

Copyright 2012, ABRACO

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

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

Produção de revestimentos de liga Zn-Co em temperaturas acima da ambiente

Renata F. Braga^a, Julyana R. Garcia^b, Lilian F. de Senna^c, Dalva C. B. do Lago^d, Aderval A. S. Luna^e.

Abstract

Zinc coatings are often used to protect steel components against corrosion. The literature shows that the co-deposition of zinc with other metals, such as nickel, iron, and cobalt, is a way to improve the deposits' anticorrosive properties. On earlier works, there were produced Zn-Co alloy coatings of high adherence and good corrosion resistance from baths containing sodium citrate and different cobalt concentrations, at room temperature and constant agitation. In the present work, new coatings were produced on steel carbon from citrate based bath, using a factorial 2^4 planning, in which the cobalt concentration, the stirring speed, the current density, and the deposition temperature were varied together. Alloy coatings, whose colors varied from light to dark gray were produced, depending on the used conditions. The results showed that there was a significant statistic influence of the deposition parameters studied on the current efficiency and on the metal content in the alloy. However, these same parameters did not cause significant variations on corrosion current densities of the coat/substrate system.

Keywords: Zn-Co alloy, Temperature, Cobalt concentration, Current density, Agitation.

Resumo

Revestimentos de zinco são geralmente utilizados para proteger componentes de aço contra corrosão. A literatura mostra que a codeposição de zinco com outros metais, tais como níquel, ferro e cobalto, é uma das maneiras de melhorar ainda mais as propriedades anticorrosivas destes depósitos. Em trabalhos anteriores, foram produzidos revestimentos de ligas de Zn-Co com elevada aderência e boa resistência à corrosão a partir de banhos contendo citrato de sódio e diferentes concentrações de cobalto, a temperatura ambiente e velocidade de agitação constante. No presente trabalho, novos revestimentos foram produzidos sobre aço-carbono a partir de banhos a base de citrato, empregando um planejamento fatorial 2^4 , em que a concentração de cobalto, a velocidade de agitação, a densidade de corrente e a temperatura de deposição foram variados em conjunto. Revestimentos da liga, cujas colorações que variavam do cinza claro ao escuro, foram produzidos dependendo das condições utilizadas. Os resultados mostraram que havia uma influência estatística significativa dos parâmetros de deposição estudados sobre a eficiência de corrente e o teor dos metais na liga. Porém, estes mesmos parâmetros não causaram variações significativas nas densidades de corrente de corrosão do sistema camada/substrato.

^a Aluna de Iniciação Científica, graduanda em Química - UERJ

^b Aluna do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - UERJ

^c Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

^d Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

^e Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

Palavras-chave: Ligas Zn-Co, Temperatura, Concentração de Cobalto, Densidade de Corrente, Agitação.

Introdução

Há uma grande variedade de aplicações para revestimentos de ligas metálicas obtidos por eletrodeposição, tais como em decoração, em ligas termorresistentes e em materiais resistentes à corrosão. Recentemente a engenharia tem substituído os metais por suas ligas, o que proporciona maior variedade de propriedades químicas e físicas, bem como mais opções de materiais (1). Desse modo, muitos revestimentos de ligas passaram a ser utilizados, sendo que as ligas mais difundidas geralmente são aquelas baseadas em metais do grupo do ferro e nos metais nobres (2).

Um dos processos mais usados para aumentar a resistência à corrosão de substratos de aço é a eletrodeposição de camadas de zinco. A codeposição de zinco com outros metais, tais como níquel, ferro e cobalto, tende a aumentar a capacidade anticorrosiva dos eletrodos (3). No caso das ligas Zn-Co, ainda não é consenso na literatura qual é a concentração ótima de cobalto necessária para a obtenção de revestimentos com melhor desempenho anticorrosivo. Alguns estudos mostram que em ligas com baixa concentração de cobalto, o revestimento atua como camada de sacrifício, enquanto que em altas concentrações deste metal, o revestimento passa a ter caráter nobre (4).

Em eletrodeposição de ligas, o agente complexante mais utilizado é o cianeto. Porém, devido à alta toxicidade destes banhos, eletrólitos à base de citrato de sódio têm sido a opção não poluente mais recorrida para a produção de ligas Cu-Co e Cu-Zn (5,6). Estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa (7) produziram revestimentos de liga Zn-Co sobre aço-carbono com qualidade satisfatória, a partir de banhos em meio de citrato de sódio, a temperatura ambiente e sob agitação constante.

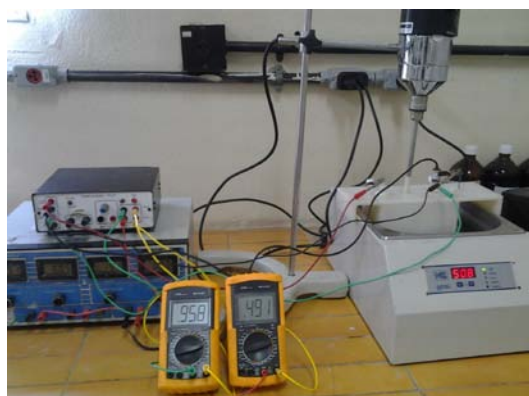
O presente trabalho apresenta os resultados da produção de revestimentos da liga Zn-Co a partir de banhos de citrato de sódio em temperaturas acima da ambiente. O objetivo deste estudo foi verificar a influência de parâmetros como densidade de corrente (i), concentração de cobalto utilizada (C), velocidade de agitação (A) e temperatura de deposição (T) na eficiência de corrente catódica (Ef), no teor dos metais depositados ($\%m/m\ Zn$ e $\%m/m\ Co$) e na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Espera-se, desse modo, alcançar um melhor entendimento do processo de deposição da liga Zn-Co a partir de banhos de citrato de sódio e determinar as melhores condições para a obtenção da liga com maior caráter anticorrosivo.

Metodologia

Inicialmente, curvas de polarização do substrato de aço-carbono AISI 1020 foram levantadas, galvanostaticamente, em soluções descritas na Tabela 1. Empregou-se corrente contínua em um galvanostato/potenciostato desenvolvido para o presente estudo. Utilizou-se um sistema de três eletrodos (Figura 1), sendo o eletrodo de trabalho um disco de aço-carbono AISI 1020 (área exposta = $4,9 \times 10^{-4} m^2$), o contraeletrodo uma rede cilíndrica de platina e sulfato mercurioso saturado (ESS) como referência. O eletrodo de trabalho foi previamente polido com lixas d'água com granulometria variando de 100 a 600.

Tabela 1 – Composição química dos banhos estudados (mol/L)

Solução	Composição			pH
	CoSO ₄ .6H ₂ O	ZnSO ₄ .5H ₂ O	Na ₃ C ₅ H ₆ O ₇	
1	0,05	0,05	0,10	6,23
2	0,075	0,05	0,10	5,89
3	0,1	0,05	0,10	5,63

**Figura 1 – Sistema utilizado para os ensaios de polarização e eletrodeposição**

O eletrodo de trabalho era previamente desengordurado, lavado com água deionizada e etanol e seco antes de ser inserido no sistema. O contraeletrodo era decapado por um minuto em solução 10 % v/v de HNO₃ e 20 % v/v de H₂SO₄, sendo posteriormente lavado com água deionizada, álcool etílico e, por fim, seco.

A Tabela 2 mostra as condições para o levantamento das curvas de polarização do aço carbono em cada solução da Tabela 1. Parâmetros como temperatura de deposição (T), concentração de cobalto ([Co²⁺]) e velocidade de agitação (A) foram variados.

Tabela 2 – Condições estipuladas para o levantamento das curvas de polarização

T (°C)	30	40	50
C (mol/L)	0,05	0,075	0,10
A (rpm)	100	300	500

A partir das curvas de polarização, foram selecionados os parâmetros para avaliação do processo de deposição das ligas. Um planejamento de experimentos 2⁴ com triplicata no ponto central foi executado realizando-se as variações demonstradas na Tabela 3.

A liga foi eletrodepositada em cada uma das condições da Tabela 3, a partir das soluções descritas na Tabela 1. O mesmo sistema apresentado na Figura 1 foi usado para a obtenção dos revestimentos. Os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos, após dissolução do revestimento em ácido nítrico 20 % v/v, e determinados por espectrometria de absorção atômica por chama (*Perkin-Elmer Analyst 300*). Avaliou-se estatisticamente a influência dos parâmetros de deposição estudados sobre as variáveis **Ef, % m/m Zn e % m/m Co**.

Tabela 3 – Matriz do planejamento fatorial 2⁴, com as variáveis reais e codificadas

T (°C)	A (rpm)	C (mol/L)	<i>i</i> (A/m ²)	T	A	C	<i>i</i>
30	100	0,05	10	-1	-1	-1	-1
50	100	0,05	10	1	-1	-1	-1
30	500	0,05	10	-1	1	-1	-1
50	500	0,05	10	1	1	-1	-1
30	100	0,1	10	-1	-1	1	-1
50	100	0,1	10	1	-1	1	-1
30	500	0,1	10	-1	1	1	-1
50	500	0,1	10	1	1	1	-1
30	100	0,05	40	-1	-1	-1	1
50	100	0,05	40	1	-1	-1	1
30	500	0,05	40	-1	1	-1	1
50	500	0,05	40	1	1	-1	1
30	100	0,1	40	-1	-1	1	1
50	100	0,1	40	1	-1	1	1
30	500	0,1	40	-1	1	1	1
50	500	0,1	40	1	1	1	1
40	300	0,075	25	0	0	0	0
40	300	0,075	25	0	0	0	0
40	300	0,075	25	0	0	0	0

Posteriormente, novos depósitos de liga Zn-Co foram produzidos sobre aço-carbono e os sistemas revestimento/substrato obtidos foram avaliados eletroquimicamente em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol/L, sendo o potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercuroso saturado (ESS). Um fio de Pt foi usado como contraeletrodo. Curvas de polarização foram obtidas por varredura linear, empregando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. A varredura foi realizada entre -1 V a +1 V (ESS), com velocidade de varredura de 5 mV/s. Os valores de i_{corr} para cada sistema foram obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.

Resultados e Discussão

Curvas de Polarização Catódica

As curvas de polarização levantadas nas soluções e condições estabelecidas são apresentadas na Figura 2. Baseado nas curvas é possível verificar que os parâmetros estudados afetaram as curvas de polarização em maior ou menor grau, dependendo das condições estipuladas. **T** mostrou-se um fator fundamental para as diferenças obtidas nos resultados em soluções com maiores valores de **C**; porém, pareceu não influenciar significativamente as curvas obtidas para banhos com menor valor de **C**.

Ensaio de Eletrodeposição

Os depósitos de liga Zn-Co foram produzidos a partir das condições estabelecidas na Tabela 3. Os revestimentos foram aderentes à superfície do eletrodo de trabalho, e apresentavam coloração variando do cinza claro ao escuro, dependendo dos parâmetros adotados.

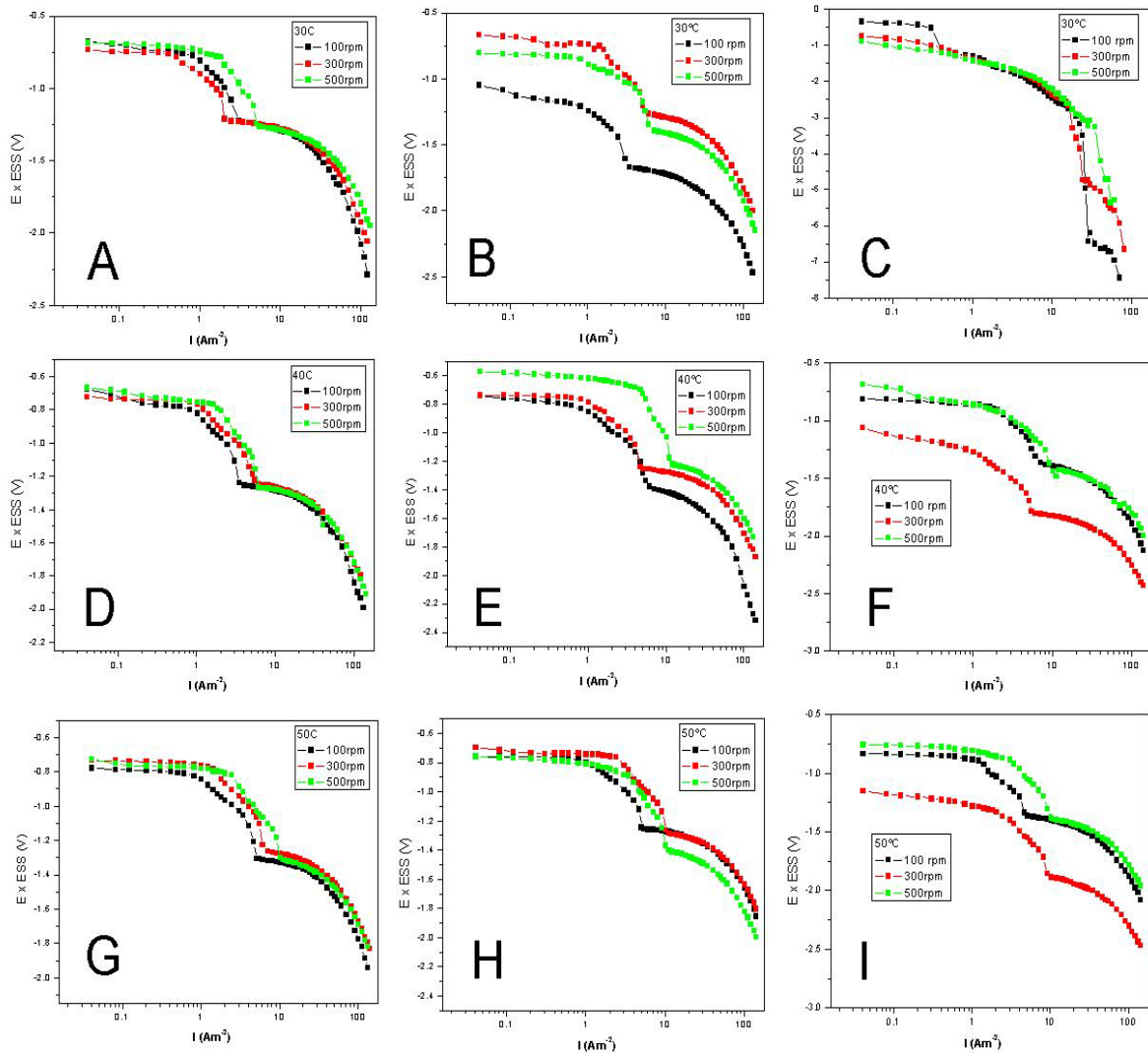


Figura 2 – Curvas de polarização catódica do aço-carbono obtidas nas soluções e condições apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Solução 1: (A), (D) e (G); solução 2: (B), (E) e (H); Solução 3: (C), (F) e (I).

O modelo estatístico usado para descrever as respostas do planejamento fatorial é formulado em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores e pode ser representado pela equação (1).

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 \quad (1)$$

onde \hat{y} é a variável estudada, x_i representa os valores codificados dos parâmetros de deposição estudados, $x_i x_j$ corresponde à interação entre dois dos fatores, b_0 é uma constante e b_i são os coeficientes estimados pelo modelo. Substituindo os respectivos valores codificados apenas dos coeficientes dos termos significativos ($p < 0,05$), tem-se a equação (2) do modelo quadrático ajustado.

$$E_f = 33 + 3,0T + 5,7C + 20I + 5,2TI + 5,8CI \quad (2)$$

A Figura 3 apresenta o diagrama de Pareto para as variáveis **Ef**, % m/m Zn e % m/m Co. A magnitude de cada efeito é apresentada em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao valor de $p = 0,05$, indicando o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico.

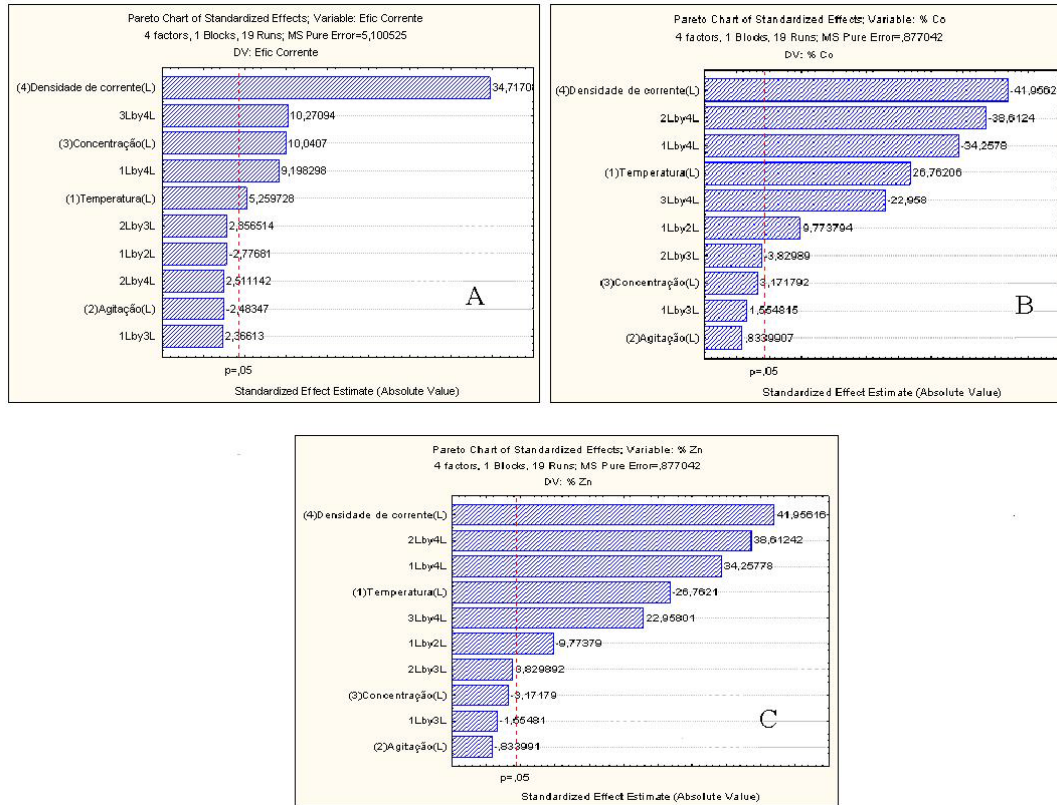


Figura 3 - Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial. Variável: (A) Eficiência de Corrente Catódica (Ef); (B) Teor de cobalto na liga (% m/m Co); (C) Teor de zinco na liga (% m/m Zn)

A Figura 3A mostra, com 95 % de confiança, que entre os parâmetros estudados, apenas a velocidade de agitação (A) não influenciou estatisticamente em **Ef**. Todos os outros tiveram influência estatística significativa ($p < 0,05$) e positiva. Isso significa que maiores valores de **T**, **i** e **C** favorecem o aumento de **Ef**. A densidade de corrente foi o parâmetro que mais afetou esta variável ($p < 0,0008$). Este resultado é corroborado pelo maior coeficiente da equação (2) para este parâmetro.

Os valores de **Ef** foram sempre baixos, variando entre 20 % e 46 % na maioria dos experimentos efetuados e atingindo um máximo de aproximadamente 70 % nas condições de maiores valores de **i** e **C**. O aumento de **Ef** está diretamente ligado à deposição dos metais formadores da liga. Assim, espera-se que as mesmas condições observadas como influenciadoras do aumento de **Ef** possam ser verificadas para % m/m Zn e/ou % m/m Co (Figuras 3B e 3C, respectivamente). É interessante notar, porém, que apenas os parâmetros **i** e **T** afetaram significativamente os teores dos metais na liga. Estas influências foram diferentes para % m/m Zn e % m/m Co. Enquanto **i** afeta negativamente ($p < 0,0006$) e **T** afeta positivamente ($p < 0,001$) o % m/m Co, situação inversa foi obtida para % m/m Zn. Isso significa que maiores valores de **T** e menores valores de **i** favorecem o aumento de % m/m

Co e diminuem o % m/m Zn. Além disso, é importante ressaltar o efeito conjunto (e invertido) de T e *i* ($p < 0,0008$) e de A e *i*, contribuindo para que as ligas tivessem maiores valores de % m/m Co ou de % m/m Zn. As equações (3) e (4) mostram o resultado do modelo para estas variáveis e a Figura 4 mostra as superfícies de resposta onde são verificadas as interações entre os parâmetros e sua contribuição para o aumento ou decréscimo da variável estudada.

$$\% m/m Co = 26 + 6,3T - 9,8I + 2,3TA - 8,0TI - 9,0AI - 5,4CI \quad (3)$$

$$\% m/m Zn = 74 - 6,3T + 9,8I - 2,3TA + 8,0TI + 9,0AI + 5,4CI \quad (4)$$

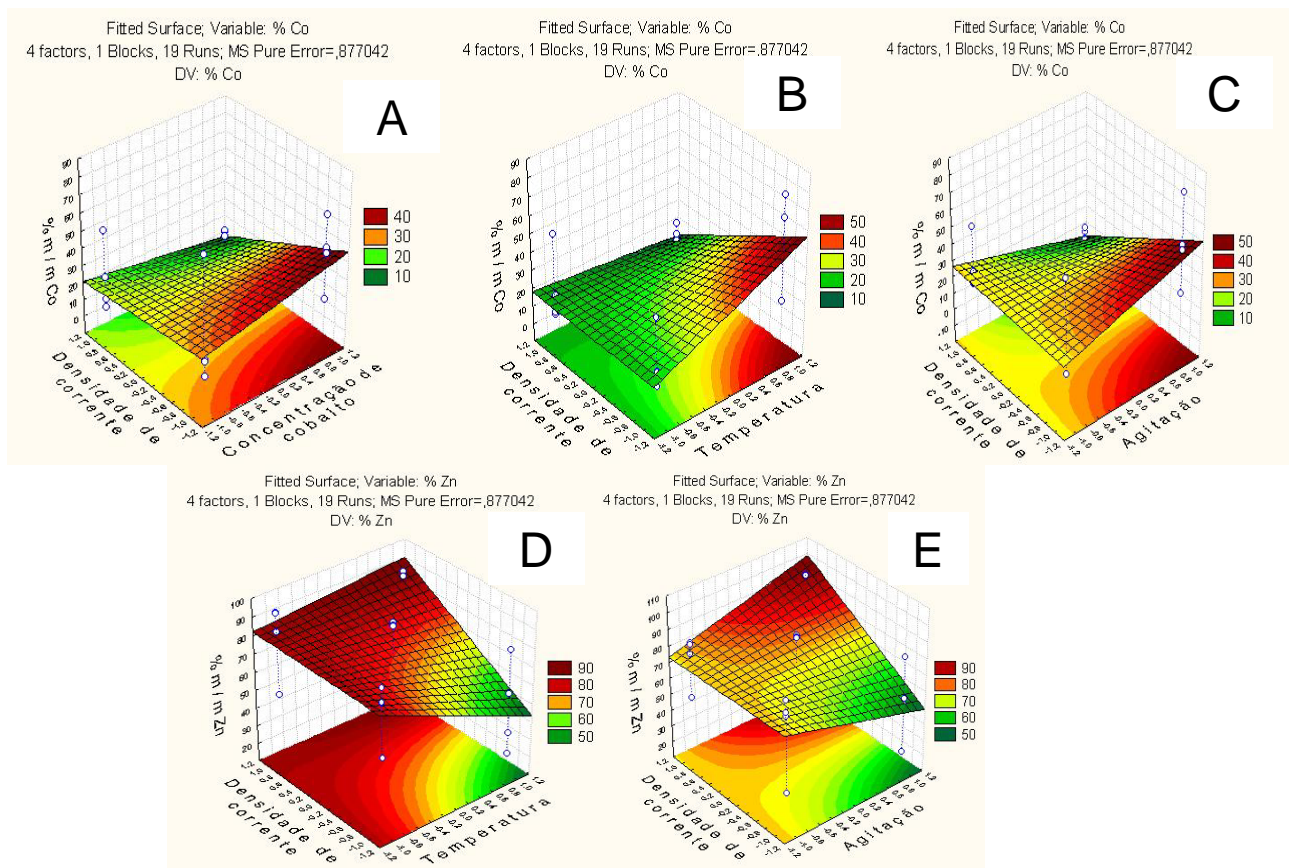


Figura 4 – Superfícies de resposta mostrando as principais tendências das interações entre dois dos efeitos do planejamento fatorial nas variáveis: (A) Eficiência de Corrente Catódica (*E_f*) – efeito de C e *i*; (B) Teor de cobalto na liga (% m/m Co) – efeito de T e *i*; (C) Teor de cobalto na liga (% m/m Co) – efeito de A e *i*; (D) Teor de zinco na liga (% m/m Zn) – efeito de T e *i*; (E) Teor de zinco na liga (% m/m Zn) – efeito de A e *i*

Verifica-se, nas Figuras 4A a 4C a forte influência do decréscimo de *i*, com aumento de C, T e A, para o aumento de % m/m Co. Já o aumento de % m/m Zn, tende a ocorrer, principalmente, em condições de maiores valores de *i* (Figuras 4D e 4E). É interessante notar que, apesar de não ter efeito significativo sobre a variável, a velocidade de agitação (A) apresenta uma interação positiva com *i*, fazendo com que haja tendência de aumentar o % m/m Zn na liga nestas condições (Figura 3E). As condições para aumento da *E_f* são

aproximadamente as mesmas observadas para maiores valores de % m/m Zn, indicando que o decréscimo desta variável está diretamente relacionado ao decréscimo de Ef. Este resultado não foi encontrado nos experimentos realizados a temperatura ambiente (7).

Ensaio de resistência à corrosão

Os resultados dos efeitos dos parâmetros de deposição estudados em i_{corr} são apresentados na Figura 5. Com 95 % de confiança, foi observado que nenhum parâmetro influencia a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). A Equação 5 também apresenta os resultados para esse estudo.

$$i = 8 \times 10^{-6} \quad (5)$$

Apesar de não haver significância estatística ($p > 0,05$), a partir da superfície de resposta e da interação dos parâmetros **T** e **C** (Figura 5B) é possível notar uma tendência, onde o aumento simultâneo, desses dois parâmetros provocaria um decréscimo no valor de i_{corr} . Adicionalmente, é possível observar uma tendência de interação entre os parâmetros i e **T** (Figura 5C), em que o aumento da **T** e a diminuição de i também contribuem para provocar um decréscimo no valor de i_{corr} . Lembrando as Figuras 4B e 4C, estas são as condições onde seria possível produzir revestimentos com maior % m/m Co e menor % m/m Zn.

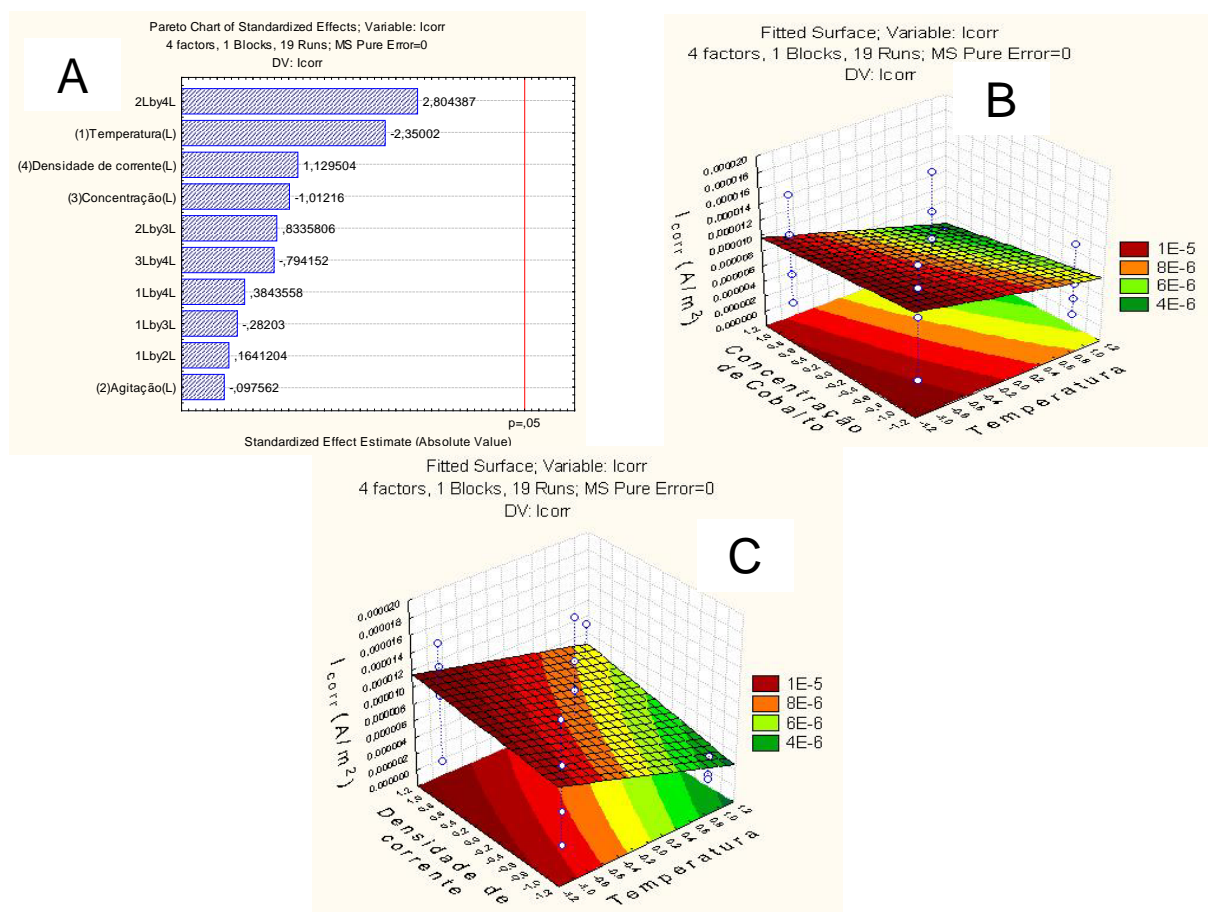


Figura 5 - (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre **T** e **C**; (C) Superfície de resposta da interação entre i e **T**. Variável: i_{corr}

Conclusões

Ligas de Zn-Co foram depositadas sobre aço-carbono a partir de condições de deposição variadas, obtendo-se materiais com diferentes composições químicas. Os depósitos apresentaram colorações que variavam do cinza claro ao escuro. Foi possível constatar que os parâmetros de deposição, de forma particular os parâmetros densidade de corrente, temperatura e concentração de cobalto no meio, influenciaram diretamente a eficiência de corrente catódica e os teores dos metais na liga.

Por outro lado, não houve efeito significativo dos parâmetros estudados na i_{corr} do sistema aço/revestimento em Na_2SO_4 0,1 mol/L. Ainda assim, algumas tendências puderam ser observadas e as variáveis em questão tendiam a aumentar com a i e com o decréscimo de C .

Referências bibliográficas

- (1) GAMBURG, D. Y.; ZANGARY, G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. **New York: Springer**. p. 206 – 207. 2011.
- (2) FEI, J.; WILCOX, G.D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current. **Electrochimia Acta**, Oxford, v. 50. n. 13 p. 2693 – 2698. Jan., 2005.
- (3) CHEN, P.Y; SUN, I,W. Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. **Electrochimia Acta**, Oxford, v. 46. n. 8. p. 1169-1177. Jan., 2001.
- (4) GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: initiations and development of anomalous co-deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, New Jersey, v. 421. n. 1-2. p. 157-163. Jan., 1997.
- (5) FERREIRA, F. B. A.; SILVA, F. L. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 37. n. 4. p 473-481. Apr., 2007.
- (6) SILVA, F. L. G; CRUZ, V. G. M.; GARCIA, J. R.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 38. n. 12. p . 1763–1769. Dec., 2008.
- (7) GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F. Eletrodeposição de ligas de Zn-Co produzidas a partir de banho de citrato de sódio. Em: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEQ, 2010. 10 p.