

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).

Estudo da resistência à corrosão da liga Zn-Ni na presença do ácido fórmico, obtidas no mesmo pH

Graziella A. G. Pedroza^a, Michele D. de Jesus^b, Carlos A. C. de Souza^c

Abstract

The use of Zn-Ni deposits electroplated steel plates has attracted an increasing interest in improving the corrosion resistance because it provides a particularly promising alternative to pure Zn, due to their improved mechanical properties and corrosion resistance. The elevation of the corrosion resistance of the Zn-Ni deposits, with the addition of formic acid in the deposition bath may associate with decreased pH caused by the addition of this acid. In the present work, the objective is to analyze the effect of the addition of formic acid on the corrosion resistance of the deposits is related to the pH of the deposition bath. Measures of the polarization resistance (R_p) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the deposits obtained from baths deposition with the same pH were performed. The pH of the baths of deposition of the Zn-Ni in the absence of the additive was changed by adjusting the pH with sulfanilic acid in the deposition bath. Zn-Ni deposits obtained from baths at pH 3.0 were analyzed. The results show that with the addition of formic acid in the Zn-Ni alloy, the corrosion resistance increases independent of the pH.

Keywords: corrosion resistance, formic acid, zinc-nickel

Resumo

A utilização dos depósitos de Zn-Ni eletrodepositados em chapas de aço tem atraído um crescente interesse na melhoria da resistência à corrosão porque oferece uma alternativa particularmente promissora para o Zn puro, devido às suas melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. A elevação da resistência à corrosão dos depósitos de Zn-Ni, com a adição do ácido fórmico no banho de deposição, pode está relacionado com a diminuição do pH causada pela adição desse ácido. No presente trabalho, o objetivo é analisar se o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos está relacionado com o pH do banho de deposição. Foram realizadas medidas de avaliação da resistência de polarização (R_p) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) dos depósitos obtidos a partir de banhos de deposição com o mesmo pH. Foi modificado o pH dos banhos de deposição da liga Zn-Ni, na ausência do aditivo, ajustando o pH com ácido sulfanílico no banho de deposição. Foram analisados depósitos de Zn-Ni, obtidos a partir de banhos com pH 3,0. Os resultados mostram que com adição do ácido fórmico na liga Zn-Ni, a resistência à corrosão aumenta independente do pH.

Palavras-chave: resistência à corrosão, ácido fórmico, zinco-níquel.

^aDoutora, Engenharia Química - Universidade Federal da Bahia.

^bMestranda, Engenheira Química - Universidade Federal da Bahia.

^cDoutor, Engenharia de Materiais e Metalúrgica - Universidade Federal da Bahia.

Introdução

O depósito de Zn, assim como de suas ligas, além de atuar como uma barreira na proteção contra a corrosão do substrato atua também como anodo de sacrifício do substrato de aço, permitindo a sua proteção catódica. Esse efeito ocorre por ser menos resistente à corrosão que o substrato de aço, o depósito de Zn ou de sua liga, causa a redução do substrato e, portanto a sua proteção contra a corrosão. No entanto, o depósito de Zn apresenta uma baixa resistência à corrosão, tornando uma curta vida útil em ambientes agressivos, como ocorre com a atmosfera marinha. Portanto, o Ni é adicionado ao Zn para melhorar a resistência à corrosão do depósito, mas deve ser adicionado em quantidades adequadas para evitar a alteração das características da proteção catódica dos depósitos. Tem-se observado que o teor de Ni na eletrodeposição de Zn-Ni varia amplamente. Ligas de Zn-Ni com 10 a 15 % de Ni apresentaram melhor resistência à corrosão que as amostras com maior teor de Ni ⁽¹⁾ e são usados como substitutos para revestimentos de cádmio na indústria automóvel ⁽²⁾, enquanto que na indústria aeronáutica, um maior teor de Ni, de 17 a 20 %, é normalmente utilizado. Uma desvantagem importante da adição de níquel na liga de Zn-Ni é o elevado custo deste elemento, o qual é marcado pela ocorrência de codeposição anômala. Assim, a avaliação de novos aditivos para aumentar a resistência à corrosão dos depósitos de Zn-Ni é de grande interesse.

O ácido fórmico é um composto orgânico utilizado como um componente no banho de deposição de crômio eletrodepositado. Este aditivo atua como um agente complexante específico para Cr (III), obtendo-se um depósito de Cr a partir de crômio trivalente ⁽³⁾ em vez do Cr (VI), que é altamente tóxico. Tem sido relatada ⁽⁴⁾ que, dependendo das condições de eletrodeposição, pode haver uma redução em ácido fórmico como um componente orgânico do banho, e, por consequência, uma parte do carbono seria incorporada no revestimento. A presença de carbono promove a formação de um depósito com uma estrutura amorfa ⁽⁴⁾. Esta estrutura favorece o aumento da resistência à corrosão de ligas contendo elementos, tais como passivadores de crômio ^(5, 6). O objetivo deste trabalho é verificar como as características da liga de Zn-Ni eletrodepositadas são afetados pela adição de ácido fórmico no banho de deposição através das análises de composição, estrutura, morfologia e resistência à corrosão.

Metodologia

1. *Pré-tratamento dos eletrodos de trabalho*

Os eletrodos de trabalho foram preparados utilizando o substrato de aço (ASTM - A633, grau D), muito empregado nos tratamentos de superfícies, por possuir alta resistência e baixo teor em ligas. Foi utilizado um eletrodo em forma de placa, com dimensão de 2 x 2 cm e espessura de 0,08 cm e embutimento em resina epóxi, visando expor apenas a face de interesse ao processo de eletrodeposição. Por fim os eletrodos foram polidos com lixas de carbetto de silício, com granulometria variando de 400 a 1200 mesh, deixando a superfície do substrato preparada para a eletrodeposição. Os eletrodos foram lavados com água destilada, secados com papel toalha e pesados antes de cada processo.

2. *Preparação dos banhos eletrolíticos*

Na preparação dos banhos eletrolíticos foram empregados reagentes com grau de pureza analítico, nas concentrações de 0,21 mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,28 mol/L ZnCl_2 ; 2,80 mol/L NH_4Cl e 0,32 mol/L H_3BO_3 . Foi utilizada uma concentração de 10% de Ni na composição do banho, como sendo a que produz maior resistência à corrosão ⁽¹²⁾.

O aditivo foi adicionado ao banho eletrolítico nos teores de ácido fórmico 85% (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L). O objetivo desta adição é um aumento do teor de carbono nos depósitos, o que eleva a eficiência de deposição.

Após a preparação dos banhos eletrolíticos, foram medidos o pH e a condutividade a 25°C das soluções de Zn-Ni, na ausência e presença do aditivo. A medida de pH dos banhos preparados foi realizada utilizando o pHmetro de bancada HI 9321, da Ihanna Instruments, previamente calibrado. A medida da condutividade foi efetuada em condutivímetro de bancada Q485M, da Quimis, previamente calibrado e ajustada a constante de célula.

3. *Eletrodeposição*

A eletrodeposição foi feita sob controle galvanostático, à 25 °C, utilizando uma fonte de corrente (HP, modelo 6140A), um multímetro (ICEL, modelo ET 208- 2B), uma célula que tem como cátodo o substrato de aço A633-D e como ânodo um eletrodo de grafite com diâmetro de 5 mm. Todas as experiências foram realizadas numa célula circular vidro compartimento único com diâmetro de 7 cm e uma capacidade de 250 ml. As eletrodeposições de Zn-Ni foram realizadas a uma densidade de corrente de 10 mA/cm², aplicada durante um período de 18,5 minutos. Essas condições foram utilizadas em trabalhos anteriores ⁽¹³⁾. No entanto, essas condições implicaram na obtenção de depósitos de Zn-Ni, com espessura de 5 µm e com composição de 10% em massa de Ni, a qual se encontra na faixa utilizada nos depósitos comerciais. Os banhos de deposição Zn-Ni foram utilizados na temperatura ambiente e sem agitação.

4. *Resistência à corrosão*

A resistência à corrosão foi avaliada em soluções de NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L utilizando ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas.

Para os ensaios de perda de massa os eletrodos de trabalho, após a eletrodeposição, foram lavados com álcool etílico, água destilada, secos e pesados em balança analítica - Metler AB2004, com precisão de quatro casas decimais. O teste foi realizado em triplicata para cada concentração do aditivo, ácido fórmico. Esses ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 °C), utilizando-se um eletrodo de trabalho imerso em 40 mL das soluções corrosivas de NaOH 2 mol/L e NaCl 0,5 mol/L, por tempo de imersão variando de 1 h a 19 horas. Ao término dos ensaios de imersão os eletrodos de trabalho foram lavados em água destilada e em seguida imersos em solução de glicina 1,36 mol/L por tempo de 30 segundos para dissolução dos filmes e/ou produtos de corrosão, lavados com água destilada novamente, secos e pesados. Este procedimento foi repetido até atingirem massa constante.

Para obter as curvas voltamétricas potenciodinâmicas foi utilizado um sistema potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 100 e controlado a um *software* NOVA 1.7 controlado a um *software* NOVA 1.7, que permite a obtenção dos valores da resistência de polarização (R_p). Acoplado ao sistema três eletrodos, o eletrodo de grafite utilizado como eletrodo auxiliar, o eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg_2Cl_2), e como eletrodos de trabalho utilizados um eletrodo de aço A633 revestido com Zn-Ni contendo diferentes teores de aditivo.

Curvas de polarização (E (potencial) vs log i (densidade de corrente)) foram obtidos usando uma taxa de varredura de 10 mV/s. O valor da resistência de polarização (R_p) foi obtida junto do potencial de corrosão (sobretensão de 10 mV) desde o inverso do declive da curva do potencial em função da densidade de corrente. Antes das medições, a amostra foi colocada na célula eletroquímica e aguardou atingir o equilíbrio, o que levou normalmente cerca de 30 s. Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), as amostras revestidas foram expostas a soluções corrosivas durante 30 minutos. Dados de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto utilizando o software Autolab NOVA 1.7. As medições de impedância foram realizadas ao longo do intervalo de frequência de 100 kHz a 10 MHz e uma amplitude 10 mV.

5. *Ensaios de Morfologia e Composição Química*

A morfologia dos depósitos foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplado a Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para análise de composição química - utilizando um microscópio SHIMADZU modelo SS-550. As amostras passaram por um processo de metalização em ouro antes de serem analisadas, de forma a melhorar a observação das micrografias.

6. *Caracterização da Estrutura dos Depósitos*

A caracterização da estrutura dos depósitos foi analisada a partir de um difratograma obtido através de um Difratômetro de Raios-X SHIMADZU modelo XRD-6000, com radiação $CuK\alpha$ (40 kV e 40 mA). As amostras foram analisadas sobre um suporte de alumínio.

Resultados e discussão

1. *Avaliação da Resistência à corrosão*

Antes de analisar o efeito da adição de ácido fórmico sobre a resistência à corrosão dos depósitos de Zn-Ni, foi medidos os valores de pH e condutividade dos banhos de deposição, conforme mostra a Tabela 1. Na Figura 1 estão representados os resultados de condutividade do banho de deposição da liga Zn-Ni, com ausência e presença do ácido fórmico. Os resultados mostram que com a diminuição do pH causada pela adição do ácido fórmico ocorre a elevação da condutividade dos banhos de deposição.

Tabela 1 - Medidas de pH do banho de deposição da liga Zn-Ni nas diferentes concentrações de ácido fórmico.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	pH
0,0	4,98
0,03	3,50
0,07	3,00
0,13	2,35
0,20	2,14
0,23	2,05
0,26	1,98
0,40	1,80
0,53	1,69

Com o objetivo de analisar se o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos está relacionado com outros fatores, além do pH do banho de deposição, foram realizadas medidas de avaliação da resistência à corrosão dos depósitos obtidos a partir de banhos de deposição com o mesmo pH. Foi modificado o pH dos banhos de deposição da liga Zn-Ni, na ausência do aditivo, sendo que o ajuste do pH foi feito através da adição do ácido sulfanílico no banho de deposição. Foram analisados depósitos de Zn-Ni, obtidos a partir de banhos com pH 3,0.

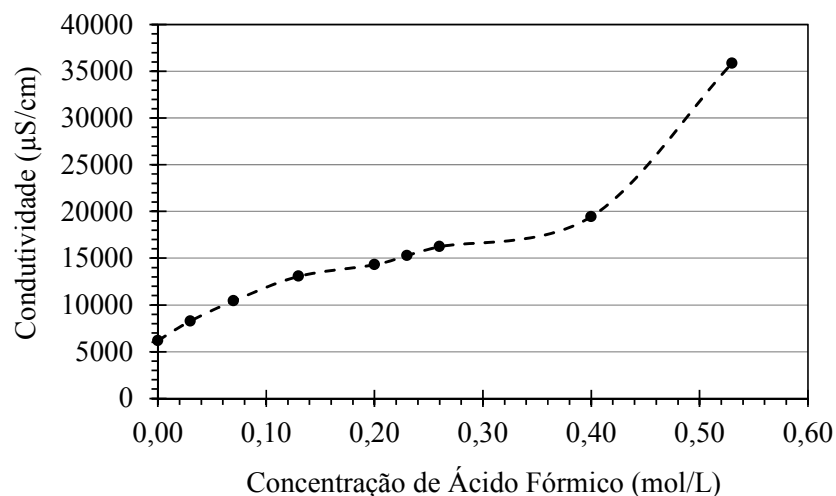


Figura 1 - Condutividade do banho de deposição Zn-Ni em função da concentração de ácido fórmico adicionado ao banho de deposição.

Ensaio de Perda de massa

As Figuras 2 e 3 mostram a taxa de corrosão da liga Zn-Ni, na ausência e presença do ácido fórmico, obtida a partir de medições de perda de massa em soluções de NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L, respectivamente. Estes resultados indicam que, em ambas as soluções, o pH decrescente de 5,0 para 3,0 resulta numa diminuição significativa da taxa de corrosão dos depósitos. A partir do pH 3,0, o que corresponde a uma concentração de 0,07 mol/L de ácido fórmico, a taxa de corrosão não variava significativamente, mantendo-se no intervalo de erro. Por isso, o banho de deposição com pH 3 foi considerado o mais apropriado para analisar o efeito da adição de ácido fórmico sobre a resistência à corrosão do depósito.

Os depósitos analisados foram obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3,0, na ausência e na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico. O pH do banho de deposição sem o ácido fórmico foi ajustado com a adição de ácido sulfanílico. Os resultados da taxa de corrosão obtidos são apresentados nas Figuras 4 e 5. Estes resultados demonstram que a adição de ácido fórmico resulta numa diminuição significativa da taxa de corrosão dos depósitos.

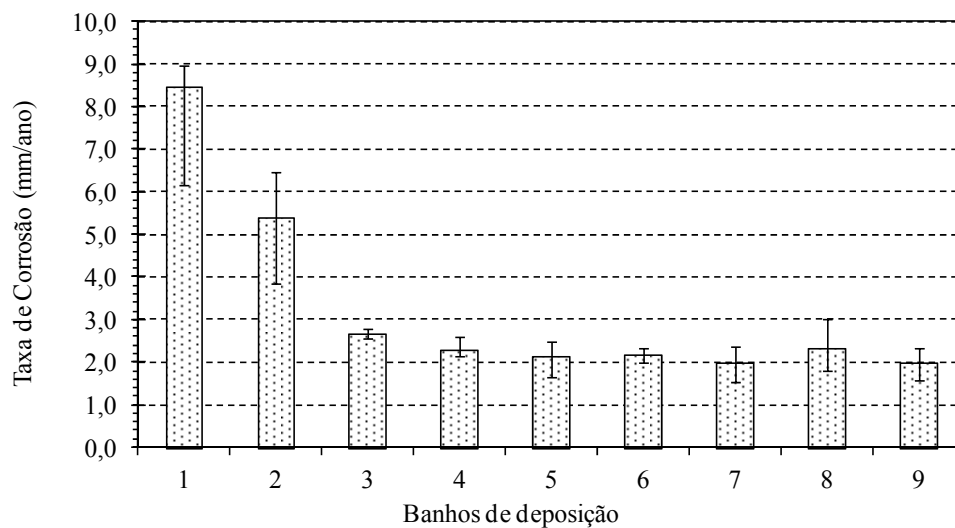


Figura 2 - Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,07; (4) 0,13; (5) 0,20; (6) 0,23; (7) 0,26; (8) 0,40 e (9) 0,53 mol/L, em meio NaOH 2,0 mol/L.

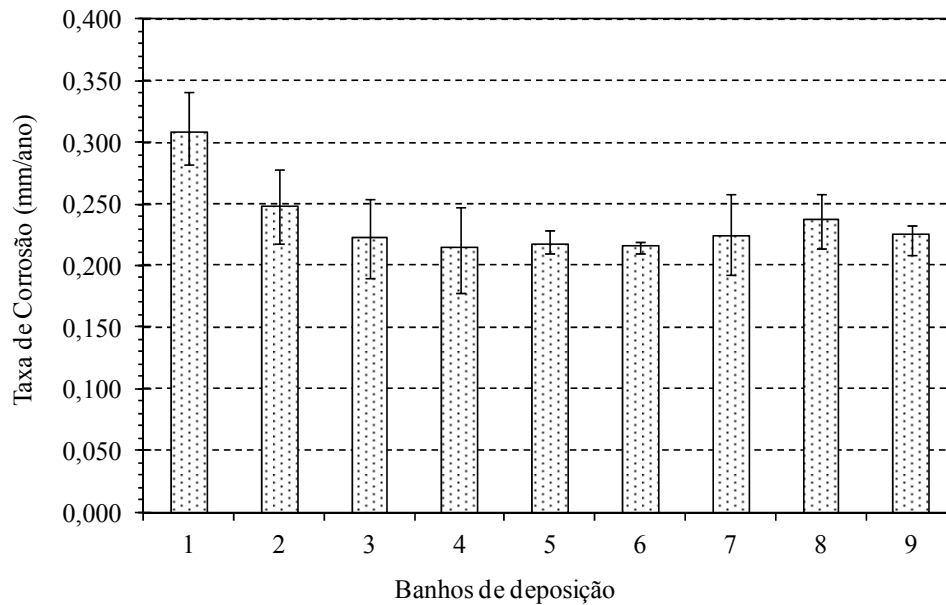


Figura 3 - Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,07; (4) 0,13; (5) 0,20; (6) 0,23; (7) 0,26; (8) 0,40 e (9) 0,53 mol/L, em meio NaCl 0,5 mol/L.

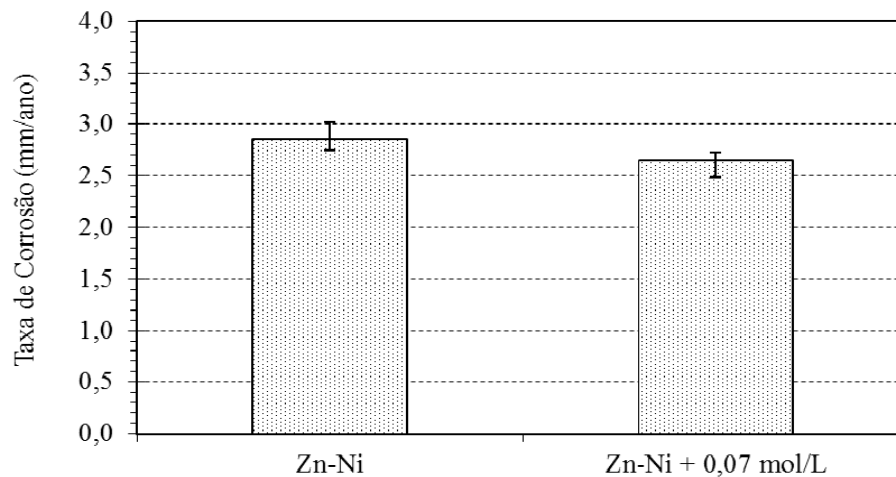


Figura 4 - Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico no teor de 0,07 mol/L, em meio NaOH 2,0 mol/L.

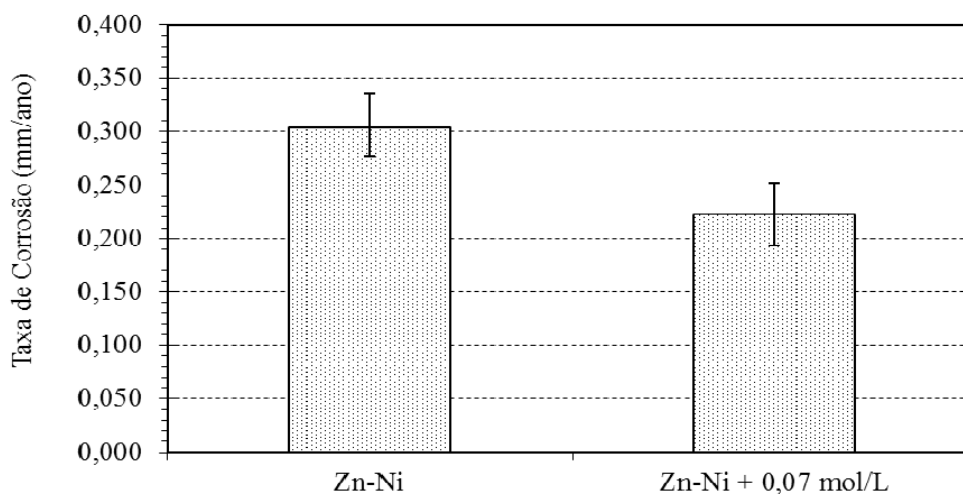


Figura 5 - Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico no teor de 0,07 mol/L, em meio NaCl 0,5 mol/L.

Ensaio Eletroquímicos

Polarização potenciodinâmica (Figura 6) foi realizada numa solução de NaOH 2,0 mol/L para investigar o filme passivo de depósitos de Zn-Ni obtidas a partir de banhos de deposição na ausência e presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico. O comportamento resistência de polarização na região ativa foi observado para todos os depósitos. Nas curvas de polarização, dois picos de densidade de corrente são observadas após o potencial de corrosão (-1452 mV), que é característico de eletrodépósitos Zn⁽⁷⁾. Picos a₁ e a₂ são chamados de pico de passivação e pico de transição ativo/passivo, respectivamente. Após pico a₂, uma diminuição na densidade de corrente é observada (região III), devido à presença de uma camada passiva, que inibe o processo de dissolução de metal. Região III, que é conhecida como a região passiva, exibe uma baixa densidade de corrente, i_p, que aumentou de forma significativa na região IV. Esse aumento é uma consequência da ruptura da película passiva, devido à aplicação de um elevado potencial anódico, e o potencial de ruptura em que esta ocorre é conhecido como potencial de transpassivação (E_t).

Como pode ser observado na Figura 6, que a adição de ácido fórmico não tem um efeito significativo sobre a densidade de corrente na zona passiva ou sobre o potencial de transpassivação. Portanto, a adição de ácido fórmico não tem um efeito sobre o desempenho de proteção do filme passivo.

A Tabela 2 mostra os valores de resistência de polarização (R_p) dos depósitos Zn-Ni, com o mesmo pH 3,0 na ausência e na presença de ácido fórmico. Estes valores foram obtidos usando o método de polarização linear em soluções NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L. Os resultados da análise de polarização linear demonstram que a resistência de polarização em soluções NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L para os depósitos de Zn-Ni, obtidas na presença de ácido fórmico foi mais elevada em comparação a do depósito obtido na ausência de ácido fórmico. Estes resultados são consistentes com os resultados da taxa de corrosão.

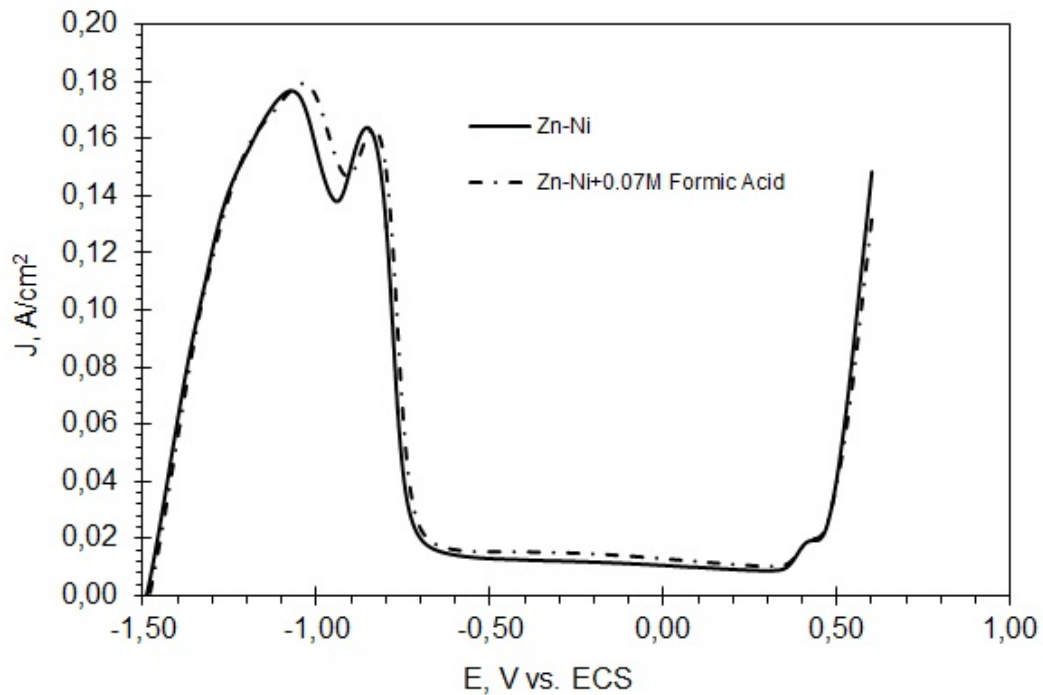


Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica do eletrodo de Zn-Ni obtido a partir de uma solução NaOH 2,0 mol/L contendo diferentes teores de ácido fórmico. Velocidade de varredura de 10 mV/s.

Tabela 2 – Valores de resistência de polarização (R_p) dos depósitos Zn-Ni com o mesmo pH 3,0, na ausência e na presença de ácido fórmico, obtido a partir do método de polarização linear em soluções de NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	R_p (Ω) – NaOH 2,0 mol/L			R_p (Ω) – NaCl 0,5 mol/L		
	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média
0,0	4,12	3,86	3,99	207,60	163,66	184,68
0,07	5,08	4,14	4,69	431,30	325,59	377,36

O efeito da adição de ácido fórmico na resistência à corrosão da liga de Zn-Ni eletrodepositada, obtidos a partir de banhos de deposição com um pH 3,0, também foi estudada utilizando o método de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para os espectros de impedância apropriados, considerando o estado de superfície, foi utilizado um circuito equivalente em estudos recentes para caracterizar o efeito dos depósitos de Zn-Ni com produtos de corrosão^(8, 9). Este circuito equivalente é apresentado na Figura 7. Aqui, R_s representa a resistência do eletrólito, C_c é a capacitância de revestimento, C_{dl} é a capacitância de dupla camada, Z_p é a impedância Warburg e R_{ct} é a resistência de transferência de carga.

As Figuras 7 e 8 apresentam os diagramas de Nyquist dos depósitos da liga de Zn-Ni em soluções de NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L, respectivamente. Nestas figuras, o símbolo $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são as partes reais e imaginárias da impedância medida, respectivamente, e ω é a frequência angular. A inserção fornece uma versão zoom-in do circuito equivalente sugerido. O maior diâmetro do semicírculo para o depósito obtido na presença de ácido fórmico indica a sua maior resistência à corrosão. Os valores de R_{ct} obtidos a partir dos diagramas de Nyquist estão listados na Tabela 3. Um valor mais elevado de R_{ct} indica uma maior resistência à corrosão, que é a resistência de polarização do sistema (R_p) e está inversamente relacionada com a taxa de corrosão. Portanto, os resultados na Tabela 3 indicam a maior resistência à corrosão do depósito obtido na presença de ácido fórmico em soluções de NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L.

Os resultados de impedância eletroquímica são consistentes com os resultados da perda de massa e indicam que a adição de ácido fórmico para o banho de deposição aumenta a resistência à corrosão dos depósitos Zn-Ni, independentemente do pH do banho.

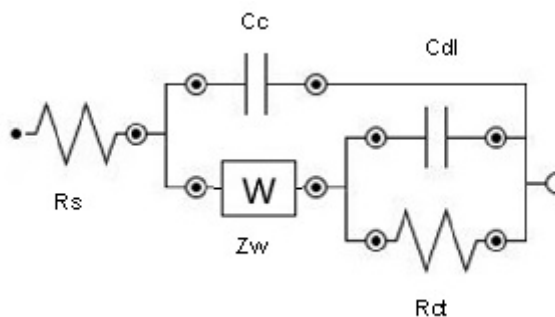


Figura 6 - Circuito equivalente para eletrodepósitos de Zn-Ni (Elia *et al*, 2010).

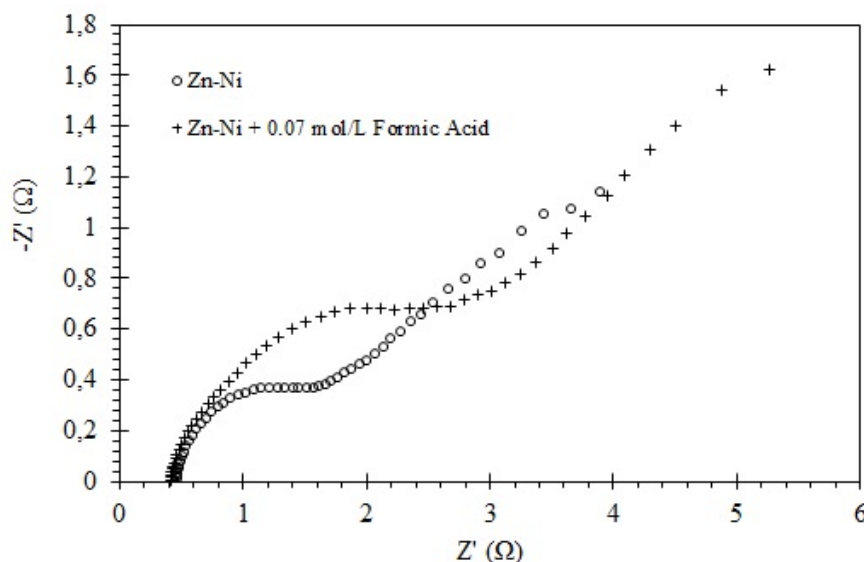


Figura 7 - Diagrama de Nyquist do depósito de Zn-Ni na ausência e presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico em solução de NaOH 2,0 mol/L.

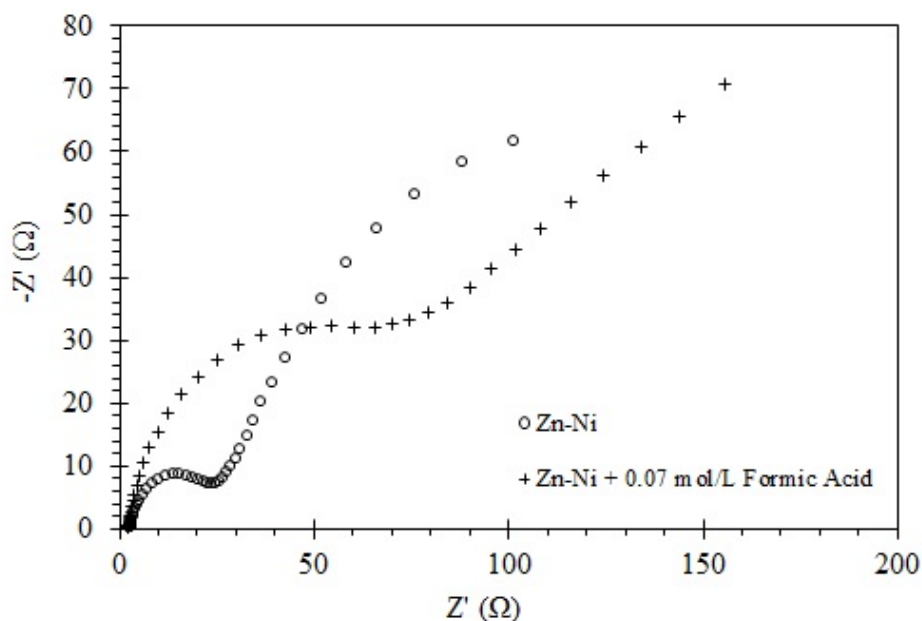


Figura 8 - Diagrama de Nyquist do depósito de Zn-Ni na ausência e presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 mol/L.

Tabela 3 – Valores de resistência de polarização (R_p) dos depósitos de Zn-Ni com o mesmo pH 3,0, com ausência e na presença de ácido fórmico, a partir dos diagramas de Nyquist encontrado a partir dos testes impedância, obtido nas soluções de NaOH 2,0 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	R_p (Ω) – NaOH 2,0 mol/L	R_p (Ω) – NaCl 0,5 mol/L
0,0	2,65	116,6
0,07	3,56	174,8

2. Efeito do Ácido Fórmico na composição e estrutura do depósito

O efeito da adição de ácido fórmico no banho de deposição sobre a composição e estrutura dos depósitos foi analisado para compreender o comportamento dos depósitos em termos de resistência à corrosão. Os depósitos analisados foram obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3, na ausência e na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico.

A Tabela 4 mostra o efeito da concentração de ácido fórmico nos teores relativos de níquel nos depósitos de Zn-Ni obtidos por deposição galvanostática. Os teores de Ni foram determinados através de EDS investigando em cinco pontos diferentes para cada amostra. Durante as medições, as amostras foram submetidas às mesmas condições experimentais.

A adição de Ni a ligas de Zn-Ni aumenta a sua resistência à corrosão ⁽⁵⁾. No entanto, os resultados na Tabela 3 indicam que a adição de ácido fórmico no banho de deposição não altera significativamente o teor de Ni nos depósitos. As diferenças estão dentro da margem de

erro do experimento. Portanto, é provável que a resistência à corrosão seja fortemente afetada por outros fatores.

Tabela 4 - Teores relativos de níquel nos depósitos de Zn-Ni, na ausência e presença de ácido fórmico, obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3,0.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Mínimo %Ni	Máximo %Ni	Média %Ni
0,0	7,80	8,13	7,96
0,07	7,95	8,60	8,17

A Figura 9 apresenta o padrão de difratograma de raios-X dos depósitos de Zn-Ni obtidas a partir de um banho de deposição com pH 3, na ausência (Fig. 9-a) e na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico (Fig. 9-b). Nestes difratogramas, foi observada a presença de picos finos, típicos de uma estrutura cristalina. A alteração na estrutura da cristalina para amorfa pode aumentar a resistência à corrosão na presença de um elemento passivante⁽¹⁰⁾. No entanto, no presente caso, os resultados indicam que a adição de ácido fórmico não promover a formação de uma estrutura amorfa. Foi observado⁽⁶⁾ que a deposição de alta densidade de corrente provoca a decomposição do ácido fórmico no banho, e, por consequência, o carbono é incorporada no revestimento de Cr. No entanto, no presente documento as condições de deposição não eram suficientes para o carbono a ser incorporado no revestimento, em quantidades necessárias para promover a presença de uma estrutura amorfa.

A Figura 9 demonstra que a adição de ácido fórmico no banho de deposição não alterou significativamente a difração de raios-X. Estas difrações de raios-X indicam a presença de três fases independentes da adição de ácido fórmico no banho de deposição: a fase η , o que corresponde a uma solução sólida de níquel em zinco com uma estrutura semelhante à policristalinos Zn (hc) (cartão JCPDS número 87-0712); fase γ , o que corresponde a um composto intermetálico Ni₅Zn₂₁ (número de cartão JCPDS 06-653), e a fase α , o que corresponde a uma solução sólida de zinco em níquel com uma estrutura semelhante à policristalinos Ni (FCC) obtido usando o padrão JCPDS para o níquel puro (número do cartão JCPDS 87-0713).

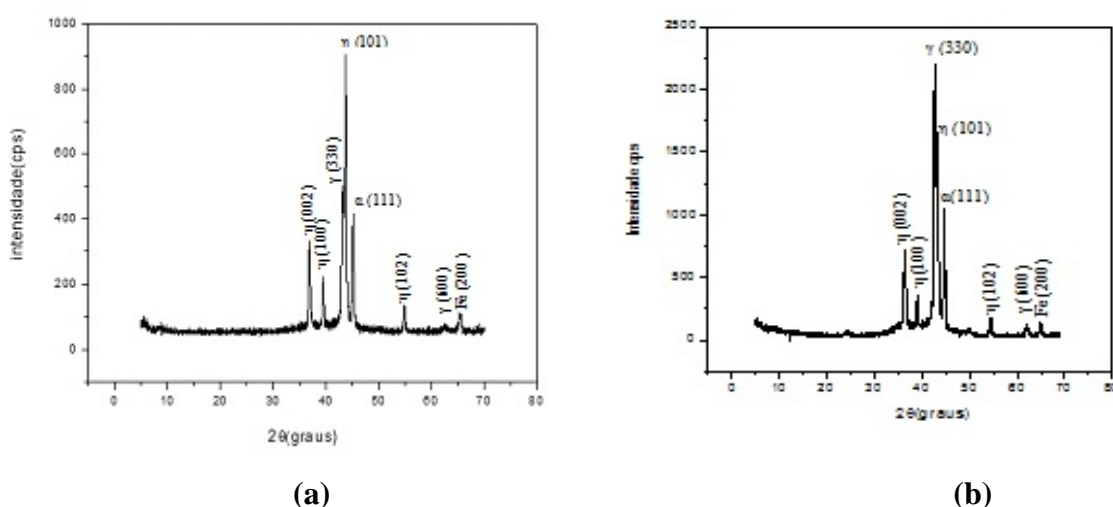


Figura 9 - Difratograma de Raios-X do depósito de Zn-Ni obtido na ausência (a) e presença (b) do Ácido Fórmico.

3. Efeito da Adição do Ácido Fórmico na Morfologia do Depósito

A Figura 10 apresenta as micrografias do MEV dos depósitos Zn-Ni, obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3, na ausência (Fig. 10-a) e na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico (Fig. 10-b). As micrografias mostram que a morfologia do depósito é dependente da concentração do ácido fórmico.

Com a adição do ácido fórmico, o tamanho médio dos grãos que constituem os depósitos de Zn-Ni aumenta. Este aumento resulta em diminuição da área de contorno de grão por unidade de volume e, conseqüentemente, uma menor densidade de defeitos no contorno de grão. Portanto, um filme passivo mais protetor deve ser esperado, com a adição de ácido fórmico. No entanto, os estudos sobre os depósitos de Zn⁽¹¹⁾ e Zn-Ni⁽¹²⁾ relataram um aumento da resistência à corrosão dos depósitos causada pela adição de aditivos de NaOH, que provocam o refinamento de grão dos depósitos. Estes resultados indicam que, além do efeito sobre o tamanho do grão, a adição do aditivo pode afetar outras características, que alteram a resistência à corrosão do depósito.

É possível que a adição de ácido fórmico no banho de deposição resultou num depósito mais compacto que favorece a resistência à corrosão. Na Figura 10, não é claro que a presença de ácido fórmico resultou em um depósito mais compacto. No entanto, devido à complexidade deste efeito, o que depende do tamanho das partículas e a distância entre eles, a adição de ácido fórmico pode ainda resultar em depósitos mais compactos.

A presença de orifícios foi observada em micrografias de depósitos obtidos a partir de banhos de deposição com valores de pH inferiores a 3 (2,35; 2,14; 1,98; 1,80; 1,69) e uma concentração de ácido fórmico maior do que 0,07 mol/L, a uma magnitude de cerca 500 vezes. As micrografias na Figura 11 mostram a presença destes furos no depósito obtido a partir de banhos de deposição com pH 2,14 (ácido fórmico a 0,20 mol/L). A presença de depósito foi observada dentro do buraco. Estes furos foram provavelmente causada pela evolução de hidrogênio, e a sua presença indica um aumento da liberação de hidrogênio, devido à diminuição do pH. No entanto, nas micrografias dos depósitos obtidos a partir do banho de deposição com pH 3 estes furos não foram observados, indicando a presença de um depósito mais uniforme, devido à liberação de hidrogênio inferior a esse pH.

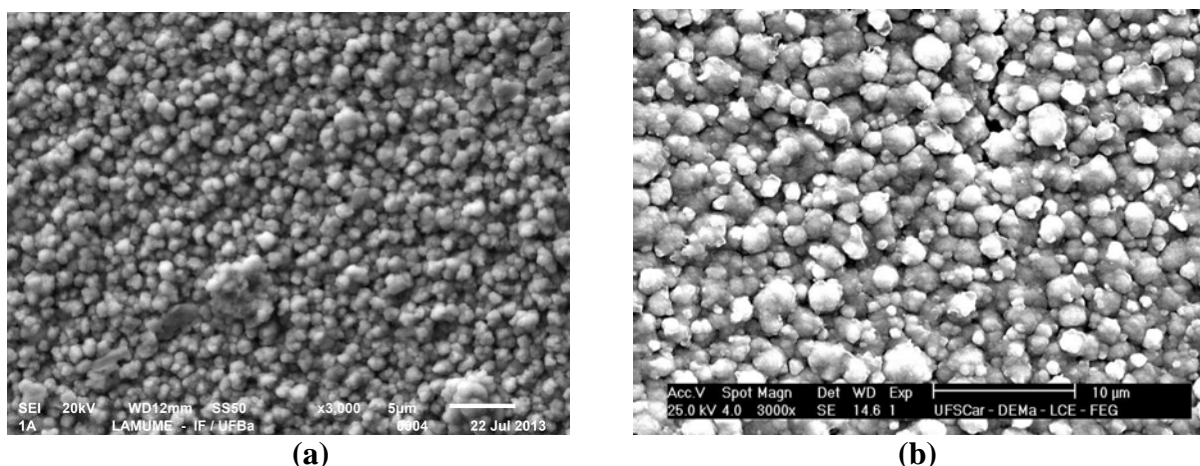


Figura 10 - Morfologia de um eletrodepósito de Zn-Ni obtido na (a) ausência com pH 3,0 e nas concentrações de ácido fórmico em (b) 0,07 mol/L.

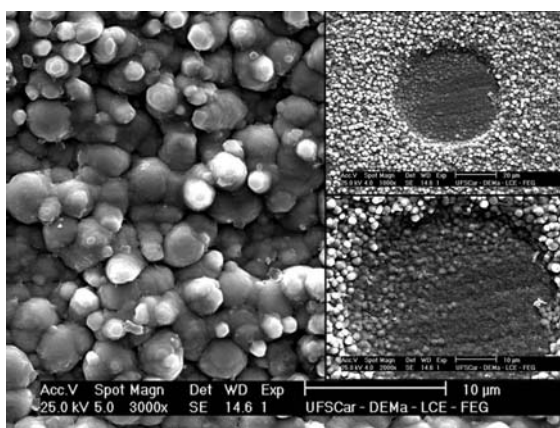


Figura 11 - Morfologia de um eletrodepósito de Zn-Ni obtido na concentração de ácido fórmico em 0,20 mol/L; aumento de 3000X.

Conclusões

A diminuição do pH com a adição de ácido fórmico no banho de deposição resultou em um aumento da resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni em soluções de NaOH 2 mol/L e de NaCl 0,5 mol/L. Abaixo de pH 3, o que corresponde a 0,07 mol/L de ácido fórmico, a taxa de corrosão não varia significativamente.

A perda de massa e medidas eletroquímicas demonstram que a adição de ácido fórmico na concentração de 0,07 mol/L para o banho de deposição com pH 3 aumenta a resistência à corrosão dos depósitos Zn-Ni. O efeito da adição de ácido fórmico sobre a inibição da corrosão do depósito é mais significativa na solução de NaOH 2 mol/L em comparação com a solução de NaCl 0,5 mol/L.

Utilizando difração de raios-X, observou-se que a adição de ácido fórmico altera a estrutura do depósito de Zn-Ni, promovendo a presença da fase de η .

Referências bibliográficas

- (1) BARCELÓ G.; GARCIA E.; SARRET M. and MÜLLER C., Characterization of zinc/nickel alloys obtained from an industrial chloride bath. **Journal Applied Electrochemistry**, vol. 28 (1998), p. 1113.
- (2) BYK T.V., GAEVSKAYA T.V. and TSYBULSKAYA L.S., Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol. 202, Issue 24, (2008), p. 5817-5823.
- (3) PEDROZA G. A. G.; SOUZA C. A. C.; CARLOS I.A e LIMA L. R. P. A., Evaluation of the effect of formic acid content in the bath on zinc-nickel electrodeposits on carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, vol 206, (2012), p. 2927.
- (4) VYKHODTSEVA L.N., EDIGARVAN A.A., LUBNIN E.N., POLUKAROV Y.M., SAFONV V.A., Composition, Structure, and Corrosion-Electrochemical Properties of Chromium Coatings Deposited from Chromium(III) Electrolytes Containing Formic Acid and Its Derivatives. **Russian Journal of Electrochemistry**. Vol. 40, (2004), p. 387.

-
- (5) HASEGAWA R., *Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties*. **CRC Press**, Boca Raton, (1983).
- (6) KANG J.C. and LALVANI B., Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 25, (1995), p.376.
- (7) SOARES M.E.; KURI S.E. and SOUZA C.A.C., Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, (2006), p. 2953-2959.
- (8) BALDWIN K. R.; ROBINSON M. J. and SMITH C. J. E., Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited Zn-Ni coatings coupled with steel. **British Corrosion Journal**, vol.29 (1994), p.299.
- (9) PEDROZA G. A. G.. **Efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de ligas de zn-ni em substrato de aço**. 2012. Tese de doutorado, Salvador, Bahia.
- (10) RAHSEPAR M., BAHROLOLOOM M.E., Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, 51 (2009) 2537–2543.
- (11) EL-SAYED Abdel-Rahman, MOHRAN H. S., ABD EL-LATEEF H. M., Inhibitive action of ferricyanide complex anion on both corrosion and passivation of zinc and zinc–nickel alloy in the alkaline solution. **Journal of Power Sources** 196 (2011) 6573–6582.
- (12) KURI, S. E.; SOARES, M. Características de Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas. In: 51° CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS - ABM, v.4, Porto Alegre, 1996. Anais do 51° Congresso Anual da ABM, 1997.