

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Análise da resistência à corrosão e comportamento eletroquímico dos revestimentos de Zn e Zn-Fe-Co em cloreto

Conceição Aparecida Matsumoto Dutra^a, Flávia Cristina Zenith Ferreira^b, Roberto Zenhei Nakazato^c

Abstract

Zinc is one of the most widely used in steel protection against corrosion and its alloys reveal mechanical properties and corrosion resistance, even better. Zn alloys formed with elements of group VIII B also show good results because they have similar properties and protect the steel by galvanic action. In this work, electrodeposited Zn and Zn-Fe-Co obtained on SAE 1010 steel from commercial alkaline baths, characterized as for mechanical properties, morphological aspect, electrochemical behavior and corrosion resistance in a solution of sodium chloride 3.5%. Among tests carried out, the Zn-Fe-Co alloy presented higher hardness and after salt spray and immersion in sodium chloride tests, the main corrosion product found on the electrodeposits was $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ for both zinc and Zn-Co-Fe. The corrosion potentials obtained for the electrodeposits, from polarization curves in deaerated media, are more negative than those obtained in aerated media and the corrosion current densities are lower. In deaerated medium, the cathodic process is controlled by activation, while in aerated medium the step that controls the corrosion process in electrodeposits is diffusion of dissolved oxygen.

Keywords: corrosion, coating, zinc and zinc alloy.

Resumo

O zinco é um dos revestimentos mais utilizados na proteção do aço contra a corrosão e suas ligas revelam propriedades mecânicas e resistências à corrosão, ainda melhores. Ligas de Zn formados com elementos do grupo VIII B também mostram bons resultados por apresentarem propriedades similares e protegerem o aço por ação galvânica. Neste trabalho, eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co obtidos sobre aço SAE 1010 a partir de banhos alcalinos comerciais, caracterizados quanto às propriedades mecânicas, aspecto morfológico, comportamento eletroquímico e resistência à corrosão em solução de cloreto de sódio 3,5 %. Dos ensaios realizados, a liga Zn-Fe-Co apresentou maior dureza e após os ensaios de névoa salina e de imersão em cloreto de sódio, o principal produto de corrosão encontrado sobre os eletrodepósitos foi o $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, tanto para o zinco como para o Zn-Fe-Co. Os potenciais de corrosão obtidos para os eletrodepósitos, a partir das curvas de polarização em meio desaerado são mais negativos do que os obtidos em meio aerado e as densidades de corrente de corrosão são inferiores. Em meio desaerado o processo catódico é controlado por

^a Doutora, Engenheira Química – FEG/ UNESP

^b Doutor, Químico – FEG/ UNESP

^c Mestre, Química – FEG/ UNESP

ativação, enquanto em meio aerado a etapa que controla o processo de corrosão nos eletrodepósitos é a difusão de oxigênio dissolvido.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, zinco e liga de zinco.

Introdução

O zinco tem sido muito utilizado para revestir metais e caracteriza-se por sua propriedade eletroquímica de proteção contra a corrosão, possui um bom desempenho na maioria das condições atmosféricas e ainda oferece proteção galvânica ao metal base. Atua como anodo de sacrifício permitindo que o mesmo seja corroído preferencialmente em relação ao metal base, onde precipita hidróxidos e óxidos de zinco e forma uma barreira protetora bastante efetiva (1; 2). A eficiência da camada dos produtos de corrosão como barreira protetora dependerá da solubilidade dos produtos formados e, além da natureza do meio, outros fatores como temperatura, movimento relativo metal/meio também podem influenciar efetivamente nas características desta camada.

A excelente resistência à corrosão do zinco quando exposto a ambientes naturais, como, por exemplo, águas e atmosferas variadas, pode ser considerada a razão de sua vasta utilização. Mais do que qualquer outro metal, o zinco é exposto à atmosfera como revestimentos de proteção de estruturas, tubulações ou equipamentos de aço, onde se utiliza aproximadamente 50 % de todo o zinco produzido mundialmente (3).

Principalmente na indústria automotiva, as exigências com relação à proteção contra a corrosão dos materiais vêm aumentando cada vez mais nos últimos tempos, com o intuito de encontrar revestimentos alternativos ao cádmio para a proteção do aço e que permita a aderência de tintas para o acabamento final (4; 5).

Quando comparada ao zinco puro, as ligas de zinco com metais do grupo VIII B podem proporcionar ao aço ainda mais proteção com conseqüente melhora na resistência a corrosão, resistência elétrica e mecânica, além da baixa toxidez (6; 7). A presença de Fe na liga resulta numa boa aderência ao substrato, permite que esses materiais sejam aplicados em temperaturas mais elevadas, além da vantagem do baixo custo. Porém, embora reduzida, apresenta a formação da corrosão branca, quando submetidos a meios ricos em íons considerados altamente agressivos aos metais.

Metodologia

Para a realização do estudo, usou-se um eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl_{sat} (+197 mV vs ENH), um contra- eletrodo de platina e para o preparo do eletrodo de trabalho foi utilizada como substrato uma chapa de aço SAE 1010 de 0,75 mm de espessura, revestida de Zn puro (ZINCROLYTE NCZ 191) e de Zn-Fe-Co (ZINCROLYTE NCZ 191 Fe/Co), em banhos alcalinos comerciais a base de cloretos, isentos de cianetos e obtidos industrialmente.

A eletrodeposição foi realizada a uma densidade de corrente de (2 a 4) $A\ dm^{-2}$, temperatura de 25 °C, obtendo-se uma espessura em torno de 10 μm .

O teste de microdureza foi feito com um microdurômetro MICROMET 2004 – MICROHARDNESS TESTER (BUEHLER) (EEL/USP).

As imagens e os EDS foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura LEO VP-1450, munido de sonda de microanálise de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EEL/USP).

Um difratômetro RICH. SEIFERT & CO. RONTEGENWERK GERMANY, Iso Debyeflex 1001 ou SHIMADZU, XRD-6000 foi usado para as análises de raios X (EEL/USP).

Nos ensaios de névoa salina, foi utilizada uma câmara EQUILAN (Enthone). As condições utilizadas foram: temperatura da câmara: (35 ± 1) °C; temperatura do saturador: (47 ± 1) °C; vazão de névoa salina: $1 \text{ mL h}^{-1} - 2 \text{ mL h}^{-1}$ e concentração da solução de NaCl: 5 % (m/m), pH da solução: 6,50 a 7,20.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula de corrosão tipo “flat” para amostras planas, com capacidade para 250 mL de solução, de vidro borosilicato apresentando compartimentos para o contra-eletródo de platina, o eletródo de trabalho, eletródo de referência, entrada para gás nitrogênio e termômetro. E, com o auxílio de um potenciostato EG&G PAR 283, controlado por meio dos programas Softcorr III e Power Suite, interfaceado, por meio de placa GPIB a um microcomputador (FEG/ UNESP), o controle e processamento dos dados puderam ser obtidos. Como eletrólito foi empregado NaCl 3,5%, pH 8,2, preparado com reagente de grau analítico e água destilada.

Resultados e discussão

3.1. Caracterização do eletrodepósito

3.1.1. Análise química do substrato e do revestimento

Para o desenvolvimento do trabalho, foi utilizado como substrato uma chapa de aço com 0,75 mm de espessura, comercialmente conhecida como chapa preta SAE 1010. Sua composição química apresentada na Tabela 1 foi realizada seguindo a norma ASTM 370 (8). A análise química, tanto para esse substrato como para os principais elementos do revestimento da liga de zinco, foi feita por meio de espectroscopia de absorção atômica. Os valores obtidos para os eletrodepósitos estão de acordo com a composição nominal fornecida pelas normas da Cookson Electronics Brasil Ltda: Zn-(<3 %)Fe-(<1 %)Co. O revestimento de liga ternária selecionada para este estudo, liga Zn-Fe-Co, trata-se de um material novo, que apresenta boa perspectiva de utilização.

Tabela 1 - Análise química do substrato e revestimento expressa em porcentagem em massa.

Material	% C	% Mn	% P	% S	% Fe	% Co
Aço SAE 1010	0,08	0,35	0,015	0,006	-	-
Zn-Fe-Co	-	-	-	-	2,32	0,58

3.1.2. Medidas de microdureza Vickers

O ensaio foi realizado com cinco diferentes amostras dos eletrodepósitos de Zn e da liga de zinco apresentados na Tabela 2. Segundo Townsend (1) para o revestimento de zinco, o valor esperado de microdureza deve estar entre 100 e 140 HV e como pode ser analisado pelos resultados da Tabela 2, o valor encontra-se dentro da faixa. De um modo geral, o eletrodepósito da liga de Zn apresenta valor de microdureza mais elevado que o de Zn puro.

Esses resultados concordam com o observado por Lumpp (2). Para o caso do Zn-Fe-Co é observado um aumento na microdureza, o que sugere um teor de elemento de liga, principalmente de ferro, suficiente para alterar as propriedades do revestimento, como no caso da maior resistência mecânica.

Tabela 2 - Valores de microdureza Vickers do substrato e eletrodepósitos de Zn, e Zn-Fe-Co sobre aço.

Amostra	Microdureza Vickers (HV)	Desvio médio
Aço decapado	113	±10
Zn	107	±7
Zn-Fe-Co	139	±6

3.2. Caracterização morfológica e identificação das fases

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Para caracterizar a morfologia e a incorporação dos elementos de liga ao eletrodepósito de Zn, a análise foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) e embora a análise por EDS seja considerada semi-quantitativa, permitiu a identificação dos elementos de liga e a sua quantificação nos eletrodepósitos estudados.

Inicialmente, foi feita a análise do substrato de aço, o qual foi submetido a um tratamento de decapagem ácida logo após o desengraxe, aplicado com a finalidade de remover impurezas da superfície, como por exemplo, óleo utilizado no processo de usinagem e armazenamento da chapa de aço ou ainda óxidos e outros compostos presentes na superfície antes da aplicação do eletrodepósito. A superfície do aço mostra irregularidades provenientes, principalmente, do ataque ácido e o espectro de EDS mostra, além do Fe, que é o elemento majoritário, a presença de Mn, que está de acordo com a análise química apresentada na Tabela 1.

A análise de microscopia eletrônica de varredura mostra que o eletrodepósito da liga Zn-Fe-Co (Figura 1) apresenta um aspecto com poucas falhas e boa cobertura em toda a superfície do material. A análise de EDS para a liga (Figura 2) revela um teor de 3,2 % de Fe, esse valor é superior ao atribuído para o Fe do substrato, o que indica a presença de ferro no eletrodepósito da liga. Observa-se também a presença de Co, inferior a 1 %.

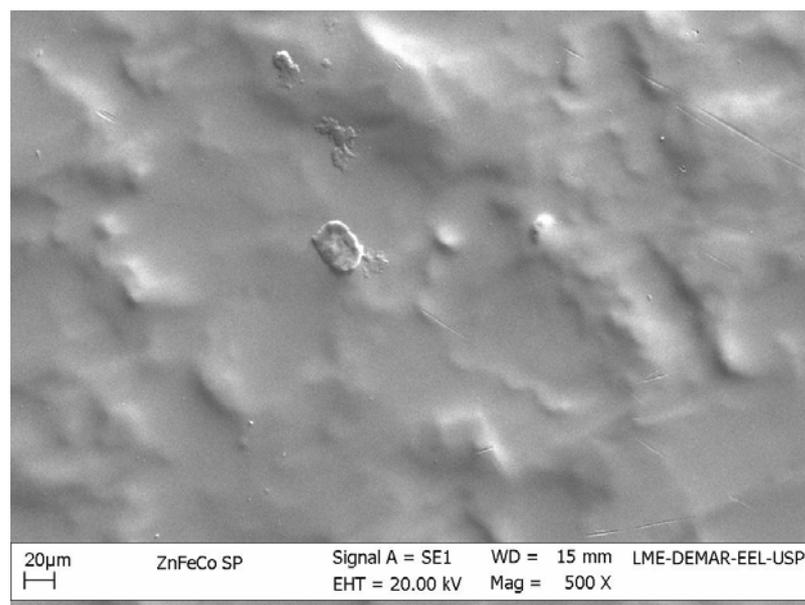


Figura 1 - Imagem (MEV) sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co.

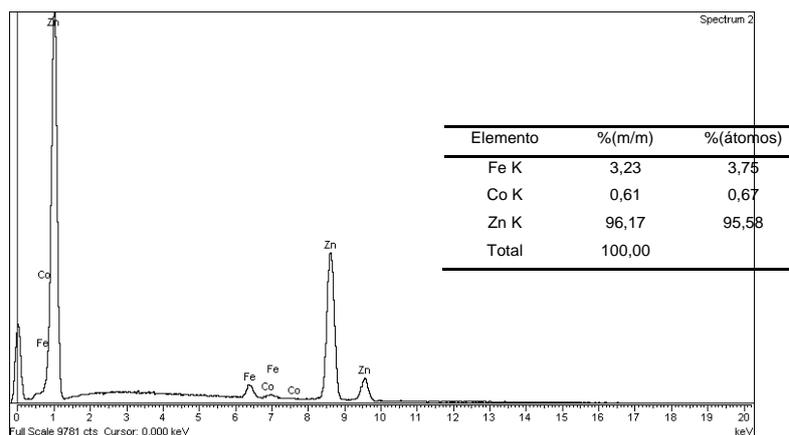


Figura 2 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co.

3.2.2. Difração de raios X

As amostras dos eletrodépósitos de Zn e Zn-Fe-Co obtidas sobre o substrato de aço SAE 1010 foram submetidas à análise por difração de raios X e com base nas microfichas dos bancos de dados JCPDS - International Center for Diffraction Data (9) foi feita a indexação dos picos apresentados nesses difratogramas. Com isso os materiais puderam ser caracterizados quanto ao nível de cristalinidade, além de ser verificado se há a presença de compostos ou fases que compõem o eletrodepósito.

No difratograma do substrato são observados três máximos principais de intensidade relacionados com o ferro (JCPDS, ficha 06-0696)*, cujos valores de 2θ são relacionados na Tabela 3. Todos os difratogramas obtidos para os depósitos de Zn, e Zn-Fe-Co apresentaram picos bem definidos, indicando a presença de estruturas com boa cristalinidade. Para o difratograma do Zn não é observada a presença de outras fases além do Zn e Fe no nível de detecção dessa técnica, mostrando apenas a presença de vários máximos de intensidade relacionados ao zinco (JCPDS, ficha 4-831)*, além daqueles relacionados ao ferro do substrato.

Tabela 3 - Máximos de intensidade e respectivos valores de 2θ obtidos das análises do substrato e eletrodépósitos.

Máximo de intensidade 2θ (grau)	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°
Substrato	-	-	-	-	44,5	-	64,9	-	-	82,2	-	-
Zn	34,4	36,3	38,9	43,3	44,7	63,0	65,1	70,5	-	82,4	-	86,6
Zn-Fe-Co	34,2	-	38,2	42,8	44,3	-	64,8	69,5	-	82,4	-	85,7

Os resultados da análise de raios X para as amostras de eletrodépósitos de Zn-Fe-Co apresentaram estruturas com boa cristalinidade. Aspectos importantes devem ser ressaltados: i) as posições relativas dos máximos de intensidade observados nos difratogramas do Zn e do Zn-Fe-Co não são coincidentes. Os valores de 2θ (Tabela 3) para a liga estão ligeiramente deslocados em relação aos do zinco metálico, o que pode indicar uma mudança nos parâmetros de rede, pela introdução de átomos de Fe na estrutura do Zn; ii) outro aspecto é que ocorre uma mudança significativa nas intensidades relativas de alguns planos cristalográficos. O máximo relativo ao plano (100) na liga Zn-Fe-Co apresenta-se com maior intensidade do que para o revestimento de Zn, enquanto o máximo relativo ao plano (110) tem sua intensidade diminuída

em relação ao do Zn, o que pode indicar uma maior concentração de determinados planos com orientação preferencial nos grãos desses materiais, Figura 3.

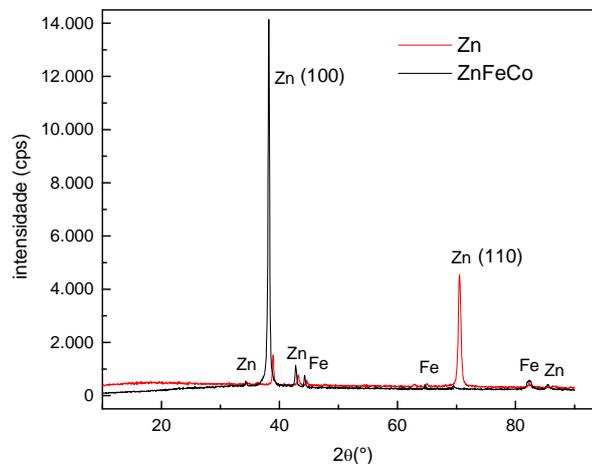


Figura 3 - Sobreposição dos difratogramas de raios X dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co.

3.3. Ensaios de corrosão

3.3.1. Ensaios não eletroquímicos

3.3.1.1. Ensaio de névoa salina e identificação dos produtos de corrosão

O método qualitativo de névoa salina é realizado com o intuito de determinar a natureza e o tipo de ataque adquirido pelo revestimento, onde pode ser avaliado o desempenho da cobertura sob condições hidrodinâmicas aceleradas de corrosão durante horas de exposição, de acordo com as especificações da norma ASTM B 117 (10).

As amostras submetidas ao ensaio, cuja composição do meio corrosivo é basicamente cloreto de sódio 5%, mostraram resultados com corrosão uniforme para todos os revestimentos. Os processos de corrosão são complexos e ocorrem sob diferentes condições, por isso este ensaio é importante para verificar a resistência à corrosão relativa em meios cloretados.

É definido como base de critérios de falhas das amostras 5 % de corrosão vermelha na superfície. Com a análise visual dos painéis da câmara em intervalos regulares, usualmente a cada 24 h, pode ser verificado o aparecimento da corrosão branca (presença de ZnO e/ou $Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$), corrosão vermelha ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) e das falhas das amostras como uma função do tempo.

A formação da corrosão branca foi notificada no tempo mínimo de 24 h de exposição das amostras na câmara de névoa salina, tanto para os eletrodepósitos de Zn como o de Zn-Fe-Co. O aço sofreu ataque também no tempo mínimo, mas de corrosão vermelha localizada, já os revestimentos de zinco puro e da liga Zn-Fe-Co apresentaram corrosão vermelha após 144 h de exposição ao cloreto de sódio 5 %.

A identificação dos produtos de corrosão após os ensaios de névoa salina foi realizada por meio de difração de raios X. O principal composto identificado foi o hidroxiclreto de zinco monoidratado, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (Figuras 4a e 4b). Este resultado está de acordo com as características desse composto, que possui baixa solubilidade ($K_{PS} = 6,3 \times 10^{-15}$), portanto permanece na forma de um precipitado na superfície da amostra corroída (11; 12). Este resultado reflete as condições em que as amostras foram analisadas, as quais se apresentavam bastante deterioradas e com indícios de corrosão vermelha.

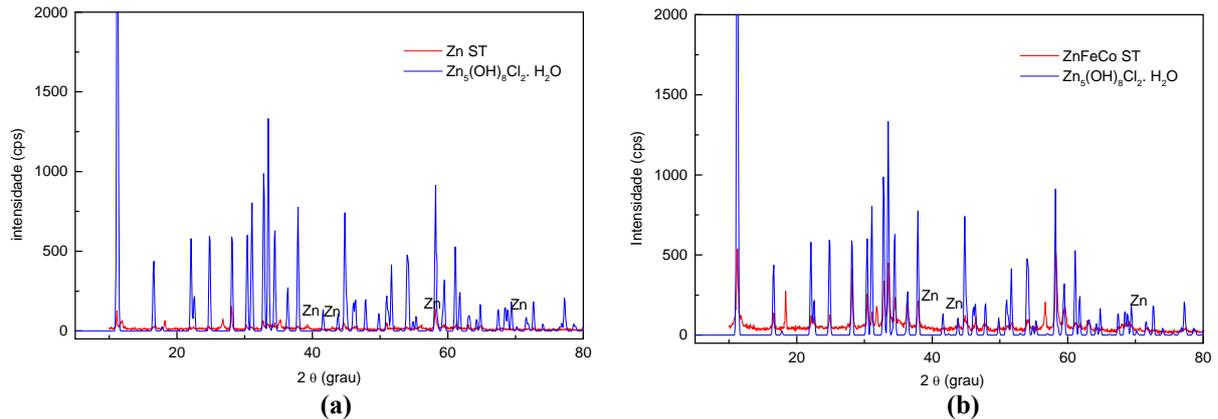


Figura 4 - Difratoformas de raios X do (a) Zn; (b) Zn-Fe-Co e principal produto de corrosão após ensaio salt spray.

3.3.1.2. Ensaio de imersão e identificação dos produtos de corrosão

Foram realizados com intervalos de tempos de 6 h e 24 h a imersão das amostras de Zn e Zn-Fe-Co em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2. Os produtos de corrosão insolúveis no meio de cloreto formaram filmes aderentes sobre a superfície de cada material em estudo. Em seguida, esses produtos foram analisados por meio de difratometria de raios X e os resultados comparados com as fichas do banco de dados JCPDS de cada amostra em estudo.

Nas Figuras 5 e 6, são mostrados, respectivamente, os difratogramas de raios X obtidos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co e o difratograma do principal produto obtido da corrosão. Os difratogramas obtidos para as amostras com 6 h de imersão revelam a presença do produto de corrosão, $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$, além dos picos atribuídos ao próprio material do revestimento.

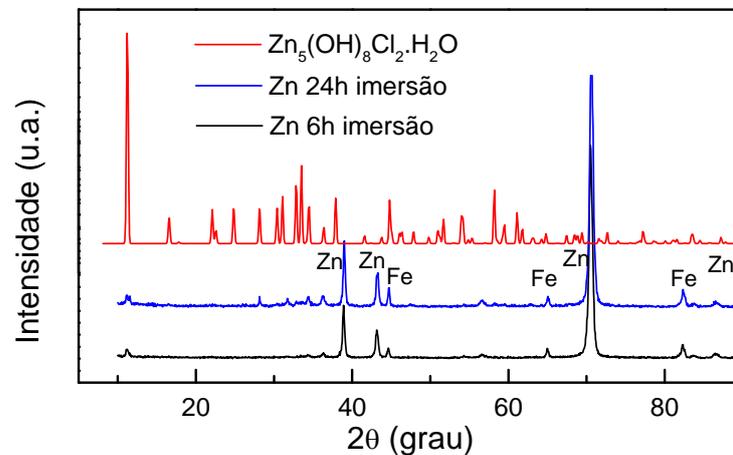


Figura 5 - Difratoformas sobre o eletrodepósito de Zn e do produto da corrosão após 6 h e 24 h de imersão em NaCl 3,5 % (m/m,) pH 8,2.

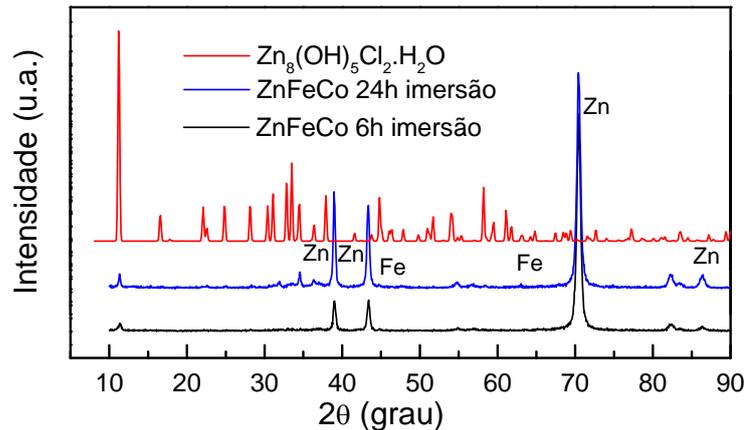


Figura 6 - Difratomogramas sobre o eletrodeposição de Zn-Fe-Co e do produto da corrosão após 6 h e 24 h de imersão em NaCl 3,5 % (m/m), pH 8,2.

3.3.2. Ensaios eletroquímicos

3.3.2.1. Curvas de polarização

Iniciando a varredura num potencial de $-0,30$ V abaixo do potencial de corrosão até $+0,20$ V, os ensaios foram realizados a uma velocidade de varredura de $0,333$ $mV s^{-1}$ (20 $mV min^{-1}$) onde se observa a dissolução do aço.

O oxigênio presente no meio pode ser um dos principais fatores a influenciar na corrosão de um material, o qual pode interferir tanto na cinética, como no mecanismo do processo de corrosão, daí, a importância dos ensaios em meios desaerados.

Nas Figuras 7a e 7b, são apresentadas as curvas de polarização para os eletrodeposições de Zn e Zn-Fe-Co, respectivamente, em solução aerada e desaerada de NaCl 3,5 %, pH 8,2. Em meio aerado, a densidade de corrente de corrosão é dada pela própria corrente limite de redução de oxigênio, já quando o oxigênio é eliminado da solução, a curva indica, nos dois casos, um controle por ativação, que está associado à reação de redução da água.

Nota-se que tanto para o zinco como para a liga os potenciais de corrosão obtidos a partir dos ensaios realizados em meio desaerado são mais negativos do que os obtidos em meio aerado. Também foi observado para os sistemas desaerados um comportamento do ramo catódico da curva de polarização indicando uma mudança de mecanismo.

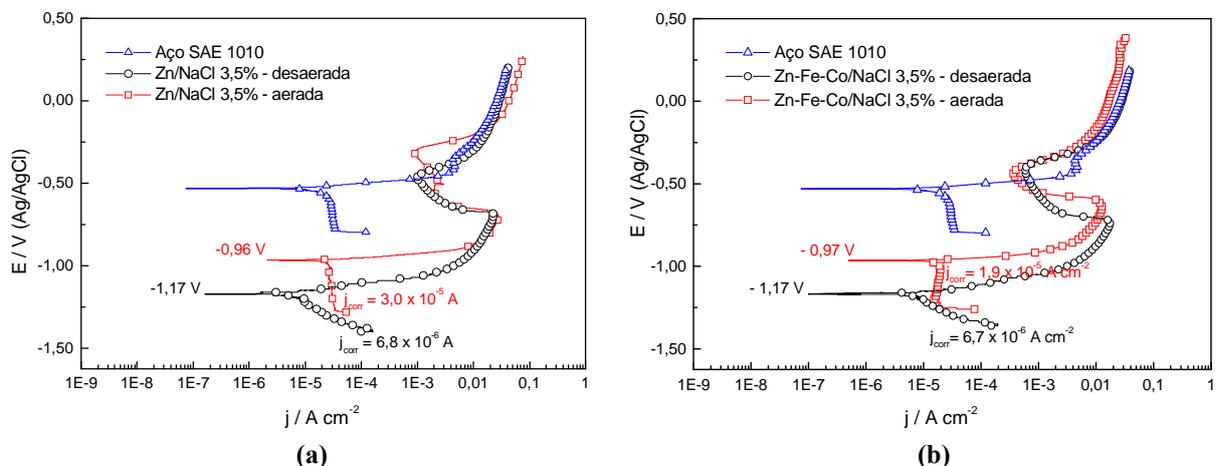


Figura 7 - Curvas de polarização para os eletrodeposições, em soluções aeradas e desaeradas de NaCl 3,5%, pH 8,2: (a) Zn e (b) Zn-Fe-Co.

Conclusões

Nota-se que tanto o eletrodepósito de Zn como o eletrodepósito de Zn-Fe-Co protege o substrato de aço por ação galvânica, pois apresentaram potenciais de corrosão mais negativos do que o aço.

Boa cristalinidade foi revelada nos dois revestimentos em estudo. O eletrodepósito de Zn-Fe-Co apresentou maior dureza do que o eletrodepósito de Zn, mostrando que esta propriedade está relacionada diretamente com o teor e natureza do elemento de liga presente no revestimento.

O principal produto de corrosão formado, após os ensaios de névoa salina e de imersão, para ambos os revestimentos foi o composto $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$.

A partir dos ensaios eletroquímicos, os potenciais de corrosão obtidos para os eletrodepósitos em meio desaerado são mais negativos do que em meio aerado e também as densidades de corrente de corrosão são inferiores.

AGRADECIMENTO

Os autores gostariam de agradecer a colaboração da Cookson Electronics do Brasil Ltda, da EEL/ USP e da FEG/ UNESP.

Referências bibliográficas

- (1) TOWNSEND, H.E. Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. **Materials Performance**, v. 30, issue 10, p. 60-65, oct. 1991.
- (2) LUMPP, S.N. **Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas**. 2005. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- (3) PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. I, II, 1993.
- (4) PUSHPAVANAM, M.; NATARAJAN, K.; BALAKRISHNAN, K.; SHARMA, L.R. Corrosion behavior of electrodeposited zinc-nickel alloys. **J. Appl. Electrochem.**, v. 21, p. 642 – 645, 1991.
- (5) SWATHIRAJAN, S. Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product. **Journal of the Electrochemical Society**. 133, 4, 671-80, 1986.
- (6) FAVARON, R. and ALEIXO, L.M. Voltammetric determination of Zn (II) in Zn-Fe alloy electroplating baths using square-wave voltammetry. **J. Braz. Chem. Soc.** 12, 2, 173-179, 2001.

- (7) FRATESI, R.; LUNAZZI, G.; ROVENTI, G. In Organic and inorganic Coatings for Corrosion Prevention. 120, FREDEZZI, L.; BONORA, P.L. Eds. **The Institute of Materials**, London, 130, 1997.
- (8) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 370**.
- (9) JCPDS-International Center for Diffraction Data, 1601 Park Lane-Swarthmore, PA 19081-2389, USA, 1988.
- (10) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117**: Standard Practice for Operating Salt Spray (fog) Apparatus. Philadelphia, 1997.
- (11) BOSHKOV, N., PETROV, K., VITKOVA, S., NEMSKA, S., RAICHEUSKY, G. – Composition of corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability. **Surf. Coat. Technol.**, v.157, p.171-178, 2002.
- (12) FALK, T.; SVENSSON, J.E.; JOHANSSON LG. The influence of CO₂ and NaCl on the atmospheric corrosion of zinc – A laboratory study. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, n.9, p. 2993-2999, 1998.