

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

A CORROSÃO DOS METAIS FERROSOS E NÃO FERROSOS,
A SUA PROTECÇÃO E A NIQUELAGEM

PROVA COMPLEMENTAR DE DOUTORAMENTO

DE

JOSÉ INÁCIO FERRÃO DE PAIVA MARTINS

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELO
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

PORTO—1983

A CORROSÃO DOS METAIS FERROSOS E NÃO FERROSOS,
A SUA PROTECÇÃO E A NIQUELAGEM

PROVA COMPLEMENTAR DE DOUTORAMENTO

DE

JOSÉ INÁCIO FERRÃO DE PAIVA MARTINS

661017/MAR/1COR

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 13352 - 07
CDU
Data 27 2 1983

4.11.4.40

T/33-A

043 D

M 343 c

ex. 2

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELO

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

PORTO—1983

120

A CORROSÃO DOS METAIS FERROSOS E NÃO FERROSOS

A SUA PROTECÇÃO E A NIQUELAGEM

Prova Complementar de Doutoramento

apresentada por

JOSÉ INÁCIO FERRÃO DE PAIVA MARTINS

AO

CONSELHO CIENTÍFICO DA FACULDADE DE ENGENHARIA

DA UNIVERSIDADE DO PORTO

ABRIL DE 1983

EDIÇÃO SUBSIDIADA PELO INSTITUTO NACIONAL DE

INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

À minha mulher e à minha filha

Í N D I C E

PREFÁCIO -----	III
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS -----	V
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	VII
1. CORROSÃO -----	1
1.1. Introdução -----	1
1.2. Mecanismo electroquímico -----	2
1.3. A polarização dos eléctrodos -----	8
1.4. Factores responsáveis pela corrosão -----	18
1.4.1. Meio corrosivo -----	18
1.4.2. Metal ou liga -----	19
1.4.3. Condições de utilização -----	20
1.4.4. Tempo de exposição -----	21
2. A PROTECÇÃO DOS METAIS -----	22
2.1. Princípios gerais -----	22
2.2. Processos de protecção -----	25
3. A NIQUELAGEM	
3.1. Fundamentos sobre a formação dum electrodepósito -----	33
3.1.1. Criação dos núcleos de cristalização -----	33
3.1.2. Crescimento dos gérmescristalinos -----	35
3.2. Parâmetros de electrólise -----	36
3.2.1. Estado da superfície -----	36
3.2.2. Concentração dos iões metálicos -----	37
3.2.3. pH da solução -----	40
3.2.4. Densidade de corrente -----	41

3.2.5. Temperatura -----	42
3.2.6. Agitação -----	43
3.2.7. Impurezas -----	44
3.2.8. Agentes de adição -----	44
3.2.9. Poder de recobrimento e de penetração -----	46
3.3. A termodinâmica e os fenômenos anódicos e catódicos da niquelagem -----	47
4. PALAVRAS FINAIS -----	49

PREFÁCIO

Os fenómenos químicos responsáveis pela degradação ou destruição dos materiais, particularmente dos metálicos, são hoje em dia uma das grandes fontes poluidoras e de consumos dispensáveis da nossa sociedade.

Este mal, nem sempre detectado de imediato, não se restringe à vulgar "ferrugem" mas sim a toda uma outra infinidade de compostos químicos resultantes da deterioração que se verifica na vasta gama de metais, e referimos só esta, de que o Homem faz uso.

Este, na sua ânsia de evolução, não cessa de produzir, e cada vez mais, as "máquinas" responsáveis pelo aumento das condições de tais estragos e das quais elas e o próprio homem passam a ser vítimas. Aqueles efeitos sentimo-los bem evidentes nos nossos lares - fogões, cilindros, radiadores, canalizações, etc. -, passando pelo automóvel (este por eles também responsável), mas mais vincadamente os observamos na Civilização em que vivemos - pontes e outras estruturas metálicas, caldeiras, motores e máquinas de toda a ordem, vias férreas, cascos de navio, "pipe-lines", etc. etc.

Os exemplos citados dizem apenas respeito aos prejuízos directamente relacionados com a substituição dos materiais - custos directos de corrosão - que se estimam no momento em cerca de 1400^(*) milhões de contos, enquanto que os dela dependentes - custos indirectos de corrosão - são frequentemente de muito maior importância embora de difícil quantificação. Uma ponte que cai, uma escada que cede, uma caldeira que rebenta, uma direcção que parte, tudo sobre efeitos de corrosão e levando à perda de vidas humanas, constituem custos inestimáveis.

Como se vê, o obviar da corrosão não se compadece com dificuldades económicas, ou falsas economias, pois ela está sempre presente, quando não põe mesmo em jogo a

(*) - O I.N.I.I. em 1968 apresentou um valor de 5 milhões e 400 mil contos para o nosso País.

nossa própria vida. É pois nosso dever procurar utilizar, dentro do possível, toda a capacidade tecnológica ao dispôr no sentido de contrariar os "direitos" adquiridos pela natureza relativamente às substâncias metálicas.

Neste trabalho complementar das provas de doutoramento, foi nosso propósito específico estudar as potencialidades dos revestimentos de níquel como processo de protecção de materiais de índole ferrosa e não ferrosa com vista à luta contra a corrosão.

Após introduzirmos os conceitos básicos de corrosão húmida e dos factores que a influenciam correntemente, abordámos os seus modos de protecção, e nestes situámos o emprego dos revestimentos de níquel consoante o seu carácter anódico ou catódico relativamente ao metal base. De seguida passamos a analisar os aspectos relacionados com:

- a obtenção dos revestimentos de níquel por electrólise e influência dos parâmetros de electrólise nas propriedades físicas e químicas dos electrodepósitos;
- e os aspectos termodinâmicos dos fenómenos anódicos e catódicos da niquelagem.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	Actividade
A	Afinidade
C	Capacidade
C_o	Concentração no meio
C_e	Concentração sobre o eléctrodo
D	Coefficiente de difusão
e	Electrão
E	Força electromotriz
F	Faraday (96500 C)
G	Energia livre de Gibbs
i	Densidade de corrente
I	Intensidade de corrente
I^x	Intensidade de corrente de corrosão
I^+	Intensidade de corrente anódica
I^-	Intensidade de corrente catódica
I_o	Intensidade de corrente de permuta iónica
I_∞	Intensidade de corrente limite
j	Fluxo molar
j_c	Fluxo molar por convecção
j_m	Fluxo molar por migração
n	número de moles; número de Faradays por unidade estequiométrica que reage no eléctrodo
p	Pressão
q	Quantidade de calor
Q	Quantidade de electricidade
K, K'	Constantes
R	Resistência; constante dos gases perfeitos
Re	Resistência exterior

Ri	Resistência interior
S	Entropia
t	Tempo
t^+	Número de transferência do catião
t^-	Número de transferência do anião
T	Temperatura
U	Tensão eléctrica
v	velocidade; volume
V	Volts
x	Distância
W	Trabalho
W_0	Energia de activação a sobretensão nula para a reacção directa
W'_0	Energia de activação a sobretensão nula para a reacção inversa
[Ox]	Concentração da forma oxidada
[Red]	Concentração da forma reduzida
α, β	Coefficientes de transferência
η	Sobretensão
ϕ	Potencial
ϕ_A	Potencial do ânodo (sobre índice o - circuito aberto)
ϕ_C	Potencial do cátodo (sobre índice o - circuito aberto)
ϕ^x	Potencial de corrosão
μ	Potencial químico
μ^0	Potencial químico standard
λ	Factor
δ	Espessura elementar
τ	Tensão

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Nace Basic Corrosion Course, National Association of Corrosion Engineers, 4^a. ed. (1973).
- 2 - Stern, O., Z. Elektrochem., 30, 508 (1924).
- 3 - Gouy, G., J. Phys., 9, 457 (1910).
- 4 - Gouy, G., Ann. Phys., 7, 163 (1917).
- 5 - Grahame, D.C., Chem. Rev., 41, 441 (1947).
- 6 - Grahame, D.C., J. Electrochem. Soc., 98, 343 (1951) - 99, 370 C (1952).
- 7 - Grahame, D.C., J. Am. Chem. Soc., 76, 4819 (1954) - 79, 2093 (1957).
- 8 - Grahame, D.C., Z. Elektrochem., 59, 773 (1955).
- 9 - Grahame, D.C. e Soderberg, B., J. Chem. Phys., 22, 449 (1954).
- 10 - Grahame, D.C., Poth, M. e Cummins, J., J. Am. Chem. Soc., 74, 4422 (1952).
- 11 - Esin, O.A. e Shikov, V., Zh. Fiz. Khim., 17, 236 (1943).
- 12 - Bckris, JO'M., Devanathan, MAV. e Muller, K., Proc. Roy. Soc. A., 274, 55 (1953).
- 13 - Milazzo, G., Électrochimie, tome 1, Dunod, Paris (1969)
- 14 - Butler, JAV., Trans Faraday Soc., 19, 734 (1924).
- 15 - Andubert, R., J. Chim-Phys., 21, 351 (1924).
- 16 - Erdey-Gruz, T. e Volmer, M., Z. Physik - Chem. A., 150, 203 (1930).
- 17 - Frunkin, AN., Z. Physik-Chem. A., 164, 121 (1933).
- 18 - Uhlig, H.H., Corrosion y Control de Corrosion, Ediciones Urmo, Espanha (1970).
- 19 - Lacourcelle, L., Traitments de Surface, n°132, 45-49 (Sept. 1974).
- 20 - Turner, D.R., AIChE Symposium Series, N°202, 77, 178-182 (1981).

- 21 - Lacourcelle, L., Traitements de Surface, n°131, 45-46 (Juin-Juillet, 1974).
- 22 - Pourbaix e Zoubov, Atlas D'Équilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris (1963).
- 23 - Flint, G.N. e Melbourne, S.H., Ibid., 38, 35-44; disc 89-94 (1961).
- 24 - Du Rose, A.H., Trans. Inst. Metal Finishing, 38, 27-34; disc. 84-86 (1961).
- 25 - Edwards, J. e Carter, V.E., Trans. Inst. Metal Finishing, 39, 142-151; disc. 151-153 (1962).
- 26 - A.S.T.M. -B-456 e B-456.
- 27 - British Standard 1224:1954.
- 28 - Report of the Comitée on Water Quality Criteria, Federal Water - Pollution Control Administration (1968).
- 29 - Galvanotech. + Oberflächenschutz, 7, 330 (1966).
- 30 - Blum e Rawdon, Trans. Amer. Electrochem. Soc., XLIV, 387 (1923).
- 31 - W.Machu, Galvanotecnica Moderna, Ed. Aguilar, Madrid (1959).
- 32 - Salauze, J., Traité de Galvanoplastie, Dunod, Paris (1956).
- 33 - Aten e Boerlage, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, XXXIX, 720 (1920).
- 34 - Hunt: Journ. Phys. Chem., XXXVI, 1006 (1932).
- 35 - Sellers, W.W. e Sanborn, C.B., 44th Ann. Tech. Proc. Amer. Electroplater's Soc., 36-41; disc. 159-160 (1957).
- 36 - Bertorelle, E., Trattato di Galvanotecnica, Hoepli, Milano (1974).
- 37 - Brenner, A., Zeutner, V. e Jennings, C.W., Amer. Electroplater's Soc. Research Report N°20, Plating, 39, 865-894, 899-927, 933 (1952).
- 38 - Report of the American Electroplater's Society Research N°5, Plating, 40, 1931-1400 (1950).

- 39 - Report of the American Electroplater's Society Research N^o5, Plating, 40, 1156-1160 (1950).
- 40 - Report of the American Electroplater's Society Research N^o5, Plating, 39, 1033-1037 e 1343-1349 (1952).
- 41 - Report of the American Electroplater's Society Research N^o5, Plating, 41-1307-1311 (1954).
- 42 - Instruções Técnicas de Banhos de Níquel Brilhante, Efco Udyllite Electroplating Processes, U.S.A. (1982).
- 43 - Udyllite Corpn: Brit. Pat. 564,232 (Aug, 1942).
- 44 - Watson, S.A. e Edwards, J., Ibid., 34, 167-198; disc. 222-231 (1957).
- 45 - Watson, S.A., Ibid, 37, 28-39; disc. 83-86 (1960).
- 46 - Lacourcelle, L., Traitements de Surface, n^o122 (Maio, 1973).
- 47 - Canning, Nifoss Process, Instruções Técnicas da W. Canning and Co. Limited (Junho, 1981).
- 48 - Britton, S.C. e Angles, R.M., Jnl. Electrodepositors' Tech. Soc. , 27, 293-319; disc. 320-322 (1951).
- 49 - Chawdwick, J., Electroplating, 6, 451-455 (1953).
- 50 - Britton, S.C., Fin and its Uses, Oct. 10-12 (1955).
- 51 - Lowenheim, F.A., Seller, W.W. e Carlin, F.X., Jul. Electrotechm. Soc., 105, 338-346 (1958).
- 52 - Britton, S.C. e Michael, D.G., Trans. Inst. Metal Finishing, 29, 40-58 (1953).
- 53 - Hammond, R.A.F., International Nickel Co. (Mond) Ld. Publ. n^o2420, 25pp. (1962).
- 54 - Tin Research Inst. Publ. n^o235, revised edn, 12pp. (1962).

- 55 - Brenner, A. e Riddell, G., Jul. Res. Nat. Bur. Standards,
37, 31-44 (1946).
- 56 - Brenner, A. e Riddell, G., Ibid., 39, 385-395 (1947).
- 57 - Gutzeit, G., U.S. Pats, 2,658,841 (Nov. 8, 1950) e
2,658,842 (Jan. 4, 1951).

1. CORROSÃO

1.1. Introdução

O termo corrosão é vulgarmente usado para designar todo o conjunto de acções de natureza química responsáveis pela destruição dos metais sob a acção do meio ambiente.

Autores há, como os ligados à NACE^(*) (1), que generalizam o conceito para os próprios fenómenos destrutivos resultantes de acções mecânicas (erosão) e também para os materiais não metálicos (betão, plásticos, madeira, ...).

Como o âmbito fundamental deste trabalho consiste na operação hidrometalúrgica de níquelagem dos materiais metálicos, subentenderemos sempre no seu decurso a primeira definição.

A corrosão é pois o "regresso às origens" ou, mais propriamente dito, a reposição no universo das formas termodinamicamente estáveis - o inverso da metalurgia extractiva. O seu processamento tem lugar sob a forma de reacções químicas do tipo heterogêneo e desenvolve-se através do contacto metal-meio corrodente. Se esse contacto estiver isento de humidade (electrólito), diremos que se trata duma corrosão seca, no caso contrário diremos tratar-se duma corrosão húmida.

A maior parte dos danos observados nas estruturas metálicas, nas suas mais diversas aplicações, têm como causa a corrosão húmida. Daí a razão porque só abordaremos este processo de corrosão, o qual tem início na superfície exposta e se vai progressivamente propagando para o interior.

(*) - Associação Nacional Americana dos Engenheiros de Corrosão.

A fig. 1.1 resume as formas mais frequentes dos fenômenos corrosivos segundo o modo como se apresentam ao observador.

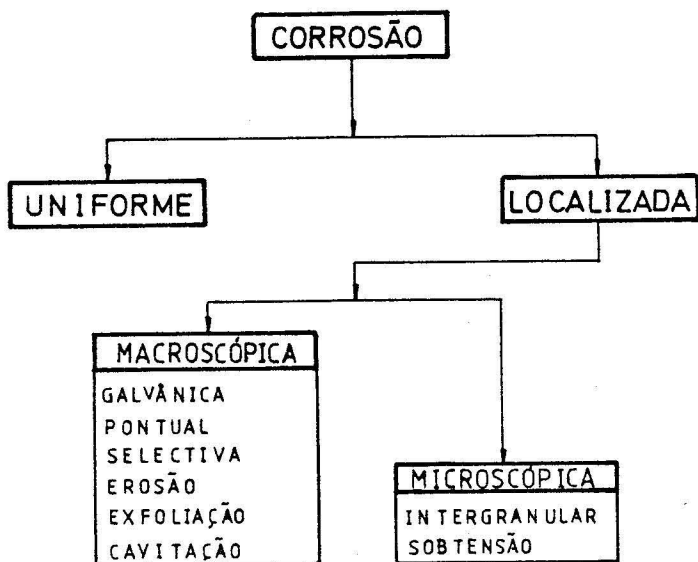


FIGURA 1.1-Formas correntes de corrosão

1.2. Mecanismo electroquímico

O princípio inerente às reacções elementares que têm lugar neste tipo de fenômenos - corrosão húmida - é equivalente ao duma vulgar pilha de Leclanché^(*), esquemáticamente representada na fig. 1.2. Nela pode vêr-se, que o trabalho eléctrico produzido resulta do fluxo de electrões do polo negativo para o polo positivo. Aquele trabalho deriva, muito naturalmente, da variação da energia livre sofrida pelo sistema

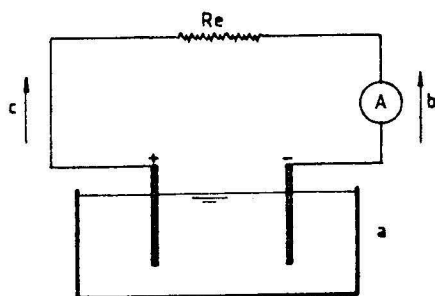
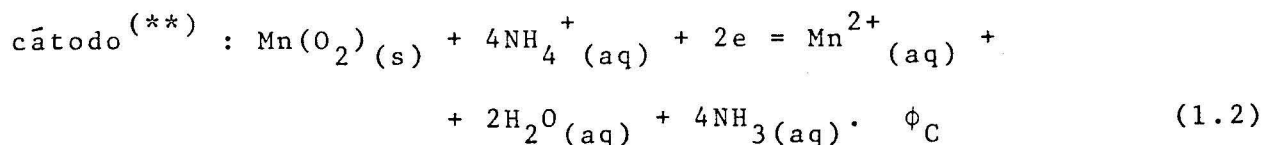
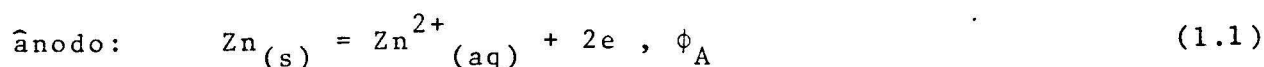


FIGURA 1.2-Esquema de funcionamento da pilha de LECLANCHÉ: a=gerador; b=sentido de circulação dos electrões; c=sentido da corrente.

(*) - A primeira pilha primária de que se teve conhecimento foi a de Volta em 1800.

e corresponde às seguintes reacções de eléctrodo (*):



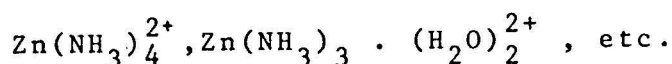
Os diferentes processos suscetíveis de intervir na vizinhança dum eléctrodo, mais exactamente na região da interface metal-solução são de duas naturezas:

- volúmica, como a difusão, a migração, a convecção e as reacções químicas homogêneas;
- e interfacial, como a transferência de carga (***) , a adsorção química ou física e as reacções heterogêneas.

Para a estrutura da zona da interface metal-solução admite-se uma constituição por sucessivas camadas em série, com características bem definidas sem que tal obrigue, necessariamente, a vincadas descontinuidades nas suas fronteiras. Assim ter-se-ão:

(*) - É um sistema de duas ou mais fases onde podem ocorrer reacções de oxidação-redução.

(**) - A natureza exacta da reacção catódica não é bem conhecida, se bem que se saiba haver uma redução do dióxido de manganêsio. Quando são impostos débitos elevados à pilha, o amoníaco libertado tenderá a formar uma camada isolante sobre o cátodo de grafite, no que é impedido pelos iões de zinco que para aí migram e com ele reagem dando lugar a complexos:



(***) - Esta operação constitui a verdadeira etapa electroquímica

- uma camada de transferência, onde os electrões participam nas reacções de eléctrodo;
- uma camada difusa, zona do electrólito na qual, tanto em regime de passagem de corrente ou não, existe em qualquer ponto uma densidade de carga e gradientes de potencial eléctrico e potencial químico (*);
- e uma camada de difusão, região do electrólito na qual, pela passagem de corrente, há um gradiente de concentrações relativamente á parte restante da solução (**).

Têm sido vários os modelos propostos tendo em vista a distribuição dos iões segundo aquelas camadas.

Para STERN (2), os iões têm dimensões finitas (só podendo aproximar-se do eléctrodo até uma distância crítica igualmente finita) e havendo possibilidade de químico-adsorções ou de adsorções específicas de certas espécies iónicas no eléctrodo, a dupla camada electroquímica resultaria da justaposição de:

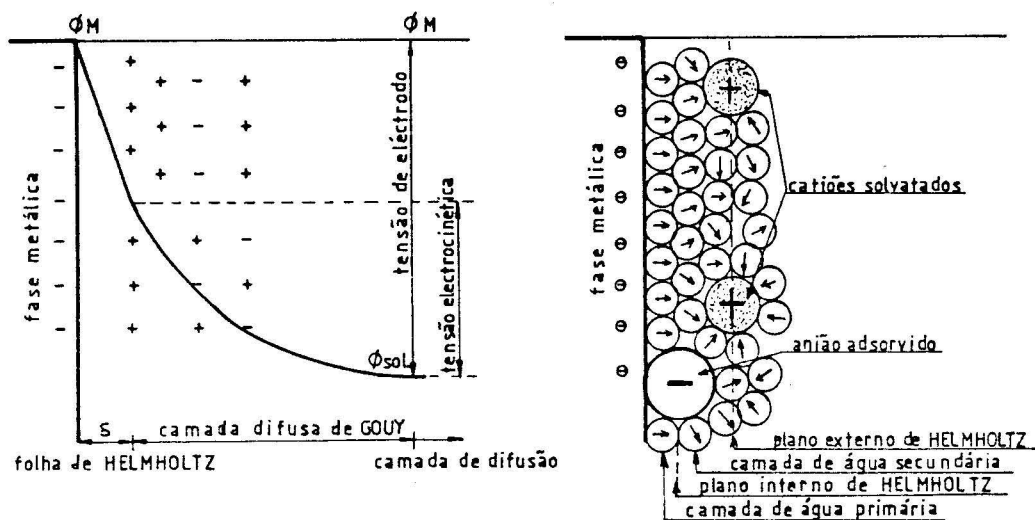
- Uma folha de HELMHOLTZ, folha molecular de água adsorvida e de água de hidratação dos iões (activados pelo campo eléctrico para o eléctrodo). A superfície do eléctrodo e a que passa pelo centro de gravidade eléctrico destes iões constituem as armaduras

(*) - O potencial químico numa dada superfície i presente em solução $(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,p,n_j} (j \neq i)$ - pode relacionar-se com a respectiva actividade pela expressão, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, (1.3)

(**) - Nesta camada os gradientes de potencial eléctrico e químico são mais fracos que os da camada difusa e a densidade de carga eléctrica em qualquer ponto é praticamente nula.

dum condensador, sendo a última superfície designada por plano médio de aproximação dos iões;

- Um segundo condensador (*) em série com o anterior que traduz a distribuição de cargas na camada difusa de GOUY (**). Nesta camada, a distribuição de cargas resultaria de duas espécies de forças, as unidireccionais devidas ao campo eléctrico e as pluridireccionais devidas à agitação térmica.



a) Modelo de STERN.

b) Modelo de BOCKRIS, DEVANATHAN e MULLER.

FIGURA 1.3 - Alguns modelos propostos para a "dupla camada electroquímica".

A fig. 1.3 a) mostra-nos a exemplificação deste modelo. Contudo, os catiões ou aniões podem ligar-se ao eléctrodo por outras forças que não sejam exclusivamente as de natureza eléctrica, mas por exemplo de

(*) - Capacidade do condensador - $C = I dt/dU$.

(**) - Segundo GOUY (3 e 4), a agitação térmica cria forças pluridireccionais que tendem a reduzir a uma única camada a "dupla camada electroquímica", sendo a segunda armadura do condensador assimilada por isso a um plano difuso (e não paralelo como o proposto por HELMHOLTZ) onde o potencial ϕ varia dum modo contínuo.

natureza química como são as de VAN DER WAALS. Esses iões adsorvidos perderão como é óbvio as suas moléculas de água de hidratação. Segundo GRAHAME (5-10), as forças não eléctricas actuam preferencialmente sobre os aniões, já que as energias de solvatação a eles associadas são normalmente mais baixas, e daí definir dois planos de HELMHOLTZ: um plano externo que corresponde à distância de média aproximação do centro das cargas positivas (catiões) à parede metálica, e o plano interno que diz respeito à distância de média aproximação dos centros das cargas negativas (aniões) químico-adsorvidas.

ESIN e SHIKOV (11) propuseram um modelo onde intervêm a orientação dos iões adsorvidos. Tendo em consideração os diferentes modelos e a posição dos dipolos das moléculas de água, BOCKRIS,DEVANATHAN e MULLER (12) sugerem para a "camada dupla electroquímica" o esquema apresentado na fig. 1.3.b.

No decurso deste trabalho e referente às reacções de eléctrodo adoptaremos as seguintes convenções:

- a corrente correspondente às reacções que transferem cargas positivas para o metal - corrente catódica - será negativa;
- a corrente associada às reacções que adicionam cargas negativas ao metal - corrente anódica - será positiva.

Na prática nem sempre se torna possível, dum modo tão clarividente como o apresentado na fig.1.1, diferenciar com rigor sobre a superfície metálica as zonas onde tem lugar a reacção anódica - zonas activas - das zonas onde tem lugar a reacção catódica^(*) - zonas menos activas - ou nc

(*) - Por vezes poderão ocorrer mais que uma reacção anódica ou catódica. Ver-se-á, mais adiante, quando da abordagem da niquelagem, que esse aspecto é de enorme importância no rendimento da operação e nas características dos electrodepósitos.

bres. Tal sô é viável quando se trate de acoplamentos macrogalvânicos (elêctrodos diferenciados física e quimicamente dum modo macroscópico), o que não sucede na grande maioria dos casos. Nestes últimos, como se mostra na fig. 1.4, a superfície metálica comporta-se como um verdadeiro sistema complexo de micro-elementos galvânicos, que se designam normalmente por pilhas ou células de acção local^(*). A corrosão verificada nas zonas anódicas é dita "corrosão normal".

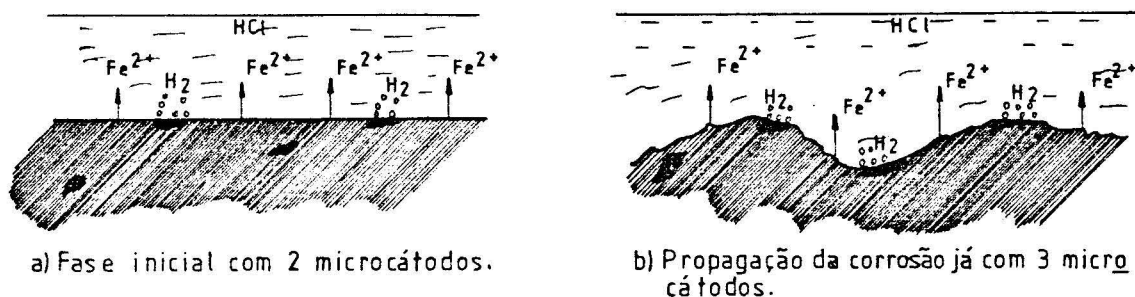


FIGURA 1.4-Evolução da corrosão dum metal devida a células de acção local.

A aplicação do princípio da conservação de energia a um processo electroquímico (esquemáticamente representado na fig. 1.2) permite escrever a seguinte igualdade:

$$E \cdot I = UI + R_i I^2, \quad (1.4)$$

E = força electromotriz da pilha ou diferença de potencial entre os dois elêctrodos quando $R_e = \infty$ e portanto $I = 0$;

U = tensão nos polos ou diferença de potencial nos elêctrodos quando a pilha debita corrente, $R_e \neq 0$ e portanto $I \neq 0$;

R_i = resistência interna do gerador.

(*) - As correntes daí provenientes chamam-se correntes de acção local:

A sua resolução em ordem a I - corrente de corrosão - permite-nos

$$I = \frac{E - U}{R_i} , \quad (1.5)$$

concluir, que o objectivo dos especialistas de corrosão deva ser o de minimizar ao máximo este valor, ou mais precisamente, a densidade de corrente anódica - I/A_a .

Para tal, ter-se-á de reduzir o numerador da equação (1.5), $(E-U)$, ou aumentar o seu denominador, R_i .

1.3. A polarização dos electrodos

Como se sabe da Termodinâmica, o critério de equilíbrio duma reacção, a uma dada temperatura e pressão, é o de que seja nula a respectiva variação de energia livre, enquanto que um seu valor negativo representará uma medida do afastamento relativamente àquele mesmo equilíbrio. Aplicando tal conceito às reacções electroquímicas em questão, poder-se-á dizer que a tendência à corrosão será tanto maior quanto mais elevada for a diminuição da energia livre da reacção.

Dum ponto de vista electroquímico a tendência à corrosão costuma expressar-se em termos de f.e.m. das células responsáveis pela corrosão. Na verdade, para uma reacção reversível^(*) a temperatura e pressão constante, a variação de energia livre da reacção é igual e de sinal contrário ao trabalho útil produzido, que neste caso é o trabalho eléctrico resultante do transporte das cargas eléctricas desde o potencial zero (antes do fecho do circuito) até ao potencial responsável pela movimentação das cargas (após o fecho do circuito) - f.e.m. da célula.

(*) - O significado de reversibilidade implica, que a transformação dum sistema se processe dum modo contínuo através de vários estados de equilíbrio, quer num sentido quer no oposto.

$$\Delta G = -W_f = -nFE, \quad (1.6)$$

Conclui-se pois assim, que quanto maior fôr a f.e.m. maior será a tendência à corrosão. Contudo, a análise termodinâmica dos fenómenos corrosivos em termos dos diagramas de equilíbrio tensão/pH - DIAGRAMAS DE POURBAIX -, por corresponderem a condições de reversibilidade, não permitem que deles se tirem conclusões quanto à cinética daqueles fenómenos. Efectivamente, as pilhas de corrosão operam sob condições de irreversibilidade^(*) devido aos fenómenos de polarização e queda ôhmica que nelas têm lugar. São esses fenómenos que de certo modo amenizam as consequências directas das acções corrosivas sobre os metais.

Entende-se por polarização como sendo o conjunto dos efeitos devidos à passagem de corrente que alteram a tensão eléctrica dum eléctrodo (ou a f.e.m. duma célula) relativamente ao seu valor sob corrente total nula. A relação gráfica entre a intensidade de corrente e as respectivas tensões de eléctrodo numa célula são chamadas curvas de polarização. É a posição relativa daquelas curvas e a sua configuração que nos permite identificar os fenómenos electroquímicos que têm lugar na pilha de corrosão e quais os mecanismos a eles associados. Por exemplo, da fig. 1.5, dada a disposição relativa das curvas de polarização da reacção anódica e catódica, concluir-se-á da impossibilidade de corrosão, por ser $\phi_A > \phi_C$, enquanto que da fig. 1.6 já se tira conclusão

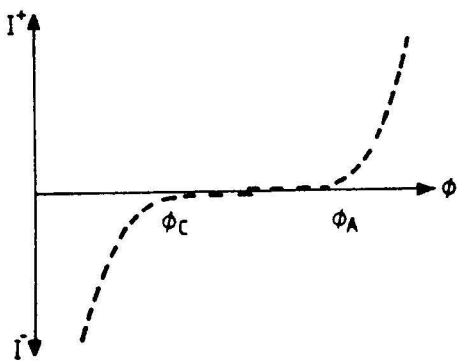


FIGURA 1.5

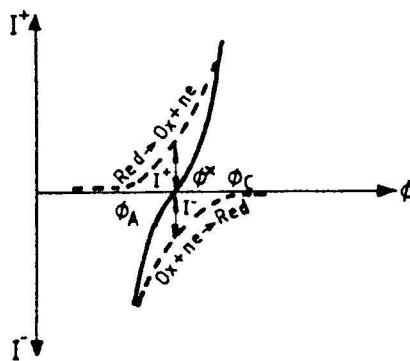


FIGURA 1.6

(*) - Por isso o seu trabalho útil é inferior ao duma pilha reversível.

contrária. Nesta, a curva a cheio representa a intensidade de corrente global, denomina-se por tensão de dissolução ou potencial de corrosão a tensão correspondente à corrente de corrosão - $I^+ = |I^-| = I^x$.

As causas da irreversibilidade dos fenômenos corrosivos ou, por outras palavras, da presença de sobretensões (que podem ser positivas ou negativas) nos eléctrodos ficam a dever-se aos seguintes fenômenos:

- transferência,
- difusão,
- reacção química,
- queda ôhmica,
- cristalização.

A sobretensão de transferência, η_a , encontra-se associada aos fenômenos electroquímicos que têm lugar na dupla camada e que dum ponto de vista prático são as simples reacções de oxidação ou de redução. Por isso, a sua velocidade dependerá da energia de activação da respectiva reacção. A expressão matemática da função que correlaciona a sua grandeza com a corrente que percorre a célula pode ser deduzida a partir dos conceitos teóricos habituais. Através dos trabalhos de MILAZZO (13), BUTLER (14), ANDUBERT (15), ERDEY - GRUZ E VOLMER (16) e FRUMKIM (17), aquela expressão pode ser escrita sob a seguinte forma:

$$I = K [Ox] \exp. \left[- \frac{W_o - \alpha n F \eta}{RT} \right] - K' [Red] \exp. \left[- \frac{W_o' + (1-\alpha) n F \eta}{RT} \right], \quad (1.8)$$

Se considerarmos que no equilíbrio electroquímico (a tensão existente na interface eléctrodo-solução é a tensão de equilíbrio reversível e igual em valor absoluto à tensão química) a corrente global do processo é nula, tem-se a igualdade:

$$|I^+| = |I^-| = |I_o|, \quad (1.9)$$

sendo I_o a chamada corrente de permuta. Então poderemos dar à equação (1.8) a seguinte forma:

$$I = I_0 \left\{ \frac{[Ox]}{[Ox]^\circ} \exp. \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \frac{[Red]}{[Red]^\circ} \exp. \left[- \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}, \quad (1.10)$$

Quando os fenômenos de difusão forem extremamente mais rápidos que os relativos à interface (metal-solução), pode dizer-se ser

$$\frac{[Ox]}{[Ox]^\circ} = \frac{[Red]}{[Red]^\circ} = 1, \quad (1.11)$$

permitindo-se pois simplificar a equação (1.10) que tomaria a forma:

$$I = I_0 \left\{ \exp. \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp. \left[- \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1.12)$$

A representação gráfica desta expressão sob a forma semilogarítmica encontra-se esquematizada na fig. 1.7. Da sua análise podem tirar-se as seguintes conclusões:

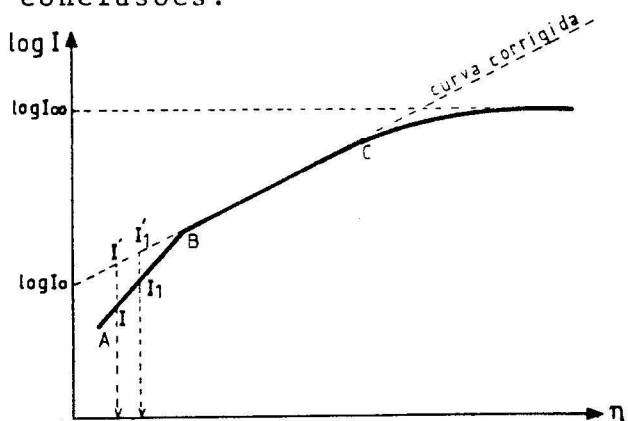


FIGURA 1.7 - Correlação entre a sobretensão de transferência e a corrente global de eléctrodo.

- a) Para fracas sobretensões (região AB), $\eta \ll \frac{RT}{\alpha n F}$, o desenvolvimento em série das exponenciais da equação (1.12) leva à expressão:

$$I = I_0 \left[\frac{n F}{RT} \eta \right], \quad (1.13)$$

que contém a intensidade de corrente de permuta, havendo assim a possibilidade de se tirarem ilações quanto à validade da hipótese de se considerar $\alpha + \beta = 1$ e, portanto, eventual correcção da curva experimental da reacção inversa.

b) Para sobretensões mais elevadas (região BC), $\eta \gg \frac{RT}{\alpha n F}$, verifica-se que a descarga é nitidamente superior à ionização, o que leva a desprezar-se o termo relativo à reacção inversa na equação (1.12) que passa por isso a tomar a forma:

$$I = I_0 \exp. \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] \quad , \quad (1.14)$$

já nossa familiar, e designada por equação de TAFEL (18), habitualmente sob a forma $\eta = a + b \log I$ em que $a = -b \ln I_0$ e $b = 2,3RT/\alpha n F$. As constantes a e b na equação de Tafel dependem, respectivamente, da energia de activação e concentração, e da temperatura e coeficiente α .

c) Para valores de η que ultrapassem o ponto C, o factor de difusão passa a ser relevante e a intensidade de corrente tende para um valor limite - I_∞ - chamada intensidade de corrente limite. Então não será válida a hipótese contida na equação (1.11), sendo vulgar admitir-se, para relação entre as concentrações da espécie oxidada ou reduzida no seio da solução e à superfície do eléctrodo, as seguintes expressões (19):

$$[Ox] = [Ox]^\circ \times \frac{I_\infty^- - I}{I_\infty^-} \quad e \quad (1.15)$$

$$[Red] = [Red]^\circ \times \frac{I_\infty^+ - I}{I_\infty^+} \quad . \quad (1.16)$$

Devido à passagem de corrente, a sobretensão de difusão aparece ligada ao desequilíbrio entre o consumo ou produção da espécie electroquimicamente activa no respectivo compartimento (catódico ou anódico) celular, e o fluxo difusional tendente à reposição da respectiva

concentração inicial. Isto é, se admitirmos tratar-se da electrólise (*) dum catião metálico, tal quererá dizer que a velocidade difusional (**) de reposição daquele no compartimento catódico é inferior à velocidade da reacção electroquímica. Aplicando o princípio da conservação da massa, em regime estacionário (***) , ao compartimento catódico ter-se-á em fluxos molares:

$$j = j_d + j_m = - D \left(\frac{dC}{dx} \right) + \frac{i t^+}{n F} , \quad (1.17)$$

ou ainda se multiplicarmos por nF,

$$i = - nFD \left(\frac{dC}{dx} \right) + i t^+ \quad (1.18)$$

Tomando a simplificação de Nernst (****) e resolvendo a expressão anterior em ordem a i, ter-se-á a expressão:

$$i = - \frac{n F D (C_o - C_e)}{\delta (1 - t^+)} \quad (1.19)$$

que nos mostra aumentar o seu valor com os seguintes procedimentos:

(*) - A electrólise, ao invés das pilhas de corrosão, necessita de trabalho do exterior para que tenham lugar as reacções de eléctrodo pretendidas - pilha secundária -.

(**) - A medida que se afasta do eléctrodo, o transporte de matéria por difusão vai progressivamente sendo substituído pelo transporte por convecção. Aliás, é este fenómeno de transporte que impede que a camada de difusão se estenda indefinidamente para o seio da solução.

(***) - Não se considera o fluxo molar devido à convecção - $j_c = C v_x$.

(****) - Nernst admitiu a existência duma camada de difusão fictícia de espessura δ na qual o perfil de concentrações seria linear.

- aumento da temperatura, por se ter um maior valor para a difusividade;
- elevação da concentração (C_0) da espécie electroquímica activa, por aumentar o gradiente de concentrações;
- redução do número de transferência do anião^(*), por aumentar a velocidade de migração;
- aumento da agitação, por redução da "camada de Nernst".

Quando, no exemplo em estudo da obtenção dum revestimento metálico, a corrente aumentar exageradamente, o processo de difusão do catião (dadas as suas limitações físicas) não conseguirá repor o défice da concentração no compartimento catódico e a sobretensão por difusão tenderá para infinito em virtude de $C_e \rightarrow 0$ - densidade de corrente limite.

Na prática tal nunca acontecerá, pois nessa altura passará a dar-se uma nova reacção de eléctrodo que consumirá o acréscimo de corrente para além desse valor limite.

Considerando o valor de i_L obtido da equação (1.19) para $C_e = 0$, tem-se, para expressão da sobretensão por difusão, a seguinte igualdade:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L - i}{i_L} \quad (1.20)$$

A sobretensão de reacção ou sobretensão química, resulta dum mecanismo semelhante ao da sobretensão por difusão. Ela tende a compensar as variações de concentração ligadas a reacções químicas que não sejam as de transferência de carga mas sim reacções secundárias.

(*) - Entender-se-á por número de transferência do anião, a percentagem de corrente transportada, por migração, pelos iões que não são a espécie electroquímica activa considerada.

A sobretensão de resistência ou queda ôhmica relaciona-se com a energia necessária para vencer a resistência ôhmica do electrólito ou de "filmes" que possam existir sobre os eléctrodos. Se I fôr a corrente total que percorre a célula, a sobretensão de resistência tem o valor RI , e a energia correspondente é dissipada sob a forma de calor por efeito de JOULE.

A sobretensão de cristalização pode atribuir-se à construção ou destruição do edifício cristalino dum metal. Esta sobretensão dependerá pois do modo como se processa a inserção do átomo metálico electrodepositado no resíduo cristalino do sólido metálico. É o que se procura mostrar na fig. 1.8.

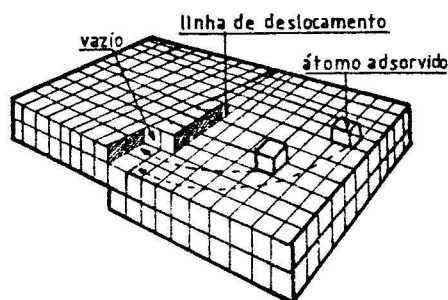


FIGURA 1.8 - Modelo representativo da formação do agregado cristalino dum electrodeposito (20).

Veja-se agora qual o significado termodinâmico da sobretensão dum eléctrodo.

Como se sabe, para uma transformação reversível, o integral $\int \frac{dq}{T}$ não depende senão das condições de fronteira e corresponde à variação da entropia do sistema:

$$\int_A^B \left(\frac{dq}{T}\right)_{\text{rev.}} = S_B - S_A = \Delta S \quad (1.21)$$

Para as transformações reais, o trabalho posto em jogo, comparativamente ao caso anterior, é menor, e daí:

$$\int_A^B \left(\frac{dq}{T}\right)_{\text{irr.}} < \Delta S \quad , \quad (1.22)$$

ou, para uma transformação infinitesimal,

$$\frac{dq}{T} < dS, \quad (1.23)$$

Tomando em consideração esta desigualdade para as transformações irreversíveis, pode escrever-se a seguinte igualdade:

$$T \cdot dS = dq + dq', \quad (1.24)$$

onde dq corresponde à permuta de calor entre o sistema e a vizinhança no intervalo de tempo dt , e dq' "o calor não compensado", segundo CLAUSIUS (*). Será possível então separar a variação de entropia em dois termos:

$$dS = dS_e + dS_i, \quad (1.25)$$

em que dS_e será o fluxo de entropia (positivo, negativo ou nulo) relativo às permutas com o exterior, e dS_i o aumento de entropia no interior do sistema devido às transformações irreversíveis que nele se desenrolam. Este último termo será nulo, como é óbvio, nas situações de reversibilidade.

De acordo com o primeiro princípio da termodinâmica pode escrever-se que:

$$dE = dq - pdv - (\phi^+ - \phi^-) dQ + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.26)$$

ou seja, sob condições de reversibilidade,

$$TdE = Tds - pdv - (\phi^+ - \phi^-)_{\text{rev.}} dQ + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.27)$$

e sob condições de irreversibilidade,

$$dE = Td\bar{S} - pdv - (\phi^+ - \phi^-)_{\text{irr.}} dQ + \sum_i \mu_i dn_i - TdS_i. \quad (1.28)$$

(*) - É o termo relativo ao que se passa no interior do sistema durante o mesmo intervalo de tempo dt .

Independentemente das permutas com o exterior e segundo DONDER (21), a irreversibilidade dos processos reais pode ser caracterizada pela afinidade A, através da seguinte expressão:

$$dq' = T d S_i = A \cdot d\lambda \quad (1.29)$$

Como já referido a propósito da reversibilidade e irreversibilidade destes fenómenos, o trabalho máximo susceptível de ser produzido na célula, em condições de temperatura e pressão constantes, é o da reversibilidade que se toma para medida da afinidade:

$$(-\Delta G) = A = nF (\phi^+ - \phi^-)_{rev.} \quad (1.6)$$

A afinidade será, por isso, sempre positiva para as transformações naturais (ΔG negativo) e negativa para as que sejam impostas por via de acções exteriores ao sistema.

Tomando as diferenças entre as expressões (1.27) e (1.28) e dividindo por dQ (igual a $nF d\lambda$), ter-se-á:

$$(\phi^+ - \phi^-)_{rev.} - (\phi^+ - \phi^-)_{irr.} = \frac{T d S_i}{n F d\lambda} \quad (1.30)$$

A relação $\frac{T d S_i}{n F d\lambda}$ medirá deste modo o afastamento das condições de reversibilidade do sistema, ou seja, traduzirá o somatório das diferentes sobretensões associadas à pilha de corrosão. Diferenciando as parcelas da variação de entropia total do sistema, de acordo com as zonas onde se desenvolve, podem escrever-se as seguintes expressões:

$$d S_{ia} = \frac{d\lambda}{T} \cdot nF \cdot \eta_a \quad , \quad (1.31)$$

$$d S_{ic} = \frac{d\lambda}{T} \cdot nF \cdot \eta_c \quad (1.32)$$

$$d S_{ir} = \frac{d\lambda}{T} \cdot nF \cdot RI \quad (1.33)$$

Se dividirmos a equação (1.32) por dt e tendo em conta que $I = nF d\lambda/dt$, obtem-se a expressão:

$$\frac{T d S_i}{dt} = (\eta_a + |\eta_c| + \eta_r) \cdot I, \quad (1.34)$$

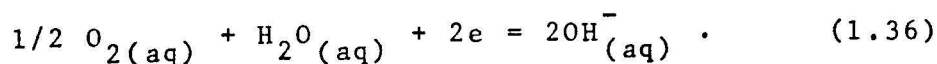
que traduz a potência de irreversibilidade do sistema.

Como resumo, do exposto neste ponto, pode dizer-se que:

- As curvas de polarização podem depender da natureza química e física do eléctrodo, de fenómenos de transporte, da actividade da espécie electroactiva e das condições do meio corrosivo (pH, formação de complexos, precipitação, ...);
- As sobretensões de eléctrodo expressam a irreversibilidade dos fenómenos corrosivos e, por isso, estão dependentes da variação da entropia do sistema.

1.4. Factores responsáveis pela corrosão

Como já referido, anteriormente, qualquer superfície metálica, quando exposta a um eléctrolito, comporta-se como um sistema complexo de moléculas que são as responsáveis pela conversão química do metal em produtos de corrosão. Em geral tem-se, para reacção catódica em meios ácidos, a libertação de hidrogénio (equação 1.35), e para meios neutros ou alcalinos a redução do oxigénio (equação 1.36), ou seja:



Vejamos de seguida quais as "heterogeneidades" que estão na origem daqueles "pequenos conversores de energia" ou pilhas.

1.4.1. Meio corrosivo

Relativamente ao meio corrosivo, os factores de corrosão mais importantes são:

- a) a concentração de oxigénio que dá lugar às chamadas células de arejamento diferencial;

- b) as temperaturas e pressão que condicionam a presença de O_2 no meio e actuam sobre a cinética das reacções;
- c) as impurezas do meio corrosivo, que consoante a sua natureza podem criar células galvânicas ou activarem os fenómenos anódicos por via de reacções secundárias;
- d) as agitações, por favorecerem a homogeneidade da solução, evitam que se formem células de concentração ou arejamento diferencial (de que são exemplo as chamadas células activas-passivas);
- e) os inibidores por actuarem sobre a sobretensão dos eléctrodos reduzindo a corrente de corrosão;
- f) o pH da solução, que interfere na cinética da reacção catódica e eventualmente em reacções secundárias. É o que sucede com a formação de complexos metálicos, por exemplo na protecção catódica de peças galvanizadas.

1.4.2. Metal ou liga

Por metal ou liga queremos englobar todos os factores que se relacionam dum modo directo com as superfícies sólidas metálicas. Eles são:

- a) Composição e estado estrutural - Quanto menos puro for o metal maior será a sua corrosão, desde que a impureza seja mais nobre, como por exemplo a presença de fósforo e enxofre num aço; a existência de fases (constituintes) a nível estrutural são igualmente um factor desestabilizador para o metal, manifestando-se a corrosão nas zonas mais activas.
- b) Tratamentos metalúrgicos - Estes podem estar relacionados com a própria laboração do metal ou com tratamentos térmicos ou mecânicos que visem impôr determinadas características físicas ao metal. Em quaisquer dos casos, a criação de heterogeneidades a

nível da estrutura metálica abrirá dessa maneira as portas aos fenômenos electroquímicos; por exemplo: um aço ao cromo, quando mantido durante um certo tempo num intervalo de temperaturas entre 500 e 800°C, originará a formação de carbonetos de crômio (Cr_4C , Cr_{23}C_6 , etc.) que, precipitando nas juntas da estrutura austenítica, vão permitir o ataque das zonas empobrecidas em crômio (zonas da solução sólida vizinha da junta do grão).

- c) Estado da superfície - Consoante o estado da superfície e as suas características físico-químicas, assim uma superfície metálica será mais ou menos activa. Na verdade, as adsorções relacionadas com determinados compostos químicos (ditos inibidores), ou com os fenômenos de sobretensão por transferência encontram-se dependentes das propriedades e rugosidade da superfície. Convém referir a este propósito que as superfícies sujeitas a operações de desengorduramento e decapagem (operações fundamentais num ciclo de niquelagem por electrodeposição), quando não protegidas, são extremamente sensíveis ao meio corrosivo.

1.4.3. Condições de utilização

Os acoplamentos galvânicos, a forma geométrica das peças e a sua posição relativa no meio corrosivo são também, do mesmo modo que os já citados, factores bastante influentes no comportamento das estruturas metálicas. Sumariamente, analisemo-los:

- a) Modo de acoplamento - A criação de pares galvânicos (cátodo e ânodo macroscopicamente diferenciáveis física e quimicamente) favorecerá a corrosão do semi-elemento mais activo. Como exemplo, citam-se as ligações entre troços de tubagens de aço macio que deverão ser feitas por meio de rebites ou de parafusos dum metal mais nobre, pois no caso contrário as densidades de corrente seriam de tal modo elevadas que colocariam os elementos de

ligação fora de serviço em pouco tempo^(*).

- b) Posição no meio corrosivo - A disposição das peças no meio é principalmente importante quando há fenômenos de transporte de quantidade de movimento (devidos a gradientes de concentração ou de temperatura) e o líquido possa também conter partículas abrasivas. Algumas situações práticas caracterizam bem a importância deste parâmetro, como sejam: as estacas - pranchas usadas na secagem de leitos de rios que sofrem corrosão por arejamento diferencial a nível da linha de água, as turbinas das centrais hidro-eléctricas que podem estar sujeitas à corrosão por cavitação desde que a cota do seu eixo relativamente à cota de jusante permita a libertação de vapor de água, etc.
- c) Forma geométrica das peças - Deverá impedir-se sempre, por via duma concepção adequada, as grandes alterações de trajectória das linhas de fluxo e a eventual produção de bolsas de ar, pois estas são as causas fundamentais das corrosões por cavitação. Como exemplo, pode dar-se o do "design" das pás dum agitador do tipo mecânico.

1.4.4. Tempo de exposição

Após estabelecido o mecanismo electroquímico, as características do par biunívoco metal-solução vão gradualmente evoluindo no tempo. Essa variação pode ser favorável à resistência do metal à corrosão, criando sobretensões ou outros fenômenos inibidores dos processos corro

(*) - Uma orientação seguida na prática é a do critério do "quarto de volte", segundo o qual a corrosão resultante da ligação entre metais cujo potencial difira de menos de 0,25V é equivalente à corrosão normal.

sivos,mas também pode ser desfavorável. Estão neste último caso as acumulações de produtos de corrosão ou doutros (incrustações calcáreas em permutadores) que, pelas suas características específicas de porosidade,de higroscopicidade e de fragilidade,tornam mais sensíveis as estruturas ao ataque sob a forma pontual.

2. A PROTECÇÃO DOS METAIS

2.1. Princípios gerais

Como já foi referido, a corrosão dos metais representa a tendência natural em regressarem às suas origens (sob a forma combinada com outros elementos, como surgem na natureza). Caberá pois ao Homem evitá-lo ou, na sua impossibilidade,limitá-la dentro de parâmetros permissíveis.

As actuações naquele sentido - protecção dos metais - podem desenvolver-se a nível dos próprios materiais,ou sobre o meio corrosivo.

Em matéria de protecção,não existem soluções milagrosas,mas apenas o bom senso alicerçado nos princípios fundamentais que regem os mecanismos electroquímicos. Nesse sentido, o conhecimento dos diagramas de corrosão de Evans são pois preciosa "ferramenta",por nos permitirem as necessárias reflexões inerentes ao modo como se processam os fenómenos electroquímicos e daí tirarem-se as ilações quanto à protecção mais correcta a adoptar. Assim,na fig. 2.1 vê-se que o aumento das sobretensões da reacção catódica e anódica são algumas das medidas benéficas que podem ser perfilhadas. É o que já frizámos,embora implicitamente, quando se apresentou a equação (1.5). Retomando-a e tendo em conta as expressões que se seguem,

$$E = \phi_C^o - \phi_A^o \quad , \quad (2.1)$$

$$U = \phi_{CI} - \phi_{AI} - R_s I \quad , \quad (2.2)$$

$$\phi_{AI} = \phi_A^o + \eta_{AI} \quad e \quad (2.3)$$

$$\phi_{CI} = \phi_C^o + \eta_{CI} \quad . \quad (2.4)$$

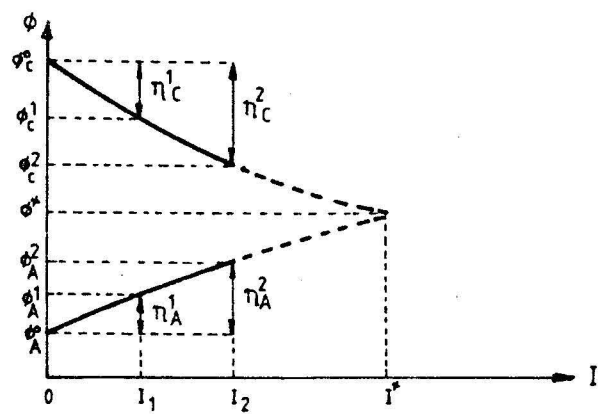


FIGURA 2.1- Diagrama de corrosão de EVANS.

diremos que a resistência interna do gerador (referente ao exemplo utilizado para esquematicamente sintetisar o mecanismo electroquímico dos fenômenos corrosivos) será então dada pela expressão seguinte:

$$R_i = \left(\frac{\eta_{AI} - \eta_{CI}}{I} + R_s \right) . \tag{2.5}$$

Consoante o valor relativo de cada parcela da equação anterior, assim se terá a corrosão sob os chamados controles anódico, catódico (*) ou ôhmico, como pode vêr-se na fig. 2.2.

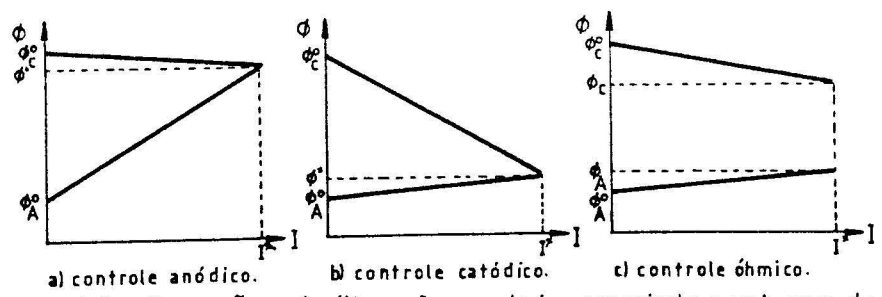


FIGURA 2.2- Corrosão sob diferentes controles consoante a natureza da sobre tensão preponderante.

Observando-a, verifica-se que um abaixamento da tensão da superfície metálica a valores iguais ou inferiores ao do potencial de circuito aberto do ânodo torna-a imune (**) à corrosão, enquanto que em quaisquer

(*) - Quando sob controle catódico, a presença de inibidores anódicos no meio pode conduzir a situações desastrosas quando eles se encontram sob concentração inferior ao valor crítico.

(**) - O que também se consegue pelo seu isolamento do meio corrosivo usando revestimentos orgânicos do tipo plástico - "Linings".

outras posições apenas se reduz a corrente e portanto a corrosão. Nesta última situação, e quando se trate de materiais susceptíveis de passivação, serão vantajosas as polarizações anódicas, por imporem no circuito uma intensidade de corrente - corrente passiva - praticamente desprezável (vêr fig. 2.4).

O modo de prevêr o comportamento do metal e tirar conclusões sobre as atitudes mais convenientes tendentes à sua protecção podem considerar-se sintetizados nos métodos gráficos de POURBAIX - diagramas de equilíbrio tensão/pH.

Como exemplo, tome-se o diagrama correspondente ao sistema Fe/H₂O (vêr fig. 2.3). A observação deste leva-nos a dividi-lo em 3 regiões:

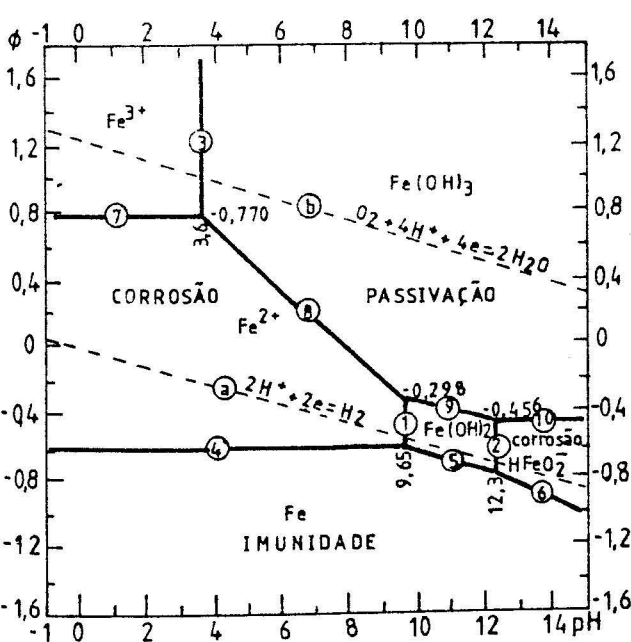


FIGURA 2.3-Diagrama de equilíbrio do sistema H₂O-Fe(22)

	Num. de ox.	M° (cal.)
Corpos sólidos: Fe	0	0
Fe(OH)2	2	-115570
Fe(OH)3	3	-166000
Corpos dissolvidos: Fe ²⁺	2	-20300
HFeO ₂ ⁻	2	-90627
Fe ³⁺	3	-2530

Reacções químicas:

- 1- Fe²⁺ + 2 H₂O = Fe(OH)₂ + 2 H⁺
- 2- Fe(OH)₂ = HFeO₂⁻ + H⁺
- 3- Fe³⁺ + 3 H₂O = Fe(OH)₃ + 3 H⁺

Reacções electroquímicas:

- 4- Fe²⁺ + 2 e = Fe
- 5- Fe(OH)₂ + 2 e + 2 H⁺ = Fe + 2 H₂O
- 6- HFeO₂⁻ + 2 e + 3 H⁺ = Fe + 2 H₂O
- 7- Fe³⁺ + e = Fe²⁺
- 8- Fe(OH)₃ + e + 3 H⁺ = Fe²⁺ + 3 H₂O
- 9- Fe(OH)₃ + e + H⁺ = Fe(OH)₂ + H₂O
- 10- Fe(OH)₃ + e = HFeO₂⁻ + H₂O

- uma primeira onde a corrosão é termodinamicamente possível - zona activa - e os produtos de corrosão são o Fe³⁺, Fe²⁺ ou HFeO₂⁻;
- uma segunda onde, apesar de termodinamicamente possível a velocidade de corrosão dum ponto de vista prático não tem valores mensuráveis - zona passiva - formação de filmes protectores de O₂ adsorvido, de Fe(OH)₂ ou de Fe(OH)₃;
- e finalmente a última, onde a corrosão é termodinamicamente impossível - zona de domínio do Fe -.

2.2. Processos de protecção

Vejamos agora quais os modos de proceder mais utilizados na protecção dum metal base:

- a) Protecção catódica - Processo de imunizar o metal em presença do meio corrosivo, levando-o ao potencial de circuito aberto das áreas anódicas. Para tornar catódica a estrutura poder-se-ão utilizar correntes impostas ou ânodos de sacrifício; o primeiro método baseia-se em alimentar a estrutura (ligada ao polo negativo) com uma corrente exterior empregando-se como ânodos auxiliares sucata de ferro ou grafite, enquanto que o segundo método se baseia no acoplamento do metal base com um outro mais activo nas condições do meio corrosivo considerado.
- b) Protecção anódica - Consiste em polarizar anódicamente os elementos metálicos susceptíveis de passivação, nas condições do meio em questão, usando passivantes (18) ou correntes impostas. O seu objectivo é o de alcançar a zona passiva da função de polarização, ou seja, o potencial relativamente ao qual se tem uma corrente circulante mínima - intensidade de corrente passiva -, como pode vêr-se na fig. 2.4.

Elementos há que, por si sós, atingem e se mantêm na zona passiva - elementos auto-passivos -, de que são exemplos para as utilizações normais, os aços inox, o níquel, o crómio, o alumínio, etc.

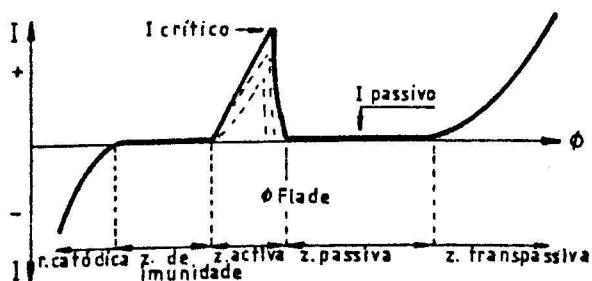


FIGURA 2.4 - Curva de polarização dum metal passivável.

O valor do potencial Flade^(*) e conseqüentemente da intensidade de corrente ficará dependente dos factores do meio.

c) Eliminação do contacto entre o metal e o meio corrosivo - Este processo baseia-se no isolamento entre a superfície metálica e o meio agressor pela interposição dum extrato orgânico ou inorgânico isento de poros. Esta característica será por isso de extrema importância e daí a necessidade dum rigoroso controle de qualidade do revestimento de protecção.

Na galvanoplastia, a plastificação dos reactores é o procedimento mais utilizado, não só pela sua versatilidade mas também pela sua durabilidade, quando aqueles operam sob condições ácidas.

A niquelagem dos materiais ferrosos e não ferrosos pode assim, dum ponto de vista teórico-prático, inserir-se nas duas seguintes modalidades de protecção:

- 1^a. - Do tipo a), quando o electrodepósito não sendo "perfeito" tenha por base um metal mais nobre;
- 2^a. - Do tipo c), se o revestimento não tiver poros.

Quando o revestimento de níquel for mais nobre que o metal base e não esteja isento de poros, o seu comportamento será o de um verdadeiro catalizador dos fenómenos corrosivos. É o que pode vêr-se na fig. 2.5, onde a corrosão do revestimento iniciada na base das gretas do filme

(*) - O potencial Flade referencia a passagem do estado activo ao estado passivo ou vice-versa, ou seja, a criação ou destruição do "filme" passivante. Segundo Uhlig (18), a sua correlação com o pH do meio é dada pela expressão seguinte:

$$\phi_F = \phi_F^0 - 0,059 \text{ pH} \quad . \quad (2.6)$$

passivo de crômio^(*) se propaga sob a forma de picaduras hemisféricas (23) até ao metal base; a partir dessa altura será a parte metálica base que passa a ser atacada, como se mostra na fig. 2.6. Então são os produtos de corrosão exsudados para a superfície e com possíveis empolamentos do próprio revestimento.

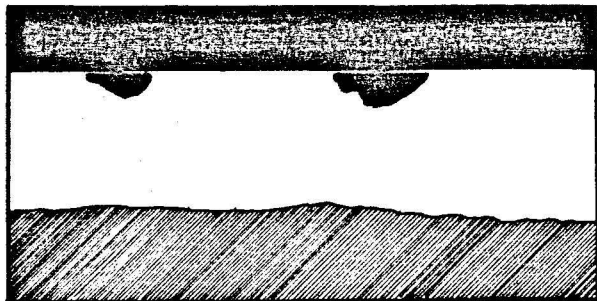


FIGURA 2.5-Picaduras hemisféricas na camada de níquel nas primeiras etapas da corrosão, após 6 meses de exposição em atmosfera industrial (23).

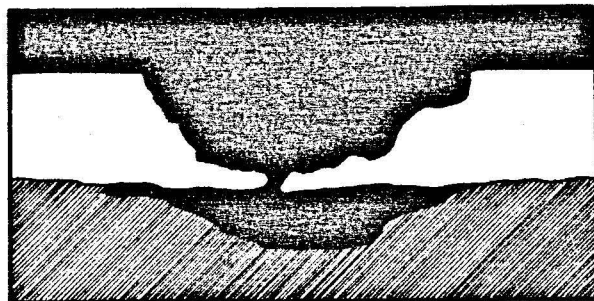


FIGURA 2.6-Picaduras de corrosão na sua última etapa, quando a penetração é completa e o metal base começa a corroer preferencialmente ao níquel, após 59 meses em atmosfera industrial (23).

A pouca ductibilidade dos revestimentos brilhantes de níquel tornam-nos pouco aconselháveis para a protecção de materiais^(**) que venham a estar sujeitos a meios demasiadamente agressivos. Essa vulnerabilidade reside, em grande parte, nas tensões internas criadas pela incorporação de elementos secundários^(***) nos electrodepósitos, como o de-

(*) - O crômio sob delgadas espessuras, $\sim 0,5\mu$, é usado como passivador dos revestimentos de níquel.

(**) - Como exemplos citam-se, os parachoques de automóveis, embalagens alimentares, ligadores de cabos de alta tensão, etc.

(***) - O enxofre é um dos elementos químicos que mais vulgarmente co-deposita com o níquel. A sua presença deve-se aos aditivos intencionalmente introduzidos nos banhos de electrólise tendo em vista a obtenção de depósitos de elevado poder de reflexão - revestimentos brilhantes -.

-monstram algumas experiências recentemente efectuadas (24).

Em face do exposto, são pois compreensíveis os esforços que o hidrometalurgista desenvolve no sentido de superar as contrariedades limitativas do seu uso, e que no geral se resumem nas seguintes atitudes:

- a) - Evitar a produção de poros no revestimento, quer por um controle apertado dos parâmetros de electrólise, quer pelo uso de maiores espessuras;
- b) - Emprego de camadas múltiplas de níquel com diferentes propriedades físico-químicas - revestimentos duplos ou triplos -.

Os revestimentos duplos são constituídos por uma primeira camada semi-brilhante com teores em S inferiores a 0,005%, sobre a qual se deposita uma camada brilhante de teores em S da ordem dos 0,04%. Uma vez iniciada a sua corrosão, do modo já referido anteriormente, ao alcançar-se a interface níquel brilhante - níquel semi-brilhante, as picaduras passam a propagar-se lateralmente com uma quase nula penetração da camada semi-brilhante, como pode vêr-se na fig. 2.7.

Os revestimentos triplos resultam da aplicação de mais uma camada entre a brilhante e semi-brilhante, sendo aquela electroquimicamente mais activa que qualquer uma destas. É o que se mostra esquemáticamente na fig. 2.8.

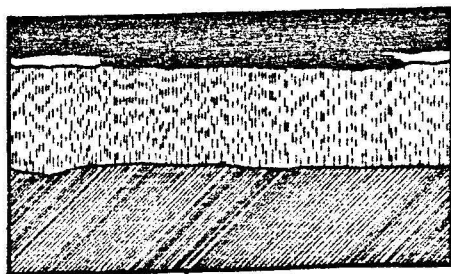


FIGURA 2.7-Picadura superficial num revestimento duplo de níquel, ficando a corrosão limitada á camada superficial brilhante após 29 meses em exposição numa atmosfera industrial (23).

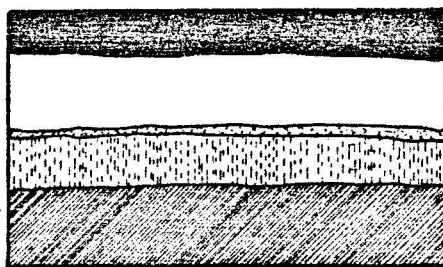


FIGURA 2.8-Revestimento triplo de níquel.

A elevada resistência manifestada pelos revestimentos duplos e triplos fica a dever-se aos melhoramentos introduzidos no processo de protecção e que são:

- 1- Boa ductibilidade, que impede as microfissuras durante o ataque;
 - 2- Redução da penetração das picaduras pelo uso duma camada semi-brilhante;
 - 3- Diminuição dos custos de polimento do metal base e da superfície de acabamento.
- c) Passivação do revestimento por uma fina película de crômio^(*), quando esteja isenta de poros.

Nos últimos tempos tem-se procurado desenvolver a produção de filmes de crômio mais espessos que os habituais $-1,25\mu-$ (25), usando para isso maiores conteúdos de sulfato nos banhos e sob condições de temperatura e densidades de corrente mais elevadas. Contudo, mesmo quando seja possível obtê-los, dadas as deficientes características mecânicas dessas delgadas películas de crômio, nada garante que durante o tempo de vida da peça revestida não venha a ter lugar a microfissuração daqueles filmes de revestimento.

Assim, não é de admirar que a evolução tecnológica neste campo de passivação-protecção esteja voltada fundamentalmente para a criação de películas de crômio microfissurado. Estas, pelo maior número de pilhas de corrosão que geram á superfície, reduzem significativamente a penetração do níquel exposto ao meio corrosivo na base das microfissuras. A fig. 2.9 mostra

(*) - Este elemento é facilmente passivável, $\phi^{\circ}F = -0,2V$, o que lhe confere uma elevada resistência química.

um exemplo do emprego de crômio microfissurado, e dela também se pode inferir da possibilidade de haver pequenos despreendimentos da película.

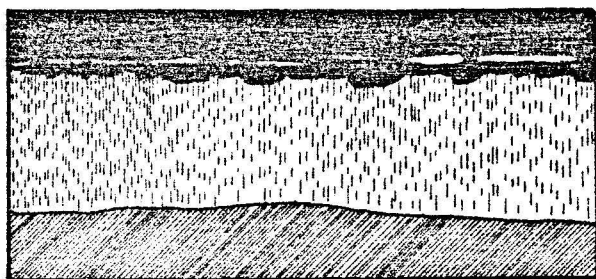


FIGURA 2.9-Aspecto metalográfico da corrosão do níquel sob uma película fina de crômio microfissurado. Algumas picaduras já se encontram unidas entre si (23).

- d) - Uso de outros processos de niquelagem - niquelagem química -, que pela sua maior eficácia no recobrimento de zonas normalmente inacessíveis ao procedimento tradicional permitem a obtenção de revestimentos mais uniformes e isentos de poros (47).

Por este processo podem atingir-se espessuras da ordem de 200 μ , com dureza Vickers compreendida entre 450-1000 H.V. e altamente resistentes ao desgaste e abrasão.

- e) - Procura de ligas mais resistentes - Sn/Ni.

Estes revestimentos, pelas características de resistência que apresentam à corrosão (48-52), estão hoje em dia a ser cada vez mais utilizados em diversas aplicações: cabos de televisão, componentes electrónicos, peças de instrumentos musicais, aparelhos científicos e ópticos, artigos de culinária (caçarolas, frigideiras, chaleiras,...), etc., etc.

Os procedimentos sugeridos aparecem na prática, por via de regra, sob a forma de especificações (26,27,...), como pode vêr-se no quadro 2.1. Contudo, quando os revestimentos de níquel possam vir a contactar produtos alimentares têm igualmente de ser tomados em consideração outras normas. Estas últimas, apoiadas normalmente nas determinações emanadas dos competentes órgãos de saúde pública, visam controlar a presença de elementos tóxicos provenientes dos produtos utilizados na ope-

QUADRO 2.1 - Especificação das espessuras dos revestimentos de níquel (*)
segundo a norma Britânica (27).

Condições de serviço	Material base	Designação	Espessura de Ni (µ)
Severas	Aço	Ni 12 S	30
	Cobre ou latão	Ni 6C	15
	Ligas de zinco	Ni 10Z	7,5 Cu 25 Ni
Moderadas	Aço	Ni 8S	20
	Cobre ou latão	Ni 3C	7,5
Suaves	Ligas de zinco	Ni 6Z	15 Ni
	Aço	Ni 4S	10
	Ligas de zinco	Ni 3Z	7,5 Cu 75 Ni

(*) - A película passiva de crômio, para os vários casos, deverá ter uma espessura mínima de 0,25 µ.

-ração de niquelagem, e também a própria contaminação resultante do seu ataque nesses mesmos meios corrosivos. Na verdade, quer o níquel quer o crômio, são elementos relativamente tóxicos, como pode depreender-se dos teores admissíveis em efluentes ou águas de abastecimento público, respectivamente 0,1 p.p.m. e 0,05 p.p.m. (28,29).

A nossa experiência, ligada a produtores e exportadores de artigos destinados à culinária, tem-nos possibilitado avaliar do rigor colocado na comercialização de produtos para fins culinários por parte de outros países da Europa e América e cujas normas se encontram no quadro 2.2. Infelizmente, apesar das N.P. referidas nesse quadro, já o mesmo não pode ser dito para o nosso País, onde artigos como chaleiras, "fondues", fôrmas, talheres, etc., sob as mais diversas marcas são comercializadas sem o mínimo de controle de qualidade Estatal.

É pois tempo, por revisão das estruturas normativas e fiscalizadoras da saúde pública, de começar a impôr-se lentamente, mas com determinação, a obrigatoriedade de certificados de qualidade (sob pena de pesadas sanções) para os produtos nacionais e estrangeiros destinados à culinária ou indústria alimentar.

QUADRO 2.2 - Síntese de algumas normas a aplicar a peças niqueladas destinadas a fins cutinários ou indústria alimentar.

Norma (País)	Procedimento experimental	Teor máximo permitido pp.m. (partes/partes); (mg/dm ²)						
		Pb	Cd	Ni	As	Bi	Mn	V
U.S.A. ^(a) e também as N.P. 1029-1033 e 1399-1400	Colocar o artigo durante 24hr em contacto com uma solução a 4% em ácido acético á temperatura de 25°C.	6.0	0,4	-	-	-	-	-
Canadá ^(b)	Introduzir na peça 1l de água e aquecer á ebulição durante 15 min.	0,05	-	-	-	-	-	-
Reino Unido ^(c)	Remover um dado estrato metálico por via mecânica, pesá-lo e dissolvê-lo. Determinar o teor de Pb e expressá-lo em partes por parte de revestimento.	(20 por 10000)	-	-	-	-	-	-
Suécia	Sujeitar a peça a um ataque em 3 estágios sucessivos de 15min de duração, sempre com uma solução fresca de ácido acético a 4% á temperatura de ebulição.	3,0	0,1	-	-	-	-	-
Alemanha e Holanda ^(d)	Impôr á peça uma fervura com ácido acético a 3% durante 2 hr. Dosear a migração global e específica em mg/dm ² .	[0,1]	[0,01]	[1,0]	[0,01]	[1,0]	[6,0]	[1,0]

a) Food and Drug Administration Regulations Governing Lead and Cadmium Content in Dinnerware.

b) Regulations Respecting the Sale Avertising and Importation of Kettles.

c) The Cooking Utensils (Safety) Regulations, nº 1957 (1972).

d) Lei de mercadorias, C II - 23 b págs 7 - 10 e C III - 55 págs 191 - 193 e 220 - 222. A migração global multiplicada pelo factor de cálculo (6 para artigos em contacto prolongado com alimentos e 0,5 para contactos curtos) não pode exceder o valor de 60 mg/dm². Os mesmos factores são utilizados para as migrações específicas.

3. NIQUELAGEM

3.1. Fundamentos sobre a formação dum electrodepósito

Antes de abordarmos os aspectos teóricos e práticos relacionados com a obtenção de revestimentos electrolíticos de níquel, procuremos, embora resumidamente, analisar o mecanismo subjacente à formação e crescimento dos electrodepósitos.

Todos os revestimentos electrolíticos são constituídos por cristais de tamanho médio ou microscópico, cujas propriedades físicas ficarão dependentes da estrutura adquirida no decurso da electrólise.

Actualmente dispomos de várias teorias (30-32) para explicar o mecanismo da formação desses depósitos cristalinos. De entre elas, a exposta por BLUM e RAWDON é a mais simples, a que parece mais lógica e a mais seguida.

Num processo de cristalização convém diferenciar os fenómenos relacionados com a formação dos gérmenes cristalinos dos que a seguir lhe seguem, e que dizem respeito ao seu crescimento.

3.1.1. Criação dos núcleos de cristalização

Segundo BLUM e RAWDON, a formação dos primeiros embriões cristalinos assenta nos seguintes três postulados fundamentais:

- 1º - Simultaneidade entre a descarga dos iões sobre o cátodo e a cristalização do electrodepósito. Quer dizer, a transformação do ião metálico em átomo, por perda de electrões, só tem lugar mesmo sobre a superfície catódica^(*), fixando-se aquele

(*) - Esta hipótese está longe de ser aceite por todos. Assim, ATEN e BOERLAGE (33) admitem que a perda dos electrões dos catiões se processa aquém da superfície catódica, criando-se assim uma saturação de átomos metálicos no electrólito circundante, e daí que a formação dos cristais não passe da cristalização vulgar dum solução sobressaturada.

então definitivamente no ponto de contacto;

- 2º - A pressão ou tensão de dissolução depende do tamanho do cristal metálico considerado (*). Assim, em qualquer ponto do cristal, as forças de ligação entre os átomos tendem a contrariar a sua passagem à solução - tensão de dissolução -. Esta deverá ser maior para um átomo isolado que para um pequeno cristal, e maior ainda deste que para um cristal de dimensão superior;
- 3º - A descarga iônica processa-se nos pontos da superfície catódica onde a diferença de potencial solução-cátodo for mínima, semelhantemente ao que ocorre com dois metais presentes em solução sob a mesma concentração iônica, em que o mais electropositivo será o depositado primeiro.

Baseando-nos nestas considerações, pode imaginar-se para mecanismo de formação dum depósito a seguinte sequência de estágios elementares:

- a) - Descarga inicial dos iões metálicos sobre o cátodo, cujos átomos isolados assim produzidos serão futuramente os gérmenes da cristalização;
- b) - Posteriormente, se o empobrecimento da película catódica não for grande, os iões metálicos, em virtude do 2º e 3º postulados, descarregar-se-ão sobre os gérmenes cristalinos já constituídos. Se, pelo contrário, houver um elevado empobrecimento do católito, então, de acordo com o 3º postulado haverá a criação de novos núcleos cristalinos.

(*) - Hunt (34) crítica severamente este postulado, baseando-se em parte nos resultados de Anderson (35) que mostraram ser o potencial de cristais grosseiros de zinco igual ao do de finos cristais.

3.1.2. Crescimento dos gérmenes cristalinos

Uma vez constituídos os primeiros núcleos cristalinos, a estrutura definitiva do depósito ficará dependente das velocidades de crescimento e de formação dos novos gérmenes cristalinos. Ou seja, os íões descarregar-se-ão de modo a que os átomos daí resultantes seguem a posição e orientação dos já existentes, ou então dão lugar a novos cristais, por distribuição diferente.

Independentemente do modo como se processa o crescimento, os electrodepósitos podem dividir-se em três grupos:

GRUPO I - Electrodepósitos caracterizados por um crescimento contínuo de todos os gérmenes cristalinos inicialmente formados, sem aparecimento de novos cristais. Os depósitos cristalinos podem ser constituídos por cristais contíguos - simétricos ou aciculares, ou isolados - colunas ou fibras;

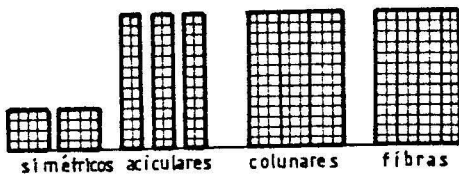


FIGURA 3.1-Grupo I (32).

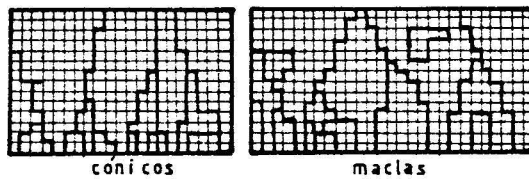


FIGURA 3.2-Grupo II (32).

GRUPO II - (fig. 3.2) - Nestes depósitos somente uma parte dos gérmenes cristalinos primitivamente formados continua o seu desenvolvimento, não havendo todavia formação de novos gérmenes. A sua estrutura normal é a cônica, podendo no entanto aparecer sob a forma de maclas;

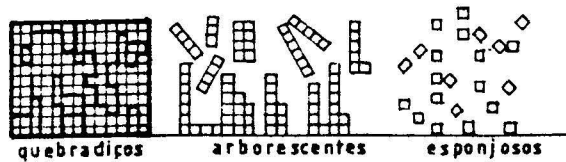


FIGURA 3.3-Grupo III (32).

GRUPO III - (fig. 3.3) - Engloba os electrodepósitos onde o crescimento se processa conjuntamente com a criação de novos cristais. Estes depósitos cristalinos apresentam-se correntemente com estruturas quebradiça, compacta, arborescente ou esponjosa.

3.2. Parâmetros de electrólise

A operação de electrólise, ao invés das pilhas de corrosão necessita de trabalho eléctrico exterior para que tenham lugar as reacções de eléctrodo pretendidas. A partir do instante em que se aumenta a tensão nos polos do reactor -U-, a polaridade do cátodo, torna-se cada vez mais negativa, e a do ânodo cada vez mais positiva. É o que mostra esquemáticamente a fig. 3.4.

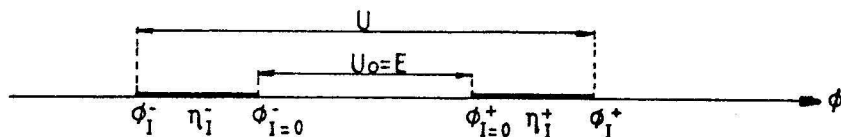


FIGURA 3.4- Representação esquemática da variação de tensão nos bornes duma célula de electrólise.

Ao preço a que se encontra a energia eléctrica e tomando em consideração a equação (1.4), conclui-se serem vantajosas as diminuições de sobretensão e as resistências do electrólito.

As características físicas e químicas dos electrodepósitos de níquel subordinam-se à estrutura final obtida, a qual, por sua vez, dependerá do empobrecimento da espécie electroquimicamente activa - Ni²⁺ - na película líquida catódica. Vejamos os factores cujo ajustamento tem implicações na estrutura dos electrodepósitos, particularmente para os que provêm de banhos do tipo Watts.

3.2.1. Estado da superfície

O estado da superfície do metal-base é um factor decisivo nas características de aderência, porosidade, uniformidade e brilho dos elec-

-trodepósitos. Somente superfícies perfeitamente lisas e polidas permitem que industrialmente se forneçam padrões uniformes na qualidade do produto acabado. O uso de alguns agentes de adição pode, de certo modo, compensar algumas irregularidades eventualmente presentes.

Assim, uma superfície correctamente preparada passará por um prévio polimento seguido dum desengorduramento (tricloroetileno e ou detergente alcalino químico ou electrolítico) e desoxidação (normalmente ácido clorídrico^(*)). Entre cada uma destas operações deve intercalar-se uma lavagem com água corrente.

Antes da operação de niquelagem, alguns metais-base exigem um tratamento adicional de superfície, vulgarmente designado por activação. Alguns desses tratamentos estão expressos no quadro 3.1.

3.2.2. Concentração dos iões metálicos

O conteúdo em iões metálicos das soluções de niquelagem prende-se com os seguintes aspectos fundamentais:

- aumento da condutibilidade;
- uso de densidades de corrente elevadas;
- poder de penetração e
- estrutura dos electrodepósitos.

Para se obterem soluções de elevada condutibilidade poder-se-á actuar na concentração dos iões electroquimicamente activos, ou na dos iões provenientes de outros compostos químicos. A primeira possibilidade, que permite o emprego de maiores densidades de corrente, traduz-se geralmente por uma perda do poder de penetração e pela obtenção de es-

(*) - Alguns metais exigem soluções alcalinas, como por exemplo o alumínio e suas ligas.

QUADRO 3.1-Tratamentos prévios de alguns metais a sujeitar á niquelagem (35).

Material	Composição		Tratamento prévio			
	Ni(%)	Outros elementos	Banho de activação	Cuba	Eléctrodos	Operação
Liga Permaníquel ⁽⁺⁾ 300. Liga Duraníquel	98,6 94	4,5% Al	25% H ₂ SO ₄ 165 g/l de H ₂ SO ₄ a 66°Bé (21-26°C).	Revestida a vidro, chumbo, borracha ou plástico.	Pb químico.	Anódica a 2,16 A/dm ² durante 10 min.; depois a 21,6 A/dm ² durante 2 min. Finalmente catódica durante 2 a 3 seg. e lavar.
Liga Incoloy ⁽⁺⁺⁾ 801 Aço Inox 18/8	32 8	20,5% Cr + 4,5% Fe 18 % Cr + Fe	Solução ácida de NiCl ₂ . 6 H ₂ O - 240 g/l deste sal + 86	Revestida a vidro, borracha ou plástico.	Ni isento de carbono	Anódico durante 2 min. e catódico durante 6 min. a 3,24 A/dm ² . Usar soluções distintas.
Ferro Ni- Resist ⁽⁺⁾ tipo 1 tipo 2	14 20-35	Resto Fe Resto Fe	O mesmo que para o Duraníquel.			Tipo 1- Anódica a 10,8 A/dm ² durante 1 min. e depois a 21,6 A/dm ² durante 4 min. Tipo 2- O mesmo que para o Duraníquel.
Liga Incoloy 901	42,7	13,5% Cr	HF a 50% á temperatura ambiente.	"		Imersão durante 10s.

(+)- Marca registada

(++)- O mesmo procedimento pode ser usado para as ligas Inconel 600, 722 e 750 (neste caso o tratamento anódico será só de 15s.), Invar 36, Ligas 42% Ni-Fe e 46-50 % Ni-Fe, Nimonic 75 e 80 A.

- estruturas de grão grosseiro. Apesar de tudo, a fim de se aproveitar os benefícios das soluções ricas em Ni^{2+} , procura-se com o uso de outros sais - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , NaCl , KCl - reduzir simultaneamente as sobretensões e o quantitativo de Ni^{2+} disponível na película catódica (por efeito do ião comum). Deste modo, conseguem-se estruturas de grão mais fino e menores custos de operação.

O conteúdo dos iões de níquel nos banhos correntes^(*) será fornecido na maioria pelo $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e pelo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo a sua reposição feita através da reacção anódica e de eventuais adições periódicas daqueles compostos. Essas adições, ocorrerão sempre que o rendimento anódico fôr inferior ao catódico. Tal é compreensível se nos lembrarmos que o Ni é um metal facilmente passivável. Será por isso aconselhável fazer uso de ânodos despolarizados como os da Mond Nickel Co. e da International Nickel Co., com um rendimento anódico mais elevado e também com menores perdas. A fig. 3.5 mostra as suas curvas de polarização anódicas comparativamente às de outros tipos de ânodos.

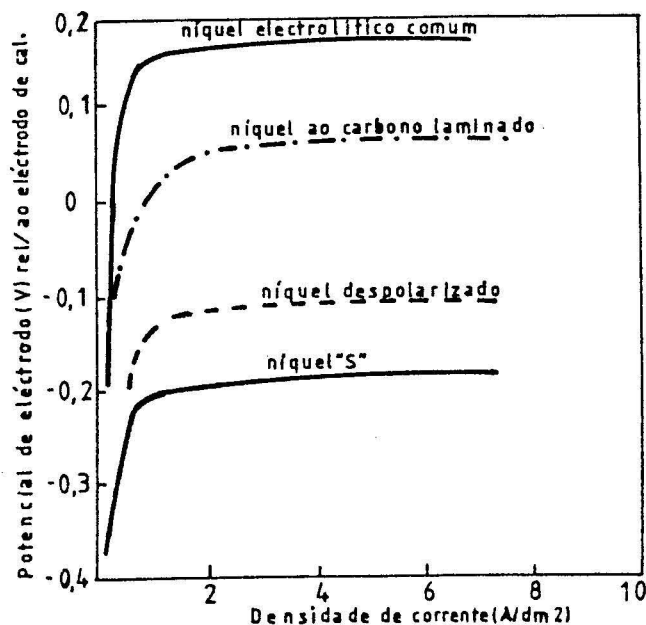


FIGURA 3.5 - Curva de polarização de vários ânodos de Ni(36).

(*) - Hoje em dia está em franco desenvolvimento o emprêgo de banhos de sulfamato.

A presença de cloretos no meio favorece a despolarização dos ânodos e permite a obtenção de depósitos mais duros. Contudo, um aumento exagerado da sua concentração torna-se inconveniente, por dar lugar a depósitos frágeis, como se depreende da observação da fig. 3.6.

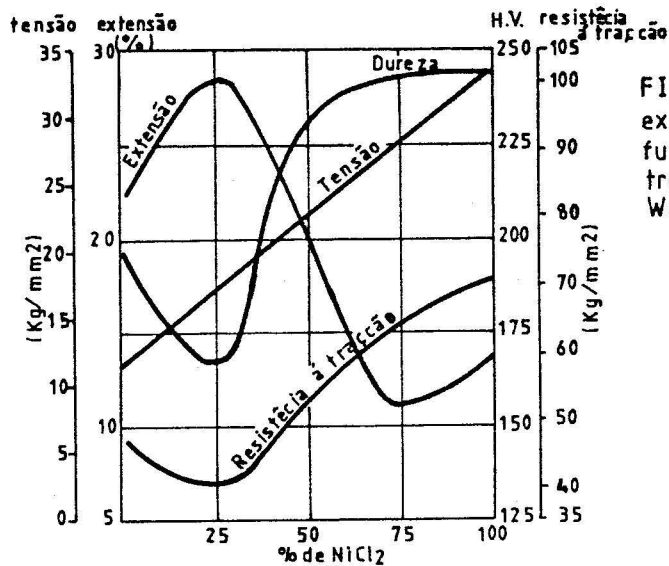


FIGURA 3.6-Variação das tensões internas, extensão, resistência à tração e dureza em função do conteúdo de cloreto, para os electrodepósitos obtidos a partir dum banho de Watts a 55°C, pH=3,0 e $i=5A/dm^2$ (37).

3.2.3. Influência do pH da solução

A importância do pH está condicionada pela posição que o metal a depositar ocupa na série electroquímica relativamente ao potencial do eléctrodo de hidrogénio. Para metais mais electropositivos torna-se menos relevante (a menos que se opere sob fortes densidades de corrente), enquanto para os mais electronegativos (caso do níquel) terá de haver um conteúdo de H^+ suficiente para impedir a formação de hidróxidos e de outros sais básicos pouco solúveis (responsáveis por electrodepósitos esponjosos ou frágeis).

Após esta análise, torna-se evidente a vantagem do uso de reguladores de pH - H_3BO_3 , $C_6H_6O_7 \cdot H_2O$, $C_4H_6O_6$, $C_2H_4O_2^-$, a fim de que seja mantido em solução apenas o quantitativo de iões de hidrogénio estritamente necessário às funções atrás mencionadas.

Dentro da amplitude de variação de pH 3 a 5 dos banhos de Watts (tamponados com ácido bórico), pode concluir-se, através da observação da fig. 3.7, da não influência deste factor nas propriedades físicas dos electrodepósitos.

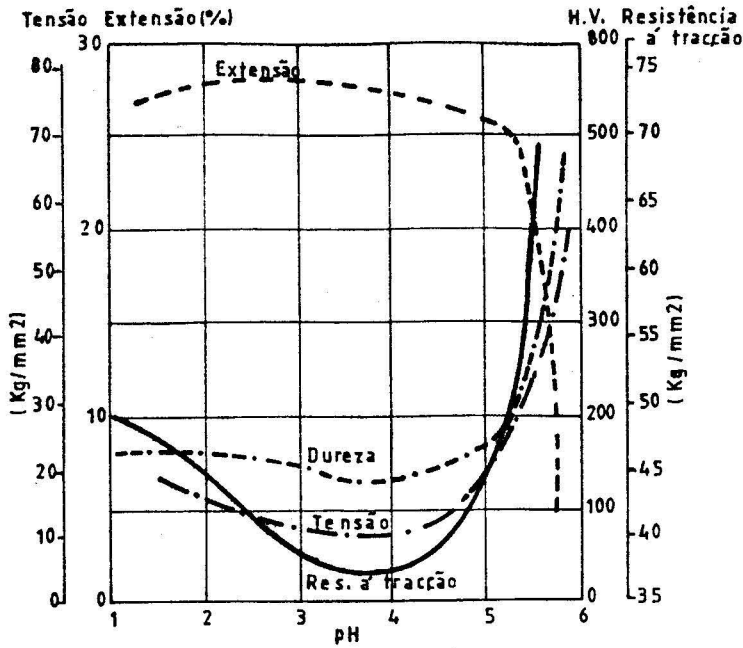


FIGURA 3.7 - Correlação das tensões internas, resistência à tração, extensões e dureza com o pH, dos electrodepósitos obtidos dum banho de Watts á temperatura de 55°C e $i = 5 \text{ A/dm}^2$ (37).

3.2.4. Densidade de corrente

Este é um dos factores essenciais na obtenção de electrodepósitos brilhantes. O seu aumento, por via do empobrecimento da película catódica em Ni^{2+} , permite que se formem depósitos com uma estrutura mais fina e regular. Contudo, existe um valor limite - I_{∞} -, teóricamente correspondente a uma sobretensão por concentração infinita, para o qual passa a haver simultaneamente uma outra reacção catódica - libertação de H_2 . Esta origina depósitos quebradiços em virtude do aparecimento de estruturas cristalinas esponjosas.

Terá pois de evitar-se, na condução da operação de niquelagem, a ultrapassagem daquele valor da densidade de corrente.

A fig. 3.8 mostra o efeito da densidade de corrente nalgumas das propriedades dos electrodepósitos de Ni.

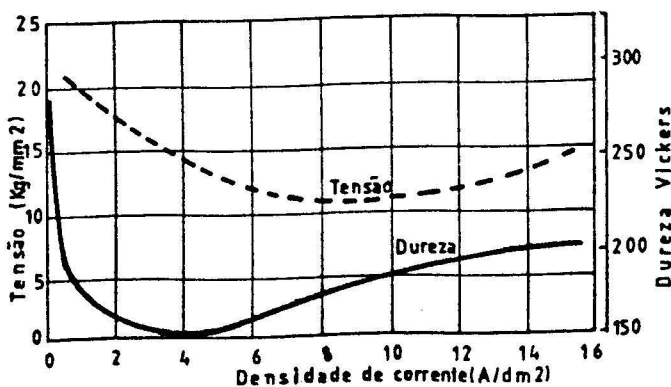


FIGURA 3.8 - Variação das tensões internas e da dureza dum electrodepósito de níquel em função da densidade de corrente, usando um banho de Watts, operando a 55°C e $\text{pH} = 3,0$ (37).

3.2.5. Temperatura

As elevações de temperatura originam, por via de regra, a obtenção de cristais de tamanho mais grosseiro sobre a superfície catódica do metal-base. Apesar deste inconveniente, é vulgar procurar operar-se sob temperaturas o mais elevadas possível, pelas seguintes razões fundamentais:

- diminuição da viscosidade do banho com redução do μH_2 , e daí menores picaduras;
- aumento da mobilidade e difusividade dos iões que permitem maiores densidades de corrente e, conseqüentemente, menores tempos de electrólise para uma mesma espessura.

A aparente contradição entre estas vantagens e o inconveniente de estruturas de grão grosso é facilmente eliminável se nos lembrarmos que o aumento da densidade de corrente compensará e tornará irrelevante o efeito negativo que por si só traria o aumento de temperatura.

Nem sempre é viável o aumento de temperatura, não só quando se pretendem depósitos mais macios (vêr fig. 3.9), mas também quando haja o perigo de decomposição do banho. São exemplos os banhos cianurados, não aplicados, felizmente, na niquelagem.

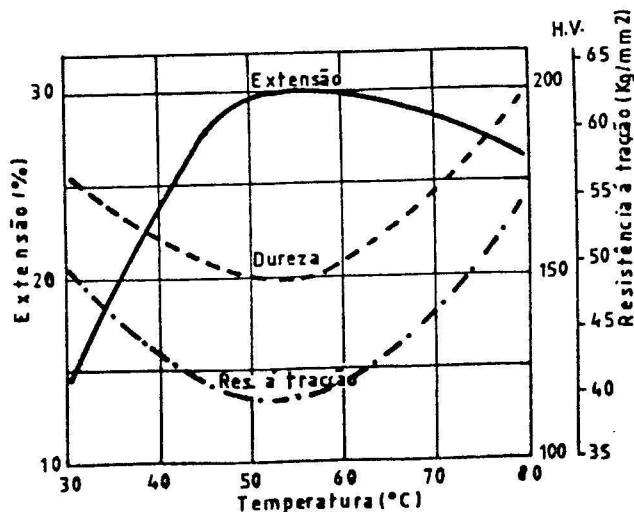


FIGURA 3.9-Influência da temperatura na extensão, resistência à tração e dureza dos electrodepósitos de níquel dum banho de Watts a operar a $\text{pH} = 3,0$ e $i = 5 \text{ A/dm}^2$ (37).

3.2.6. Agitação

A função desta variável pode resumir-se sob os seguintes dois aspectos:

- Eliminar os gradientes de concentração da espécie electroquímica_{mente activa} entre os compartimentos catódico e central^(*), o que permite maiores densidades de corrente e melhor uniformidade de espessuras de revestimento;
- Impedir a formação de bolhas de hidrogénio na superfície catódica responsáveis pela presença de picaduras.

A agitação nos banhos correntes pode processar-se de várias maneiras: por insuflação de ar, por circulação do fluído em circuito fechado e por movimentação do barramento catódico.

Saliente-se a necessidade de se terem certos cuidados no modo operativo da niquelagem em resultado do tipo de agitação utilizada e das posições relativas do metal base e do electrólito: Assim dever-se-á evitar:

- a suspensão de "lamas" no banho procedendo a filtrações contínuas;
- velocidades de circulação excessivas do electrólito na vizinhança dos ânodos (remoção do "barro anódico") e das peças ("queimadelas" pontuais) fazendo o controle do movimento relativo sólido-líquido;
- a insuflação de ar quando hajam compostos susceptíveis de serem oxidados ou carbonatados, optando por outro tipo de agitação^(**).

(*) - Por compartimento central entende-se a zona da solução não afectada pelo gradiente de tensão.

(**) - Também a fazer nos banhos de estanho-níquel.

3.2.7. Impurezas

Para se conseguir revestimentos de boa qualidade torna-se necessário manter o banho sob um elevado grau de pureza, pois que, mesmo pequenos conteúdos de impurezas inorgânicas (metálicas) ou orgânicas, são a causa de fragilidades e de enegrecimentos.

As contaminações metálicas podem ser introduzidas nos banhos pela atmosfera sob a forma de poeiras, por arrastamento de electrólitos de operações anteriores de preparação de superfície, por corrosão do metal-base e por dissolução de impurezas anódicas. As impurezas mais comuns são o Zn, o Cu e o Fe. Os seus efeitos e os métodos para a sua remoção foram apresentados num projecto de investigação da American Electroplaters Society (38-41).

A matéria orgânica contida nos banhos advém por via de regra, dos aditivos intencionalmente utilizados tendo em vista a obtenção de electrodepósitos brilhantes. Quando em excesso, diminuem o poder de penetração e os depósitos tornam-se quebradiços (42). O processo de purificação mais vulgarmente utilizado dessas soluções consiste em digerir o electrólito durante várias horas com carvão activo (depois de aumentar previamente o pH da solução) e, nalguns casos, adicionar peróxido de hidrogénio para oxidar a matéria orgânica presente. O excesso de peróxido remove-se por aquecimento.

3.2.8. Agentes de adição

Esta terminologia é vulgarmente utilizada para designar os compostos químicos intencionalmente adicionados às soluções de electrólise. No entanto, como estamos apenas interessados no caso particular dos electrodepósitos de níquel, este conceito será somente aplicado aos produtos (em geral orgânicos) destinados a abrilhantar ou nivelar aqueles revestimentos.

Os aditivos (correntemente sob o proteccionismo de patentes) usados nas niquelagens do tipo Watts ou de elevado teor em cloretos são os seguintes:

a) Abrilhantador principal - O seu objectivo é o de proporcionar depósitos brilhantes, apesar dessa modificação se processar á custa duma perda de ductibilidade e de um aumento das tensões internas de tracção.

A sua acção consiste, fundamentalmente, no aumento da sobre-tensão do metal-base e consequentemente numa diminuição do tamanho do grão do electrodepósito e produção dum certo grau de micronivelação. Ele próprio é também reduzido, podendo vir mais tarde a ser incorporado no revestimento de níquel através daquela redução.

b) Abrilhantador secundário - Destina-se a contrariar os efeitos negativos introduzidos pelo abrilhantador principal. Trata-se igualmente duma substância orgânica (normalmente compostos de enxofre) (*) cuja acção se traduz no envenenamento catalítico que os primeiros gérmenes de níquel pudessem ter no fenómeno de redução do abrilhantador primário (43).

c) Agente nivelador - Estes compostos (44) visam a uniformização da espessura dos revestimentos, em virtude da sua capacidade de promoverem o aumento da velocidade de deposição nas reentrâncias relativamente ás saliências.

d) Agente tensioactivo - É o quarto aditivo e tem por finalidade evitar as picaduras nos electrodepósitos. Estas ocorrem, por au-

(*) - Principalmente derivados do ácido sulfónico.

-mento da sobretensão de libertação do H_2 , o qual impede localmente a deposição do níquel.

Muitos técnicos preferem eliminar este inconveniente utilizando uma agitação do electrólito por meio de ar, em vez do emprego de agentes tensioactivos, o que a nossa experiência nos diz nem sempre ser possível.

3.2.9. Poder de recobrimento e de penetração

O termo "poder de recobrimento" indica a capacidade duma solução para depositar o metal de revestimento sobre toda a superfície do metal-base nos primeiros estágios da electrodeposição. Este factor dependerá por isso não só da composição do electrólito, mas também do metal-base; assim, por exemplo, o poder de recobrimento de crómio sobre o aço é bom, enquanto que sobre o níquel e o cobre é apenas satisfatório.

O "poder de penetração" traduz a medida da capacidade duma solução para depositar uma espessura uniforme sobre um cátodo de forma geométrica complicada. Este parâmetro é de grande importância prática, pois as depressões (mais difíceis de limpar e sendo por isso mais propensas a acções corrosivas) deverão ter a maior espessura possível.

As reentrâncias são zonas de baixas densidade de corrente, e daí menores velocidades de deposição.

Watson (45) determinou o poder de penetração de um grande número de soluções e exprimiu os resultados obtidos em termos de percentagens: um valor de 100% corresponderá a um poder de penetração perfeito, enquanto valores inferiores traduzirão piores poderes de penetração das soluções.

O quadro 3.3 apresenta os valores deste parâmetro para as soluções de niquelagem correntes.

QUADRO 3.5 - Valores do poder de penetração para várias soluções (45).

Solução	Densidade de corrente (A/dm ²)	Poder de penetração em % para várias relações de i		
		5:1	12:1	25:1
Watts	4,32	8	7	14
Sulfamato	"	11	13	19
Cloretos	"	18	18	27
Na/elevado em SO ₄	"	23	31	40
Mg/elevado em SO ₄	"	16	18	32
Ni brilhante A	"	1	-6	-3
Ni brilhante B	"	3	-12	-6
Ni/Sn	"	11	16	22
Ni/Sn	2,43	18	22	33
Co/Ni	4,32	3	-8	-4
Cr normal	16,20	-42	-48	-100
Cr patenteado	23,80	-61	-72	-91
Cr sem fissuras pat.	27,00	-46	-59	-75

3.3. A termodinâmica e os fenômenos anódicos e catódicos da niquelagem

Como já referido a pág. 24, a propósito dos fenômenos corrosivos, também agora (relativamente aos processos electroquímicos associados à produção de revestimentos de níquel por electrólise) se pode fazer uso dos diagramas de equilíbrio tensão/pH, a fim de ser determinada a ordem segundo a qual têm lugar as reacções de eléctrodo nos compartimentos catódico e anódico.

Considere-se então um electrólito numa solução aquosa contendo apenas um sal de níquel - NiSO₄ - e ácido sulfúrico. Tomando o seu diagrama de equilíbrio (na ausência de complexantes), representado na fig. 3.10, a vertical que passa pelo valor de pH=5,0 a partir da tensão de eléctrodo corresponde a -0,23V (46), analisem-se as transformações que podem ter lugar ao longo daquela vertical.

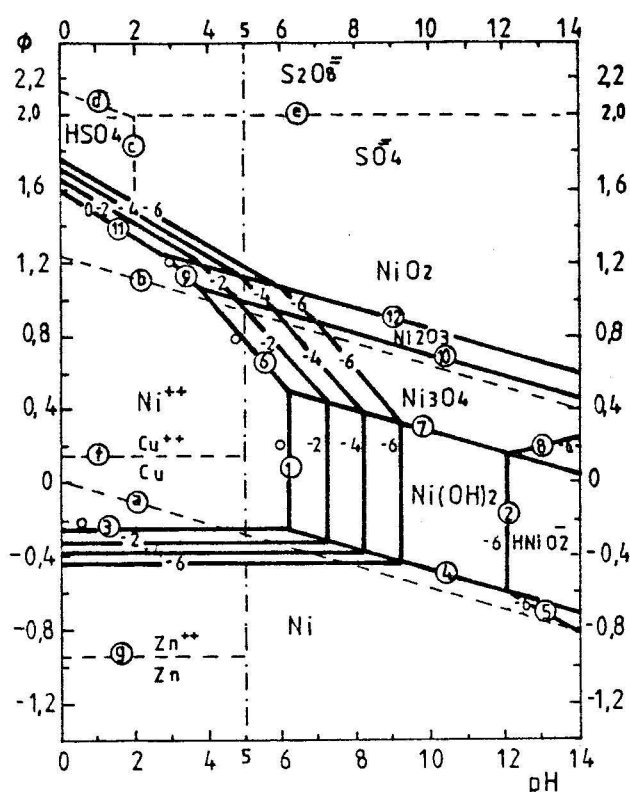


FIGURA 3.10- Diagrama de equilíbrio do sistema Ni+H₂O+H₂SO₄ (22).

	número de oxidação	Δ ^o 25°C(cal)
Corpos sólidos: Ni	0	0
Ni(OH) ₂	2	-108000
Ni ₃ O ₄ .2H ₂ O	2,67	-283500
Ni ₂ O ₃ .H ₂ O	3	-168900
NiO ₂ .2H ₂ O	4	-164800
Corpos dissolvidos: Ni ⁺⁺	2	-11530
HNiO ₂ ⁻	2	-83500

Reacções:

- 1- Ni⁺⁺ + 2H₂O = Ni(OH)₂ + 2H⁺
- 2- Ni(OH)₂ = HNiO₂⁻ + H⁺
- 3- Ni⁺⁺ + 2e = Ni
- 4- Ni(OH)₂ + 2e + 2H⁺ = Ni + 2H₂O
- 5- HNiO₂⁻ + 2e + 3H⁺ = Ni + 2H₂O
- 6- Ni₃O₄.2H₂O + 2e + 8H⁺ = 3Ni⁺⁺ + 6H₂O
- 7- Ni₃O₄.2H₂O + 2e + 2H⁺ = 3Ni(OH)₂
- 8- Ni₃O₄.2H₂O + 2e = 3HNiO₂⁻
- 9- Ni₂O₃.H₂O + 2e + 6H⁺ = 2Ni⁺⁺ + 4H₂O
- 10- 3Ni₂O₃.H₂O + 2e + 2H⁺ = 2Ni₃O₄.2H₂O
- 11- NiO₂.2H₂O + 2e + 4H⁺ = Ni⁺⁺ + 4H₂O
- 12- 2NiO₂.2H₂O + 2e + 2H⁺ = Ni₂O₃.H₂O + 4H₂O

Se a tensão de eléctrodo fôr reduzida, obtêm-se sucessivamente:

- uma redução da espécie electroquimicamente activa, Ni²⁺ + 2e → Ni,
- e uma descarga de H₂ a partir de -0,3V.

Este consumo de protões provoca uma alcalinização da película catódica e torna o rendimento da electrólise inferior a 100%.

Se, pelo contrário, a tensão de eléctrodo fôr aumentada (não esquecendo a influência do oxigênio dissolvido), as reacções de eléctrodo serão as seguintes:

- formação de Ni₃O₄ ao potencial +0,8V,
- oxidação da água na vizinhança de +0,95V^(*),
- obtenção dos óxidos Ni₂O₃ e NiO₂ a partir de 1V.

(*) - Os fenómenos de sobretensão obrigam que este valor tenha de ser de 1,18V em vez de 0,95V.

A oxidação das moléculas de água, ao darem lugar a uma acidificação da película anódica, podem eventualmente alterar a sequência das mencionadas reacções de eléctrodo. Assim, a obtenção do Ni_3O_4 pode ser reduzida, ou mesmo totalmente suprimida, em benefício dos outros óxidos: Ni_2O_3 e NiO_2 .

Quando presentes na solução de niquelagem certas impurezas metálicas, a sua possibilidade de codeposição com os iões de níquel pode também ser analisada a partir do diagrama da fig. 3.10. Supondo tratar-se de Cu e Zn, representem-se naquele diagrama as rectas correspondentes aos potenciais de eléctrodo destas impurezas, para as suas concentrações de 10^{-6} iões g./l.

Verifica-se que, a redução dos iões de zinco só se processa a um potencial igual ou inferior a $-0,936V$, contrariamente aos de cobre que tendem a deslocar o níquel ($Ni + Cu^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Cu$), dado o valor do seu potencial de eléctrodo, $+0,460V$.

A influência do Cu é muita das vezes eliminada através duma sua complexação, por se baixar a sua recta de potencial a valores próximos do do eléctrodo de níquel.

4. PALAVRAS FINAIS

Dentro do espírito que nos norteou neste trabalho pretendemos, no seu termo, deixar algumas recomendações, que traduzam o nosso sentir quanto às questões actualmente levantadas sobre os revestimentos de níquel e das suas ligas relativamente aos meios agressivos habituais. Diremos que:

- a) A electrodeposição deve ser considerada uma operação tão importante como qualquer outra metalúrgica;
- b) Deverá prèviamente definir-se as características a que tenham de obedecer os revestimentos de níquel ou das suas ligas (do

mesmo modo como se especificam as propriedades metalúrgicas dum metal) e são então optar pelo tipo de banho a usar. Os mais correntes podem ser vistos no quadro 4.1;

- c) Colocar a electrólise na sequência lógica das várias operações de fabrico geral;
- d) Quando necessário, prevê tolerâncias nas dimensões das peças a revestir;
- e) Usar suspensões adequadas ao tipo de peças e providas dum bom contacto eléctrico;
- f) Evitar as perdas de electrólito, pelas consequentes vantagens de recuperação metálica e da não poluição dos efluentes.

QUADRO 4-1-Propriedades metalúrgicas dos revestimentos de Ni e suas ligas mais correntes.

Solução	Composição (g/l)				Condições de electrólise			Depósito	Propriedades			
	NiSO4	NiCl2	H3BO3	Outros	T (°C)	pH	i (A/dm ²)		γ (Kg/m ²)	H. V.	ε (%)	T (Kg/m ²)
Watts (37)	210	60	30	-	55	3,0	4,3	mate	40	150	28	12 T
Cloreto (37)	-	240	30	-	55	3,0	4,3	mate	66-77	240	11-14	28,2T
Sulfatos (37)	240	-	30	Na2SO4 20	35	2,5	3,2	mate	43-47	200	25-30	10,6T
Orgânica (37)	250	45	30	aditivos	55	3,9	-	brilhante	120-140	550	2-4	7,7C a 24T
Sulfamato (53)	-	-	30	Ni(NH2SO3) 450	50	4,0	5,4	mate	43	150	20	4,2 T
Sulfamato + Cloreto (53)	-	3,3	30	idem 340	50	3,5	4,3	mate	47	160	19,5	2,3 T
Estanho + Níquel (54)	-	250	-	SnCl2-50 NH4FHF -40 (xxx)	70	2,5	2,7	65% Sn + 35% Ni semi-brilhante	(x)	750	(xx)	variável
(55-57) Níquel Químico	-	30	-	NaH2PO2. H2O-10 NaC2H3O3 -50	90	4,6	-	Ni + 7% P brilhante ou semi-b.	(x)	500	(xx)	1,4-3,5 C

(x) - Não se dispõe de dados

(xx) - Frágil, ainda que alguns aditivos possam reduzir apreciavelmente este inconveniente.

(xxx) - Para acerto de pH usar amónia. ; T= tracções ; C= compressões.