Ensaio de Corrosão e Análise Térmica	68
4.2.2.1 Ensaio Preliminares	69
4.2.2.2 Eletrodepósitos Amorfo (Parte 2)	70
4.2.2.2.1 Resultados de Corrosão	70
4.2.2.2.2 Resultados de Análise Térmica	82
5 CONCLUSÕES	84
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela I: Série de Força Eletromotriz ⁽⁵¹⁾.	26
Tabela II: Composição básica dos banhos eletrolíticos utilizados para deposição de ligas amorfas Fe-Cr-P, nos ensaios preliminares.	34
Tabela III : Composição do banho eletrolítico utilizado para a deposição das ligas amorfas Fe-Cr-P.	36
Tabela IV : Condições experimentais utilizadas na eletrodeposição de ligas amorfas de Fe-Cr-P (pH do banho: 1,5).	36
TABELA V: Resultados obtidos com a solução I (pH=1,3) à temperatura ambiente (25°C) em substrato de cobre.	42
TABELA VI: Resultados obtidos com a solução I (pH=1,3) com densidade de corrente de 50 mA/cm² em substrato de cobre.	43
TABELA VII: Resultados obtidos com a solução II (pH=2,56) à temperatura ambiente (25°C) com densidade de corrente de 50 mA/cm² em substrato de cobre.	44
TABELA VIII: Resultados de EDXRF para amostras depositadas com a solução I à temperatura de 25°C.	44
Tabela IX : Resultados experimentais obtidos com os depósitos de Fe-Cr-P, em ensaios para análise da influência da membrana seletiva de íons.	49
Tabela X: Resultados experimentais obtidos com os depósitos de Fe-Cr-P, em ensaios para análise da influência conjunta da membrana seletiva de íons, da adição de ácido fórmico/lauril sulfato de sódio e da densidade de corrente.	56
Tabela XI: Resultados experimentais obtidos com os depósitos de Fe-Cr-P, em ensaios para análise da influência da concentração de ácido fórmico (após um período de repouso de ~30 dias), utilizando a membrana seletiva de íons.	62
TABELA XII: Resultados de ensaios eletroquímicos com eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).	69

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura liquidus (T_l) de três classes de ligas que podem ser amorfidadas via resfriamento rápido a partir do estado líquido ⁽¹⁹⁾ .	8
Figura 2: Diagrama TTT esquemático para uma liga metálica amorfa. As curvas (q) e (h) representam, respectivamente, a transformação vítrea no resfriamento rápido a partir do estado líquido e o aquecimento a uma taxa constante, onde a cristalização ocorre à temperatura T_x ⁽²⁰⁾ .	9
Figura 3: Difratoograma de raios-X para uma liga metálica cristalina (a) e uma liga metálica amorfa (b).	10
Figura 4: Processo "melt-spinning" é o método mais largamente utilizado para a obtenção de tiras metálicas amorfas ⁽¹⁹⁾ .	13
Figura 5: Comparação entre taxas de corrosão de ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P ₁₃ -C ₇ e ligas cristalinas Fe-Cr em solução 1N NaCl a 30°C ⁽⁶⁾ .	16
Figura 6: Curvas de polarização potenciodinâmica de ligas metálicas amorfas Fe-Cr ₁₀ -P ₁₃ -C ₇ em solução 2N H ₂ SO ₄ [a:(38), b:(6)].	17
Figura 7: Esquema de uma célula de eletrodeposição.	23
Figura 8: Representação esquemática do efeito de polarização de concentração.	28
Figura 9: (a) apresenta a distribuição de íons e dipolos na dupla camada elétrica: (1) cations, (2) ânions, (3) ânions especificamente adsorvidos, (4) aditivos adsorvidos, (5) água adsorvida e (6) elétrons; (b) o potencial em função da distância na dupla camada elétrica, correspondente a (a), medido a partir da superfície do metal ⁽⁵²⁾ .	31
Figura 10: Diagrama do processo cristalização ⁽⁵³⁾ mostrando diferentes posições dos átomos: (a) outra fase (gás, eletrólito), (b) no plano da superfície (ion adsorvido), (c) no "degrau" da rede e (d) no sítio de crescimento.	31
Figura 11: Esquema do arranjo experimental utilizado para eletrodepositar as ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P, com e sem a membrana seletiva de íons, (a) e (b), respectivamente.	37

Figura 12. Difratoograma de raios-X de uma amostra de uma liga amorfa Fe-Cr-P (TMC: 15A).	40
Figura 13: Acessório Flat Cell (EG&G) para ensaios de corrosão em revestimentos e camadas.	41
Figura 14: Depósito amorfo Fe-Cr-P sobre aço inoxidável AISI 304.	44
Figura 15: Morfologia do eletrodepósito amorfo Fe-Cr-P em substrato de cobre.	46
Figura 16: Morfologia do eletrodepósito amorfo Fe-Cr-P em substrato de aço inoxidável AISI 304.	46
Figura 17: Morfologia da superfície do catodo. Depósito de Fe-Cr-P, à esquerda, e "flash" de cobre, à direita.	48
Figura 18: Condição 1 (100 mA/cm ² , 60 min), com banho eletrolítico básico.	51
Figura 19: Condição 4 (150 mA/cm ² , 60 min), com banho eletrolítico básico.	51
Figura 20: Condição 2 (100 mA/cm ² , 90 min), com banho eletrolítico básico.	51
Figura 21: Condição 5 (150 mA/cm ² , 90 min), com banho eletrolítico básico.	51
Figura 22: Condição 3 (100 mA/cm ² , 120 min), com banho eletrolítico básico.	51
Figura 23: Condição 6 (150 mA/cm ² , 120 min), com banho eletrolítico básico.	51
Figura 24: Condição 1 (100 mA/cm ² , 60 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.	52
Figura 25: Condição 4 (150 mA/cm ² , 60 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.	52
Figura 26: Condição 2 (100 mA/cm ² , 90 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.	52
Figura 27: Condição 5 (150 mA/cm ² , 90 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.	52
Figura 28: Condição 3 (100 mA/cm ² , 120 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.	52

Figura 29: Condição 6 (150 mA/cm ² , 120 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.	52
Figura 30: Condição 1 (100 mA/cm ² , 60 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e sem a membrana.	57
Figura 31: Condição 4 (150 mA/cm ² , 60 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e sem a membrana.	57
Figura 32: Condição 6 (150 mA/cm ² , 120 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e sem a membrana.	57
Figura 33: Condição 4 (150 mA/cm ² 60 min.) com ácido fórmico (20 ml/l) e a membrana.	58
Figura 34: Condição 5 (150 mA/cm ² 90 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e a membrana.	58
Figura 35: Condição 6 (150 mA/cm ² , 120 min.) com ácido fórmico (20 ml/l) e a membrana.	58
Figura 36: Condição 4 (150 mA/cm ² , 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1g/l).	60
Figura 37: Condição 5 (150 mA/cm ² , 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1g/l).	60
Figura 38: Condição 6 (150 mA/cm ² , 120 min.) com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1g/l).	60
Figura 39: Condição 1 (100 mA/cm ² , 60 min.), com membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.	63
Figura 40: Condição 2 (100 mA/cm ² , 90 min.), com membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.	63
Figura 41: Condição 3 (100 mA/cm ² , 120 min.), com membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.	63
Figura 42: Condição 5 (150 mA/cm ² , 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.	63
Figura 43: Condição 6 (150 mA/cm ² , 120 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.	63
Figura 44: Condição 1 (100 mA/cm ² , 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso.	64
Figura 45: Condição 2 (100 mA/cm ² , 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso.	64

- Figura 46: Condição 4 (150 mA/cm², 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso. 64
- Figura 47: Condição 5 (150 mA/cm², 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso. 64
- Figura 48: Condição 8 (200 mA/cm², 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. 66
- Figura 49: Condição 9 (250 mA/cm², 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. 66
- Figura 50: Condição 10 (300 mA/cm², 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. 66
- Figura 51: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico. 71
- Figura 52: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico. 71
- Figura 53: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons separando o anólito do católito. 72
- Figura 54: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons separando o anólito do católito. 73
- Figura 55: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (20 ml/l). 74
- Figura 56: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (20 ml/l). 75
- Figura 57: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (50 ml/l). 76
- Figura 58: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (50 ml/l). 76
- Figura 59: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril

- sulfato de sódio (0,1 g/l). Amostras com mesmo teor de Cr (~10%at). 77
- Figura 60: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H_2SO_4 , dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1 g/l). Amostras com mesmo teor de Cr (~13%at). 77
- Figura 61: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H_2SO_4 , dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1 g/l). Amostras com mesmo teor de P (17,5-18,5%at). 78
- Figura 62: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, usando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1 g/l). 79
- Figura 63: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H_2SO_4 , dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. Densidade de corrente de 100 mA/cm². 79
- Figura 64: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H_2SO_4 , dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. Densidade de corrente de 150 mA/cm². 80
- Figura 65: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. 81
- Figura 66: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H_2SO_4 , dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l), tempo de repouso e densidades de corrente de 200, 250 e 300 mA/cm². 81
- Figura 67: Curva de calorimetria (DSC) de uma liga amorfa Fe-Cr-P com teor de ~20%at de P, obtida à taxa de aquecimento de 10°C/min. 83

1 INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS AMORFOS - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O termo genérico "vidros metálicos" foi utilizado, inicialmente, para definir ligas metálicas amorfas obtidas pela solidificação rápida a partir do estado líquido. Duwez et al. ⁽¹⁾ iniciaram suas pesquisas, em 1960, na área de vidros metálicos, então chamados, também, soluções sólidas metaestáveis, baseando-se em uma técnica que vinha sendo desenvolvida por Olsen e Hultgren ⁽²⁾, que estudavam o efeito da taxa de resfriamento na homogeneidade de soluções sólidas. Esta técnica consistia em resfriar pequenas quantidades de ligas metálicas fundidas, sob taxas de resfriamento suficientemente elevadas para evitar o processo normal de nucleação e crescimento de fases em equilíbrio.

Essas elevadas velocidades de resfriamento eram obtidas por meio da injeção de pequenas gotas do metal fundido em um banho líquido. No entanto, esse processo era limitado pela formação de uma camada gasosa na superfície das gotas, devido à evaporação do líquido de resfriamento. Esse problema foi resolvido substituindo-se o meio líquido por um material sólido com boa condutividade térmica. Isso assegurou que o metal líquido encontrasse uma superfície fria em alta velocidade, e se espalhasse como uma camada fina, garantindo, assim, um bom contato entre as superfícies durante o processo de solidificação, promovendo elevadas taxas de transferência de calor.

Os primeiros experimentos, realizados com ligas Au-Si ⁽¹⁾ e Cu-Ag ⁽³⁾, consistiam em ejetar pequenas gotas da liga metálica líquida (em torno de 25 mg) sobre um alvo de cobre em forma de um cilindro, girando em alta velocidade. Sob determinados ângulos de contato entre as partes, garantia-se um bom contato térmico, além de permitir a obtenção de camadas muito finas de material

solidificado, devido a um bom espalhamento do líquido sobre uma área relativamente grande.

Desde então, tanto as técnicas de obtenção como as propriedades das ligas metálicas amorfas, vêm sendo desenvolvidas e pesquisadas extensivamente, e esse progresso tem passado de simples curiosidade científica ao interesse em sua aplicação prática, pois as propriedades desses materiais são únicas. Nos últimos vinte anos, o interesse da indústria por essa classe de novos materiais tem crescido, e muitos centros de pesquisa têm se envolvido em estudos sobre a caracterização e as possíveis aplicações tecnológicas de ligas metálicas amorfas.

Várias ligas, como Fe-B-Si e aços alto carbono contendo adições de elementos de liga como W, Mo e Cr, obtidos em forma de tiras, exibem elevada resistência à tração (350 Kg/mm^2), ductilidade e estabilidade térmica ⁽⁴⁾, e têm encontrado aplicação como componentes na indústria aeroespacial.

Resistência à parte, ligas metálicas amorfas à base de Fe também exibem extraordinárias propriedades magnéticas. Devido à falta de simetria cristalina, os amorfos ferromagnéticos são extremamente fáceis de magnetizar e, conseqüentemente, podem ser utilizados como indutores em equipamentos eletrônicos ⁽⁵⁾.

Outra característica importante das ligas metálicas amorfas é a homogeneidade de composição, que decididamente não é encontrada nos materiais cristalinos. Essa homogeneidade aumenta a resistência à corrosão e, de fato, tem sido comprovado que ligas metálicas amorfas à base de Fe, contendo Cr e P, exibem maior resistência à corrosão em meios, ácidos e neutros, contendo íons Cl^- , que os aços inoxidáveis 18Cr-8Ni ⁽⁶⁾. A presença de grandes quantidades de elementos como P, Si, B e C melhora a resistência à corrosão e, quando ligas contendo esses elementos são imersos em um meio corrosivo, um filme passivo composto basicamente de oxi-hidróxido hidratado de Cr, que é, também, o principal constituinte de filmes passivos estáveis que protegem os aços inoxidáveis ⁽⁷⁻¹¹⁾, é formado rapidamente pela dissolução de outros

elementos da liga. Geralmente, ligas amorfas à base de Fe, contendo P e C, exibem melhor comportamento à corrosão que as ligas contendo Si e B ^(12,13).

Permanecem também, com grande potencial de estudo e aplicação, as ligas metálicas amorfas recristalizadas. Uma vez que os materiais amorfos são líquidos super-resfriados, a sua recristalização pode ocorrer via nucleação homogênea, resultando na formação de um produto microestruturalmente homogêneo e com granulometria muito fina. Algumas das fases cristalinas assim formadas não podem ser obtidas pelos processos metalúrgicos convencionais e por esta razão, têm sido extensivamente investigadas ⁽¹⁴⁾.

A combinação de excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas, dos metais e ligas metálicas amorfas, pode levar a aplicações muito interessantes, como por exemplo, revestimentos amorfos para proteger substratos menos nobres. Em 1984, o sucesso desses materiais foi reportado por Walmsley et al. ⁽¹⁵⁾ da seguinte forma: "Recentemente, técnicas efetivas de resfriamento rápido, a partir do líquido ou vapor, têm sido desenvolvidas para sintetizar uma larga faixa de estruturas amorfas em sistemas de ligas metálicas. As diferenças substanciais das propriedades, entre os estados amorfo e em equilíbrio, têm motivado os interesses prático e fundamental em ligas metálicas. A resistência à corrosão é uma dessas propriedades que tem despertado considerável interesse."

Entretanto, apesar das enormes perspectivas vislumbradas por essas descobertas, qual seria a relação entre o processo de eletrodeposição e os metais e as ligas metálicas amorfas obtidos por resfriamento a milhões de graus por segundo? Aparentemente nenhuma, porém o que foi observado e constatado é que os vidros metálicos também podem ser obtidos por outras técnicas, entre elas a deposição de íons, a partir de soluções contendo sais dos metais dissolvidos.

Na realidade, a deposição sem passagem de corrente ("electroless plating") foi o primeiro método de obtenção de ligas metálicas amorfas, apesar do completo desconhecimento desse fato pelos pesquisadores. Os primeiros trabalhos publicados a respeito dessa técnica, datam da década de 50 e são de autoria de Brenner et al. ⁽¹⁶⁾.

O processo convencional de eletrodeposição produz metais com estrutura cristalina, uma vez que os íons do metal são depositados na superfície de um substrato formando grupos discretos de poucos átomos arranjados em uma rede ordenada tridimensionalmente. Essas redes formam grãos que variam de tamanho entre 100 e 50.000 Å, dependendo do tipo de metal ou liga e da velocidade com que são formados. Revestimentos não-cristalinos, ou amorfos, são produzidos quando os átomos são impedidos de se unir em agrupamentos ordenados para formar uma estrutura de rede cristalina. Esse fenômeno é, normalmente, acompanhado da co-deposição de outro ou outros elementos como, por exemplo, P na deposição de Ni e carbono na deposição de Cr trivalente (17).

Como já foi mencionado, metais amorfos podem apresentar propriedades químicas e físicas superiores às dos metais cristalinos correspondentes, devido a sua estrutura homogênea e livre de defeitos. Esses defeitos observados nos materiais cristalinos, são resultado da presença de átomos diferentes, inclusões, discordâncias e contornos de grão, que diminuem a capacidade do eletrodepósito metálico de resistir ao desgaste, à corrosão e a temperaturas elevadas, além de reduzir a ductilidade.

A descoberta da estrutura amorfa dos eletrodepósitos de Ni e Cr trivalente ocorreu relativamente cedo, porém esse fato não foi suficiente para chamar a atenção sobre as suas propriedades. Isto porque os revestimentos de Ni passam por um tratamento térmico para aumentar a dureza, o que provoca a cristalização e conseqüente perda de resistência à corrosão. Já os revestimentos de Cr trivalente são muito finos e, quando atingem espessura suficiente para promover um bom aspecto superficial, as suas resistências à corrosão e ao desgaste são equivalentes às dos revestimentos de Cr hexavalente de mesma espessura (17).

Surgiu, então, um novo revestimento que efetivamente demonstrou a superioridade das propriedades das ligas metálicas amorfas. Este foi desenvolvido quando um grupo de pesquisadores de uma das principais indústrias de equipamentos para mineração e prospecção de petróleo da época,

nos Estados Unidos, resolveu procurar um revestimento melhor que o Cr, para ferramentas como brocas, talhadeiras, trituradores e folhas de serra. O Cr vinha sendo utilizado largamente nessas aplicações, devido a sua dureza e resistência ao desgaste. No entanto, as ferramentas empregadas em mineração e perfuração, são sujeitas a condições severas de desgaste abrasivo em meios altamente corrosivos, e os revestimentos de Cr apresentavam vida útil muito curta e demandavam elevados gastos com equipamentos e materiais para manutenção.

Mesmo conscientes de que depósitos obtidos por eletrodeposição ou deposição sem corrente, convencionais, dificilmente poderiam substituir os revestimentos de Cr, esses pesquisadores resolveram tentar acoplar as excelentes propriedades químicas e físicas do W com as propriedades inerentes aos materiais amorfos.

Sendo a eletrodeposição o único método prático para revestir ferramentas, eles precisavam, então, desenvolver um processo de deposição que permitisse produzir um revestimento rico em W, suficientemente duro e com espessura razoável para suportar as condições de trabalho em minas e campos de petróleo. Esse projeto deu um impulso às pesquisas sobre eletrodeposição, e Brenner et al. ⁽¹⁸⁾ conseguiram obter elevados teores de W quando depositado com outros elementos como Fe, Co e Ni. Esse revestimento apresentava elevada dureza, obtida por tratamento térmico, porém, sem utilidade e geralmente frágil, poroso e com trincas. Foram necessários, então, mais dois anos de pesquisas para encontrar um revestimento alternativo para o Cr. Eles obtiveram um depósito amorfo e nano-cristalino, composto de 35% de W, 65% de Ni e 0,25% de B. Como esse depósito apresentava 85% de regiões amorfas e 15% de regiões nano-cristalinas, com nano-cristais menores que 5-7 nm, ele pode ser considerado totalmente amorfo. O banho eletrolítico para essa deposição era facilmente controlado, levemente alcalino e definitivamente atóxico.

Sendo amorfo e, devido ao elevado teor de W na liga, as propriedades físicas e químicas desse depósito eram superiores às do revestimento de Cr.

Além disso, com um menor coeficiente de desgaste e sendo mais dútil, as resistências à corrosão e ao desgaste foram significativamente maiores.

Dessa forma, o sucesso desses pesquisadores estimulou os estudos para o desenvolvimento de outros revestimentos amorfos que permitiram a otimização da performance em várias aplicações, além de considerável redução de custos.

1.2 LIGAS METÁLICAS AMORFAS

Como mencionado anteriormente, um material amorfo, por definição, encontra-se no estado vítreo, ou seja, é um material sólido obtido a partir de um líquido que não se cristalizou durante a solidificação. Esse material amorfo é considerado metálico quando apresenta suficiente porcentagem de átomos metálicos que conferem propriedades físicas, como condutividade térmica e elétrica, similares às do material cristalino de mesma composição.

Estudos têm mostrado que qualquer material sólido possui, pelo menos, uma fase cristalina que é mais estável que o estado amorfo. Em outras palavras, a forma cristalina é favorecida termodinamicamente, pois possui menor energia livre. Este fato se verifica até mesmo para os vidros de silicato, embora, à temperatura ambiente, a taxa de cristalização seja tão baixa que pode ser considerada praticamente nula. Nesses vidros, a natureza covalente das ligações interatômicas dificulta o rearranjo dos átomos em uma rede cristalina, uma vez que uma quantidade razoável de energia seria necessária para quebrar essas ligações e estabelecer a nova configuração.

Por outro lado, a ligação química entre os átomos de um metal é mais difusa e a interação entre eles ocorre pela atração entre íons carregados positivamente e elétrons carregados negativamente. Como resultado desse tipo de ligação menos direcional, um metal ou uma liga metálica amorfa pode se

recristalizar com uma menor energia de ativação. Isto explica a dificuldade de manter a estrutura amorfa metaestável de ligas metálicas.

Para se obter um material amorfo é necessário resfriá-lo a uma temperatura inferior a um limite denominado temperatura de transição vítrea, T_g . Acima dessa temperatura os átomos da fase líquida apresentam uma certa mobilidade, e abaixo, eles perdem parte dessa mobilidade, apresentando apenas movimentos de vibração em torno de suas posições de equilíbrio.

Nos metais, em geral, a temperatura de transição vítrea encontra-se muito abaixo da temperatura de solidificação (temperatura liquidus), à qual as fases líquida e sólida estão presentes em equilíbrio (figura 1). Como resultado, quando o líquido é resfriado, ocorre a cristalização pelo processo de nucleação e crescimento. Como a formação e crescimento desses núcleos cristalinos requerem um certo tempo, a técnica para evitar esse fenômeno, e gerar um metal amorfo, consiste em resfriar rapidamente o líquido a partir de uma temperatura acima da temperatura liquidus a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea. Ao contrário dos vidros de silicato, que são amorfos mesmo sob taxas de resfriamento muito baixas, as ligas metálicas amorfas requerem taxas de pelo menos 10^5 - 10^{10} K/s. Este foi o princípio utilizado para a obtenção das primeiras ligas metálicas amorfas ⁽¹⁻³⁾.

Como esse resfriamento rápido impede o processo normal de solidificação, o material resultante é inerentemente metaestável e, a temperaturas próximas à temperatura liquidus, pode ocorrer a transformação rápida em uma ou mais fases cristalinas. Uma vez que o processo de cristalização, geralmente, resulta na perda de todas as características e propriedades das ligas metálicas amorfas, o conhecimento de sua estabilidade térmica torna-se um pré-requisito para a sua aplicação prática ⁽¹⁹⁾.

A figura 2 mostra, esquematicamente, um diagrama TTT para o crescimento de uma pequena fração de cristais, a partir de um material amorfo, e ajuda a descrever, de forma simples, a formação e cristalização de metais e ligas amorfas. Uma importante característica desse diagrama é que existe alguma

temperatura T' à qual o tempo de cristalização é mínimo e abaixo dela a taxa de cristalização diminui com o decréscimo da temperatura. Em sistemas metálicos, T' é, normalmente, em torno de $0,75 T_l$.

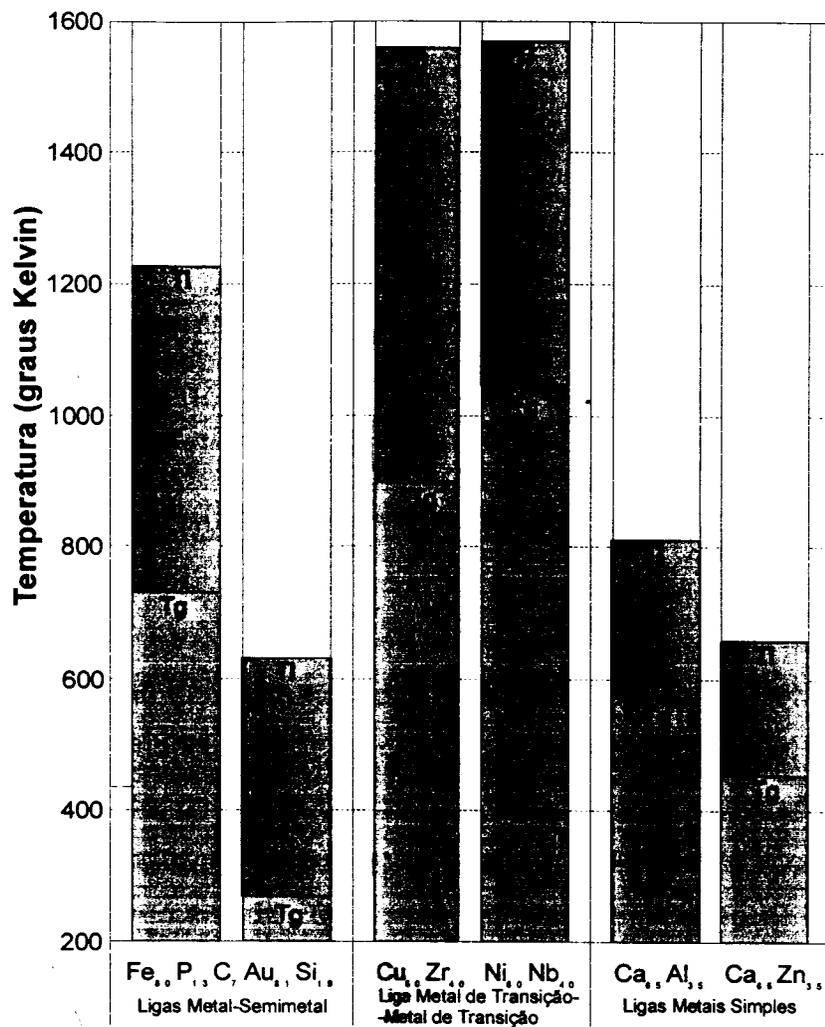


Figura 1: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura líquidus (T_l) de três classes de ligas que podem ser amorfizadas via resfriamento rápido a partir do estado líquido ⁽¹⁹⁾.

À temperatura ambiente, o tempo para a cristalização é muito longo e um material amorfo é metaestável, porém, sob aquecimento, pode ocorrer a cristalização, ou isotermicamente ou sob contínuo aquecimento à temperatura T_x , que depende da taxa de aquecimento. Torna-se claro, portanto, que a cristalização de materiais amorfos não ocorre a uma única temperatura de transformação, mas existe uma faixa de temperaturas na qual o tempo de cristalização pode ser medido.

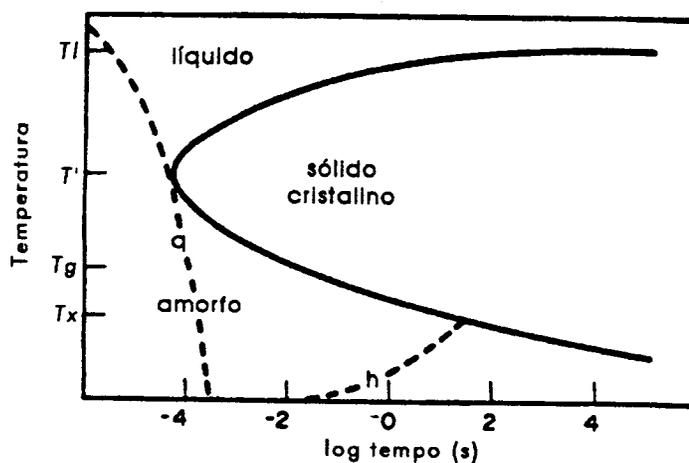


Figura 2: Diagrama TTT esquemático para uma liga metálica amorfa. As curvas (q) e (h) representam, respectivamente, a transformação vítrea no resfriamento rápido a partir do estado líquido e o aquecimento a uma taxa constante, onde a cristalização ocorre à temperatura T_x ⁽²⁰⁾.

1.2.1 Estrutura

Apesar da ausência de periodicidade a longo alcance, que é uma característica essencial de um cristal, a estrutura de um metal ou liga metálica amorfa é definida por uma ordem local em um grupo de átomos, envolvendo primeiros, segundos e terceiros vizinhos de um dado átomo do material. Tais estruturas têm sido estudadas usando técnicas de difração de raios-X, elétrons e neutrons. Informações adicionais podem ser obtidas pela espectroscopia de Mössbauer, porém o método de difração de raios-X é, certamente, o mais conveniente e mais largamente utilizado, apesar de que seus resultados, propriamente, não fornecem uma descrição do arranjo atômico.

Quando um material é irradiado com raios-X, cujo comprimento de onda é comparável ao diâmetro de um átomo, a intensidade da radiação espalhada é medida em função do ângulo formado com a radiação incidente. A partir da curva de intensidade (cps) em função do ângulo de incidência é possível determinar a distribuição média dos átomos. Para um cristal simples, o difratograma de raios-X fornece as coordenadas precisas dos átomos (figura 3a). Para materiais amorfos, esta técnica permite determinar apenas as distâncias

entre os átomos, mas não as direções, devido à desordem na estrutura (figura 3b).

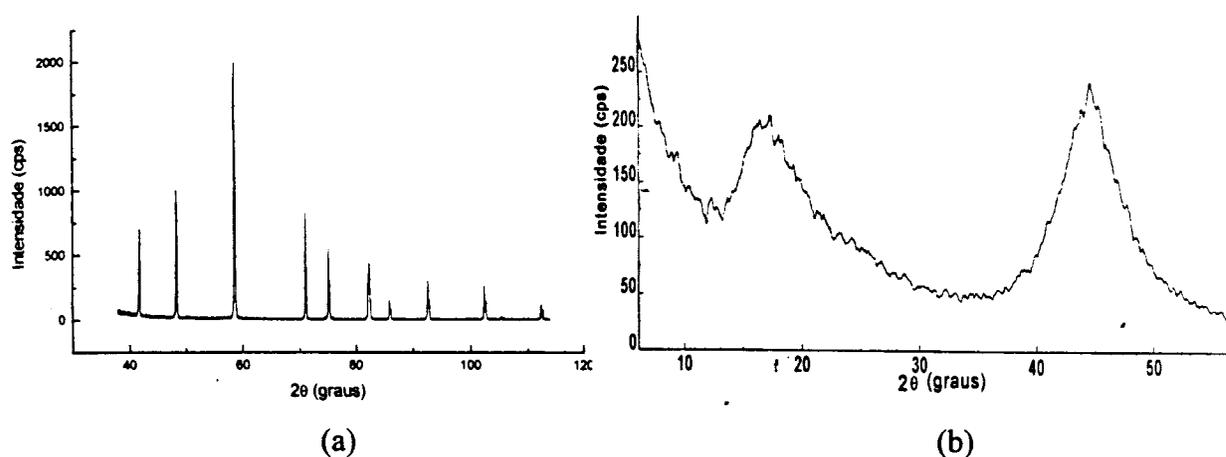


Figura 3: Difratoograma de raios-X para uma liga metálica cristalina (a) e uma liga metálica amorfa (b).

Vários pesquisadores têm proposto modelos estruturais tentando explicar o arranjo atômico dos materiais amorfos. Bernal⁽²¹⁻²³⁾ propôs o primeiro, conhecido como “empacotamento denso aleatório” (“dense random packing” – DRP), baseando-se na estrutura de materiais líquidos. Esse modelo tem descrito com bastante precisão a estrutura de sólidos amorfos monoatômicos. No entanto, a maioria das ligas metálicas amorfas e, especialmente, aquelas que são consideradas para aplicação prática, apresentam pelo menos dois tipos de átomos de diferentes tamanhos. Muitas vezes, alguns desses átomos são semi-metálicos (“metalloids”), como P, B, C, S e Si, o que acrescenta o tipo de ligação covalente à estrutura do material.

Turnbull e Polk⁽²⁴⁾ apresentam três modelos estruturais para sólidos amorfos, baseados em sistemas coordenados tetraedricamente: modelo de cristalitos, modelo de aglomerado amorfo (“amorphous cluster”) e modelo de rede aleatória.

Pelo modelo de cristalitos, os metais amorfos são constituídos de inúmeras micro-regiões com estrutura cristalina de curto alcance, misturadas em uma matriz de átomos interconectados de forma aleatória. Esses cristalitos devem

ter, em média, menos que 100 átomos, uma vez que, um número maior passa a caracterizar um fino grão de um material cristalino. Quando esses microcristais estão dispersos de forma aleatória em um sólido, não é possível alcançar uma ordem de longo alcance. A natureza da matriz onde os microcristalitos estão distribuídos não é especificada em detalhes.

O modelo de aglomerados é, em síntese, uma adaptação do modelo proposto por Bernal ⁽²¹⁻²³⁾, que é fundamentado na idéia de que, um pequeno número de átomos possui menor energia quando assume certa configuração regular não cristalográfica. Dessa forma, um sólido amorfo formado nessas condições, nas quais a minimização da energia é alcançada com grupos de 100 átomos ou mais, será composto predominantemente por aglomerados amorfos regulares. Muitos pesquisadores ^(25,26) têm utilizado este modelo para explicar a configuração de vários sistemas.

No modelo de rede aleatória, todos os átomos de uma estrutura amorfa ideal são ligados a um número de átomos vizinhos mais próximos, a fim de satisfazer suas valências químicas. Dessa forma, os ângulos entre as direções de certas ligações sofrerão desvios, de acordo com alguma distribuição, com relação a seus valores correspondentes em um cristal perfeito. O material apresentará, então, uma estrutura deformada, sem, no entanto, quebrar as suas ligações interatômicas. Energeticamente, a formação dessas estruturas será limitada pela energia necessária para distorcer as suas ligações. Muitas informações e compreensão das propriedades da estrutura amorfa têm sido obtidas a partir da construção de modelos físicos baseada nesta hipótese, que considera: (a) o número de vizinhos mais próximos e a distância média entre eles, (b) a especificação de uma certa distribuição de distorções dos ângulos das ligações, a partir dos valores de ligações interatômicas em um cristal ideal e, (c) a densidade das ligações livres na superfície, considerada constante durante a construção do modelo.

Todos esses modelos apresentam falhas e precisam ser adaptados a cada sistema. Além disso, também não ajudam a explicar a natureza da matriz

que liga essas regiões de ordem de curto alcance, e que corresponde, praticamente, a metade do volume do material amorfo.

1.2.2 Processos de Obtenção

Até recentemente, metais amorfos eram, frequentemente, associados a processos como evaporação ou "sputtering", que produz filmes amorfos finos, ou "melt-spinning" (figura 4), que permite obter tiras com espessuras de aproximadamente 50 μm , o que limita muito suas aplicações práticas. Devido à possibilidade de alcançar maiores taxas de resfriamento, o processo de resfriamento a partir do vapor ("vapor quenching"), permite a obtenção de fases amorfas com uma maior faixa de composição, enquanto o processo "melt-spinning" se restringe a composições próximas ao eutético ⁽²⁷⁾. Além disso, o processo de "vapor quenching" é o único que permite a obtenção de metais puros amorfos, porque possibilita a deposição sobre substratos mantidos a temperaturas muito baixas (na faixa de temperatura do hélio líquido). Entretanto, os filmes resultantes são muito instáveis e se recristalizam a temperaturas em torno de 30 a 40 K.

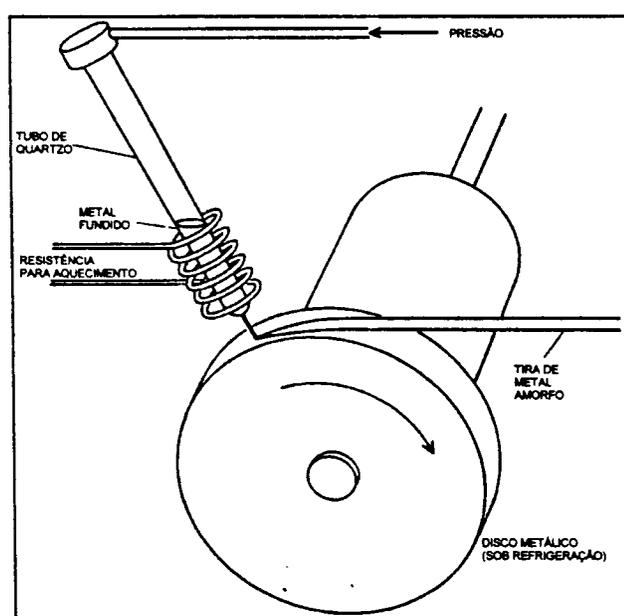


Figura 4: Processo "melt-spinning" é o método mais largamente utilizado para a obtenção de tiras metálicas amorfas ⁽¹⁹⁾.

Hoje, já sabemos que é possível obter metais amorfos por reações no estado sólido, ou seja, durante a amorfização, o material é tratado a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea do líquido correspondente. Johnson ⁽²⁸⁾ denomina esses processos transformações "cristal-vidro" ("crystal-to-glass"), como amorfização induzida pela dissolução de hidrogênio, interdifusão de dois metais no estado cristalino quando acompanhada de elevado calor de mistura, "mechanical alloying" e amorfização induzida por irradiação. A formação de uma fase amorfa nessas condições depende da existência de barreiras de energia que impedem a formação de fases cristalinas em equilíbrio. De forma geral, podemos dizer que esses processos de amorfização isotérmica podem ocorrer por uma reação no estado sólido, com ou sem difusão, por um tratamento mecânico, ou, ainda, pelo bombardeamento do material cristalino por partículas de alta energia, que provoca um desarranjo dos átomos na rede cristalina.

Dessa forma, podemos afirmar que o estado amorfo de um material, produzido pelo resfriamento rápido a partir do estado líquido, pode ser obtido, também, por uma variedade de outros métodos em que a fase inicial não é líquida.

Existem os processos conhecidos como deposição átomo-por-átomo, nos quais o fornecimento de átomos é provido de várias e diferentes maneiras. Entre eles podemos incluir a produção de vapor metálico por evaporação térmica, a erosão átomo-por-átomo de um alvo sólido, por íons energéticos, e deposição destes sobre um substrato ("sputtering"), e a deposição de íons metálicos a partir de uma solução eletrolítica (eletrodeposição ou deposição sem passagem de corrente). Existem outras variações como a deposição de vapor químico. Todas essas técnicas têm, em comum, o fato de que o material inicial consiste de átomos individuais, pequenos aglomerados de átomos ou íons em solução, que são depositados camada por camada sobre um substrato ⁽²⁹⁾.

A eletrodeposição, em especial, é utilizada para produzir filmes e revestimentos de ligas amorfas. O processo é similar ao de deposição de vapor químico, com exceção de que os íons metálicos são obtidos pela dissolução de sais do metal em uma solução aquosa. Quando uma corrente passa através da

célula eletrolítica, esses íons metálicos são depositados em um catodo. Essa técnica tem sido utilizada comercialmente há muito tempo, como, por exemplo, a produção de filmes de Cr e Ni que, geralmente, contêm quantidades significativas de outros elementos, devido à utilização de diversos aditivos para melhorar as qualidades e propriedades desses revestimentos. Quando a concentração desses outros elementos, como P, em banho de Ni, é suficientemente elevada, os filmes produzidos são amorfos. De forma geral, podemos afirmar que as primeiras ligas metálicas amorfas foram produzidas por esse processo, porém, infelizmente, não foi realizado nenhum estudo sistemático da estrutura desses revestimentos naquela época.

1.2.3 Propriedades

Chen et al. ⁽³⁰⁾ utilizam a expressão vidro metálico ou metal vítreo, para designar metais não cristalinos produzidos a partir do resfriamento do metal líquido, enquanto os termos, metais ou ligas metálicas amorfas, são aplicados àqueles obtidos por outros métodos como eletrodeposição, "vapor quenching", "sputtering" e "ion implantation". As propriedades desses materiais amorfos dependem muito da história térmica e do tratamento a que eles são submetidos, além do método utilizado para produzi-los, uma vez que o comportamento de recristalização e os resultados de caracterização por difração são similares. Ligas metálicas amorfas obtidas por diferentes processos e que, geralmente, não podem ser diferenciadas por esses métodos de caracterização estrutural, apresentaram propriedades físicas completamente adversas, como, por exemplo, ligas amorfas Ni-P produzidas via resfriamento a partir da liga fundida são dúteis, enquanto que a mesma liga obtida via eletrodeposição são muito frágeis.

As principais propriedades físicas que têm distinguido as ligas metálicas amorfas são: resistividade elétrica, propriedades magnéticas, supercondutividade e resistência à corrosão.

Em particular, para a nossa pesquisa, é importante estudar com mais detalhes a resistência à corrosão dos metais e ligas metálicas amorfas.

1.2.3.1 Resistência à Corrosão

Uma das propriedades químicas mais importantes dos metais e ligas metálicas amorfas é a resistência à corrosão. O interesse por esse aspecto dos metais amorfos tem crescido muito desde que foi constatada a superior resistência à corrosão de ligas metálicas amorfas à base de Fe, em relação à dos aços inoxidáveis. Naka et al. ⁽⁶⁾ compararam pela primeira vez, em 1974, o comportamento à corrosão de ligas metálicas amorfas à base de Fe (Fe-Cr₁₀-P₁₃-C₇ e Fe-Cr₁₀-Ni₅-P₁₃-C₇), obtidas via "centrifugal quenching", com o dos aços inoxidáveis 18Cr-8Ni (AISI 304) em meio de HCl a 30°C. Enquanto os aços inoxidáveis cristalinos apresentaram grande perda de massa, principalmente devido à corrosão por pite, as ligas amorfas não tiveram qualquer alteração de massa, mesmo após 168 horas de imersão. Waseda e Aust ^(31,32) também obtiveram resultados similares usando ensaios de imersão em soluções de FeCl₃.6H₂O (10% em peso), normalmente utilizadas para ensaios de corrosão por pite em aços inoxidáveis. Aços tipo AISI 316 mostraram menor taxa de corrosão em relação ao aço AISI 304, porém, comparativamente, as ligas amorfas não apresentaram qualquer variação de massa mesmo após 200 horas de imersão.

A elevada resistência à corrosão de ligas metálicas amorfas e sua capacidade de passivar em meios corrosivos, pode ser explicada, não apenas pelas características de sua estrutura, mas também pela presença de elementos específicos em sua composição química. Por exemplo, a ausência de contornos de grão torna as ligas metálicas amorfas insensíveis à corrosão intergranular, entretanto, a estrutura amorfa, em si, não proporciona a elevada resistência à corrosão. Resultados de pesquisas ⁽³³⁾ mostram que ligas amorfas Fe-B e Fe-Ni-B possuem baixa resistência à corrosão quando comparadas aos aços carbono e Fe. Outros estudos com ligas amorfas à base de Fe, de Co e de Ni ⁽³⁴⁻³⁶⁾, ligados com Cr apresentaram elevada resistência à corrosão, confirmando, assim, a significativa importância da composição química sobre esta propriedade das ligas metálicas amorfas.

Estudos realizados com as mesmas ligas amorfas utilizadas por Naka et al. ⁽⁶⁾, em soluções de 1N NaCl a 30°C (figura 5), mostraram a dependência da

taxa de corrosão com a porcentagem atômica de Cr ⁽³⁴⁾. Os resultados indicaram que a resistência à corrosão de ligas cristalinas Fe-Cr é relativamente insensível à variação na porcentagem de Cr nesse meio, e a liga amorfa Fe-P₁₃-C₇, sem Cr, é rapidamente corroída, apresentando taxas de corrosão bem superiores às do Fe cristalino puro. Entretanto, com a adição de 2% ou mais de Cr, a liga amorfa torna-se progressivamente resistente à corrosão e, acima de 8% em Cr, praticamente não sofre corrosão, mesmo após 168 horas de imersão. Comparativamente, para os aços, o teor mínimo de Cr necessário para conferir resistência à corrosão é de 12,5% ⁽³⁷⁾.

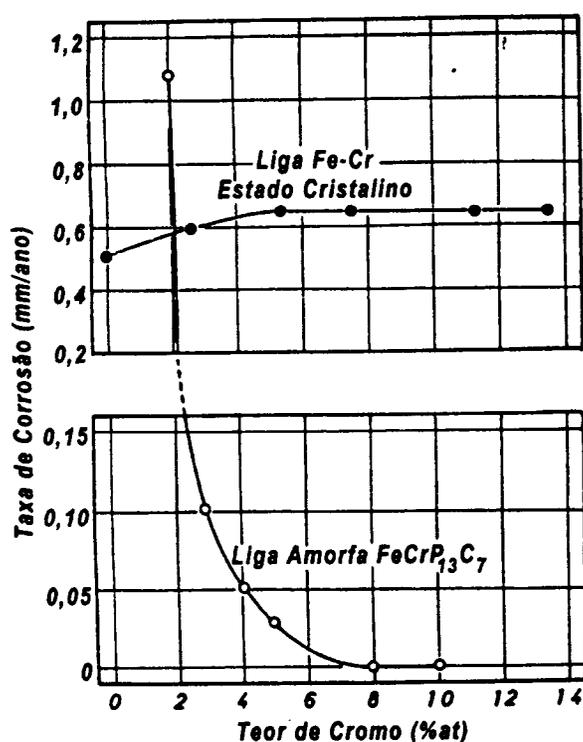


Figura 5: Comparação entre taxas de corrosão de ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P₁₃-C₇ e ligas cristalinas Fe-Cr em solução 1N NaCl a 30°C ⁽⁶⁾.

Medidas eletroquímicas, como polarizações potencioestáticas e potenciodinâmicas, em solução 2N H₂SO₄, confirmaram a excelente resistência à corrosão das ligas metálicas amorfas Fe-Cr₁₀-P₁₃-C₇ ⁽⁶⁾. A figura 6 mostra duas curvas de polarização para essas ligas. No experimento representado pela curva (a) foi aplicada uma taxa de varredura de potencial de 0,167 mV/s, em solução desaerada com nitrogênio, enquanto o outro experimento, cujo resultado está mostrado na curva (b), foi conduzido ao ar com taxa de varredura de potencial de 2,383 mV/s. Os perfis de ambas as curvas são muito similares, não se

observando praticamente a região ativa, entrando diretamente na região passiva, o que indica que um filme passivo altamente uniforme é rapidamente formado. A resistência à corrosão dessa liga é atribuída, parcialmente, à formação de um filme passivo de oxi-hidróxido hidratado de Cr $[\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, muito protetor, associado à presença de Cr e P ⁽¹⁰⁾. Esta é, praticamente, a mesma composição dos filmes protetores formados em ligas metálicas Fe-Cr cristalinas com teor de Cr superior a 12,5% ⁽³⁹⁾.

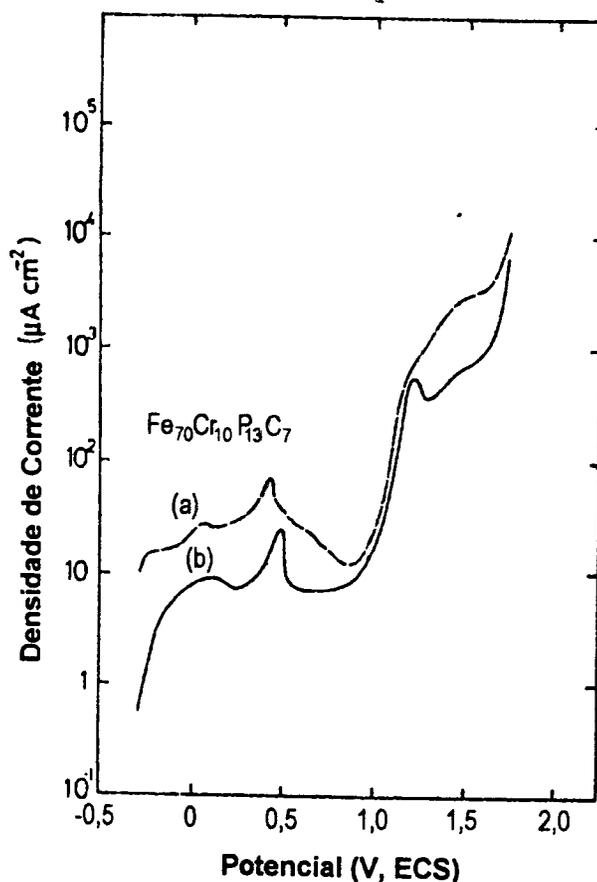


Figura 6: Curvas de polarização potenciodinâmica de ligas metálicas amorfas Fe-Cr₁₀-P₁₃-C₇ em solução 2N H₂SO₄ [a:(38), b:(6)].

Convém ressaltar que a espessura de filmes protetores formados na superfície das ligas amorfas, em torno de 60-70 nm, é uma ordem de grandeza maior que a dos filmes passivos em aços inoxidáveis ⁽³⁵⁾. Ao contrário de ligas cristalinas, a camada de óxido superficial em ligas amorfas apresenta uma estequiometria praticamente ideal ⁽⁴⁰⁾, em uma larga faixa de potencial. Isto se deve, provavelmente, à uniformidade da estrutura amorfa, na qual a difusão é retardada, evitando assim, a precipitação de novas fases ou o enriquecimento localizado em elementos de liga.

A taxa de formação de filmes passivos protetores, em ligas amorfas e aços inoxidáveis 18Cr-8Ni, foi determinada variando-se a densidade de corrente com o tempo em diferentes potenciais constantes na região anódica, em superfícies nas quais o filme passivo foi removido ⁽⁴¹⁾. Segundo Hashimoto et al. ⁽⁴¹⁾, baseados em seus dados a partir de ensaios em 0,1N H₂SO₄, a presença de P nessas ligas metálicas amorfas estimula a dissolução ativa da liga antes da passivação. Isto provoca um rápido enriquecimento em íons Cr³⁺ na interface solução-metal e uma rápida formação do filme passivo rico em Cr.

Esses dados não são confirmados por Baer e Thomas ⁽⁴²⁾ e nem por Diegle et al. ⁽⁴³⁾. No entanto, todos concordam que é possível que o metalóide, na composição da liga amorfa, possa influenciar a estrutura dos filmes passivos e afetar o processo de corrosão. A influência desses elementos formadores e estabilizadores da fase amorfa sobre o comportamento à corrosão, do ponto de vista cinético, tem sido discutida por Barr ⁽⁴⁴⁾ e Ravesz e Fehner ⁽⁴⁵⁾.

Diegle et al. ⁽⁴⁶⁾ também associam a excelente resistência à corrosão das ligas Fe-Cr-P, em meios contendo cloreto, à presença de P. De acordo com seus resultados, a implantação de P em ligas Fe-Cr contendo baixas concentrações de Cr (6%), aumenta a taxa de passivação e a qualidade do filme passivo em soluções de sulfato. Entretanto, íons cloreto podem quebrar esses filmes passivos e se a concentração de Cr for suficientemente elevada, a liga permanecerá passivada em ambas as soluções de cloreto e sulfato.

Assim, pode-se afirmar que a resistência à corrosão de ligas metálicas amorfas é devido, em parte, a suas características estruturais, uma vez que não apresentam heterogeneidades como contornos de grão, segregações e defeitos de rede, como discordâncias. Porém, a composição da liga, definitivamente, é um fator determinante no comportamento à corrosão.

O emprego de ligas metálicas amorfas, entretanto, nem sempre é a resposta ao problema de resistência à corrosão. No caso particular da utilização dessas ligas como revestimentos protetores sobre substratos menos nobres, a questão é a viabilidade com que elas podem ser obtidas via processos

convencionais de resfriamento rápido a partir do vapor ou líquido. Por exemplo, Davine ⁽⁴⁷⁾ mostrou que a liga metálica amorfa $Ni_{35}Fe_{30}Cr_{15}P_{14}C_6$, é sensível à corrosão por fresta, após deformação por laminação. Neste caso, o processo de laminação induziu a formação de trincas, por onde ocorreu o início da corrosão. Na verdade, a deformação em si não influenciou, nem a densidade de corrente de passivação e nem a resistência à corrosão por pite, apesar de que o mecanismo de deformação em ligas metálicas amorfas ainda não seja totalmente compreendido.

Lee et al. ⁽⁴⁸⁾ também prepararam filmes amorfs de ligas altamente resistentes à corrosão, como revestimentos sobre substratos de aço doce pelo processo de "sputtering", e puderam verificar que, tanto a morfologia como a composição, e, conseqüentemente, a resistência à corrosão do filme depositado, dependem criticamente da escolha dos parâmetros do processo.

Desta forma, a eletrodeposição aquosa convencional tem sido apontada como sendo um processo bastante viável para obtenção de revestimentos metálicos amorfs. Isto se deve a suas inúmeras vantagens como baixo custo, facilidade de controle dos parâmetros do processo, simplicidade na montagem dos sistemas de deposição e possibilidade de obtenção de camadas homogêneas sobre peças de diversas formas geométricas. Medidas de corrosão obtidas por Kang et al. ⁽⁴⁹⁾, em ligas Fe-Cr-P-C eletrodepositadas, mostram, de forma análoga, que a presença de P e C promove uma maior resistência à corrosão em meio de 0,5 M HCl, comparativamente a depósitos de Cr.

1.3 LIGAS METÁLICAS AMORFAS Fe-Cr-P ELETRODEPOSITADAS

A obtenção de filmes de aços inoxidáveis, pelo processo de eletrodeposição, tem sido alvo de muito interesse, há muito tempo, devido à sua excelente resistência à corrosão. Isto ainda não se tornou realidade, porém muitas pesquisas tem sido conduzidas no sentido de otimizar e estudar as características e propriedades de várias ligas à base de Fe, obtidas por

eletrodeposição. Reconhecidamente, a presença do elemento Cr é responsável pelo aumento da resistência à corrosão dessas ligas amorfas. Entretanto, os efeitos de outros elementos, como P, Mo, Ni, B e outros, devem ser considerados, principalmente com relação à estabilidade dos filmes passivos protetores formados em sua superfície.

Em especial, as ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P, obtidas por eletrodeposição, foram inicialmente investigadas por Ng et al. ^(50,51), baseados em resultados obtidos por Feng et al. ⁽⁵²⁾, que realizaram uma série de eletrodeposições, com o intuito de obter ligas amorfas Fe-Ni-Cr-P, com teor de Cr acima de 8% at. Utilizando dois tipos de banhos eletrolíticos, sulfato-hipofosfito e cloreto-hipofosfito, esses pesquisadores ⁽⁵²⁾ testaram glicina e citrato de sódio, como agentes complexantes. Eles conseguiram obter depósitos muito finos, de apenas alguns microns, porém com resistência à corrosão extremamente elevada. Além disso, encontraram, também, várias dificuldades, como baixa eficiência de corrente de deposição, menor que 5%, e elevado nível de tensões internas nos depósitos.

Ng et al. ^(50,51) depositaram ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P a partir de um eletrólito à base de sulfato-hipofosfito, contendo ácido cítrico e citrato de sódio, como agentes complexantes e tamponantes. A eficiência de corrente do processo atingiu um máximo de 20% com densidade de corrente de 100 mA/cm², com depósitos apresentando 10%at de Cr e 19%at de P. Permaneceram, entretanto, problemas como a fragilidade dos depósitos, devido às tensões internas, e questões relacionadas com a estabilidade térmica dessas ligas amorfas.

Mais recentemente, Aoyagi et al. ⁽⁵³⁾ continuaram a investigar as propriedades de ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P eletrodepositadas a partir de banhos de cloreto-hipofosfito, e conseguiram comprovar uma melhora significativa da resistência à corrosão em meios contendo íons Cl⁻.

Kang et al. ⁽⁴⁹⁾, por outro lado, mantiveram a composição dos banhos à base de sulfato-hipofosfito utilizados por Ng et al. ^(50,51), testaram outros aditivos,

como ácido fórmico, e caracterizaram os depósitos obtidos em diversas condições experimentais, utilizando várias técnicas para analisar a morfologia, composição e comportamento à corrosão dos depósitos.

Neste trabalho, portanto, se propõe estudar a obtenção e caracterização de ligas amorfas Fe-Cr-P via eletrodeposição, como revestimentos resistentes à corrosão sobre substratos de aço carbono, material largamente utilizado para confecção de inúmeros componentes de engenharia, devido ao baixo custo e às propriedades mecânicas, porém com resistência à corrosão muito baixa em qualquer meio aquoso. Para isto, foi utilizado um banho eletrolítico à base de sulfato-hipofosfito, e os depósitos caracterizados em função da variação de diversos parâmetros do processo.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ELETRODEPOSIÇÃO

2.1.1 Introdução

O processo de eletrodeposição tem dupla aplicação: decorativa e para fins de engenharia. No segundo caso, fatores como estrutura e propriedades dos depósitos são muito importantes, apesar de que, mesmo na eletrodeposição decorativa, que consiste em maior demanda em termos comerciais, essas características também são observadas. Quando o propósito é fornecer equipamentos, peças e acessórios com um acabamento bom e durável, as propriedades de corrosão dos depósitos e sua capacidade de proteger o substrato são, também, fatores importantes. Outras propriedades que são consideradas na seleção e desempenho de revestimentos eletrodepositados, incluem dureza, resistência à abrasão, ductilidade e resistência mecânica, além da compatibilidade revestimento-substrato e dos custos de materiais e processo.

2.1.2 Princípios Gerais ⁽⁵⁴⁾

A figura 7 mostra uma célula de deposição simplificada. Uma fonte, geralmente um retificador ou um gerador, fornece uma corrente pela aplicação de uma diferença de potencial ao sistema. O fluxo de corrente é constituído pelos elétrons no circuito externo, formado por cabos e fios, e por partículas carregadas eletricamente (íons) no interior da solução. Quando o potencial é aplicado, os íons positivos (cátions) seguem em direção ao eletrodo negativo (catodo) e os íons negativos (ânions) em direção ao eletrodo positivo (anodo).

As reações catódicas ou de deposição são reações de redução, uma vez que elétrons são consumidos e os estados de valência são reduzidos. As reações anódicas são reações de oxidação, nas quais elétrons são liberados e os estados de valência aumentam. Cada conjunto dessas reações representa reações de meia célula, que ocorrem de maneira independente umas das outras, sendo limitadas pelo balanço de cargas, isto é, o número de elétrons liberados nas reações anódicas deve ser igual ao número de elétrons consumidos nas reações catódicas.

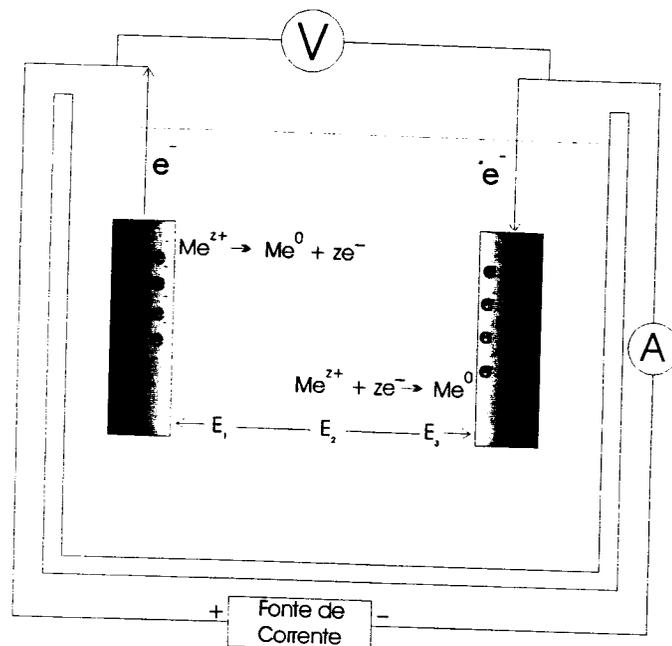


Figura 7: Esquema de uma célula de eletrodeposição.

As leis de Faraday aplicadas à eletrólise (1833) são básicas para o processo de eletrodeposição. Elas relacionam o fluxo de corrente, o tempo e o peso equivalente do metal com o peso (ou espessura) do depósito e estabelecem, de forma geral, que:

1. O balanço químico em um eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução;
2. As quantidades de diferentes substâncias que reagem em um eletrodo, devido a uma passagem de corrente, são proporcionais a seus pesos químicos equivalentes.

As leis de Faraday podem ser expressas quantitativamente pela seguinte equação:

$$W = \frac{I.t.A}{F.z} \quad (1)$$

onde W=peso do depósito em gramas, I= corrente em Ampères, t=tempo em segundos, A=peso atômico do elemento depositado, z=número de cargas (elétrons) envolvidos na reação e F=constante de Faraday (96.494 C).

As leis de Faraday são leis absolutas e não foram encontrados desvios ou exceções que contradigam este fato. Entretanto, aparentemente, pode parecer uma exceção, quando não são consideradas todas as reações químicas e eletrodos envolvidos em um determinado sistema. Dessa forma, a eficiência de uma reação eletroquímica pode ser determinada:

$$\% \text{ Eficiência de eletrodo} = 100 \times \frac{\text{peso real do depósito}}{\text{peso teórico do depósito}} \quad (2)$$

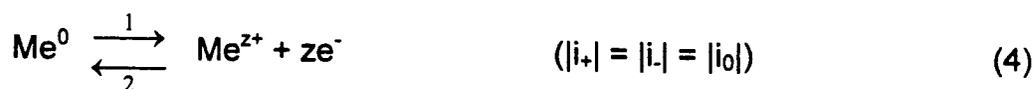
Pelo conhecimento da eficiência de eletrodo, pode-se prever a espessura média do depósito, limitada apenas pelo controle de distribuição de corrente.

A corrente que passa através de um condutor é induzida por uma diferença de potencial ou tensão, cujo valor é determinado pela lei de Ohm:

$$E = I.R \quad (3)$$

onde E=tensão ou potencial em Volts, I=corrente em Ampères e R=resistência em Ohms. Esta lei também é válida para um sistema de eletrodeposição, entretanto, como os potenciais dentro de um eletrólito e, mais importante, os potenciais nas interfaces eletrodo/eletrólito, são fatores de controle fundamentais, esses parâmetros não podem ser simplificados como sugere a lei de Ohm.

Quando um metal é imerso em uma solução contendo seus íons, uma condição de equilíbrio é estabelecida, entre a tendência do metal se decompor e ir para a solução e a tendência dos íons metálicos da solução se depositarem no metal, de forma que:



Entretanto, antes que esse equilíbrio seja estabelecido, uma das reações pode ocorrer mais rapidamente que a outra, resultando em um acúmulo de carga. Se a velocidade da reação 1 for maior que a da reação 2, a superfície do metal ficará carregada negativamente. Se ocorrer o inverso, então a superfície ficará carregada positivamente. Esse potencial resultante entre o metal e a solução é denominado potencial de eletrodo. Uma vez que esta é uma reação de meia célula, é necessário utilizar um eletrodo de referência para completar o circuito e permitir a medida desse potencial. Esse eletrodo de referência pode ser o eletrodo de hidrogênio padrão, que possui um potencial arbitrariamente estabelecido como sendo zero, ou outros como eletrodo de calomelano saturado (ECS), com os devidos fatores de correção de potencial. Medidas de potencial feitas dessa maneira, e diversas combinações de metal/íon de metal, resultam em séries conhecidas como Séries de Força Eletromotriz (tabela I).

A origem do potencial de eletrodo foi formulada pela primeira vez por W. Nernst em 1889. O potencial entre o metal e seus íons em solução é dado pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{R.T}{z.F} \ln \frac{a_x(\text{oxidado})}{a_y(\text{reduzido})} \quad (5)$$

onde E= potencial ou f.e.m. de uma reação envolvendo produtos e reagentes, em Volts, E^0 =potencial de eletrodo padrão da mesma reação, em Volts, R=constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T=temperatura em Kelvin, z=número de elétrons, F=constante de Faraday (96.494 C) e a=atividade.

Tabela I: Série de Força Eletromotriz ⁽⁵⁵⁾.

REAÇÃO DO ELETRODO	POTENCIAIS DE ELETRODO PADRÃO A 25°C (Volts)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{La}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2,52
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Pu}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}$	-2,07
$\text{Th}^{4+} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Th}$	-1,99
$\text{Be}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1,85
$\text{U}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1,8
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Ti}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,63
$\text{Zr}^{4+} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$	-1,53
$\text{Mn}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Nb}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Nb}$	-1,1
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{In}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0,342
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Mo}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$	-0,2
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	+0,987
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,5

Para que ocorra a reação eletroquímica, uma fonte externa, de corrente ou potencial, é necessária para deslocar as condições de equilíbrio descritas acima. Como pode ser observado também na figura 7, o potencial total de deposição é uma soma de três componentes: E_2 representa o potencial necessário para vencer a resistência do eletrólito e obedece a lei de Ohm; E_1 e E_3 são os potenciais de eletrodo necessários para sustentar o processo de eletrólise quando uma corrente passa pelo sistema e excedem os potenciais de eletrodo padrão. Esse potencial adicional é conhecido como polarização, que geralmente

aumenta com o aumento de corrente. Ocorre também um aumento de temperatura do eletrólito, quando parte da energia elétrica é convertida em calor, de acordo com a lei de Joule:

$$E_{\text{calor}} = I.E.t = I^2.R.t \quad (6)$$

Polarização, também denominada de sobrepotencial ou sobretensão, é um fator importante que controla o processo de eletrodeposição.

Para que qualquer reação química aconteça é preciso que os reagentes possuam uma energia mínima. Para uma reação eletroquímica é necessário a aplicação de uma tensão ou potencial que supere a barreira de potencial na interface eletrodo/eletrólito, conhecida como sobretensão ou polarização de ativação, basicamente para reações de transferência de carga. O sobrepotencial catódico leva o nível de energia dos íons no interior da dupla camada elétrica para níveis próximos à barreira de potencial, de maneira que mais íons possam atravessá-la em um dado intervalo de tempo, produzindo um depósito na superfície. Um sobrepotencial no anodo também existe, porém em direção oposta.

Mudanças nas concentrações de íons nos eletrodos são as maiores contribuições para a polarização. A figura 8 representa o aumento da concentração de íons metálicos no anodo e a diminuição da concentração no catodo, como um resultado dos processos de dissolução e de deposição do metal, respectivamente. Isto resulta em correspondentes variações nos potenciais de equilíbrio dados pela equação de Nernst (equação 5), uma vez que altera os valores de $\log C_E/C_S$, onde C_E é concentração iônica próximo ao eletrodo e C_S é a concentração iônica no meio da solução. Esse efeito devido a mudanças de concentração iônica é conhecido como polarização de concentração.

Por fim, em determinados sistemas metal/meio, um aumento na polarização de concentração no anodo resulta na reação de evolução de oxigênio, que reage com o eletrodo para produzir filmes de óxidos isolantes que, por sua vez, aumentam a resistência ôhmica. Nesses casos, o oxigênio pode também

reagir com vários componentes da solução formando outros compostos que podem prejudicar o processo de eletrodeposição.

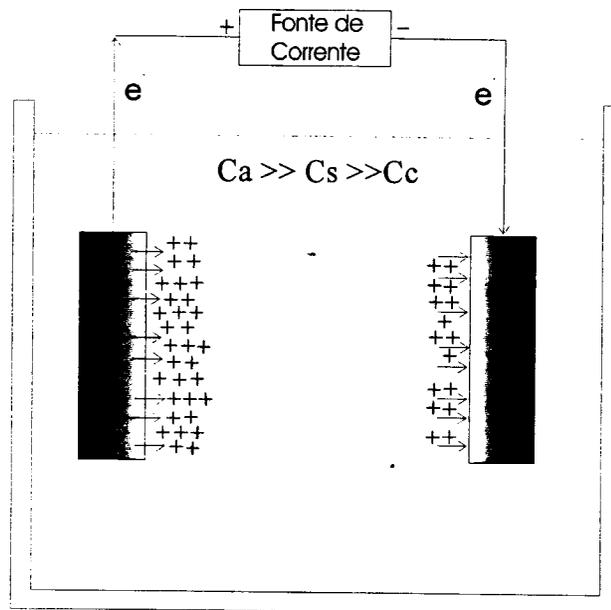


Figura 8: Representação esquemática do efeito de polarização de concentração.

A polarização de concentração catódica pode resultar na evolução de hidrogênio, que se torna uma reação competitiva no processo de deposição. Como consequência, o pH da solução próxima ao catodo aumenta e hidretos ou hidróxidos podem precipitar e ficar presos no depósito. A co-deposição de hidrogênio pode levar à fragilização do depósito e, por difusão ou migração para o substrato, provocar fragilização por hidrogênio.

A reação específica de evolução de hidrogênio na superfície de um eletrodo envolve pelo menos duas etapas:



Geralmente a última etapa é a mais lenta e a que determina a velocidade de reação, e é preciso um maior potencial para a evolução do gás.

Os fatores que influenciam os sobrepotenciais de hidrogênio e oxigênio são: a composição do eletrólito, o tipo de eletrodo metálico, a natureza da superfície do eletrodo, a densidade de corrente e a temperatura.

Agitação e aumento de temperatura da solução ajudam a minimizar os efeitos de polarização de concentração, permitindo maiores densidades de corrente e velocidades de deposição. Em certos processos, uma significativa polarização catódica, devido a elevadas densidades de corrente, produz um decréscimo na eficiência de corrente, resultando em deposições mais uniformes. Entretanto, em processos de deposição de Cr, por exemplo, ocorre o inverso, e a eficiência de corrente catódica aumenta com o aumento da densidade de corrente, o que justifica a obtenção de depósitos muito irregulares.

2.1.3 Mecanismo de Deposição

A deposição de metais difere de outros processos eletrolíticos, pela formação de uma nova fase sólida. Esse processo dinâmico torna os mecanismos mais complexos e introduz novos fatores na mudança de cargas nas superfícies dos eletrodos. Dessa forma, podemos dizer que o processo de deposição é determinado pelos seguintes fatores:

1. A dupla camada elétrica ($\sim 10 \text{ \AA}$ de espessura) e a adsorção de íons na superfície do eletrodo ($2-3 \text{ \AA}$). Como já foi mencionado, em qualquer eletrodo imerso em um eletrólito, uma dupla camada de cargas elétricas é estabelecida, imediatamente, entre o metal e a solução, envolvendo íons presentes na solução adjacente a essa superfície. Em eletrodos sólidos, que são geralmente heterogêneos, o caráter e a constituição dessa dupla camada elétrica pode exibir variações locais, resultando em mudanças na cinética do processo de deposição;
2. A energia e a geometria dos íons solvatados, especialmente aqueles envolvendo íons complexos. Todos os íons metálicos são associados ao solvente (água) ou são complexados com outros componentes da solução,

ligados de forma covalente ou por atração eletrostática (ponte de Van der Waals);

3. Efeitos de polarização (descritos anteriormente).

Assim, as condições da superfície do catodo constituem um fator determinante na cinética do processo de deposição e na morfologia e propriedades do depósito final. A presença de outros íons inorgânicos e aditivos orgânicos, na dupla camada elétrica ou adsorvidos na superfície, pode modificar muito os processos de cristalização e crescimento da camada depositada (figura 9).

Com base nessas considerações, vários mecanismos de deposição têm sido propostos ⁽⁵³⁾. As etapas básicas e essenciais, como mostra a figura 10, incluem:

1. O íon metálico complexado (ou aquo-íon) é transferido ou depositado, como um íon adsorvido, em um sítio na superfície do eletrodo. Esses sítios incluem superfície plana, degraus, cantos, trincas e vazios, considerados sítios primários;
2. Esses íons adsorvidos se difundem através da superfície até encontrar um "degrau" em crescimento ou um local onde ocorra uma nova solubilização;
3. Etapas de difusão ou contínua transferência podem ocorrer em uma lacuna, discordância ou coordenadas com outros íons adsorvidos, acompanhadas por solubilização, até que finalmente fiquem coordenados com outros íons (e elétrons) e se tornem parte do metal, sendo incorporados na rede cristalina.

A deposição de íons metálicos provoca uma deficiência dos mesmos na solução adjacente à superfície do eletrodo. Para que o processo de deposição tenha continuidade, precisa haver uma reposição desses íons. Esse mecanismo envolve transferência de íons e pode ocorrer de três maneiras:

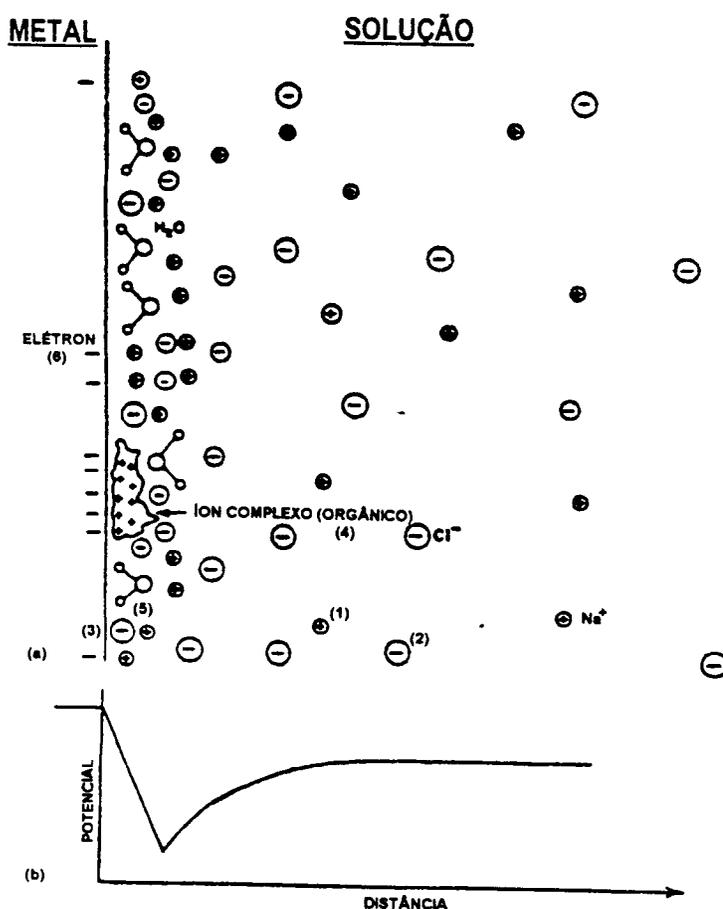


Figura 9: (a) apresenta a distribuição de íons e dipolos na dupla camada elétrica: (1) cations, (2) ânions, (3) ânions especificamente adsorvidos, (4) aditivos adsorvidos, (5) água adsorvida e (6) elétrons; (b) o potencial em função da distância na dupla camada elétrica, correspondente a (a), medido a partir da superfície do metal ⁽⁵⁶⁾.

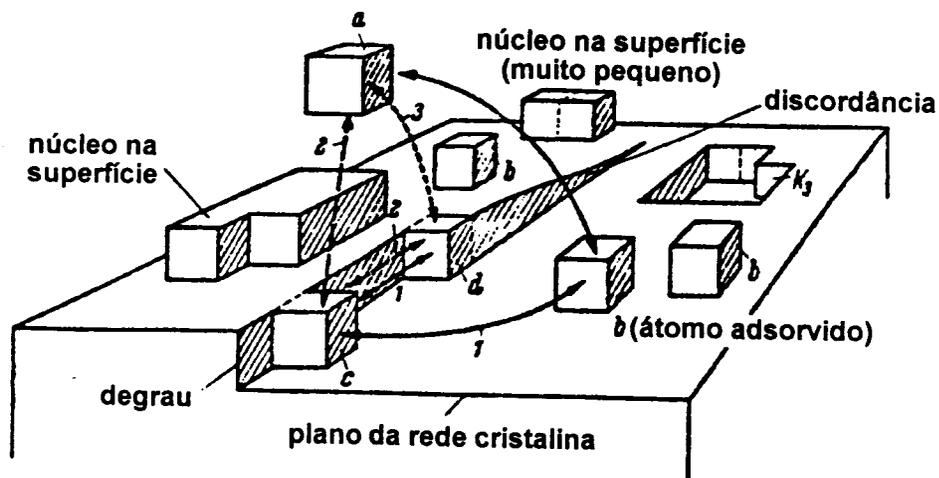


Figura 10: Diagrama do processo cristalização ⁽⁵⁷⁾ mostrando diferentes posições dos átomos: (a) outra fase (gás, eletrólito), (b) no plano da superfície (ion adsorvido), (c) no "degrau" da rede e (d) no sítio de crescimento.

1. Migração de íons – é menos efetiva porque a mobilidade dos íons metálicos é muito baixa, e a taxa de migração é dependente da corrente e do número de transporte, que, em geral, é menor que 0,5. Quando outros sais condutores são adicionados à solução, a maior parte da corrente é conduzida por eles, o que reduz a migração de íons a praticamente zero;
2. Convecção – é a mais efetiva, envolvendo movimento substancial da solução. Torna-se eficiente quando acompanhada por agitação mecânica, circulação da solução, agitação por borbulhamento de ar ou pelo movimento dos eletrodos;
3. Difusão – é o mecanismo efetivo para migração iônica nas proximidades da superfície do eletrodo, onde a convecção torna-se desprezível. Essa região, conhecida como camada de difusão é definida, arbitrariamente, como a região na qual as concentrações diferem 1% ou mais. Essa camada é muito maior que a dupla camada elétrica e depende, da presença ou não, de agitação do eletrólito.

2.1.4 Parâmetros

Os parâmetros que, geralmente, controlam a composição, estrutura e propriedades do depósito são:

1. COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO: inclui os componentes que fornecem os íons metálicos que serão depositados, e os que servem de suporte para esses íons. As funções básicas desses componentes são: estabilizar o eletrólito, aumentar a condutividade da solução, impedir a excessiva polarização e passivação (especialmente anódica) e promover a compatibilidade com as condições de deposição desejadas.
2. ADITIVOS: são, frequentemente, adicionados à solução de deposição para alterar, propositadamente, as características do depósito. Geralmente são de natureza orgânica ou coloidal, embora alguns sejam componentes inorgânicos solúveis. Quando os aditivos produzem um efeito específico, eles podem ser

descritos como abrillantadores, niveladores, refinadores de grão, aliviadores de tensão, etc. Efeitos consideráveis são produzidos com pequenas concentrações, da ordem de 10^{-4} a 10^{-2} M, embora os mecanismos pelos quais esses efeitos são alcançados, ainda não sejam muito claros. Por outro lado, esses aditivos parecem ter função importante na camada de difusão, onde são adsorvidos ou incorporados ao depósito, para promover as modificações benéficas a que foram destinados.

Embora as características alcançadas com o uso de aditivos, como brilho e ausência de trincas, não sejam consideradas propriedades dos depósitos, estas podem influenciar muito as suas propriedades físicas e mecânicas.

3. PARÂMETROS DO PROCESSO: a influência e efeitos dessas variáveis de operação são dependentes da composição do eletrólito e podem alterar a estrutura e as propriedades do depósito. Entre esses parâmetros de processo podemos citar densidade de corrente, temperatura e pH do eletrólito, tempo de deposição e agitação do banho.
4. IMPUREZAS: é praticamente impossível manter uma solução de deposição isenta de impurezas. Existem várias fontes potenciais que podem introduzi-las no banho como, por exemplo, anodos impuros, reagentes contaminados, água, limpeza dos eletrodos e acessórios, decomposição de componentes e aditivos do banho, ambiente, etc. Partículas suspensas na solução podem ser incorporadas ao depósito, resultando em rugosidades e imperfeições, que afetam, de forma adversa, a integridade e resistência à corrosão do depósito.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PARTE 1: ENSAIOS PRELIMINARES

A composição básica do banho eletrolítico utilizado nos ensaios preliminares para depositar as ligas amorfas Fe-Cr-P está apresentada na tabela II abaixo.

Tabela II: Composição básica dos banhos eletrolíticos utilizados para deposição de ligas amorfas Fe-Cr-P, nos ensaios preliminares.

Reagente	Concentração (g/l)	Função
$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60	fonte de ferro
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	167	fonte de cromo
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	fonte de fósforo
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80	complexante
K_2SO_4	20	aumento de condutividade

A adição de agentes complexantes ao banho eletrolítico tem, como função, a formação de compostos complexos de íons de Fe, com potenciais de deposição mais negativos, o que permite a sua co-deposição com íons de Cr. Resultados experimentais ^(58,59) mostram que glicina, citrato de sódio e ácido cítrico são, particularmente, mais efetivos em banhos contendo hipofosfito de sódio. Visando analisar os efeitos desses aditivos complexantes, foram preparados dois banhos: a solução I contendo ácido cítrico (30 g/l), citrato de sódio (45 g/l) e ácido bórico (40 g/l) e a solução II com glicina (15 g/l). Como anodo foi utilizado aço inoxidável AISI 408, as eletrodeposições foram realizadas sob agitação constante do banho eletrolítico, e variou-se alguns parâmetros de ensaio como:

1. catodo: chapas de Cu, aço inoxidável AISI 304 e aço baixo carbono SAE 1020;
2. densidade de corrente;

3. temperatura do banho;
4. tempo de deposição e
5. acabamento superficial do catodo.

3.2 PARTE 2: OBTENÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS AMORFOS

Com base nos resultados obtidos na parte 1, as ligas amorfas Fe-Cr-P foram preparadas a partir de um banho eletrolítico (tabela III) usando hipofosfito de sódio como fonte de P, sulfato de Cr e sulfato de Fe como fontes de Cr e Fe, respectivamente. As condições experimentais utilizadas nas eletrodeposições estão descritas na tabela IV. Como anodo foi empregado aço inoxidável AISI 408 e os depósitos amorfos foram feitos sobre chapas (50x20x2 mm) de aço carbono SAE 1020 lixadas e desengraxadas, ultrasonicamente, em tricloroetileno. Como nos experimentos preliminares foi constatada a péssima aderência do depósito sobre substrato de aço carbono, ao contrário de chapas de cobre, que apresentaram boa aderência, neste estudo, as chapas de aço carbono foram submetidas a um pré-tratamento de ativação e deposição de uma camada muito fina de cobre, antes da eletrodeposição das ligas amorfas.

O pré-tratamento de ativação das chapas de aço carbono foi conduzido em uma solução com a seguinte composição: H_2SO_4 (200 g/l), K_2SO_4 (100 g/l) e NaCl (1 g/l), nas seguintes condições: temperatura da solução 25°C , densidade de corrente 150 mA/cm^2 e tempo 30 segundos. A deposição da camada de cobre foi obtida em solução contendo: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50 g/l) e H_2SO_4 (13,3 g/l) à temperatura ambiente.

O pH dos banhos eletrolíticos foi mantido em torno de 1,5 e as deposições foram realizadas submetendo-se os banhos a agitação constante e moderada.

Segundo alguns pesquisadores ^(49-51,59), para evitar uma possível interferência dos íons Cr^{6+} formados a partir da oxidação do Cr^{3+} no anodo, deve-

se utilizar uma membrana seletiva de íons para separar os eletrólitos. Em alguns dos nossos experimentos, o anodo foi separado do cátodo por uma membrana seletiva de cátions, denominada Selemion CMT, de fabricação da Asahi Glass Company, similar às utilizadas por Lalvani^(49,59) e Ng^(50,51).

Tabela III : Composição do banho eletrolítico utilizado para a deposição das ligas amorfas Fe-Cr-P.

Reagente	Concentração (g/l)	Função
FeNH ₄ (SO ₄) ₂ .H ₂ O	60	fonte de ferro
H ₃ BO ₃	40	redução de pH
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	45	complexante / tamponante
C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	30	complexante / tamponante
Cr ₂ (SO ₄) ₃ .nH ₂ O	182	fonte de cromo
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	10	fonte de fósforo
(NH ₄) ₂ SO ₄	80	complexante
K ₂ SO ₄	20	aumento da condutividade

Tabela IV : Condições experimentais utilizadas na eletrodeposição de ligas amorfas de Fe-Cr-P (pH do banho: 1,5).

Condição	Temperatura do Banho (°C)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Tempo de Deposição (min)
1	25	100	60
2	25	100	90
3	25	100	120
4	25	150	60
5	25	150	90
6	25	150	120
7	15	100	60
8	25	200	60
9	25	250	60
10	25	300	60

A figura 11 mostra um esquema do arranjo experimental utilizado, com e sem a membrana seletiva de íons, (a) e (b), respectivamente. A agitação do banho eletrolítico no reservatório maior foi feita com um agitador magnético e, no interior do acessório confeccionado para separar o anólito do católito, a agitação foi proporcionada por um agitador mecânico, munido de uma haste e hélice de

vidro borossilicato inerte. A corrente aplicada foi fornecida por uma fonte de alimentação corrente/tensão estabilizada MCE mod. 1241-10 A/20 V.

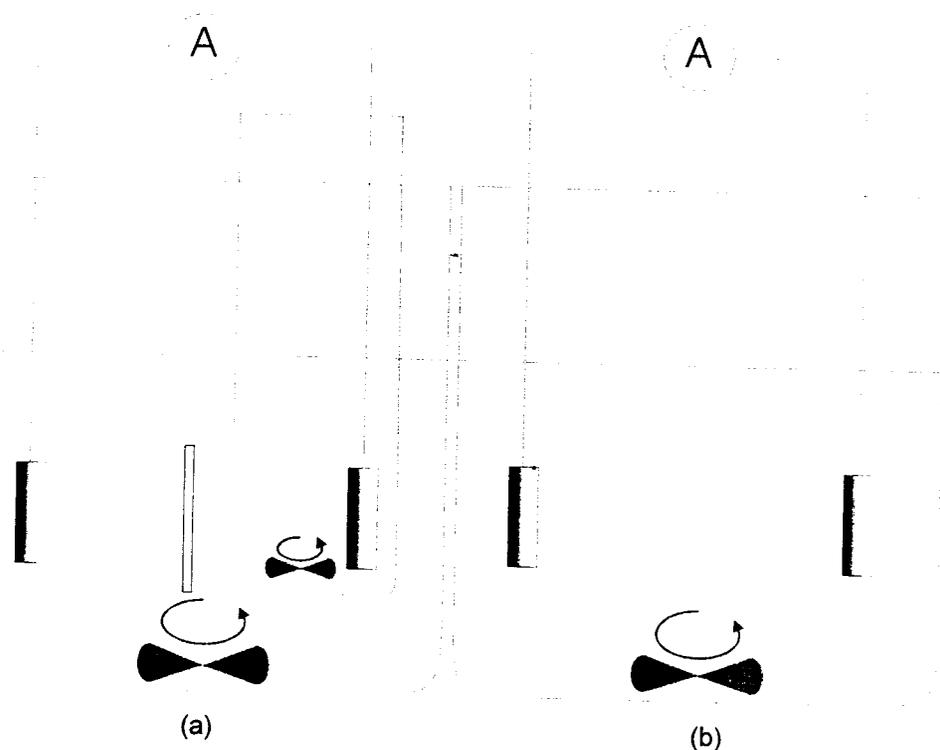


Figura 11: Esquema do arranjo experimental utilizado para eletrodepositar as ligas metálicas amorfas Fe-Cr-P, com e sem a membrana seletiva de íons, (a) e (b), respectivamente.

Com o objetivo de otimizar as características dos depósitos, com base em informações obtidas na literatura, procedemos, também, à realização de ensaios para determinar a influência de aditivos sobre a qualidade dos depósitos. Entre esses aditivos, escolhemos o ácido fórmico e lauril sulfato de sódio⁽⁵⁹⁾, sendo o primeiro um complexante específico para os íons Cr^{3+} , e o segundo um surfactante, cuja principal função é reduzir a tensão superficial do banho eletroquímico e promover uma melhor molhabilidade do catodo, durante o processo de eletrodeposição. Além dessa característica, o surfactante permite a formação de uma espessa camada de espuma sobre o banho, evitando, assim, a saída de vapores e solução durante o processo. Estudos recentes⁽⁶⁰⁾ mostram, também, que, em eletrodeposição de ligas Ni-P, esse agente de molhabilidade provoca um aumento na desordem da estrutura dos depósitos e uma variação significativa em várias de suas propriedades físicas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Para caracterizar os depósitos obtidos, foram realizadas análises semi-quantitativa por fluorescência de raios-X (EDXRF Higaku mod. RIX-3000) – parte 1, e por dispersão de energia de raios-X (EDS Oxford) – parte 2, para determinação da composição química dos depósitos, difração de raios-X para análise do grau de cristalinidade ⁽⁶¹⁾, e microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30 e Leo 440i) para estudos morfológicos.

Estudos comparativos entre os resultados obtidos por fluorescência de raios-X e EDS, confirmaram a mesma precisão quanto à composição química obtida por EDS. Esta técnica foi, então, escolhida para análise durante a segunda etapa deste trabalho, devido à maior disponibilidade de equipamento.

3.3.1 Composição

A partir dos valores da composição química (porcentagens atômica e em peso, de Fe, Cr e P) dos depósitos, foi possível calcular a espessura de camada e a eficiência de corrente, para as diversas condições experimentais utilizadas.

3.3.1.1 Cálculo da Espessura de Camada

Os valores de espessura foram estimados utilizando a equação ⁽⁴⁹⁾ :

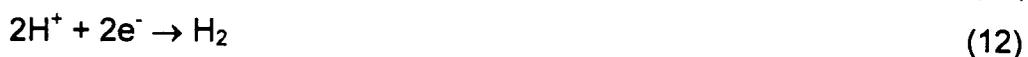
$$\frac{1}{\rho_{\text{liga}}} = \frac{\%_{\text{peso Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} \cdot 100} + \frac{\%_{\text{peso Cr}}}{\rho_{\text{Cr}} \cdot 100} + \frac{\%_{\text{peso P}}}{\rho_{\text{P}} \cdot 100} \quad (8)$$

onde ρ_{liga} , ρ_{Fe} , ρ_{Cr} e ρ_{P} são as densidades da liga e de seus constituintes, Fe, Cr e P, respectivamente. Comparações feitas entre espessuras de depósito, medida

e calculada ⁽⁵⁰⁾, mostram que a equação acima é uma boa aproximação para estimar a espessura de camada.

3.3.1.2 Cálculo da Eficiência de Corrente

A eficiência de corrente foi calculada aplicando-se a Lei de Faraday, considerando-se as seguintes reações catódicas:



Na eletrodeposição da liga Fe-Cr-P, a reação de evolução de hidrogênio é uma reação indesejável, uma vez que diminui a eficiência de corrente, prejudica a deposição de íons presentes no banho e influencia a morfologia do depósito, como poderá ser comprovado posteriormente.

3.3.2 Estrutura (Difração de Raios-X)

A medida de tamanho médio de cristalito foi feita a partir dos resultados de análise por difração de raios-X (Rigaku Denki) com tubo de CrK_α - 40 kV/20 mA e faixa angular de 55-80°, utilizando a equação de Scherrer ⁽⁶¹⁾:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B_{1/2} \cdot \cos\theta} \quad (13)$$

onde K = constante = 0,9

λ = comprimento de onda = 2,29092 Å

$B_{1/2}$ = largura do pico à meia altura e

θ = ângulo de Bragg.

A Figura 12 abaixo mostra o difratograma obtido para uma amostra com tamanho médio de cristalitos de 15Å.

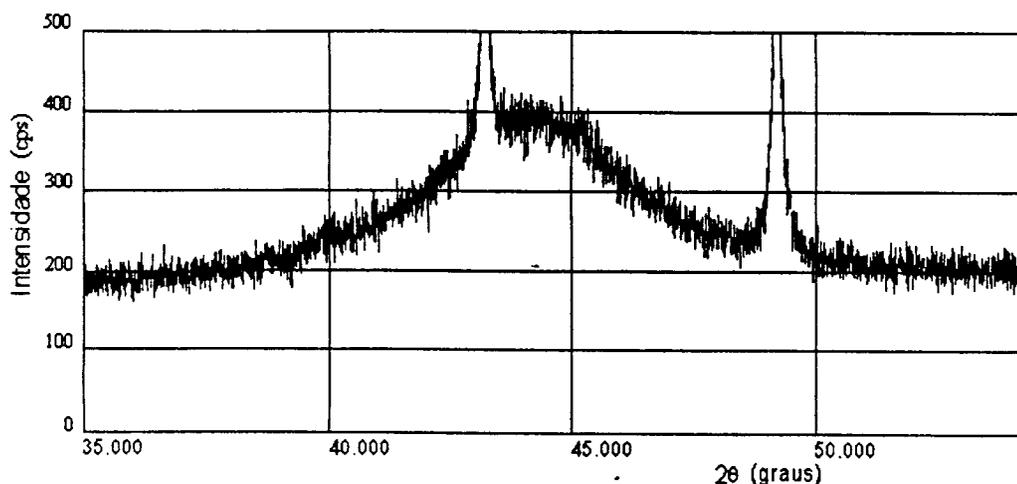


Figura 12. Difratograma de raios-X de uma amostra de uma liga amorfa Fe-Cr-P (TMC: 15Å).

3.3.3 Ensaio de Corrosão

As medidas de resistência à corrosão foram realizadas por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica de acordo com a norma ASTM G5-82. Para isto, foi utilizado um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research mod 173 – parte 1 – e um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273a e um software Softcorr II Corrosion Measurements modelo 352/252, para analisar o comportamento de corrosão dos eletrodepósitos- parte 2.

Como contra-eletrodo foi empregada uma tela de platina, e como eletrodo de referência, um eletrodo de prata/cloreto de prata.

Com o auxílio de um acessório da EG&G, denominado Flat Cell (figura 13), desenvolvido, especificamente, para realizar ensaios de corrosão em camadas e revestimentos, foi possível caracterizar a resistência à corrosão dos depósitos em solução 1M H₂SO₄ – parte 1 – e 0,1M H₂SO₄ e 0,5M HCl – parte 2. Nesse acessório, uma área de 1,0 cm² do revestimento é exposta à solução, e a

densidade de corrente pode ser medida varrendo-se o potencial entre -1000 mV e +2000 mV, a uma velocidade de 1,0 mV/s.

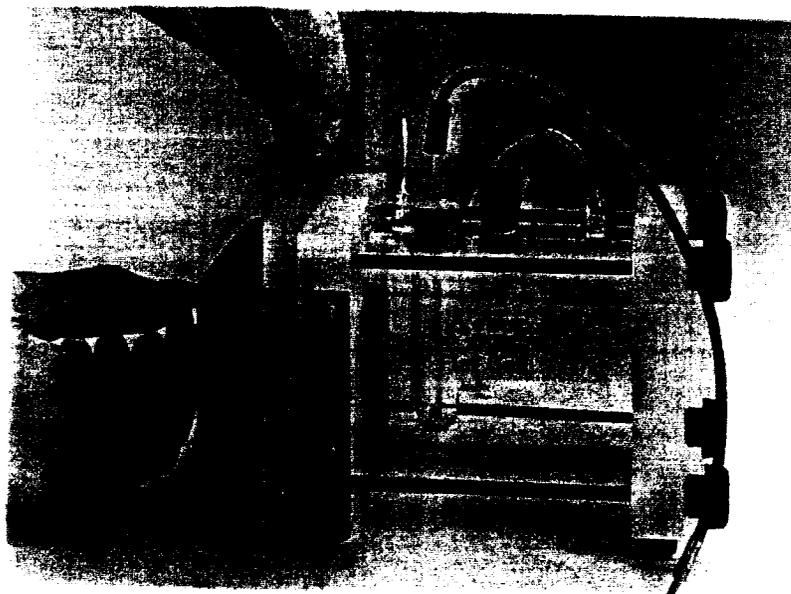


Figura 13: Acessório Flat Cell (EG&G) para ensaios de corrosão em revestimentos e camadas.

3.3.4 Ensaios de Calorimetria (DSC)

Os ensaios de DSC (calorimetria de varredura diferencial) tiveram como objetivo observar as transformações de fase das ligas, quando aquecidas a temperaturas acima da temperatura de recristalização. Alguns ensaios preliminares foram conduzidos em um DSC-50 Shimadzu, usando uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto até à temperatura de 480°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARTE 1: OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS AMORFOS – ENSAIOS PRELIMINARES

4.1.1 Influência dos Componentes do Banho Eletrolítico

Nos experimentos iniciais, nos quais foi estudada a influência de diversos parâmetros de processo, como densidade de corrente, temperatura do banho eletroquímico e tempo de deposição, sobre o grau de cristalinidade e composição do depósito, o substrato catódico utilizado foi chapa de cobre puro.

A Tabela V mostra os resultados do primeiro conjunto de experimentos obtidos com a solução I contendo citrato de sódio. Pode-se observar que, com densidade de corrente de 50 mA/cm^2 à temperatura ambiente (25°C), na faixa de 5-30 minutos de deposição, os depósitos obtidos foram microcristalinos com tamanho médio de cristalito entre 20 e 32 \AA . Densidades de corrente maiores (100 e $128,2 \text{ mA/cm}^2$) resultaram em tamanhos de cristalito superiores a 79 \AA .

TABELA V: Resultados obtidos com a solução I (pH=1,3) à temperatura ambiente (25°C) em substrato de cobre.

Amostra	Densidade de Corrente (mA/cm^2)	Tempo de Deposição (min)	Tamanho de Cristalito (\AA)
EA01	50	10	32
EA02	50	15	22
EA03	50	20	20
EA04	50	25	-
EA05	50	30	26
EA06	100	15	89
EA07	100	20	84
EA08	100	25	102
EA09	100	30	89
EA10	128,2	5	102
EA11	128,2	10	79

O segundo conjunto de experimentos realizados com a solução I (Tabela VI), utilizando densidade de corrente de 50 mA/cm², por 15 a 60 minutos, mostraram depósitos com tamanho médio de cristalito de 15,6 Å, para a temperatura de 25°C, e 15,4 Å, para 50°C. Estes resultados indicam que variações do tempo de deposição e da temperatura do banho não afetam o tamanho dos cristalito, mesmo que tenha sido observado um aumento da espessura do depósito. Foram realizados ensaios à temperatura de 75°C, não se obtendo depósitos amorfos.

TABELA VI: Resultados obtidos com a solução I (pH=1,3) com densidade de corrente de 50 mA/cm² em substrato de cobre.

Amostra	Tempo de Deposição (min)	Temperatura do Banho (°C)	Tamanho de Cristalito (Å)
SD01	15	25	17,0
SD02	15	25	17,0
SD03	15	25	15,0
SD04	30	25	-
SD05	30	25	15,0
SD06	30	25	15,0
SD07	30	25	15,0
SD08	30	25	-
SD09	30	25	16,0
SD10	30	25	15,4
SD11	45	25	16,0
SD12	60	25	15,0
SD13	60	25	15,8
SD14	45	25	-
SD15	30	25	15,0
SD16	30	25	15,8
SD17	10	50	14,4
SD18	20	50	16,5

A Tabela VII apresenta os tamanhos de cristalito dos depósitos obtidos a partir da solução II, utilizando densidade de corrente de 50 mA/cm². As primeiras quatro amostras resultaram em depósitos cristalinos e as três subsequentes foram amorfas, com tamanho médio de cristalito de 18,8 Å, para a temperatura de 25°C. Isto significa que a solução ficou deficiente de alguma substância ou componente, o que permitiu a amorfização dos últimos depósitos. Às temperaturas de 50 e 75°C não foi possível obter depósitos amorfos.

Os resultados da análise semiquantitativa por fluorescência de raios-X, para alguns depósitos amorfos eletrodepositados com a solução I, estão apresentados na Tabela VIII abaixo. As amostras SD11 e SD13, com tamanho de cristalito de 16 Å, apresentaram a composição média: Fe₈₄ Cr₈ P₇. A amostra SD14, que não apresentou microcristalinidade, embora tenha sido depositada sob condições idênticas à amostra SD13, revelou 26,6% P e 2,73% Cr, valores completamente diferentes dos depósitos amorfos.

TABELA VII: Resultados obtidos com a solução II (pH=2,56) à temperatura ambiente (25°C) com densidade de corrente de 50 mA/cm² em substrato de cobre.

Amostra	Tempo de Deposição (min)	Tamanho de Cristalitos (Å)
SD19	10	-
SD20	15	-
SD21	30	-
SD22	15	-
SD23	15	17,5
SD24	30	18,0
SD25	30	21,0

TABELA VIII: Resultados de EDXRF para amostras depositadas com a solução I à temperatura de 25°C.

Amostra	Teor de Fe (%)	Teor de Cr (%)	Teor de P (%)
SD11	87,10	6,32	6,53
SD13	80,90	10,50	8,64
SD14	70,60	2,73	26,60

Análises realizadas em amostras obtidas a partir da solução II apresentaram S em lugar de P.

4.1.2 Influência do Acabamento Superficial e Natureza do Substrato

Visando estudar a influência do acabamento superficial sobre a aderência dos depósitos ao substrato de cobre, foram utilizadas lixas de diferentes granulometrias (#180 a #600), para preparar as superfícies. Os resultados mostraram que a aderência é boa, independente da rugosidade da

superfície das chapas de cobre, desde que preparadas, metalograficamente, com lixas acima da #180.

Também foi estudada a influência da natureza do substrato sobre a qualidade dos depósitos. Materiais como aço inoxidável AISI 304 e aço baixo carbono, apresentaram baixa aderência dos depósitos e camadas facilmente destacáveis. A Figura 14 mostra um depósito sobre aço inoxidável, obtido com densidade de corrente de 50 mA/cm^2 , por 60 minutos, onde podem ser observadas trincas que reduzem, consideravelmente, a aderência do depósito.

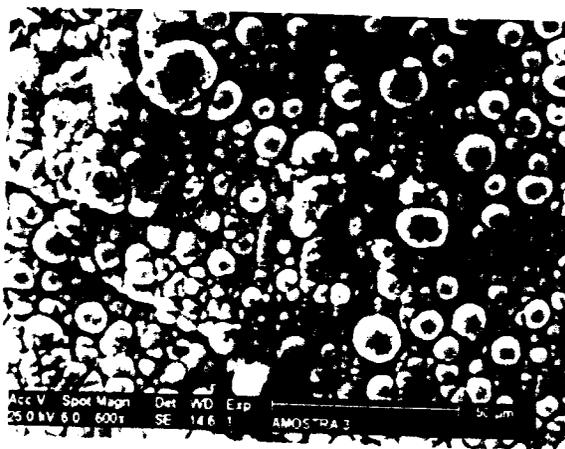


Figura 14: Depósito amorfo Fe-Cr-P sobre aço inoxidável AISI 304.

Análises morfológicas dos eletrodepósitos amorfos, realizadas por microscopia eletrônica de varredura, mostraram diferentes formas de estrutura superficial, basicamente dependente do substrato, conforme pode ser observado nas figuras 15 e 16. Além da melhor aderência dos depósitos sobre o cobre, a menor influência da reação de evolução de hidrogênio ajuda a explicar a morfologia mais homogênea obtida nesta condição.

4.1.3 Considerações Gerais dos Resultados dos Ensaios Preliminares

Foram obtidas ligas quase amorfas, com tamanhos de cristalito de $\sim 15\text{Å}$, a partir de banhos eletrolíticos aquosos, contendo dois tipos de agentes

complexantes. Depósitos obtidos a partir da solução contendo citrato de sódio e ácido cítrico (solução I), apresentaram teor de P, enquanto que, com a solução contendo glicina (solução II), os depósitos continham S em lugar de P. A presença desses metalóides é necessária para conferir amorfização do depósito.



Figura 15: Morfologia do eletrodepósito amorfo Fe-Cr-P em substrato de cobre.

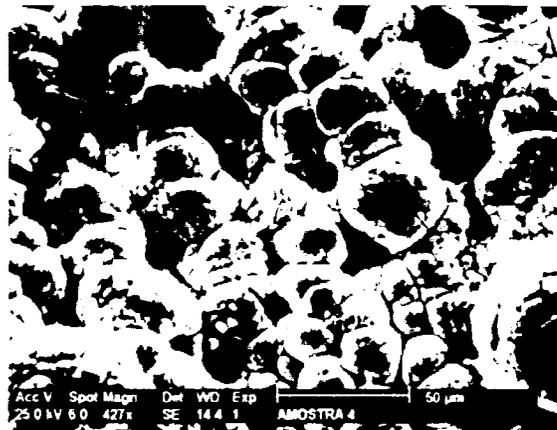


Figura 16: Morfologia do eletrodepósito amorfo Fe-Cr-P em substrato de aço inoxidável AISI 304.

Parâmetros do processo de eletrodeposição, como densidade de corrente e temperatura do banho, afetam significativamente as características dos depósitos. Temperaturas até 50°C e densidades de corrente de 50 mA/cm² favorecem depósitos amorfos.

A composição do banho eletrolítico deve ser ajustada, para permitir a obtenção de depósitos com teores mínimos de Cr e P, que confirmam a amorfização do depósito.

A natureza do substrato influencia somente a aderência dos depósitos, sendo que, sobre cobre, os depósitos são mais aderentes que sobre aço, provavelmente devido ao baixo potencial catódico do aço no banho.

4.2 PARTE 2: OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS AMORFOS

4.2.1 Obtenção e Caracterização (Composição e Morfologia)

4.2.1.1 Influência do Substrato

Uma das maiores dificuldades, nesta etapa do trabalho, foi a obtenção de camadas espessas dos eletrodepósitos amorfos, sobre substrato de aço carbono SAE1020. A presença de Cr é um dos fatores responsáveis por elevadas tensões internas, que provocam trincas, que por sua vez comprometem a aderência dos depósitos. Estudos anteriores sobre a obtenção e caracterização de ligas tipo Fe-Ni-Cr-P^(52,62), Fe-Cr-P^(49-51,53,63), Cr-P^(59,63), Ni-Cr-P⁽⁶³⁾, Ni-P⁽⁶⁴⁾, Fe-P⁽⁶⁵⁾, obtidas por eletrodeposição utilizaram sempre substratos de cobre e não são mencionados problemas com a aderência dos depósitos. Chisholm e Carnegie⁽⁶⁶⁾ estão entre os poucos pesquisadores que observaram o efeito do tipo de substrato sobre os depósitos. Em seus experimentos utilizando, como substrato, cobre, aço carbono e aço carbono com um eletrodepósito de cobre, os depósitos de Fe-Ni-Cr apresentaram características similares às observadas neste trabalho, com baixa aderência e muito susceptíveis à agitação do eletrólito, devido à presença de trincas nos depósitos.

Realmente, a questão da aderência dos depósitos, aliada à agitação constante do banho e à baixa eficiência catódica, torna crítica a obtenção de ligas metálicas contendo Cr, pelo processo de eletrodeposição. Estudos sobre a circulação contínua do eletrólito mostram, claramente, que a rápida movimentação da solução, na superfície do catodo, impede a formação contínua de depósitos, provocando a destacamento dos depósitos formados, devido às trincas. Esse fato, por sua vez, promove a diminuição da eficiência catódica.

Em nossa pesquisa, verificou-se que o pré-tratamento de ativação e a deposição de fina camada de cobre, aliados à boa preparação superficial do substrato de aço carbono, foram decisivos para a obtenção de camadas espessas e aderentes. Foi possível, assim, depositar camadas com espessuras maiores

com aumentos em tempo de deposição e densidade de corrente. A figura 17 mostra a superfície do catodo de aço carbono em uma região na qual o depósito não recobriu totalmente o substrato. É possível observar a região com o "flash" de cobre, à direita na figura, que permitiu uma melhor aderência dos depósitos, provavelmente, devido ao maior potencial catódico no banho, relativamente ao aço carbono.



Figura 17: Morfologia da superfície do catodo. Depósito de Fe-Cr-P, à esquerda, e "flash" de cobre, à direita.

4.2.1.2 Influência da Composição do Banho Eletrolítico

A tabela IX apresenta os resultados de eficiência de corrente, espessura de camada calculada, tamanho médio de cristalito e porcentagem em peso de Fe, Cr e P, com os depósitos amorfos Fe-Cr-P, obtidos nas primeiras condições experimentais, utilizadas nesta segunda parte experimental.

A eficiência de corrente obtida, em torno de 17%, é significativamente maior que a observada em deposições, feitas em banhos similares, contendo glicina como aditivo (5%). Em outros trabalhos⁽⁵⁰⁾, usando banhos com citrato de sódio e ácido cítrico, como agentes complexantes, foram observados resultados semelhantes aos nossos. Este fato se deve a um melhor tamponamento do banho, que permite, assim, um melhor controle do pH na superfície do eletrodo, o que favorece a deposição da liga. Como consequência da melhor eficiência de corrente, as espessuras de depósito também foram maiores.

Tabela IX : Resultados experimentais obtidos com os depósitos de Fe-Cr-P, em ensaios para análise da influência da membrana seletiva de íons.

Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Tempo de Deposição (min)	Membrana Seletiva de Íons	Eficiência de Corrente (%)	Espessura de Camada Calculada (µm)	Tamanho Médio de Cristalito (Å)	Porcentagem em Peso de Ferro (%)	Porcentagem em Peso de Cromo (%)	Porcentagem em Peso de Fósforo (%)
100	60	ausente	17,6	22,2	15	82,03	6,55	11,42
100	90	ausente	16,2	30,1	15	81,13	7,03	11,84
100	120	ausente	15,8	44,2	16	80,20	7,11	12,69
150	60	ausente	14,5	27,0	15	83,76	7,27	8,97
150	90	ausente	16,7	44,2	15	83,71	7,36	8,93
150	120	ausente	16,4	50,5	14	83,78	8,34	7,88
100*	60	ausente	12,6	11,9	-	90,24	2,39	7,37
100	60	presente	16,3	21,7	15,1	87,10	2,50	10,40
100	90	presente	18,3	34,3	15,8	90,64	1,33	8,03
100	120	presente	16,9	43,4	16,4	90,65	0,89	8,46
150	60	presente	16,6	32,0	15,8	89,66	1,65	8,69
150	90	presente	16,4	43,5	16,7	92,55	0,89	6,56
150	120	presente	17,6	65,4	16,1	89,51	1,87	8,62

* Temperatura do banho eletrolítico de 15°C.

Deposições conduzidas em banho eletrolítico à temperatura de 15°C apresentam baixa eficiência de corrente e, portanto, menor espessura de camada, e resultaram depósitos com aspecto "queimado" e baixo teor de Cr. Dessa forma, a diminuição da temperatura leva a uma diminuição das velocidades das reações envolvidas e, conseqüentemente, da velocidade de deposição. Não foi possível medir o tamanho médio de cristalito, devido à péssima aderência dos depósitos. Esta condição foi testada, visando a obtenção de depósitos com tamanhos de cristalito maiores, uma vez que a cinética do processo de deposição é menor quando a temperatura diminui.

4.2.1.3 Influência da Membrana Seletiva de Íons

Com o objetivo de estudar a interferência do íon Cr^{6+} nos depósitos, foi utilizada uma membrana seletiva de cátions, para separar o anólito do católito. De acordo com os resultados apresentados na tabela IX, não houve variação significativa na eficiência de corrente, que se manteve em torno de 17%, ao contrário do que foi constatado por outros pesquisadores ^(49,59), cujos trabalhos mostraram que a presença da membrana resultou em eficiência de corrente muito baixa e espessura de depósitos de apenas alguns microns.

A presença da membrana reduziu a concentração de Cr nos depósitos. Uma vez que a taxa de deposição de Cr^{6+} é consideravelmente maior que a do Cr^{3+} ^(67,68), é de se esperar que o teor de Cr nos depósitos seja maior quando não há separação entre os eletrólitos. Por outro lado, os possíveis efeitos prejudiciais dos íons Cr^{6+} , como enfraquecimento dos depósitos, não foram observados na ausência da membrana seletiva de íons. A utilização de banhos contendo Cr^{6+} , para deposição de Cr, tem sido amplamente difundida, mas esse banho apresenta muitas desvantagens técnicas, ambientais e relacionadas com a saúde. O Cr^{6+} é extremamente tóxico, o tratamento da água de lavagem é muito caro, a eficiência de corrente do processo de deposição é muito baixa e o número de depósitos que se obtém fora de especificação é muito grande ⁽⁶⁹⁾.

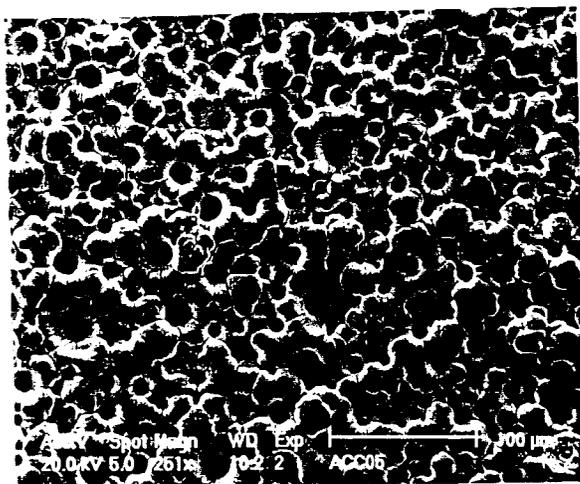


Figura 18: Condição 1 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 60 min), com banho eletrolítico básico.

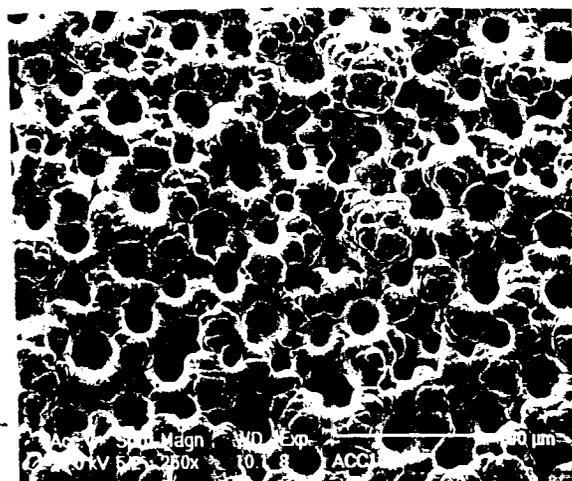


Figura 19: Condição 4 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 60 min), com banho eletrolítico básico.

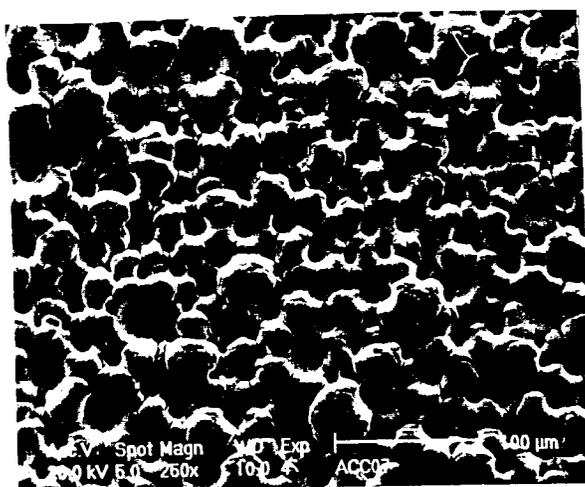


Figura 20: Condição 2 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min), com banho eletrolítico básico.

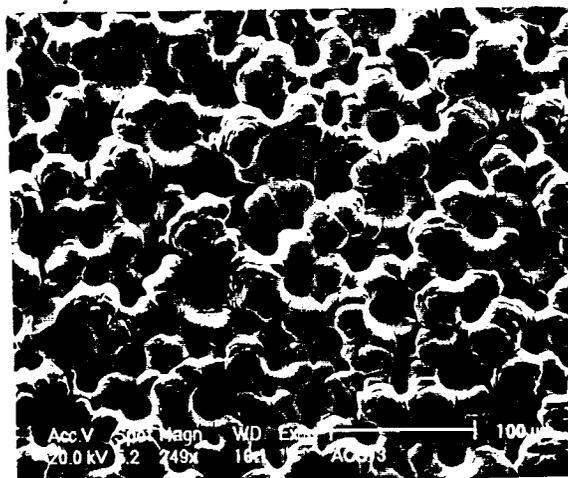


Figura 21: Condição 5 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min), com banho eletrolítico básico.

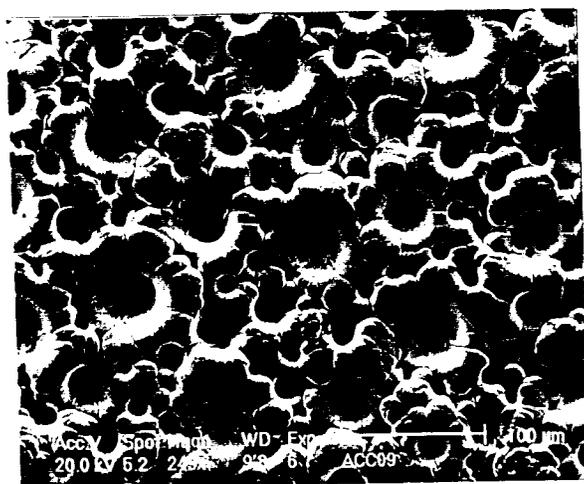


Figura 22: Condição 3 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 120 min), com banho eletrolítico básico.

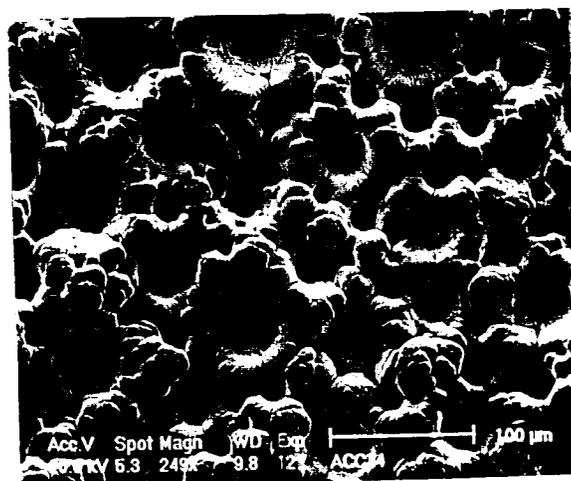


Figura 23: Condição 6 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 120 min), com banho eletrolítico básico.



Figura 24: Condição 1 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 60 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.

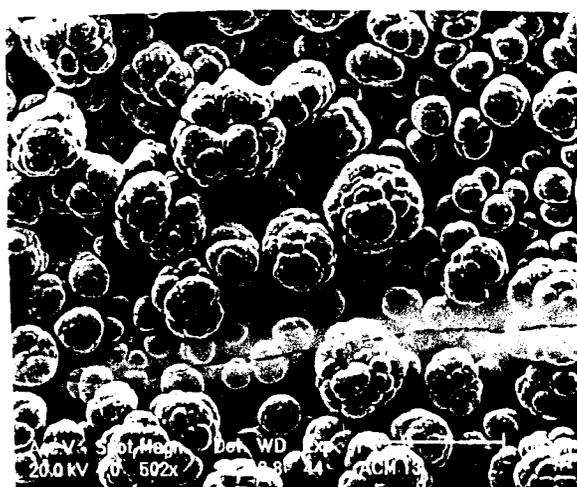


Figura 25: Condição 4 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 60 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.

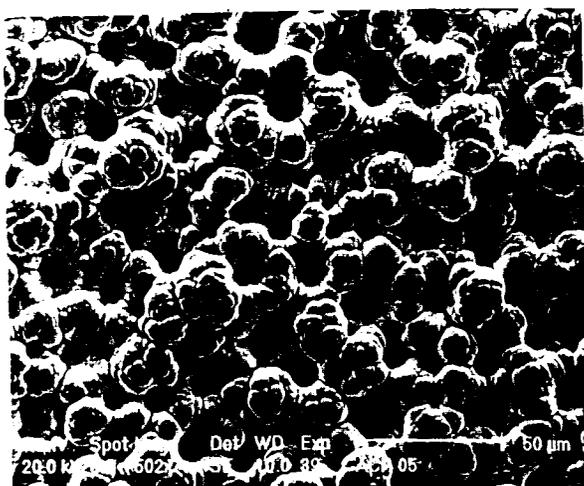


Figura 26: Condição 2 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.

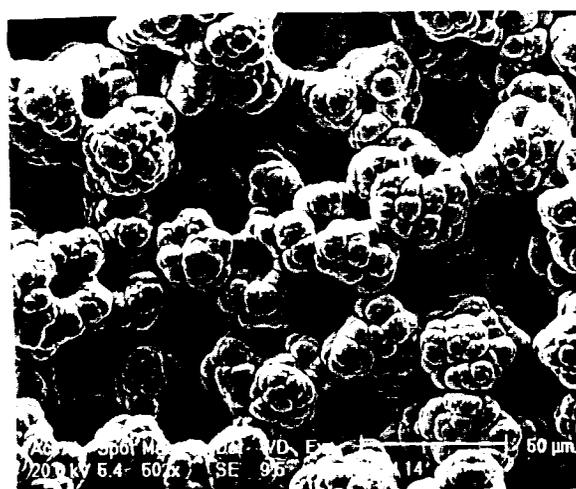


Figura 27: Condição 5 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.

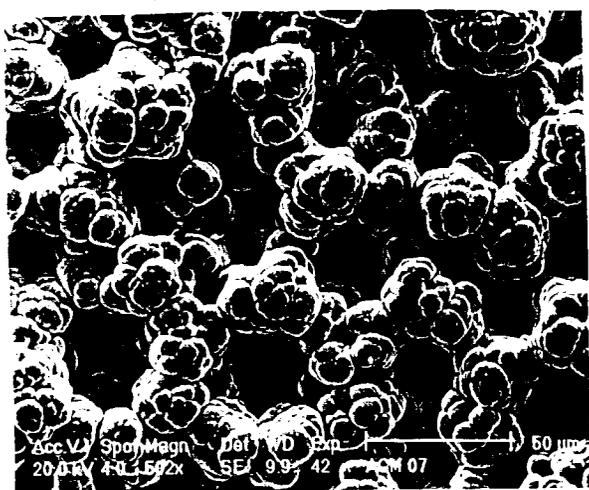


Figura 28: Condição 3 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 120 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.

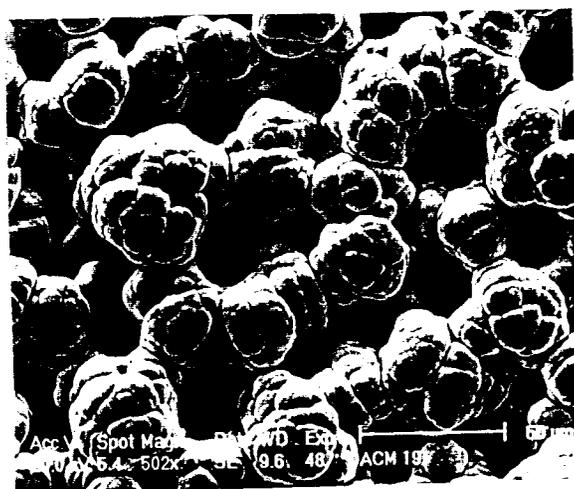


Figura 29: Condição 6 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 120 min), com banho eletrolítico básico e membrana seletiva.

As figuras 18 a 29 mostram a morfologia dos depósitos obtidos nas condições experimentais apresentadas na tabela IX. É possível observar, nas deposições feitas com e sem membrana seletiva de íons, as etapas de crescimento da camada depositada, e o aspecto geral se deve à elevada taxa de evolução de hidrogênio durante o processo. Comparando, porém, as figuras correspondentes, podemos verificar que essa taxa de evolução de hidrogênio é maior na ausência da membrana e com densidade de corrente de 150 mA/cm^2 . Apesar de praticamente não haver Cr nos depósitos obtidos com a membrana, os aspectos morfológicos são semelhantes.

Resultados de difração de raios-X mostraram que os depósitos obtidos (tabela IX) são amorfos (ou microcristalinos), com os difratogramas apresentando um pico largo próximo de $2\theta = 44^\circ$. O tamanho médio de cristalito não variou nessas condições experimentais, permanecendo em torno de 15 \AA , embora os teores de P obtidos tenham sido relativamente baixos (6-13%). De acordo com alguns pesquisadores ⁽⁴⁹⁾, existe a possibilidade de incorporação de carbono ao depósito devido à utilização de agentes orgânicos no banho eletrolítico. Este elemento não pode ser determinado por nossa análise por EDS. A sua presença, aliada à do P, contribui para a formação da estrutura amorfa dos depósitos.

Como uma das propriedades químicas mais interessantes desses depósitos amorfos é a resistência à corrosão e vários pesquisadores ⁽⁶⁻¹⁰⁾ têm constatado que ligas Fe-Cr-P-C e Fe-Cr-Ni-P-C contendo 8% (em peso) ou mais de Cr, não sofrem corrosão por pite em vários meios neutros e com ácido clorídrico, como solução 6% FeCl_3 a 60°C , neste trabalho procuramos verificar em que condições experimentais essa porcentagem de Cr poderia ser obtida. Os resultados (tabela IX) mostram que teores de Cr entre 7-8% foram obtidos sem a utilização da membrana seletiva de íons e com densidade de corrente de 150 mA/cm^2 , para tempos de deposição de 60 a 120 minutos. De acordo com estudos utilizando ESCA ⁽¹⁰⁾, a resistência à corrosão de uma liga $\text{FeCr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ é conferida pela formação de um filme passivo, composto principalmente de oxi-hidróxido de Cr, que é, essencialmente, a composição básica dos filmes passivos formados em aços inoxidáveis comuns.

Pode ser verificado também que, na ausência da membrana seletiva de íons, houve um aumento na porcentagem de Cr com aumentos no tempo de deposição e na densidade de corrente. Como o potencial de eletrodo padrão do Cr é mais negativo quando comparado com outras espécies eletroativas presentes no banho eletrolítico, a sua taxa de deposição é favorecida em densidades de corrente maiores. O baixo teor de Cr, nos depósitos obtidos com a membrana, nos leva a concluir que a atividade dos íons Cr^{3+} no banho é muito baixa, e o efeito dos agentes complexantes não é muito eficaz para estes íons.

Chisholm et al. ⁽⁶⁶⁾ afirmam que o problema básico encontrado em seus experimentos foi a rápida queda de eficiência de corrente com o tempo, e a resultante deterioração da qualidade dos depósitos. Eles associaram esse fato à absorção de gases no depósito e à variação da composição do banho eletrolítico durante o processo de deposição. Dessa forma, sugerem como solução, a reposição contínua do eletrólito a uma velocidade muito baixa, ou a utilização de anodos consumíveis, com composição próxima à da liga que está sendo depositada. Em nosso estudo, sem a membrana seletiva de íons, não foi observado um esgotamento dos componentes ativos do banho. Este fato confirma a teoria de Chisholm et al. ⁽⁶⁶⁾, uma vez que o aço AISI 410 (86%_{em peso} Fe; 12,2%_{em peso} Cr), que utilizamos como anodo, apresenta composição apropriada para repor os íons de Fe e Cr do banho, durante a eletrodeposição.

Na presença da membrana seletiva de íons, separando o anodo do catodo, verificamos, nitidamente, a variação na composição do catolito. Isto, não apenas pela variação da cor do banho, que passa de um verde escuro (sulfato de Cr) para um tom azul escuro, mas também, por vários experimentos realizados com o intuito de verificar a influência desse fator sobre as características dos depósitos. Foi constatado que, em primeira instância, ocorre um leve decréscimo na eficiência de corrente, porém a composição química do depósito é mantida. Em seguida, há uma acentuada queda de eficiência de corrente, e um aumento no teor de P em detrimento do Cr. Isto significa que houve um esgotamento da forma ativa dos complexos de Cr no banho.

Dessa forma, em todos os experimentos conduzidos com a membrana seletiva de íons, tomamos o cuidado de evitar este problema, providenciando-se a reposição de eletrólito durante a obtenção dos depósitos.

4.2.1.4 Influência da Adição de Ácido Fórmico (Complexante)

Segundo algumas pesquisas^(49,59,70-72), a utilização de um complexante específico para os íons Cr^{3+} , como, por exemplo, ácido fórmico, poderia conduzir a maiores teores de Cr no depósito. Com base nessa possibilidade, realizamos uma segunda sequência de experimentos, para estudar a influência conjunta da adição de ácido fórmico, da presença da membrana seletiva de íons e da variação da densidade de corrente (tabela X).

Em primeiro lugar, resolvemos testar o efeito do ácido fórmico. Segundo Drela et al.⁽⁷⁰⁾ a proporção necessária desse aditivo corresponderia a 1:2 de $[\text{Cr}^{3+}]:[\text{HCOOH}]$. Aplicando essa razão para os reagentes que estamos utilizando, o volume de ácido fórmico seria de 20 ml/l do banho eletrolítico. Nestas condições ocorre a formação dos complexos de Cr: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HCOO})]^{2+}$. Convém ressaltar que, nesta etapa experimental, as deposições foram feitas logo após a adição de ácido fórmico.

Para as deposições realizadas sem a membrana seletiva de íons, comparando os resultados obtidos, sem (tabela IX) e com ácido fórmico (tabela X) no banho eletrolítico, verificamos que houve uma diminuição acentuada nos teores de Cr, passando de valores entre 6-8% para 0,2-1,5% em peso. O mesmo comportamento foi observado para a eficiência de corrente e espessura de camada. As figuras 30 a 32 mostram a morfologia desses depósitos e, como a eficiência de corrente é bem menor (2-8%), pudemos observar que houve um leve recobrimento da superfície do catodo, e a presença de grande quantidade de trincas. A figura 32 correspondente ao depósito mais espesso (150 mA/cm² e 120 minutos de deposição) permite observar a forma de crescimento da camada depositada.

Tabela X: Resultados experimentais obtidos com os depósitos de Fe-Cr-P, em ensaios para análise da influência conjunta da membrana seletiva de íons, da adição de ácido fórmico/lauril sulfato de sódio e da densidade de corrente.

Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Tempo de Deposição (min)	Concentração de Ácido Fórmico (ml/l)	Membrana Seletiva de Íons	Eficiência de Corrente (%)	Espessura de Camada Calculada (µm)	Tamanho Médio de Cristalito (Å)	Porcentagem em Peso de Ferro (%)	Porcentagem em Peso de Cromo (%)	Porcentagem em Peso de Fósforo (%)
100	60	20	ausente	2,27	3,66	14,7	82,57	0,77	16,66
100	90	20	ausente	2,75	6,28	15,6	84,23	1,02	14,75
100	120	20	ausente	2,26	7,98	15,6	79,86	0,27	19,87
150	60	20	ausente	6,41	15,27	15,6	82,29	1,55	16,16
150	90	20	ausente	8,19	31,90	14,3	81,31	0,33	18,37
150	120	20	ausente	6,62	31,53	14,7	83,48	0,38	16,14
150	60	20	presente	14,26	28,55	-	77,83	11,55	10,62
150	90	20	presente	23,53	69,64	-	82,25	7,56	10,19
150	120	20	presente	20,03	74,06	-	79,24	12,50	8,26
150	60	50	presente	4,73	11,19	15,3	83,21	0,71	16,08
150	120	50	presente	11,56	51,70	15,3	84,29	1,54	14,17

Com aditivo: 0,1 g/l de lauril sulfato de sódio

150	60	20	presente	23,17	40,45	14,6	80,06	13,09	6,85
150	60	20	presente	31,07	52,07	-	84,01	10,35	5,64
150	90	20	presente	22,11	58,84	14,8	82,77	10,06	7,17
150	90	20	presente	21,18	57,03	-	78,15	10,57	11,28
150	120	20	presente	19,12	65,57	15,6	76,10	13,29	10,61
150	120	20	presente	17,15	68,77	-	82,35	6,98	10,67

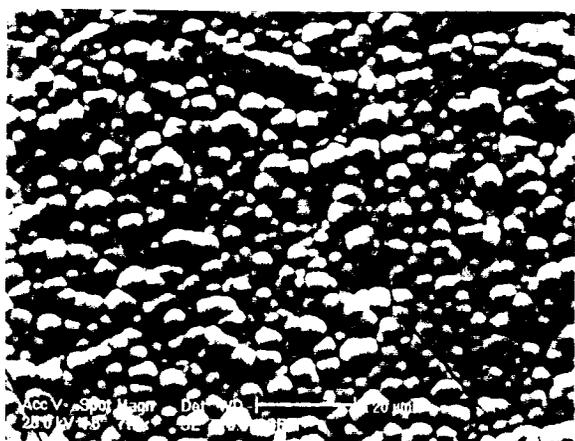


Figura 30: Condição 1 (100mA/cm², 60 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e sem a membrana.

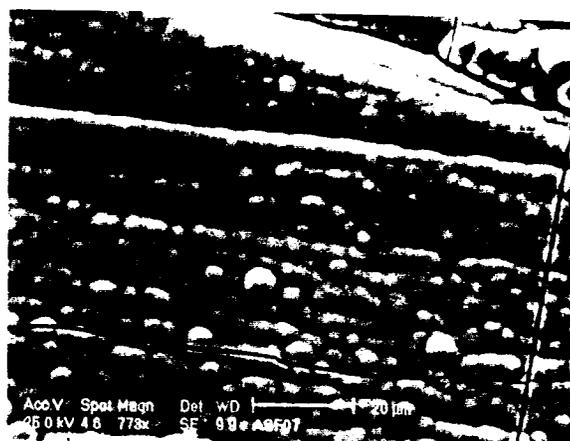


Figura 31: Condição 4 (150mA/cm², 60 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e sem a membrana.



Figura 32: Condição 6 (150mA/cm², 120 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e sem a membrana.

Em segundo lugar, ainda com a concentração de 20 ml/l de ácido fórmico, usando uma densidade de corrente de 150 mA/cm², separamos o catodo do anodo com a membrana seletiva de íons. Verificamos, então, que houve um aumento do teor de Cr e diminuição no teor de P, ao contrário do que aconteceu com os depósitos obtidos sem a membrana, onde o Cr praticamente não se depositou, e o teor de P foi maior (16-18% em peso). Provavelmente, o mecanismo de complexação do Cr³⁺ é afetado pela presença de Cr⁶⁺, e vice-versa (71,72), o que impede a sua co-deposição nessas condições experimentais. Quando o anodo é separado do catodo, pela membrana, a complexação dos íons Cr³⁺ se torna mais eficiente e a sua deposição mais efetiva. As figuras 33 a 35 mostram a morfologia dos depósitos obtidos a 150 mA/cm², tempos de 60, 90 e 120 minutos.

onde podemos observar um recobrimento mais plano, porém, com elevada densidade de trincas, devido ao maior teor de Cr.

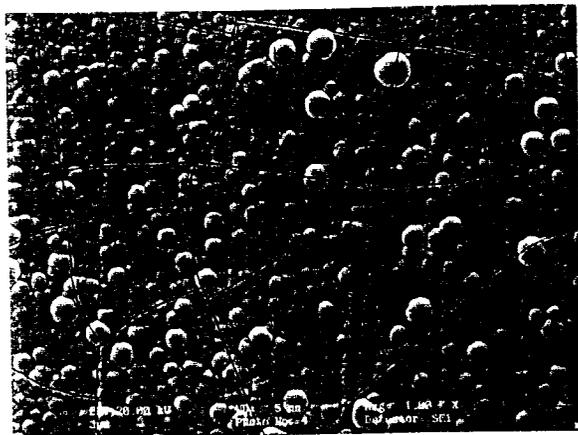


Figura 33: Condição 4 (150 mA/cm² 60 min.) com ácido fórmico (20 ml/l) e a membrana.

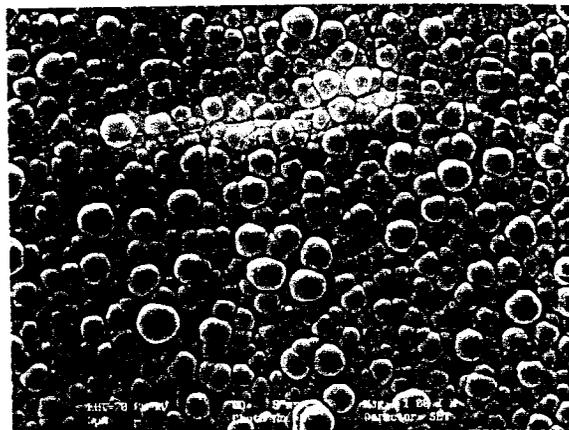


Figura 34: Condição 5 (150 mA/cm² 90 min.), com ácido fórmico (20 ml/l) e a membrana.

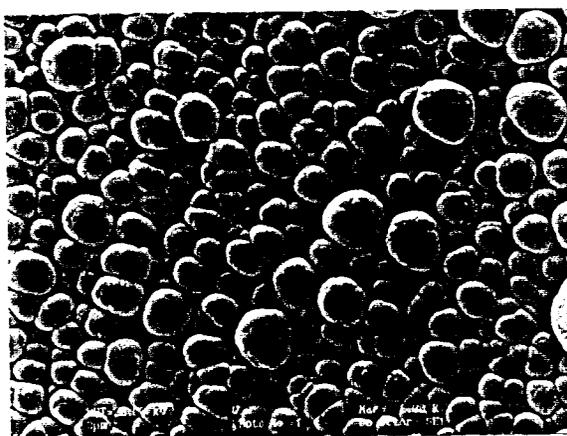


Figura 35: Condição 6 (150 mA/cm², 120 min.) com ácido fórmico (20 ml/l) e a membrana.

Foi observado, também, um aumento dos valores de eficiência de corrente (14–23%) e de espessura de camada (28–74 μm), com o aumento do tempo de deposição.

Como DeNeve et al. ⁽⁵⁹⁾ utilizou a concentração de 50 ml/l de ácido fórmico, essa foi outra condição testada. Os resultados, também apresentados na tabela X, foram obtidos para a densidade de corrente de 150 mA/cm², por 60 e 120 minutos, sendo que, para densidade de corrente de 100 mA/cm², não ocorreu

uma deposição eficaz, mesmo por 120 minutos. A adição de um volume de 50 ml/l de ácido fórmico, provocou uma deterioração de todas as qualidades dos depósitos, impedindo até mesmo a co-deposição de Cr.

4.2.1.4.1 Influência da Adição de Lauril-Sulfato de Sódio (Surfactante)

Em processos de deposição de Cr, normalmente é empregado um composto surfactante, em quantidades bem pequenas, como agente de molhabilidade ^(59,60) e, também com o objetivo de formar uma espessa camada de espuma sobre a superfície do banho. Isto evita a saída de vapores e solução durante a deposição, causada pelas elevadas taxas de evolução de hidrogênio e redução de oxigênio ⁽⁷²⁻⁷⁴⁾ e pela agitação do banho.

Alguns ensaios foram realizados com a adição de 0,1 g/l de lauril sulfato de sódio ⁽⁵⁹⁾, usando densidade de corrente de 150 mA/cm², 20 ml/l de ácido fórmico e a membrana seletiva de íons entre o anodo e o catodo. Observamos que, além de cumprir a sua função, a presença desse aditivo alterou significativamente as características dos depósitos. Conforme pode ser verificado na tabela X, houve uma deposição acentuada de Cr (6-13% em peso) e uma maior eficiência de corrente (17-31%).

Apesar da formação de uma camada aparentemente homogênea de cada lado do catodo, a utilização desse aditivo tornou mais sensível o efeito da agitação do banho eletrolítico sobre a qualidade dos depósitos. As amostras nas quais essa influência da agitação não foi tão acentuada, a morfologia dos depósitos, em ambos os lados do catodo, apresentou-se similar, e as figuras 36 a 38 mostram o resultado dessa distribuição mais equilibrada da densidade de corrente. Provavelmente nesses casos, a posição do catodo permitiu que o fluxo do eletrólito, sobre toda a área do catodo, fosse mais homogêneo durante a deposição. Pode-se verificar, também, a forma de crescimento da camada depositada e o efeito do tempo de ensaio, sobre a morfologia dos depósitos.

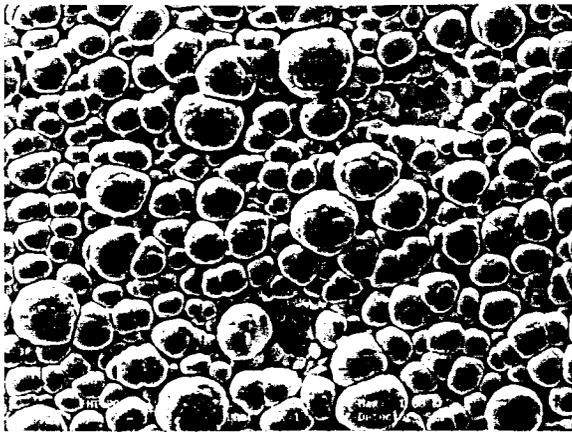


Figura 36: Condição 4 (150 mA/cm^2 , 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1g/l).

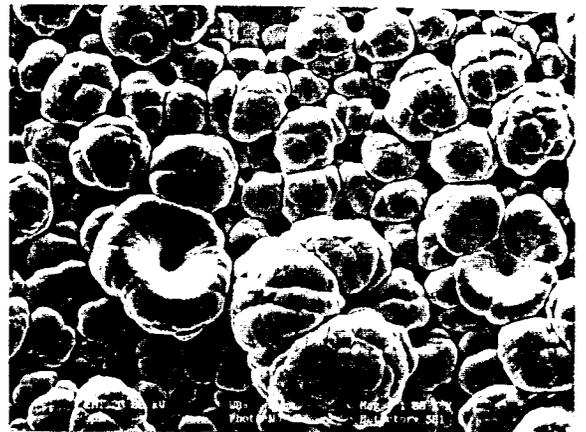


Figura 37: Condição 5 (150 mA/cm^2 , 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1g/l).

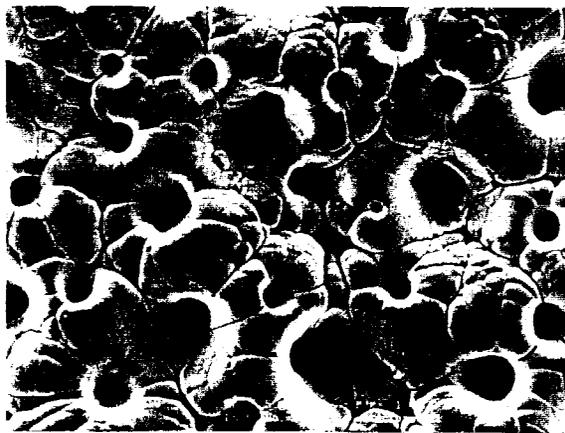


Figura 38: Condição 6 (150 mA/cm^2 , 120 min.) com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1g/l).

Nessas condições, podemos afirmar que, com o aumento do tempo deposição, houve, em média, um aumento do teor de P e um decréscimo do teor de Cr, uma diminuição da eficiência de corrente e um aumento da espessura de camada. Também, nessa sequência de ensaios, o tamanho médio de cristalito se manteve próximo ao valor obtido sem aditivo ($\sim 15 \text{ \AA}$).

4.2.1.4.2 Influência do Tempo de Repouso do Eletrólito

Com o intuito de obter os depósitos nas condições desejadas, realizamos uma terceira etapa de experimentos, com base em informações

fornecidas por Drela et al. ⁽⁷⁰⁾. Esses pesquisadores, estudando o efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de Cr, a partir de eletrólitos contendo Cr^{3+} , efetuaram as deposições após manter todas as soluções à temperatura ambiente por trinta dias, para atingir o equilíbrio na formação dos complexos de Cr. Dessa forma, resolvemos averiguar a influência desse tempo de espera nas características dos depósitos, especificamente para o banho eletrolítico utilizado em nosso estudo. Isto porque ele contém outros componentes, o que poderia promover reações muito mais complexas. A tabela XI apresenta os resultados obtidos para diferentes concentrações de ácido fórmico (20, 30 e 40 ml/l), com a utilização da membrana seletiva de íons.

Os melhores resultados foram alcançados com 20 ml/l de ácido fórmico, com densidade de corrente de 100 mA/cm^2 e para tempos de 90 e 120 minutos de deposição, apesar das menores eficiência de corrente (~12%) e espessura de camada (22-31 μm) comparativamente aos obtidos anteriormente. O melhor aspecto desses depósitos revela uma deposição mais homogênea e mais reprodutível que em todas as outras condições testadas. As figuras 39 a 41 mostram a morfologia observada nesses depósitos. Além desses fatores positivos, o mais importante foi o alto teor de Cr obtido, entre 7-15% em peso.

Para densidade de 150 mA/cm^2 , a qualidade dos depósitos não foi tão boa, a eficiência de corrente foi maior (14-18%), porém o teor de Cr no depósito foi menor (2-4%). Com essa densidade de corrente, os efeitos de distribuição de corrente são acentuados, resultando depósitos mais heterogêneos e com regiões com aspecto "queimado". As figuras 42 e 43 mostram a morfologia de regiões próximas ao centro das amostras.

Para concentrações de 30 e 40 ml/l de ácido fórmico e tempo de repouso, as deposições não foram satisfatórias, apresentando regiões não recobertas para densidade de corrente de 100 mA/cm^2 , e regiões com aspecto "queimado", evidenciando a diferença de distribuição de corrente, para densidade de corrente de 150 mA/cm^2 . As figuras 44 a 47 foram obtidas em regiões intermediárias entre o centro e a borda dos depósitos.

Tabela XI: Resultados experimentais obtidos com os depósitos de Fe-Cr-P, em ensaios para análise da influência da concentração de ácido fórmico (após um período de repouso de ~30 dias), utilizando a membrana seletiva de íons.

Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Tempo de Deposição (min)	Concentração de Ácido Fórmico (ml/l)	Eficiência de Corrente (%)	Espessura de Camada Calculada (µm)	Tamanho Médio de Cristalito (Å)	Porcentagem em Peso de Ferro (%)	Porcentagem em Peso de Cromo (%)	Porcentagem em Peso de Fósforo (%)
100	60	20	3,61	5,55	13,6	84,52	0,34	15,14
100	90	20	11,42	22,75	14,3	81,77	7,76	10,47
100	120	20	12,78	31,06	14,2	76,13	15,95	7,92
150	60	20	14,97	31,59	14,2	85,24	2,58	12,18
150	90	20	18,03	51,44	-	86,67	4,11	9,22
150	120	20	15,28	64,48	-	85,12	2,73	12,15
100	60	30	2,88	6,46	13,4	83,25	1,35	15,40
100	90	30	5,82	15,82	13,6	84,72	0,53	14,75
100	120	30	5,71	14,60	14,4	86,08	1,82	12,10
150	60	30	11,59	23,55	15,1	85,32	2,19	12,49
150	90	30	8,94	30,70	14,4	84,46	0,78	14,76
150	120	30	10,20	43,74	12,8	85,95	1,00	13,05
100	120	40	1,60	4,99	-	83,88	0,48	15,64
150	60	40	7,13	13,70	14,4	85,51	0,48	14,01
150	90	40	9,57	29,96	14,3	87,66	0,50	11,84
150	120	40	6,12	27,70	14,3	85,34	0,22	14,44
Variação na densidade de corrente								
200	60	20	15,26	45,39	-	85,43	0,93	13,64
250	60	20	19,36	60,33	-	86,18	5,33	8,48
300	60	20	22,29	82,91	-	88,82	2,89	8,28

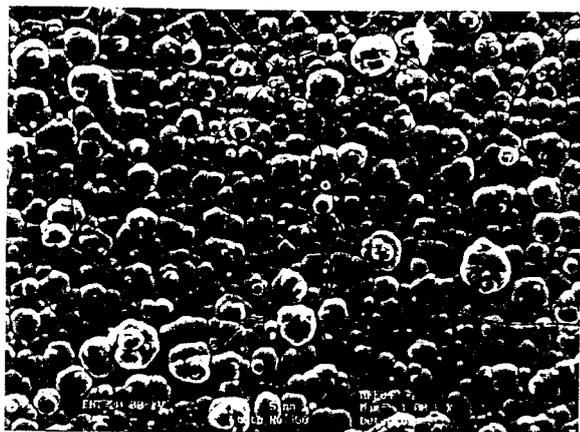


Figura 39: Condição 1 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 60 min.), com membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.

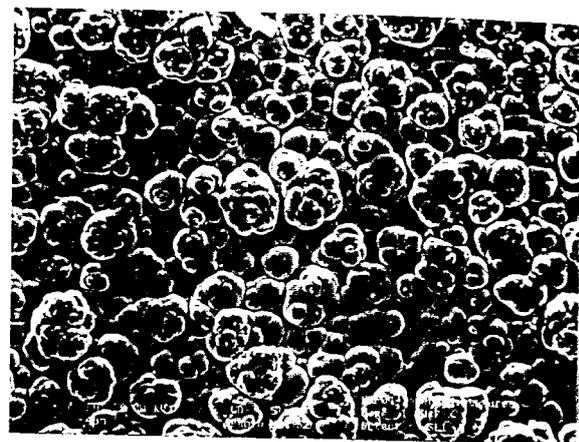


Figura 40: Condição 2 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min.), com membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.

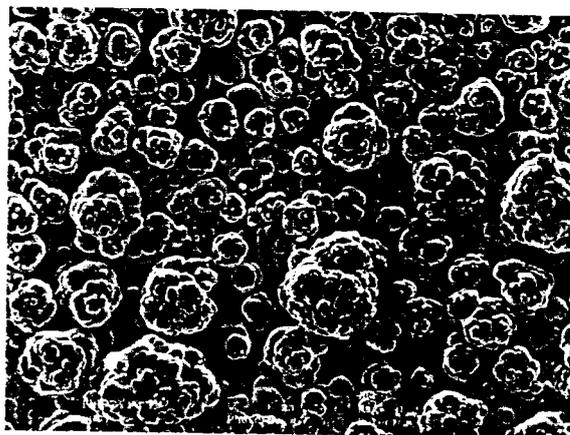


Figura 41: Condição 3 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 120 min.), com membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.

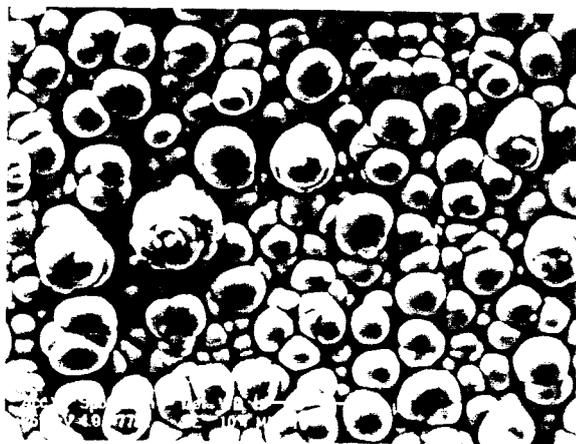


Figura 42: Condição 5 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso).

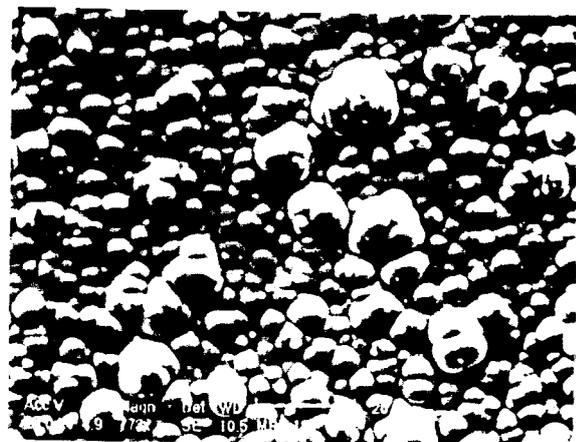


Figura 43: Condição 6 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 120 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso).

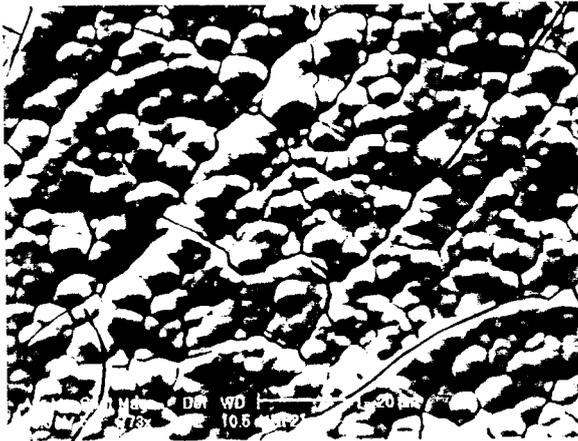


Figura 44: Condição 1 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso.



Figura 45: Condição 2 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso.



Figura 46: Condição 4 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso.



Figura 47: Condição 5 ($150\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 min.), com a membrana, ácido fórmico (30 ml/l) e tempo de repouso.

A taxa de evolução de hidrogênio também foi menor, o que justifica o aspecto mais plano das camadas e, apesar do baixo teor de Cr, observa-se, também, uma maior quantidade de trincas.

4.2.1.5 Influência da Densidade de Corrente

Segundo alguns pesquisadores ⁽⁵¹⁾, com densidades de corrente maiores que $150\text{mA}/\text{cm}^2$, ocorre a formação de uma camada de hidróxido de Fe

na superfície do catodo. Isto faz com que o processo de deposição seja controlado pelo mecanismo de difusão que, além de aumentar a taxa de evolução de hidrogênio, promove a diminuição acentuada da eficiência de corrente. Apesar disto, procedemos também a alguns experimentos para avaliar as características e propriedades dos depósitos obtidos com densidades de corrente maiores (200, 250 e 300 mA/cm²). Os resultados, também apresentados na tabela XI, mostram que houve um comportamento diferente do esperado. Kang et al. ⁽⁴⁹⁾, por exemplo, obtiveram eficiência de corrente menor que 10%, para densidades de corrente de 200 e 300 mA/cm², e revestimentos rugosos com regiões não recobertas. Em nossos experimentos, a eficiência de corrente e espessura de camada aumentaram com o aumento da densidade de corrente. Mesmo com uma elevada taxa de evolução de hidrogênio, houve a formação de depósitos espessos, porém, devido às elevadas densidades de corrente, pudemos observar um acentuado efeito de borda. As figuras 48 a 50 revelam que a morfologia dos depósitos, de alguma forma, não sofreu a mesma influência da taxa de evolução de hidrogênio quando comparada com os outros experimentos. As regiões apresentadas correspondem a áreas próximas ao centro das amostras.

4.2.1.6 Considerações Gerais

Os problemas básicos, em todas as etapas experimentais, com certeza, foram as baixas eficiências de corrente de deposição e as elevadas tensões internas dos depósitos.

A baixa eficiência de corrente, durante a deposição, pode ser atribuída à facilidade com que o hidrogênio é evoluído durante o processo de eletrodeposição. Isto, por sua vez, pode ser atribuído às seguintes causas: (1) baixo potencial de eletrodo do Cr em relação ao hidrogênio e (2) baixo pH do banho eletrolítico (ou elevada concentração de íons hidrogênio). Como os sais de Cr são facilmente hidrolisáveis e formam precipitados de sal de Cr, para prevenir a formação desses precipitados, o banho eletrolítico precisa ser mantido a baixo pH, e esta condição, por sua vez, leva a um decréscimo na eficiência de corrente catódica ⁽⁵²⁾.



Figura 48: Condição 8 (200 mA/cm², 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.

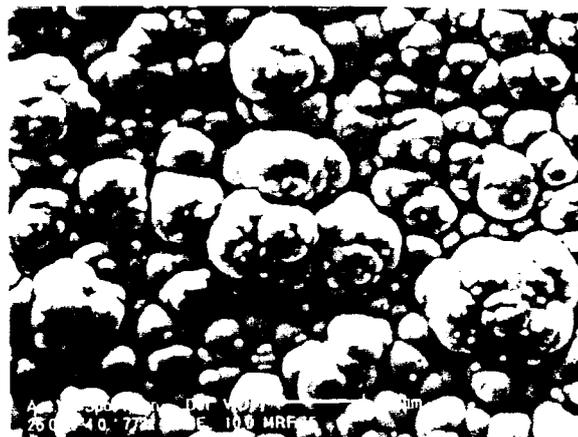


Figura 49: Condição 9 (250 mA/cm², 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.



Figura 50: Condição 10 (300 mA/cm², 60 min.), com a membrana, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.

Para promover a co-deposição de Cr e Fe no catodo, agentes complexantes têm que ser adicionados ao banho eletrolítico, para formar complexos com os íons de Fe e, como resultado, o potencial de deposição de Fe se torna mais negativo. Além disso, sais de Cr³⁺, em meio aquoso, formam sistemas altamente complexos, nos quais a molécula de água atua como um ligante coordenado, e o complexo pode ficar carregado positivamente, negativamente, ou, até mesmo, permanecer neutro ⁽⁷⁴⁾. Esses complexos são muito estáveis e impedem a deposição de Cr, mesmo em elevadas densidades de corrente catódica ⁽⁷⁵⁾. Quando íons NH₄⁺, PO₂³⁻ e (HCOO)⁻ são adicionados à solução de Cr³⁺, as moléculas de água são substituídas por esses íons, tornando os íons Cr³⁺ passíveis de redução no catodo. Dessa forma, também, o P é depositado durante o processo.

Outro fator importante, que deve ser considerado, no processo de eletrodeposição, é que a deposição tem lugar apenas para os complexos de menor potencial. Após a exaustão desses complexos, a deposição cessa até que a lenta restauração do equilíbrio promova o fornecimento de complexos adequados. Os íons Cr^{3+} têm a capacidade de atingir o equilíbrio rapidamente, mas, na ausência de membrana seletiva de íons, esses íons são reoxidados no anodo, pela atmosfera de oxigênio. A presença de Cr^{6+} em banhos de Cr^{3+} em quantidades acima de 1,0 g/l é, geralmente, aceita como sendo prejudicial, levando a uma menor eficiência de corrente e eventual interrupção do processo de deposição ⁽⁷⁴⁾.

Os resultados dos experimentos indicam que ocorrem muitos efeitos sinérgicos complexos entre os vários componentes do banho eletrolítico, complexantes e aditivos, que dependem muito dos parâmetros do processo de eletrodeposição.

As elevadas tensões internas dessas ligas Fe-Cr-P é, obviamente devido à presença de Cr, uma vez que, tanto eletrodepósitos amorfos como cristalinos de ligas Fe-P apresentam, comparativamente, menor nível de tensões internas, o que permite a obtenção de depósitos espessos livres de trincas ^(76,77). Ao contrário, depósitos de Cr e suas ligas apresentam alto nível de tensões internas, e as trincas geralmente surgem em espessuras acima de 0,5 μm ⁽⁷⁸⁾. Para explicar as origens de tensões em eletrodepósitos, Weil ⁽⁷⁸⁾ propõe as seguintes teorias: (1) dos cristalitos; (2) do hidrogênio; (3) da presença de substâncias estranhas ("change-in-foreign-substances"); (4) do excesso de energia e (5) do defeito de rede.

Na verdade, evidencia-se que não existe apenas uma causa simples para a presença de tensões internas. Por exemplo, sob condições de evolução de hidrogênio e co-deposição, o gás hidrogênio ou um hidreto pode ser a causa das tensões, porém a teoria dos cristalitos ajuda a explicar certas condições nas quais cristalitos podem ser nucleados tridimensionalmente e, possivelmente, sob outras condições de nucleação. Também a natureza das regiões entre os cristalitos pode estar relacionada com as teorias de defeitos e excesso de energia, e

indiretamente às teorias envolvendo a introdução de substâncias estranhas e discordâncias.

Com relação, especificamente, aos eletrodepósitos de Cr e suas ligas, as pesquisas mostram que a teoria da formação de hidreto de Cr e sua subsequente decomposição durante a deposição é mais aceita ⁽⁶⁶⁾. Brenner ⁽⁷⁷⁾, por outro lado, sugere que a dificuldade em depositar ligas de Cr-Co, em soluções complexadas com íons hidroxiacetato, é devido à evolução de hidrogênio. Esta aumenta o pH na camada de difusão do catodo, dificultando a deposição do Cr e do Co e, favorecendo a deposição de outros elementos do banho. Dessa forma, as elevadas tensões internas dessas ligas são provocadas pela introdução de substâncias estranhas.

De qualquer forma, tanto a presença de tensões internas nos depósitos, como a baixa eficiência de corrente catódica durante a eletrodeposição, estão relacionadas à evolução de hidrogênio. Para solucionar este problema, seria necessário desenvolver um banho eletrolítico adequado que proporcione uma melhor eficiência de corrente. Isto seria possível pela análise e estudo da influência de aditivos e variação de parâmetros de processo sobre as características e propriedades dos eletrodepósitos resultantes. Foi o que tentamos, em parte, realizar com esta pesquisa.

4.2.2 Ensaio de Corrosão e Análise Térmica

Como já foi mencionado anteriormente, a elevada resistência à corrosão de ligas amorfas à base de Fe se deve à presença de Cr e P. De alguma forma, deve existir alguma interação entre esses dois elementos da liga no processo de passivação, que promove essa característica, mesmo para baixas concentrações de Cr (6-12%). A influência do P no mecanismo de formação de filmes passivos protetores, nas ligas à base de Fe-Cr, ainda não é conhecida. Porém, é interessante destacar que, segundo alguns pesquisadores ^(42,49,79), esse metalóide ajuda a aumentar, significativamente, a resistência ao ataque de íons Cl^- na região de potenciais de passivação. Aoyagi et al. ⁽⁵³⁾ observaram a influência da adição de P em ligas Fe-Cr obtidas por eletrodeposição, usando

banho de cloreto-hipofosfito de sódio. Estes pesquisadores constataram um aumento da resistência à corrosão e do potencial de pite, para teores entre 27-47%at de Cr e 4%at de P. Várias pesquisas conduzidas em ligas amorfas Fe-Cr-P₁₃-C₇ ^(8,13,34,80,81) e Fe-Cr-C ⁽⁸²⁾, obtidas por outros métodos, comprovaram que um teor de Cr acima de 8% at, confere elevada resistência à corrosão e imunidade ao ataque por pite em vários meios ácidos e neutros.

Visando alcançar essas propriedades, estudamos, subsequencialmente ao processo de obtenção, o comportamento à corrosão dos depósitos amorfos Fe-Cr-P obtidos em nosso trabalho.

4.2.2.1 Ensaios Preliminares

Para analisar o comportamento à corrosão aquosa dos depósitos amorfos obtidos nos experimentos iniciais, foram realizados ensaios eletroquímicos potenciodinâmicos preliminares em solução 1M de H₂SO₄ aerada. A Tabela XII mostra os resultados dos ensaios eletroquímicos, encontrados para os diversos tipos de substratos com e sem eletrodepósito amorfo.

TABELA XII: Resultados de ensaios eletroquímicos com eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Amostra Condição	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Tempo de Deposição (min)	i _{crit} (mA/cm ²)	i _{pass} (mA/cm ²)	E _{pico} (mV)	E _{pass} (mV)
Aço Carbono	-	-	490,3	19,2	+380,0	+430,0
" + depósito	50	60	288,4	48,1	+135,0	+222,5
" + depósito	50	60	307,7	48,1	+170,0	+307,5
Cobre Puro	-	-	391,0	6,4	+605,0	+687,5
" + depósito	50	15	224,4	166,7	+265,0	+522,5

Onde i_{crit} = densidade de corrente crítica, i_{pass} = densidade de corrente de passivação, E_{pico} = potencial correspondente à i_{crit} e E_{pass} = potencial de passivação.

Podemos observar que, tanto para o aço carbono como para o cobre, com o depósito, a densidade de corrente crítica (i_{crit}) e o potencial correspondente (E_{pico}) são menores que para os substratos isentos de depósito. As amostras com depósito iniciam a passivação em potenciais menores quando comparadas com o substrato, mas com uma densidade de corrente de passivação (i_{pass}) maior. Foi

observado um patamar de passivação que, subseqüentemente, decresce para um valor menor. A densidade de corrente de passivação do depósito é maior que a do substrato. Na prática, se o potencial estiver abaixo de 350 mV (vs. ECS), a camada depositada pode ser considerada protetora.

Dessa forma, podemos afirmar que, avaliações preliminares do comportamento à corrosão, mostraram que os depósitos conferem um aumento na resistência à corrosão, relativamente aos substratos sem depósito.

4.2.2.2 Eletrodépósitos Amorfos (Parte 2)

4.2.2.2.1 Resultados de Corrosão

Tendo obtido vários depósitos amorfos Fe-Cr-P, para diferentes condições experimentais, procedemos à análise do comportamento à corrosão, utilizando, também, a técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica. Foram realizados ensaios em solução de 0,1M de H_2SO_4 e 0,5M HCl, e os resultados comparados com dados da literatura e com o comportamento do aço carbono SAE 1020, utilizado como substrato para o depósito, e do aço inoxidável AISI 304, obtido nessas mesmas soluções.

As figuras 51 e 52 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H_2SO_4 e 0,5M HCl, respectivamente, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico (tabela IX). Podemos verificar que as ligas não passivaram em solução de 0,1M H_2SO_4 , mesmo tendo teores consideráveis de Cr. O mesmo comportamento foi observado para a solução de 0,5M HCl, sendo que, melhores potenciais de corrosão foram alcançados pelas amostras com depósito, em ambas as soluções.

A presença da membrana seletiva de íons impediu a deposição de Cr no depósito (0,8-2,4%_{em peso}), porém, esse fato não modificou, significativamente, o comportamento eletroquímico nas soluções utilizadas (figuras 53 e 54). Percebe-se, novamente, melhores potenciais de corrosão, e menores densidades

de corrente em toda a região anódica, com relação ao aço carbono, principalmente, em meio de ácido clorídrico.

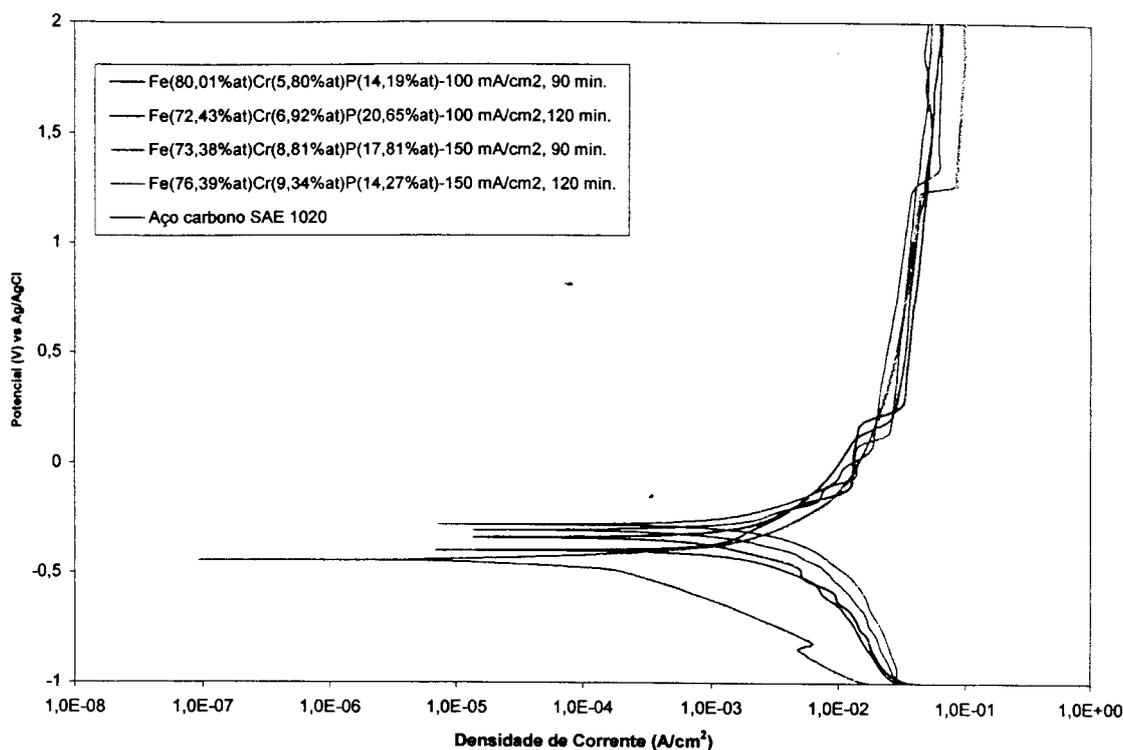


Figura 51: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico.

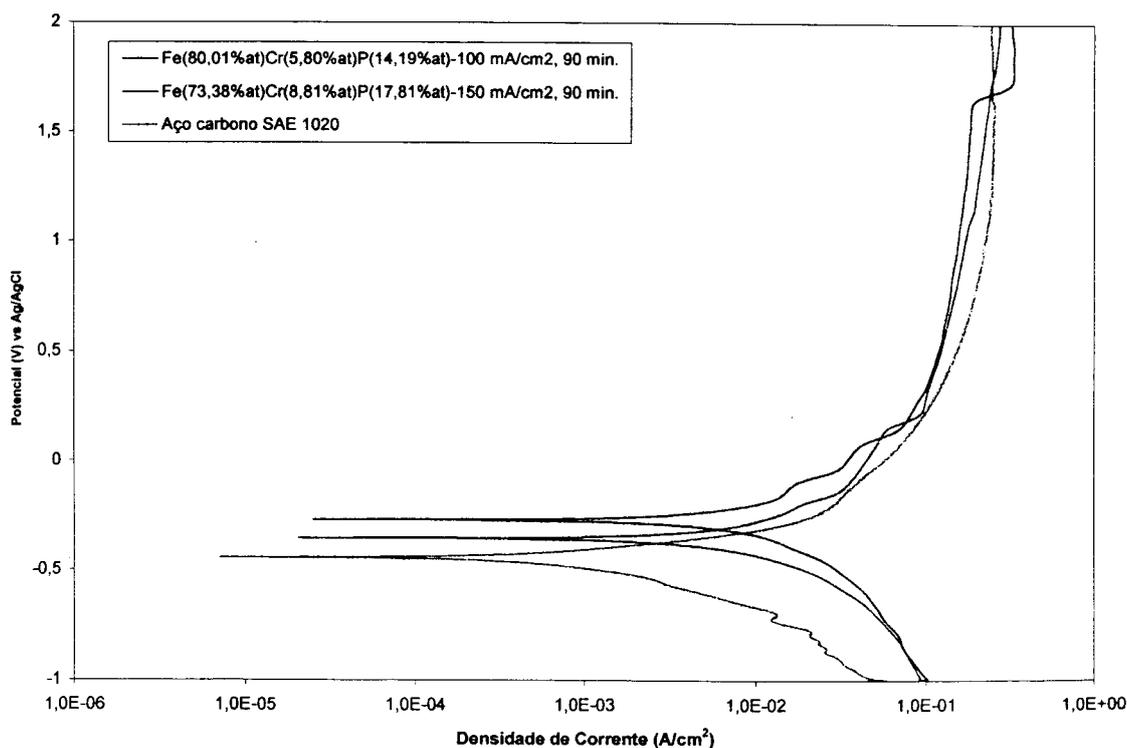


Figura 52: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico.

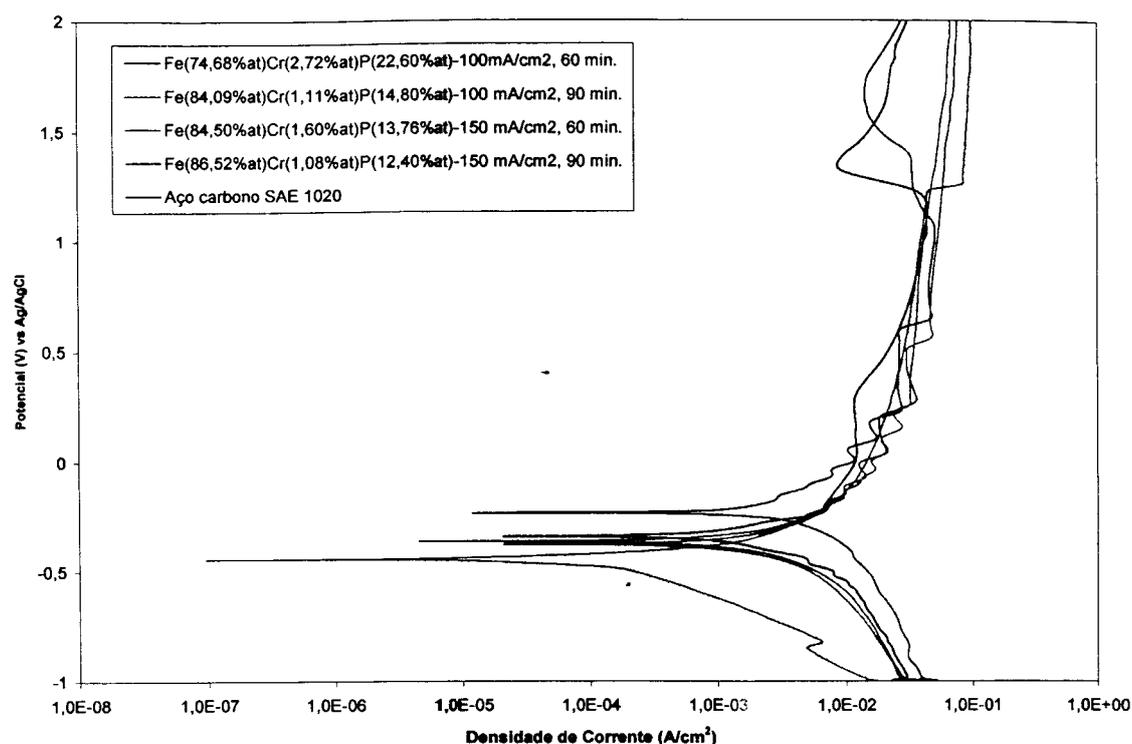


Figura 53: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons separando o anólito do católito.

Em meio de ácido sulfúrico, em regiões de potenciais muito anódicos, os depósitos apresentam correntes menores. Como os ensaios foram conduzidos em meio estacionário, parte da camada que sofreu corrosão permanece próximo à superfície. Fosfatos formados durante o processo de dissolução do depósito (que contém P), provavelmente contribuíram para a redução das densidades de corrente nessa faixa de potencial.

Com a utilização da membrana seletiva de íons e 20 ml de ácido fórmico por litro de solução (tabela X), a deposição de Cr foi efetiva. E, como pode ser observado na figura 55, esses depósitos, formados, basicamente, a partir de íons Cr³⁺, são mais resistentes à corrosão, em meio de ácido sulfúrico, que os correspondentes depósitos formados com a interferência de íons Cr⁶⁺ (figura 51). Todos os depósitos obtidos nessa condição, passivaram, mesmo que em densidades de corrente muito superiores as do aço inoxidável.

Na realidade, o termo “passivação” poderia não ser muito adequado, neste caso, justamente devido a essas elevadas densidades de corrente de “passivação”. Porém, outros pesquisadores ^(49,53,63) que obtiveram resultados similares, atribuem esse termo a esse comportamento das ligas amorfas eletrodepositadas.

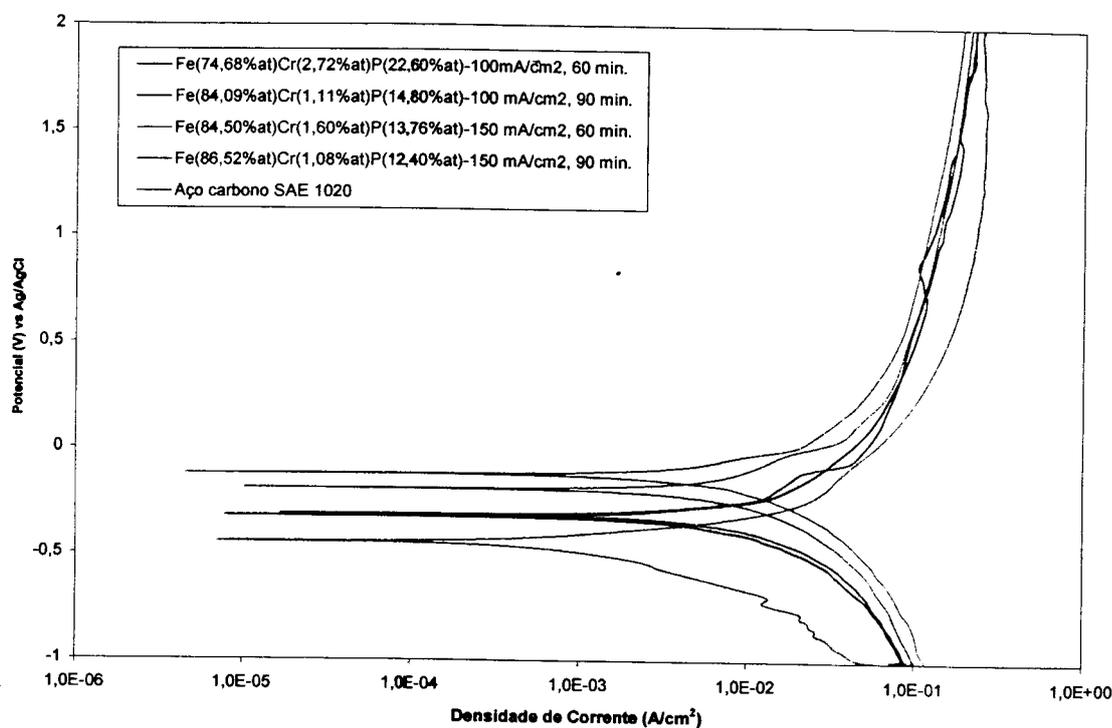


Figura 54: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons separando o anólito do católito.

Como se trata de um depósito com trincas e heterogeneidades superficiais, devido à reação de evolução de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição, e não uma liga amorfa como as obtidas por outros processos, o comportamento eletroquímico à corrosão tende a assumir um estágio intermediário entre os comportamentos do aço carbono do substrato e da liga amorfa. Dessa forma, os resultados eletroquímicos representam, na verdade, valores mistos entre as densidades de corrente assumidas pelo substrato e pelo depósito. Este aspecto será considerado na análise de todas as curvas potenciodinâmicas obtidas neste trabalho.

Observa-se, também, potenciais de corrosão mais nobres para teores de Cr acima de 11,3%at. Para o mesmo teor de P, as densidades de corrente crítica e de passivação são menores para teores crescentes de Cr. Parece haver, no entanto, um efeito interativo entre Cr e P, dependendo de suas concentrações no depósito, que promove um balanceamento entre as propriedades de corrosão, em potenciais anódicos.

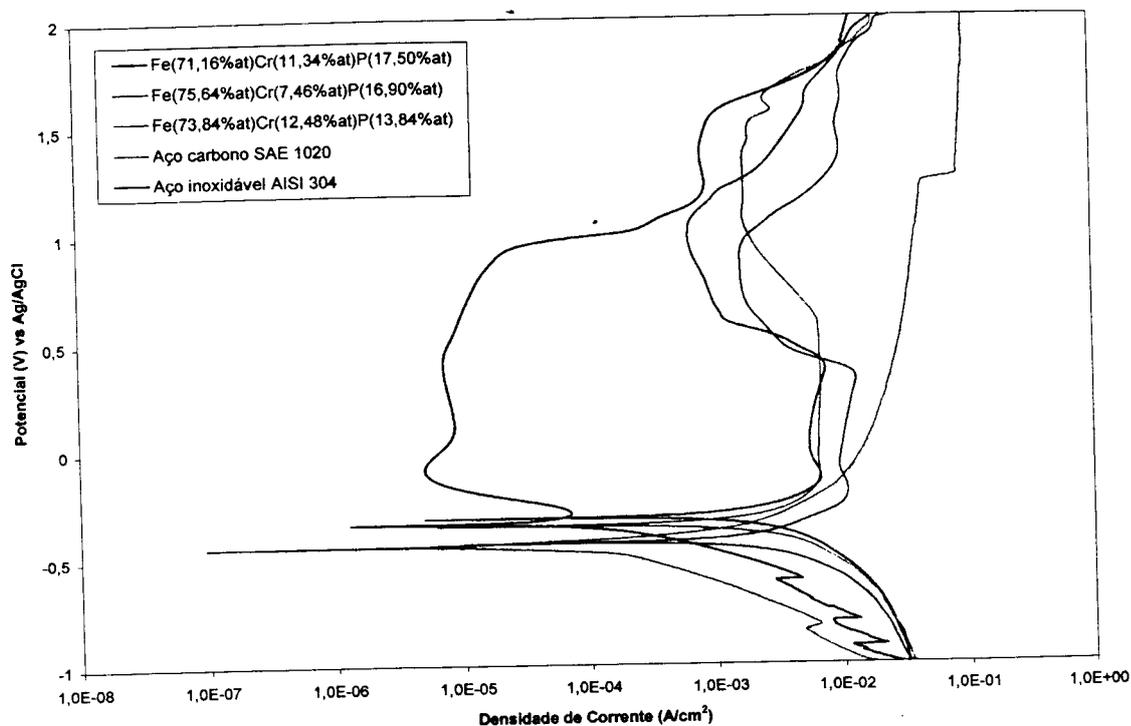


Figura 55: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (20 ml/l).

A figura 56 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica, para esses depósitos, em solução de 0,5M de HCl. Não pode ser constatada nenhuma mudança de comportamento, nesse meio, relativamente aos depósitos obtidos em condições anteriores (figuras 52 e 54).

Com o aumento na concentração de ácido fórmico (50 ml/l), o teor de Cr no depósito diminuiu para valores muito baixos (~1,0% em peso), e o comportamento à corrosão (figuras 57 e 58) foi similar ao observado com os depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico (figuras 51 e 52).

Com a adição do surfactante, lauril sulfato de sódio, as características dos depósitos mudaram muito, como descrito anteriormente. Da mesma forma, o comportamento à corrosão, em meio de ácido sulfúrico, apresentou região de passivação, e densidades de corrente menores, na região anódica, em relação ao substrato. As figuras 59 e 60 mostram as curvas obtidas para depósitos com mesmos teores de Cr, 10 e 13%at, respectivamente, e a figura 61, para depósitos com mesmo teor de P, ~17,5%at. Confirma-se um aumento nos valores de potencial de passivação e densidades de corrente, crítica e de passivação, com o aumento no teor de P para depósitos com mesmo teor de Cr. Porém, para concentrações acima de 10%at de Cr, a interação com P não é muito efetiva, com exceção das regiões de potenciais muito anódicos. Esse resultado pode ser verificado, também, na figura 61, na qual os depósitos com mesmos teores de P sofrem maior mudança de comportamento em potenciais acima da região de passivação.

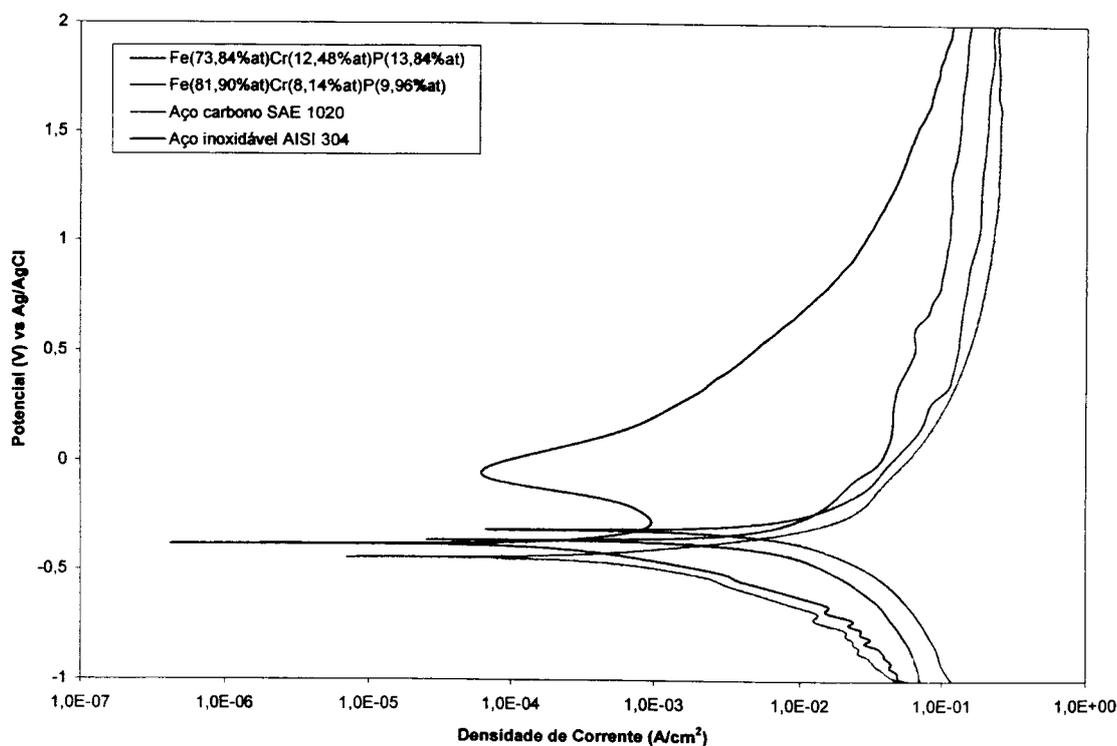


Figura 56: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (20 ml/l).

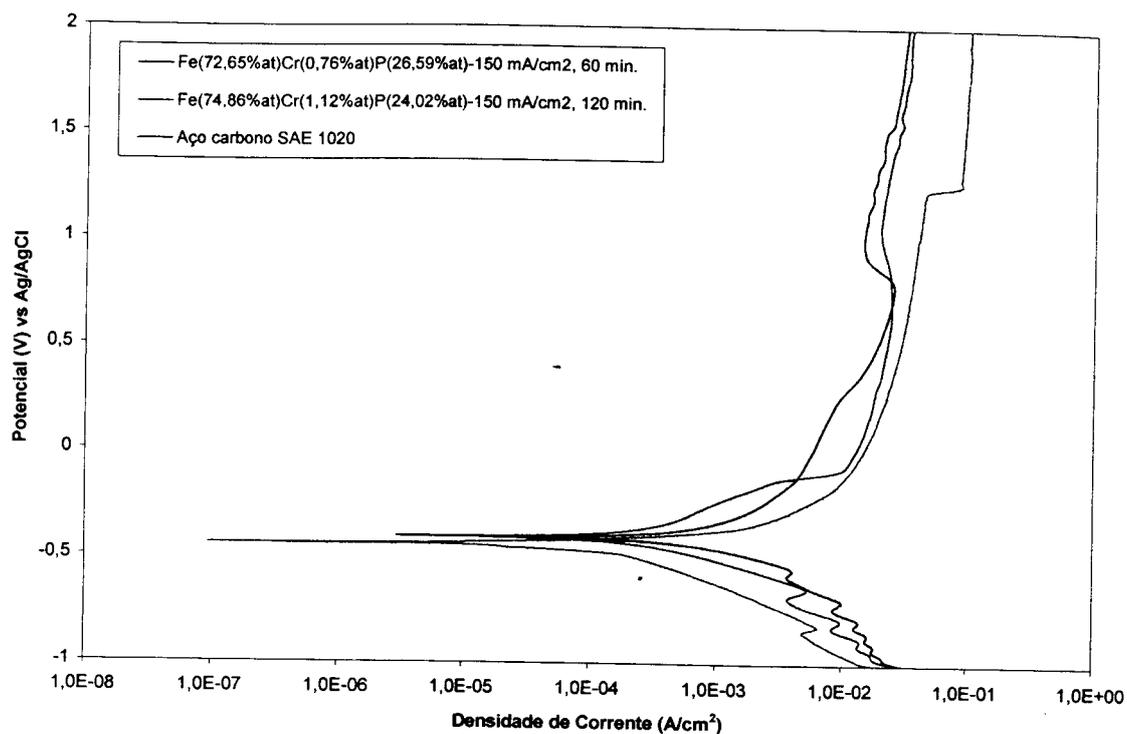


Figura 57: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H_2SO_4 , dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (50 ml/l).

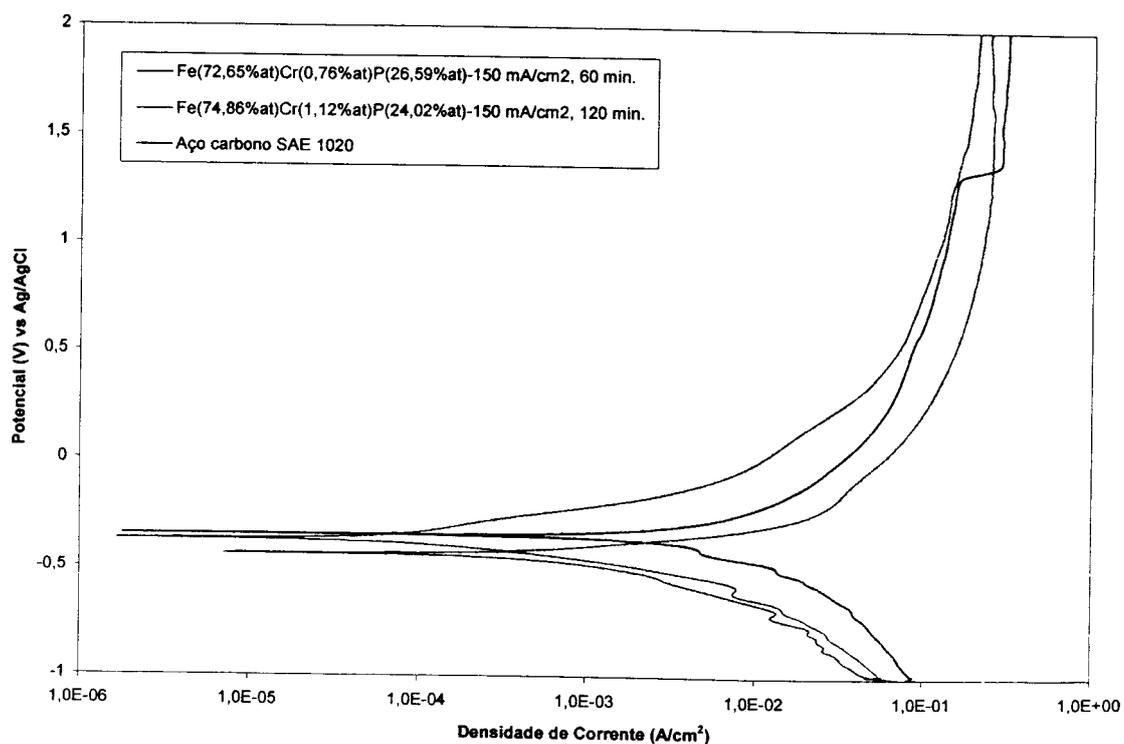


Figura 58: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl , dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons e ácido fórmico (50 ml/l).

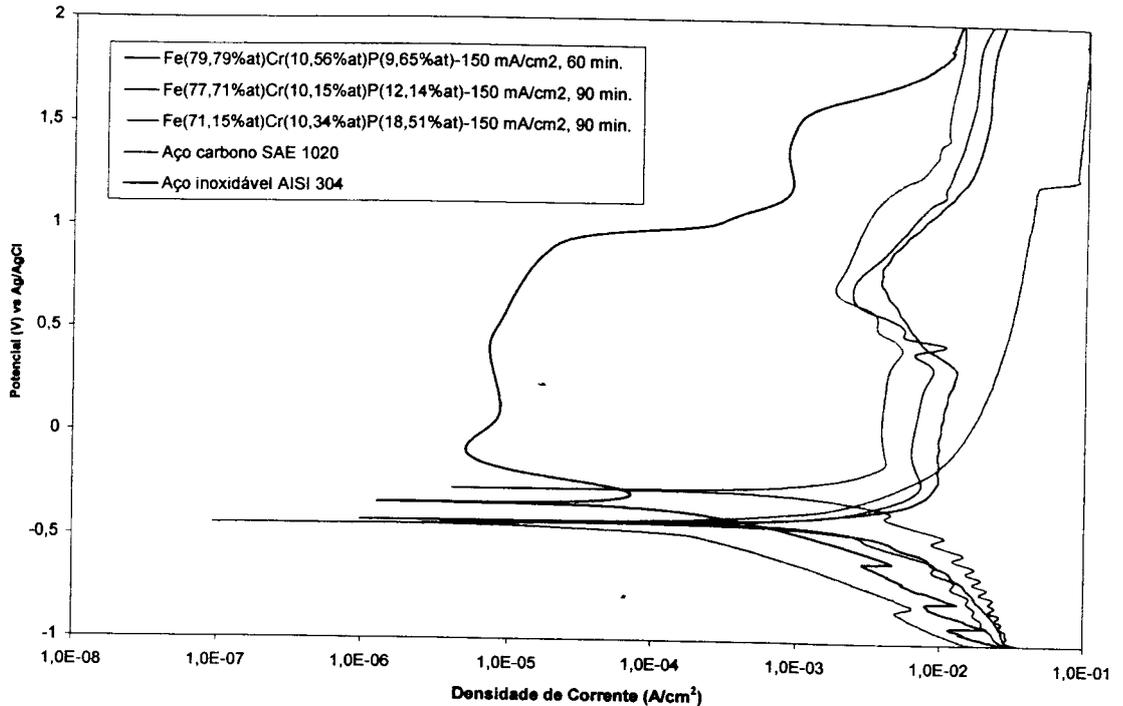


Figura 59: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1 g/l). Amostras com mesmo teor de Cr (~10%at).

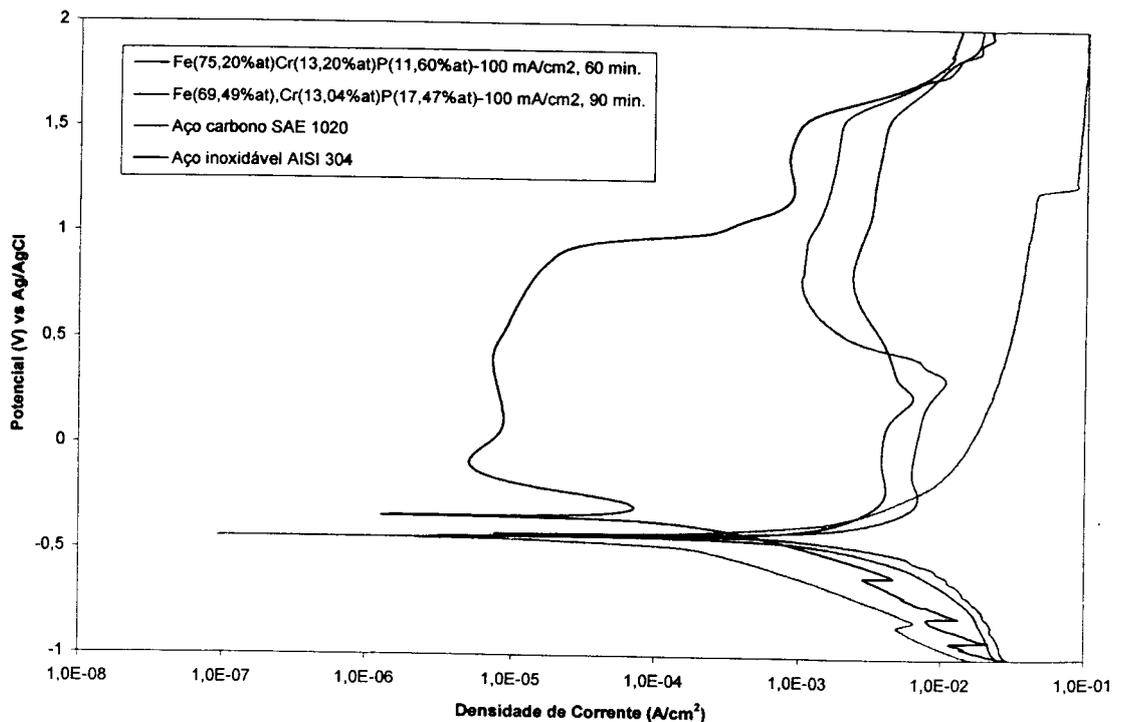


Figura 60: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1 g/l). Amostras com mesmo teor de Cr (~13%at)

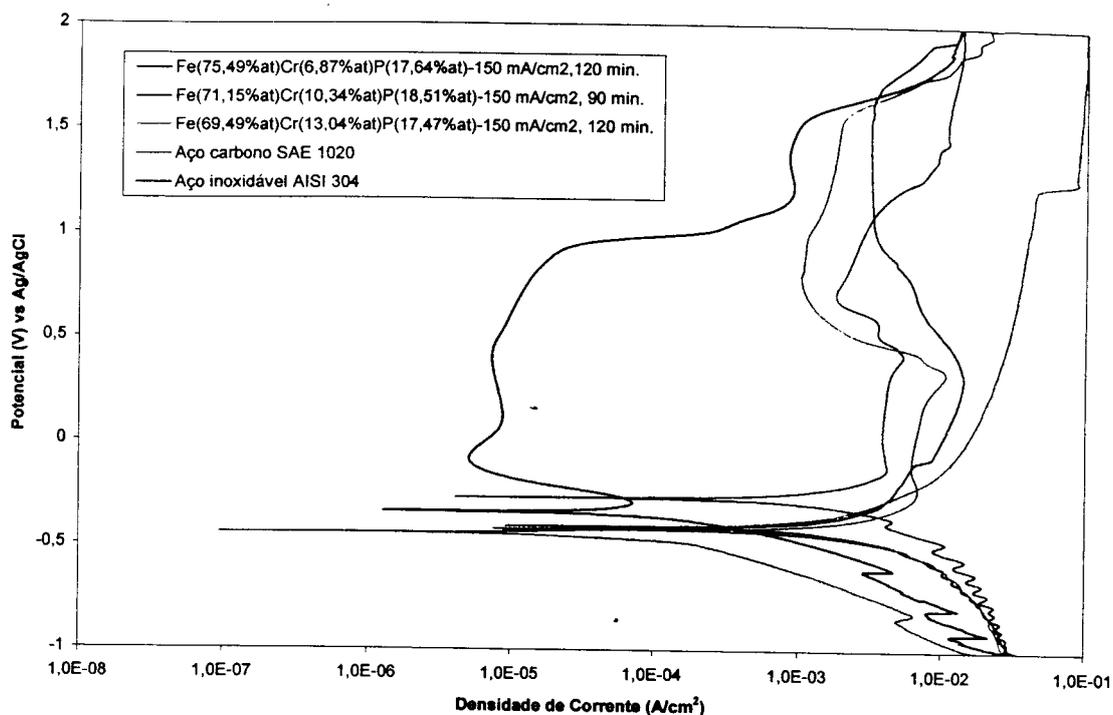


Figura 61: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1 g/l). Amostras com mesmo teor de P (17,5-18,5%at)

Em meio de ácido clorídrico (figura 62), novamente, o comportamento à corrosão se manteve similar aos depósitos obtidos em todas as outras condições experimentais, mostrando, assim, baixa resistência à corrosão nesse meio.

Para os melhores depósitos obtidos neste trabalho, do ponto de vista morfológico e de composição, o comportamento à corrosão, em meio de ácido sulfúrico, pode ser observado nas figuras 63 e 64, para densidades de corrente de deposição de 100 e 150 mA/cm², respectivamente. O depósito que, praticamente, não apresentou teor de Cr, mostrou um comportamento diferente dos depósitos com composição química semelhante, provavelmente, devido a melhor aspecto superficial e morfologia. Com aumento no teor de Cr, o depósito apresenta comportamento de passivação, sendo que a melhor condição foi verificada para o depósito Fe₇₅Cr₈P₁₇ e Fe₇₆Cr₅P₁₉, para as densidades de corrente de deposição de 100 e 150 mA/cm², respectivamente.

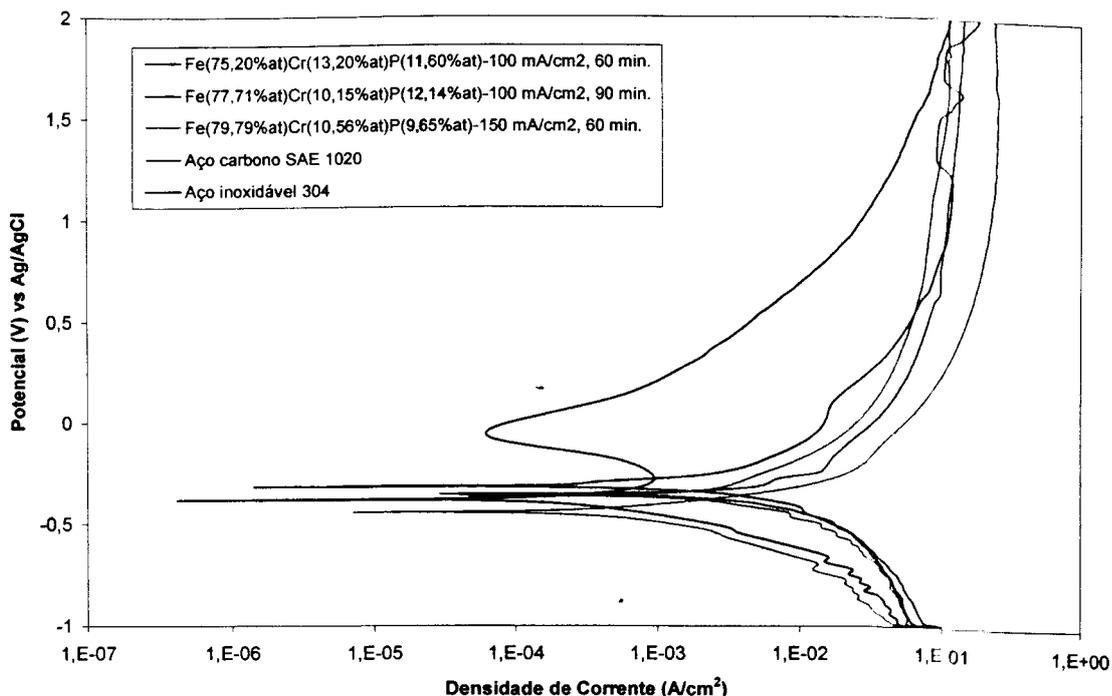


Figura 62: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, usando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e lauril sulfato de sódio (0,1 g/l).

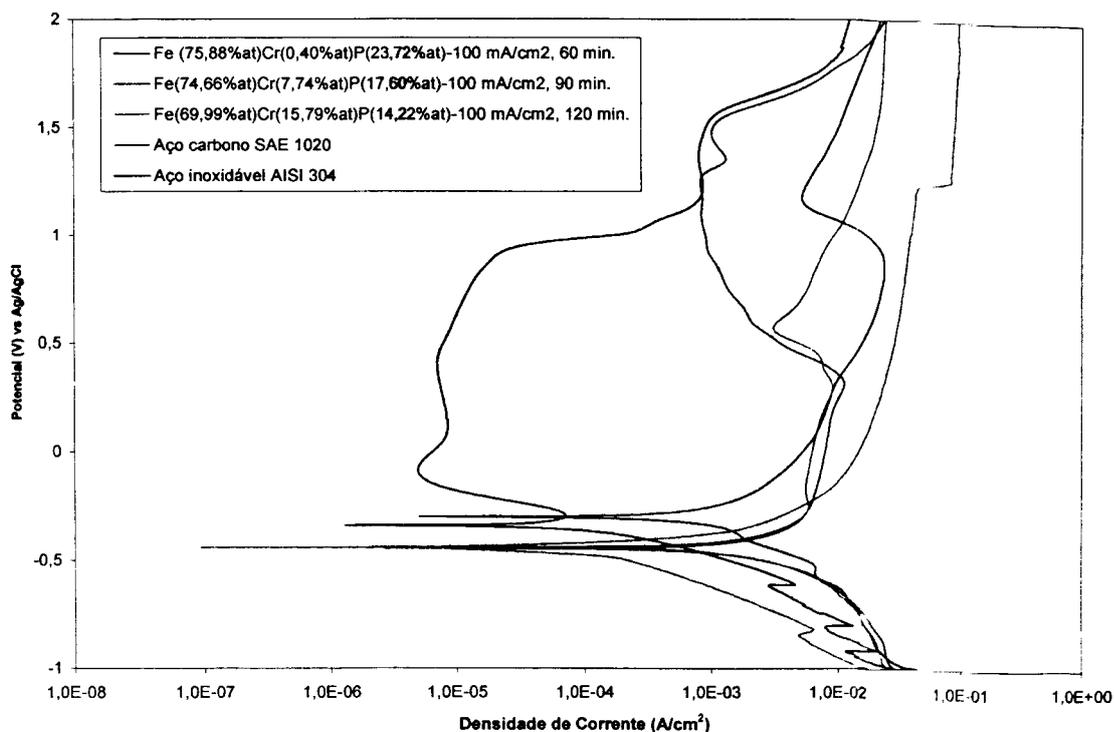


Figura 63: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. Densidade de corrente de 100 mA/cm².

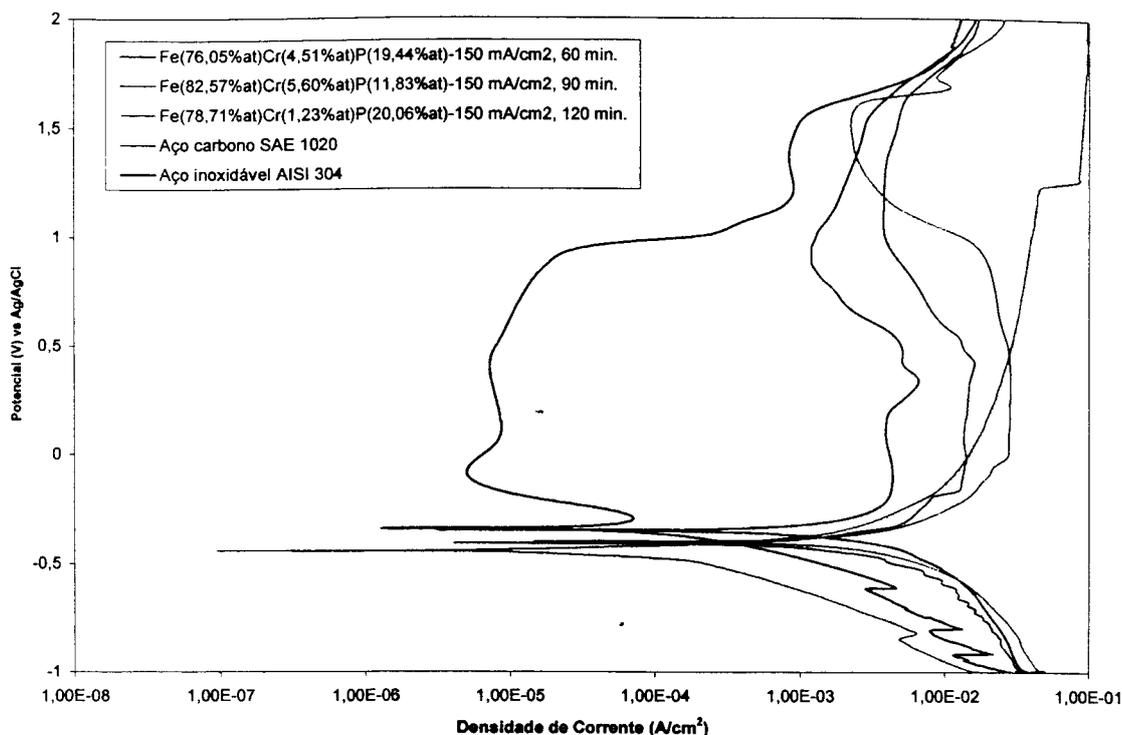


Figura 64: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso. Densidade de corrente de 150 mA/cm².

A figura 65, mais uma vez, mostra que, em meio de ácido clorídrico, independentemente dos teores de Cr e P, as ligas não passivaram. Conforme resultados de vários pesquisadores ^(49,63), em ensaios similares utilizando ligas Fe-Cr-P, obtidas também por eletrodeposição, ocorre a passivação das ligas em meio de 0,5M HCl, para teores de Cr acima de 6-8%at, apesar das elevadas densidades de corrente de passivação (em torno de 1 mA/cm²).

Para as ligas amorfas depositadas com densidades de corrente maiores (200, 250 e 300 mA/cm²), os ensaios eletroquímicos em solução de ácido sulfúrico (figura 66), mostram comportamentos coerentes com os resultados anteriores, relativamente à influência dos teores de Cr e P. Todas as ligas exibiram região de passivação, sendo que a liga de maior espessura (densidade de corrente de deposição de 300 mA/cm²) não apresentou menores densidades de corrente na região anódica, relativamente às outras ligas, somente uma maior faixa de potencial de passivação.

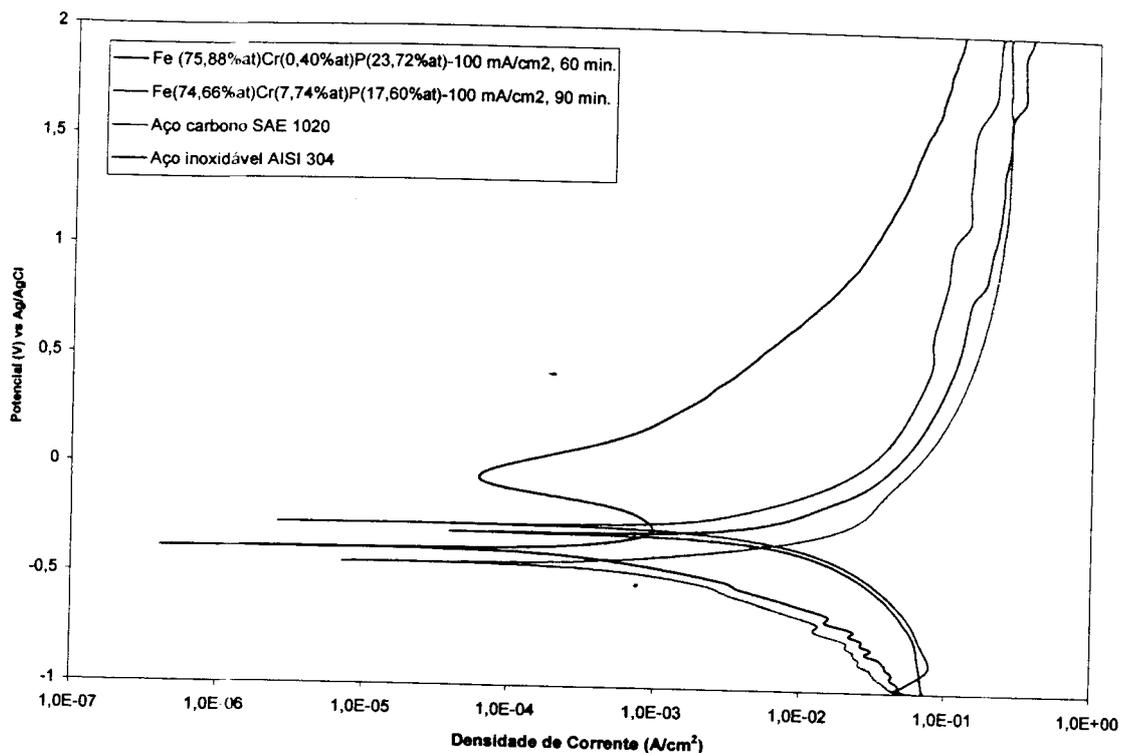


Figura 65: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,5M HCl, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l) e tempo de repouso.

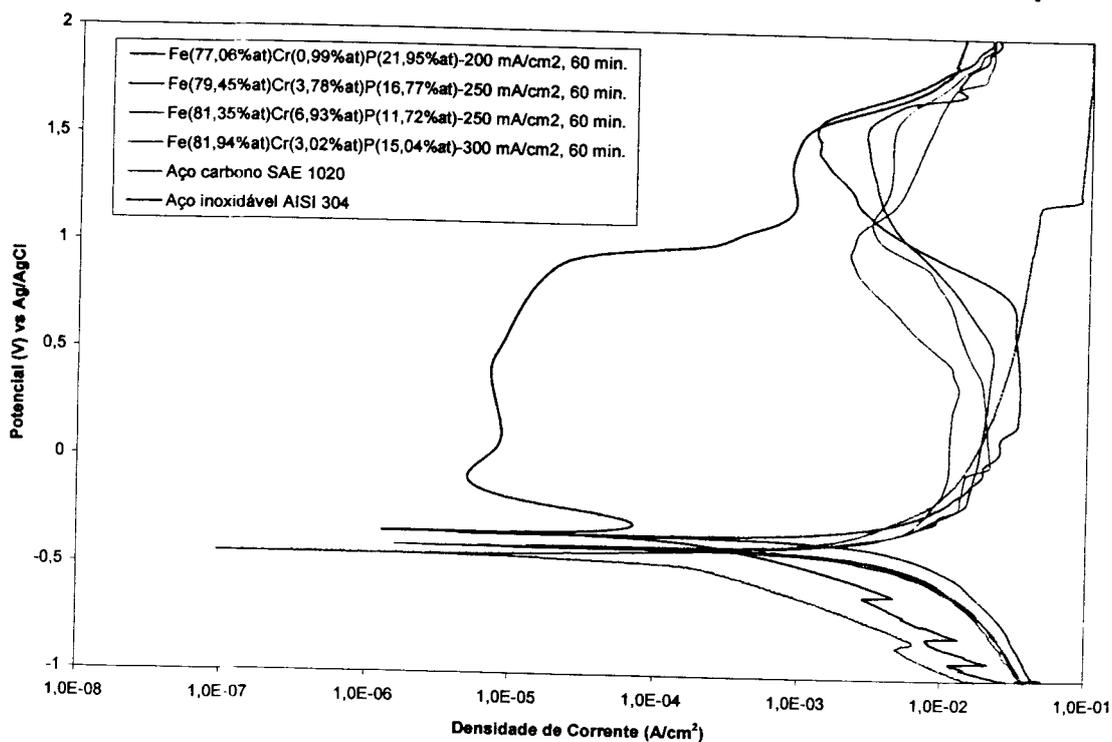


Figura 66: Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1M H₂SO₄, dos depósitos obtidos com o banho eletrolítico básico, utilizando a membrana seletiva de íons, ácido fórmico (20 ml/l), tempo de repouso e densidades de corrente de 200, 250 e 300 mA/cm².

Estes ensaios, novamente, confirmam que menores densidades de corrente, crítica e de passivação, e o potenciais de corrosão mais nobres são alcançados com teores crescentes de Cr, e maiores teores de P promovem menores densidades de corrente em potenciais muito anódicos (acima de 1,0 V).

4.2.2.2 Resultados de Análise Térmica

Foram conduzidos ensaios preliminares de calorimetria, em algumas ligas amorfas Fe-Cr-P, obtidas neste trabalho. Porém, não foi possível realizar um estudo sistemático para todas as condições experimentais, devido à dificuldade de se retirar amostras com peso suficiente para as análises. Além deste fator, seria necessário submeter, sequencialmente, cada amostra a análise por difração de raios-X, para determinar as fases presentes após cristalização. Isto, também, não foi realizado, devido a várias dificuldades experimentais e indisponibilidade dos equipamentos necessários.

A figura 67 mostra uma curva DSC, obtida para uma amostra de liga amorfa Fe-Cr-P com teores de ~20%at de P e ~5%at de Cr. É possível observar dois picos exotérmicos muito próximos, a temperaturas de 426 e 440°C. Segundo Ng et al. ⁽⁵¹⁾, que realizaram ensaios de calorimetria (taxas de aquecimento de 50°C/min) com ligas Fe-Cr-P eletrodepositadas com várias densidades de corrente, foi observado um pico exotérmico na faixa de temperatura de 450-460°C. Eles atribuíram essa transformação à mudança da fase amorfa Fe-Cr-P para uma mistura de Fe₃P e Cr₃P, ao longo de grãos α -Fe-Cr. Também registraram um pico alargado em torno da temperatura de 235°C, devido, provavelmente, à liberação de hidrogênio absorvido no depósito ⁽⁸³⁾.

Comportamento semelhante ao observado em nossos ensaios, foi obtido em pesquisas conduzidas com ligas amorfas Ni-P eletrodepositadas ⁽⁶⁴⁾, para teores de P em torno de 20%at (considerado teor intermediário). Essas ligas também apresentaram curvas de calorimetria com dois picos exotérmicos próximos, na faixa de temperatura de 370-410°C. Difrátogramas de raios-X, claramente, indicaram que a fase amorfa se transforma em uma mistura de Ni e Ni₃P a temperaturas menores (picos a 383 e 375°C), e em uma fase intermediária

a temperaturas maiores (picos a 386 e 408°C). A cristalização final da liga, formando a fase Ni(CFC) e Ni₃P, ocorre a temperaturas superiores (478 e 488°C). Esses estudos comprovaram, também, a acentuada influência do teor de P sobre as temperaturas de transformação das ligas amorfas Ni-P.

Afirmações mais conclusivas sobre o comportamento de cristalização das ligas Fe-Cr-P eletrodepositadas, somente poderão ser feitas após estudos mais extensos e completos.

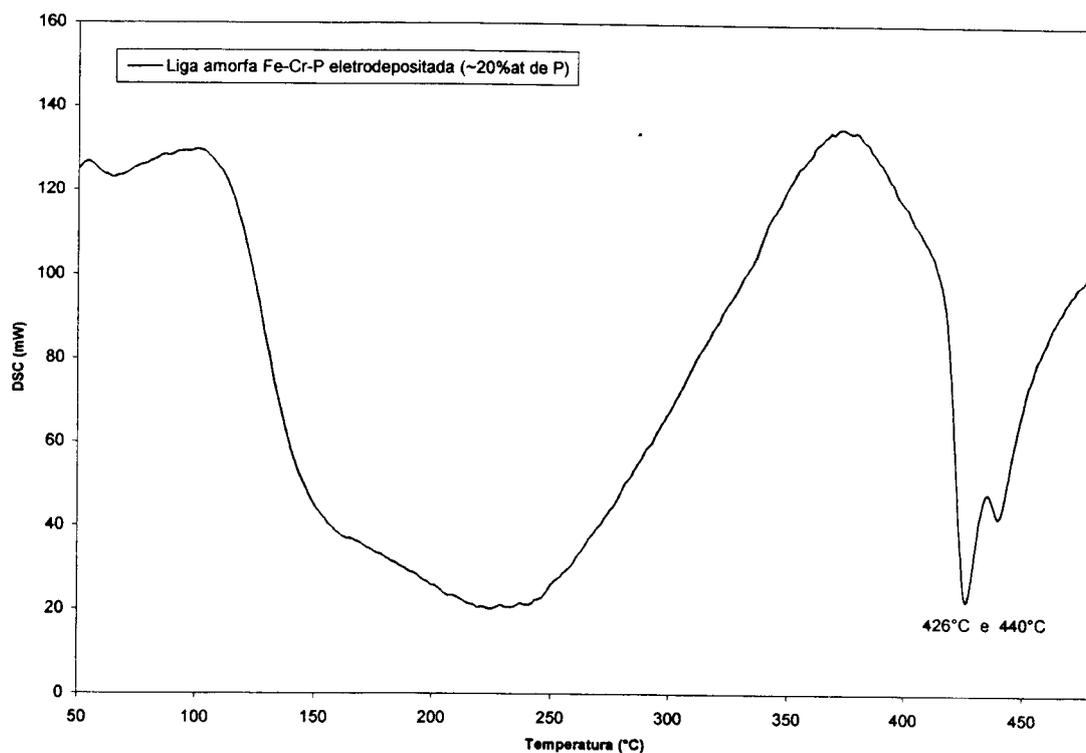


Figura 67: Curva de calorimetria (DSC) de uma liga amorfa Fe-Cr-P com teor de ~20%at de P, obtida à taxa de aquecimento de 10°C/min.

5 CONCLUSÕES

1. Foi possível obter camadas aderentes e espessas de ligas amorfas Fe-Cr-P, a partir de um banho de sulfatos-hipofosfito de sódio, sobre substrato de aço carbono, fazendo um pré-tratamento de ativação e deposição de camada fina de cobre sobre a superfície, antes da eletrodeposição.
2. O tamanho médio de cristalito não variou nas condições experimentais utilizadas, e permaneceu em torno de 15 Å.
3. A utilização de membrana seletiva de íons, para o banho eletrolítico básico, não afetou a eficiência de corrente e nem o tamanho médio de cristalito, porém, o teor de cromo nos depósitos obtidos foi muito baixo.
4. Ainda, para o banho eletrolítico básico, teores de cromo em torno de 7-8%, puderam ser obtidos, com densidade de corrente de 150 mA/cm² e sem a membrana seletiva de íons, separando o anólito do cátodo, para tempos de deposição variando de 60 a 120 minutos.
5. A adição de 20 ml de ácido fórmico para cada litro do banho eletrolítico básico, impediu a deposição de cromo, além de diminuir, acentuadamente, a eficiência de corrente e espessura dos depósitos. Nas mesmas condições, com a utilização da membrana seletiva de íons, as qualidades dos depósitos foram melhores em todos os aspectos, para densidade de corrente de 150 mA/cm².
6. A utilização de 20 ml de ácido fórmico e de 0,1 g de lauril sulfato de sódio para cada litro do banho eletrolítico básico, com a membrana seletiva de íons, resultou na co-deposição mais efetiva de cromo, e no aumento da eficiência de corrente e da espessura de camada.

7. Os melhores depósitos amorfos Fe-Cr-P, com homogeneidade de morfologia, boa aderência e alto teor de cromo, foram obtidos nas seguintes condições: densidade de corrente de 100 mA/cm^2 , para tempos de 90 e 120 minutos de deposição, com 20 ml de ácido fórmico por litro do banho eletrolítico básico (com tempo de repouso), e utilizando a membrana seletiva de íons. Nessas condições a eficiência de corrente e espessura de camada foram comparativamente menores.
8. Os resultados dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, em solução de $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$, mostraram que as ligas, obtidas neste trabalho, apresentam um comportamento intermediário entre o do aço carbono do substrato e o da liga amorfa. Isto se deve às irregularidades do depósito, causadas pelas elevadas taxas de evolução de hidrogênio, durante o processo de eletrodeposição, e às trincas, devido às tensões internas.
9. Ainda em solução $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$, com exceção dos depósitos obtidos com interferência de íons Cr^{6+} , os depósitos amorfos passivaram e mostraram menores densidades de corrente, crítica e de passivação, e potenciais de corrosão mais nobres, para teores crescentes de Cr. Nessas condições, também, observamos menores densidades de corrente para teores crescentes de P, em potenciais bem anódicos (acima de $1,0 \text{ V}$).
10. Em solução de $0,5\text{M HCl}$, o comportamento eletroquímico das ligas amorfas Fe-Cr-P, observado nos ensaios de polarização potenciodinâmica, mostraram menores densidades de corrente e potenciais de corrosão mais nobres, em toda a região anódica, relativamente ao aço carbono do substrato.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de melhorar as propriedades dos depósitos amorfos Fe-Cr-P obtidos pela técnica de eletrodeposição, com relação ao comportamento de corrosão, e isto implica em menores níveis de trincas, maior homogeneidade de deposição e teores satisfatórios de Cr e P, sugerimos, para trabalhos posteriores, os seguintes tópicos:

1. Dar continuidade ao estudo do processo de obtenção de eletrodepósitos amorfos Fe-Cr-P, testando outros tipos de aditivos, principalmente aliviadores de tensão, como EDTA ⁽⁶⁶⁾ e tiouréia ⁽⁷⁰⁾, sendo, este último, conhecido, também, por aumentar a eficiência de corrente de deposição.
2. Analisar a influência do teor de hipofosfito de sódio, no banho eletrolítico, sobre o tamanho de cristalito do depósito. Isto possibilitaria a deposição de revestimentos com gradiente do tamanho de cristalitos ao longo da espessura do depósito. Essa característica pode ser interessante, dependendo da aplicação, solicitação e compatibilidade com o substrato (materiais com gradiente de função).
3. Estudar o efeito da utilização da técnica de aplicação de corrente pulsada sobre as características e propriedades dos depósitos amorfos Fe-Cr-P. Essa técnica vem sendo largamente pesquisada e utilizada, por promover melhor uniformidade de deposição e menores níveis de defeitos nos revestimentos obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KLEMENT JR., W.; WILLENS, R.H., DUWEZ, P., Non-Crystalline Structure in Gold-Silicon Alloys, **Nature** 187, 869, 1960.
- [2] OLSEN JR., W.T., HULTGREN, R., **Metallurgical Transactions AIME** 188, 1223, 1950.
- [3] DUWEZ, P., WILLENS, R.H., KLEMENT JR., W., Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys, **Journal of Applied Physics** 31, 1136, 1960.
- [4] INOUE, A., MASUMOTO, T., KIMURA, H., Embrittlement of Ni, Co Amorphous Alloys Containing Metalloid Elements by Crystallization, **Journal of Japan Institute of Metals** 42, 3, 303, 1978.
- [5] LUBORSKY, F.E., BECKER, J.J., FRISCHMANN, P.E., JENNISON, L.A., Potentials of Amorphous Alloys for Application in Magnetic Devices, **Journal of Applied Physics**. 49, 3, 1769, 1978.
- [6] NAKA, M., HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., Corrosion Resistance of Amorphous Iron Alloys Containing Chromium, **Journal of Japan Institute of Metals** 38, 835, 1974.
- [7] ASAMI, K., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S., X-Ray Photoelectron Spectrum of Fe²⁺ State in Iron Oxides, **Corrosion Science** 18, 25, 1976.
- [8] HASHIMOTO, K., OSADA, K., MASUMOTO, T., SHIMODAIRA, S., Characteristics of Passivity of Extremely Corrosion-Resistant Amorphous Iron Alloys, **Corrosion Science** 16, 71, 1976.
- [9] ASAMI, K., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S., An ESCA Study of the Fe²⁺/Fe³⁺ Ratio in Passive Films on Iron-Chromium Alloys, **Corrosion Science** 16, 387, 1976.
- [10] ASAMI, K., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S., ESCA Study of the Passive Film on an Extremely Corrosion-Resistant Amorphous Iron Alloy, **Corrosion Science** 16, 909, 1976.

- [11] ASAMI, K., HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., High Corrosion-Resistance of Chromium-Bearing Amorphous Iron-Alloys in Neutral and Acidic Solutions Containing Chloride, **Corrosion** 32, 146, 1976.
- [12] MASUMOTO, T., HASHIMOTO, K., Chemical Properties of Amorphous Metals, **Annual Review of Materials Science** 8, 215, 1978.
- [13] NAKA, M., HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., Effect of Metalloidal Elements on Corrosion Resistance of Amorphous Iron-Chromium Alloys, **Journal of Non-Crystalline Solids** 28, 403, 1978.
- [14] MORRISTAUN, N.J., **Machine Design** 49, 6, Allied Chemical Corp., 1977.
- [15] WALMSLEY, R.G., LEE, Y.S., MARSHALL, A.F., STEVENSON, D.A., Electrochemical Characterization of Amorphous and Microcrystalline Metals, **Journal of Non-Crystalline Solids** 61/62, 625, 1984.
- [16] BRENNER, A., BURKHEAD, P., JENNINGS, C., Physical Properties of Electrodeposited Chromium, **Journal of Research of the National Bureau of Standards** 40, 31, 1948.
- [17] DONALDSON, J., Metallic Glasses: A New Class of Electroplated Coatings, **Plating and Surface Finishing** 83, 7, 16, 1996.
- [18] BRENNER, COUCH, D.E., WILLIAMS, E.K., Electrodeposition of Alloys of Phosphorus and Nickel or Cobalt, **Plating** 27, 36, 161, 1950.
- [19] CHAUDHARI, P.; GIESSEN, B.S.; TURNBULL, D., Metallic Glasses, **Scientific American** 242, 84, 1980.
- [20] SCOTT, M.G., Metallic Glasses: Crystallization, **ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING** 4, 2968, 1986.
- [21] BERNAL, J.D.; A Geometrical Approach to the Study of Liquids, **Nature** 183, 141, 1959.
- [22] BERNAL, J.D., Geometry of the Structure of Monatomic Liquids, **Nature** 185, 68, 1960.
- [23] BERNAL, J.D., MASON, J., Packing of Spheres – Co-ordination of Randomly Packed Spheres, **Nature** 188, 910, 1960.
- [24] TURNBULL, D.; POLK, D.E., Structure of Amorphous Semiconductors, **Journal of Non-Crystalline Solids** 8, 10, 1972.
- [25] COLEMAN, M.V., THOMAS, D.J.D., The Structure of Amorphous Silicon Films, **Physica Status Solidi** 1, K111, 1967.

- [26] GRIGORIVICI, R., MĂNĂILĂ, R., Short-Range Order in Amorphous Germanium, **Journal of Non-Crystalline Solids** 1, 371, 1969.
- [27] SCHULTZ, L., Formation of Amorphous Metals by Mechanical Alloying, **Materials Science and Engineering** 97, 15, 1988.
- [28] JOHNSON, W.L., Crystal-to-Glass Transformation in Metallic Materials, **Materials Science and Engineering** 97, 1, 1988.
- [29] JOHNSON, W.J., Metallic Glasses, METALS HANDBOOK, 10TH ED. V2 PROPERTIES AND SELECTION: NONFERROUS ALLOYS AND SPECIAL-PURPOSE MATERIALS, 804, 1990.
- [30] CHEN, H.S., LEAMY, H.J., MILLER, C.E., Preparation of Glassy Metals, **Annual Reviews of Materials Science** 10, 363, 1980.
- [31] WASEDA, Y., AUST, K.T., Corrosion Behavior of Metallic Glasses, **Journal of Materials Science** 16, 2337, 1981.
- [32] HANHAM, C.M., WASEDA, Y., AUST, K.T., Corrosion Behavior of Amorphous Iron-Base Alloys, **Materials Science and Engineering** 45, 1, 71, 1980.
- [33] KAPUSTA, S., HEUSLER, K.E., Corrosion of Glassy Metals Fe₈₀B₂₀ and Fe₄₀Ni₄₀B₂₀, **Zashchita Metallov** 72, 11, 785, 1981.
- [34] NAKA, M., HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., High Corrosion Resistance of Chromium-Bearing Amorphous Iron Alloys in Neutral and Acidic Solutions Containing Chloride, **Corrosion** 32, 4, 146, 1976.
- [35] HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., Corrosion Behavior of Amorphous Alloys, **Treatise of Materials Science Technology** 20, 291, 1981.
- [36] NAKA, M., HASHIMOTO, K., ASAMI, K., Corrosion Properties of Amorphous Co-based Alloys, in: 3th International Conference on Rapidly Quenched Metals, July, 1978, **Proceedings: The Metals Society, London**, 449, 1978.
- [37] YU. VASIL'EV, V., ISAEV, N.I., SHUMILOV, V.N., The First Threshold of Resistance of Amorphous Alloys, **Zashchita Metallov** 2, 243, 1983.
- [38] NAKA, M., HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., Effect of Chromium Addition on Corrosion Resistance of Amorphous Fe-B-C and Fe-B-Si Alloys, **Science Report of The Research Institutes Tohoku University** A26, 4-5, 283, 1977.
- [39] ASAMI, K., HASHIMOTO, K. SHIMODAIRA, S., An XPS Study of the Passivity of a Series of Iron-Chromium Alloys in Sulfuric Acid, **Corrosion Science** 18, 2, 151, 1978.

- [40] ISAEV, N.I., YU VASIL'EV, V., SEREBRYAKOV, L.V., Electrochemical Features of the Corrosion Resistance of Amorphous Alloys, **Zashchita Metallov** 1, 9, 1980.
- [41] HASHIMOTO, K., OSADA, K., MASUMOTO, T., Characteristics of Passivity of Extremely Corrosion-Resistant Amorphous Iron Alloys, **Corrosion Science** 16, 1, 71, 1976.
- [42] BAER, D.R., THOMAS, M.T., AES and XPS Analysis of Corrosion Layers Formed on Amorphous FeCrNiPB, in: CONFERENCE: CHEMISTRY AND PHYSICS OF RAPIDLY SOLIDIFIED MATERIALS, October 26-27, St. Louis, U.S.A., 1982, **Proceedings: The Metallurgical Society/AIME**, 420 Commonwealth Dr., Warrendale, Pa. 15086, U.S.A., 1983, 221.
- [43] DIEGLE, R.B., LINEMAN, D.L., THOMAS, M.T., Repassivation Kinetics of Glassy Alloys, in: FALL MEETING OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, **Extended Abstract** v. 82-2, Abstract Number 89, 143, 1982.
- [44] BARR, T.L., An ESCA Study of the Termination at the Passivation of Elemental Metals, **Journal of Physical Chemistry** 82, 1801, 1978.
- [45] RAVESZ, A.G., FEHLNER, F.P., The Rule of Noncrystalline Film in the Oxidation and Corrosion of Metals, **Oxidation of Metals** 15, 297, 1981.
- [46] DIEGLE, R.D., SORENSEN, N.R., TSURU, T., LATANISION, R.M., J.C. SCULLY (ed), **Treatise on Materials Science and Technology**, Academic Press, New York, v. 23, 59, 1983.
- [47] DAVINE, T.M., Anodic Polarization and Localized Corrosion Behavior of Amorphous $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{15}\text{P}_{14}\text{B}_6$ in Neutral and Acidic Chloride Solution, **Journal of Electrochemical Society** 124, 38, 1977.
- [48] LEE, N.L., FISHER, G.B., SCHULZ, R., Sputter Deposition of a Corrosion-Resistant Amorphous Metallic Coating, **Journal of Materials Research**, 3(5), 862, 1988.
- [49] KANG, J.C., LALVANI, S.B., Electrodeposition and characterization of Amorphous Fe-Cr-P-C Alloys, **Journal of Applied Electrochemistry** 22, 787, 1992.
- [50] NG, P.K., PALUCH, R.F., Electrodeposition of Iron-Chromium-Phosphorus Alloys, in: Electrochemical Society Meeting, October 13-18, Las Vegas, U.S.A., **Extended Abstract** 85-2, 328, 1985.

- [51] NG, P.K., MITCHELL, T.E., LOCCI, I.E., RUIZ, A.A., Structure of Amorphous Fe-Cr-P Alloys Prepared by Electrodeposition, **Journal of Materials Research** 4, 300, 1989.
- [52] FENG, L.Q., SHEN, M.X., Electrodeposition of Amorphous Iron-Nickel-Chromium-Phosphorus Alloys, **8th International Congress of Metallic Corrosion** 1, 1121, 1981.
- [53] AOYAGI, Y., KOWAKA, M., Corrosion Resistance of Amorphous Fe-Cr-X Alloy Films by Electrodeposition, in: Conference: Mechanical Behavior of Materials, July 29-August 2, Kyoto, Japan, 1991, **Proceedings**: Pergamon Press PLC Headington Hill Hall, Oxford OX3 OBW, UK, 577, 1992.
- [54] BUNSHAH, R.F., **Deposition Technology for Films and Coatings**, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1982.
- [55] RAMANATHAN, L. V., **Corrosão e seu Controle**, Hemus Editora Ltda, S.P., 41, 1988.
- [56] CONWAY, B.E., BOCKRIS, J. O'M, **Plating** 46 (4), 371, 1959.
- [57] VETTER, K. J.; **Electrochemical Kinetics**, Academic Press, 282, 1967.
- [58] FURUYA, H., HASEGAWA, N., WATANABE, T., TANABA, Y., **Proceedings of 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals**, 1981, V.1, T. Masumoto e K. Suzuki (eds), The Japan Institute of Metals, 93, 1982.
- [59] DENEVE, B.A., LALVANI, S.B., Electrodeposition and Characterization of Amorphous Cr-P Alloys, **Journal of Applied Electrochemistry** 22, 341, 1992.
- [60] IBRAHIM, I.H., IBRAHIM, A.K., GOMAA, N.G., ABAZA, S.F., Surfactant Effect on Electrical and Thermal Properties of Ni₇₆P₂₄ Metallic Glass Alloy, **Journal of Physics, Condensed Matter** 4, 48, 9501, 1992.
- [61] CULLITY, B.D., **Elements of X-Ray Diffraction**, M.Cohen (ed), Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2ed., 102, 1978.
- [62] KANG, J.C., LALVANI, S.B., MELENDRES, C.A., Electrodeposition and Characterization of Amorphous Fe-Ni-Cr-Based Alloys, **Journal of Applied Electrochemistry** 25, 376, 1995.
- [63] LALVANI, S.B., SWISHER, J.H., Development of Hard corrosion and Oxidation Resistant Amorphous Coatings, in: Composite-Technology Sixth Annual Conference, 10-11 April, Carbondale, Illinois, U.S.A., 1990, **Proceedings**:

- Southern Illinois University at Carbondale, Carbondale, IL 62091-4303, U.S.A., 202, 1990.
- [64] NG, P.K., SNYDER, D.D., LASALA, J., CLEMENS, B., FUERST, C., Structure and Crystallization of Nickel-Phosphorus Alloys Prepared by High-Rate Electrodeposition, **Journal of Electrochemical Society** 135, 6, 1376, 1988.
- [65] VITKOVA, S.T., KJUCHUKOVA, M., RAICHEVSKI, G., Electrochemical Preparation of Amorphous Fe-P Alloys, **Journal of Applied Electrochemistry** 18, 673, 1988.
- [66] CHISHOLM, C.U., CARNEGIE, J.G., Deposition of Ternary Nickel-Chromium-Iron Alloys from Aqueous Electrolytes: Review and Experimental Studies, **Plating** 59, 28, 1972.
- [67] LOWERHEIM, F.A. (ed.), **Modern Electroplating**, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1974.
- [68] BRENNER, A., **Electrodeposition of Alloys**, v.1, Academic Press, New York, 1963.
- [69] HOWARTH, J.N., PLETCHER, D., The Electrodeposition of Chromium from Chromium (III) Solutions – a Study Using Microelectrodes, **Journal of Applied Electrochemistry** 18, 644, 1988.
- [70] DRELA, I., SKYNKARCZUK, J., KUBICKI, J., Electrodeposition of Chromium from Cr(III) Electrolytes in the Presence of Formic Acid, **Journal of Applied Electrochemistry** 19, 933, 1989.
- [71] KASAAIAN, A. M., DASH, J., Effect of Methanol and Formic Acid on Chromium Plating, **Plating and Surface Finishing** 71, 66, 1984.
- [72] HOSHINO, S., LAITINEN, A., HOFLUND, G. B., The Electrodeposition and Properties of Amorphous Chromium Films Prepared from Chromic Acid Solutions, **Journal of Electrochemical Society** 133, 681, 1986.
- [73] HOARE, S., On the Mechanisms of Chromium Electrodeposition, **Journal of Electrochemical Society** 126 (2), 190, 1979.
- [74] CROWTHER, J. C., RENTON, S., Recent Developments in Trivalent Chromium Plating, **Electroplating and Metal Finishing**. 28, 6, 1975.
- [75] HOARE, J.P., On the Role of Additives in Trivalent Chromium Plating Bath, **Plating and Surface Finishing** 72, 5, 31, 1985.

- [76] LOGAN, J., The Radial Distribution Function of Amorphous Iron-Phosphorus Alloys, **Physica Status Solidi** 32, 361, 1975.
- [77] BRENNER, A., **Electrodeposition of Alloys**, Academic Press, N.Y., v.2, 266 e 475, 1963.
- [78] WEIL, R., The Origins of Stress in Electrodeposits, **Plating** 58, 137, 1971.
- [79] DIEGLE, R.B., SORENSEN, N.R., NELSON, G.C., Dissolution of Glassy Ni-P Alloys in H₂SO₄ and HCl Electrolytes, **Journal of Electrochemical Society** 133, 9, 1769, 1986.
- [80] NAKA, M., HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., Change in Corrosion Behavior of Amorphous Fe-P-C Alloys by Alloying with Various Metallic Elements, **Journal of Non-Crystalline Solids** 31, 355, 1979.
- [81] KISHITAKE, K., ERA, H., OTSUBO, F., Thermal-Sprayed Fe-10Cr-13P-7C Amorphous Coatings Possessing Excellent Corrosion Resistance, **Journal of Thermal Spray Technology** 5, 4, 476, 1996.
- [82] NAKA, M., HASHIMOTO, K., INOUE, A., MASUMOTO, T., Corrosion-Resistant Amorphous Fe-C Alloys Containing Chromium and/or Molybdenum, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 31,347, 1979.
- [83] PITTERMANN, U., RIPPER, S., Crystallization Behavior of Thin NiP Alloy Films Prepared by Electroless or Galvanic Deposition, **Physica Status Solidi** 93A, 131, 1986.