

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).

Efeito da adição da glicerina na resistência a corrosão e na eficiência de deposição de depósitos de Zn-Ni contendo diferentes teores de Ni, obtidos através de eletrodeposição

^a Carlos Alberto Caldas de Sousa , ^bEvaristo Thiesney Barreto Lemos , ^cMichele David de Jesde Jesus , ^dTaiane Ferreira de Melo , ^eGraziella Aguiar Gomes

Abstract

The Zn-Ni deposit obtained by electrodeposition is used to protect steel substrates against corrosion due to its higher corrosion resistance in comparison with the Zn deposit. However, the addition of Ni increases the cost of the deposit. Therefore, it is important to add additives in the deposition bath which may increase the cost-benefit ratio of the deposition process. In this work, the effect of the addition of glycerin on the efficiency of deposition and on corrosion resistance of deposits was studied. The deposit was obtained with different amounts of Ni (10.2 %, 13.5 %, 16 % and 18 %, by weight) and the corrosion tests were performed in NaCl 0.5 mol/L. The corrosion resistance was evaluated by weight loss tests and by linear polarization resistance, R_p . The results indicated that the addition of glycerin improves the efficiency of the galvanostatic deposition and increases the corrosion resistance of the deposits containing lower nickel content. However, the presence of glycerin does not significantly affect the corrosion resistance of the deposits with higher Ni content (16 % and 18 %, by weight).

Keywords: corrosion, electrodeposition, Zn-Ni, glycerin

^a Mestre, Engenheiro de Petróleo - EMPRESA A

^b Engenheiro Civil - EMPRESA B

^c PHD, Engenheira Civil - EMPRESA C

Resumo

O depósito da liga Zn-Ni obtido através de eletrodeposição é utilizado na proteção contra a corrosão de substrato de aço, principalmente por apresentar uma resistência à corrosão superior à do depósito de Zn. No entanto, a adição do Ni eleva o custo do depósito, sendo, portanto, importante a adição de aditivos no banho de deposição que possam elevar a relação custo benefício do processo de deposição. Neste trabalho, é analisado o efeito da adição da glicerina na eficiência de deposição e na resistência a corrosão de depósitos de Zn-Ni, contendo teores variáveis de Ni (10,2 %, 13,5 %, 16 % e 18 %, em massa). A resistência à corrosão foi avaliada por meio de ensaios de perda de massa e da determinação da resistência de polarização, R_p , ambos conduzidos em solução de NaCl 0,5 mol/L. Os resultados obtidos indicaram que a adição da glicerina eleva a eficiência da deposição galvanostática e eleva a resistência à corrosão dos depósitos com menor teor de Ni. No entanto, não afeta significativamente a resistência à corrosão dos depósitos com teores de Ni mais elevados.

Palavras-chaves: Corrosão, Eletrodeposição, Zn-Ni, Glicerina

^a Doutor, Professor, Universidade Federal da Bahia

^b Estudante de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Bahia

^c Mestre, Doutoranda, Universidade Federal da Bahia

^d Estudante de curso técnico, Escola de Engenharia Eletromecânica da Bahia

^e Mestre, Doutoranda, Universidade Federal da Bahia

Introdução

A utilização do depósito de Zn-Ni obtido por eletrodeposição ocorre principalmente nas indústrias automobilística, aeronáutica e de petróleo e gás. Esse depósito é geralmente utilizado na proteção contra a corrosão de substratos de aço. Como exemplo de utilização pode ser citado o revestimento de linhas que transportam combustível, o revestimento de válvula "lift", e na proteção do trem de pouso. Nessa aplicação, o depósito de Zn-Ni tem substituído o depósito de cádmio, que é um produto tóxico (1).

O níquel é adicionado para elevar a resistência à corrosão do zinco, no entanto, ele deve ser adicionado em uma quantidade adequada para manter as características de proteção catódica do depósito. A adição do Ni no depósito eleva a resistência à corrosão do depósito de Zn, devido ao fato de promover a formação de um filme passivo com melhores características protetoras (2). Geralmente o Ni está presente em um teor entre 10 % e 20 % em massa do depósito e apresenta a desvantagem de elevar o custo do depósito. Portanto, é de grande interesse a realização de estudos sobre o efeito de aditivos que possam elevar a eficiência de deposição e/ou a resistência à corrosão do depósito da liga Zn-Ni.

Recentemente, em vários trabalhos (3-5) tem sido constatado que a adição no banho de deposição de componentes orgânicos, como a gelatina e a glicerina, modifica a morfologia e eleva a resistência à corrosão e a eficiência de deposição do depósito de Zn-Ni obtido através de eletrodeposição. Esse efeito da adição da glicerina é relacionado com o fato de que a presença desse aditivo resulta no refino de grãos e em um composto mais compacto.

O efeito da adição da glicerina tem sido analisado (5) em ligas de Zn-Ni com teor de Ni em torno de 10 % em massa, com a resistência à corrosão sendo analisada em solução de NaOH. No entanto, não está claro o efeito da adição da glicerina em ligas com teores mais elevados de Ni. Neste trabalho, é analisado o efeito da adição da glicerina na eficiência de deposição e na resistência a corrosão em NaCl 0,5 mol/L de depósitos de Zn-Ni, contendo teores variáveis de Ni, em torno de 9 %, 12 %, 14 % e 18 %, em massa.

Metodologia

A liga de Zn-Ni foi obtida a partir de uma deposição galvanostática, utilizando-se um banho aerado, cuja composição esta descrita na Tabela 3. A glicerina purificado foi adicionada ao banho de deposição nas concentrações de 2,5 mL/L, 5,0 mL/L, 10 mL/L, e 20mL/L. Banho sem adição de glicerina foi incluída para comparação. As deposições foram feitas, a temperatura de 25 °C, sobre um substrato de aço AISI 1020 na forma de um disco com 1,6 cm de diâmetro.

Tabela 1 - Composição do banho de deposição e função dos componentes (3)

Componente	Concentração (g/L)	Função
NiCl ₂ ·2H ₂ O	34,5 a 50	Fonte de Ni
ZnCl ₂	38,5	Fonte de Zn
NH ₄ Cl	150	Elevação da condutividade
H ₃ H ₃ BO ₃	20	Solução tamponante

As deposições foram realizadas em uma densidade de corrente de 10 mA/cm², aplicada durante 18 min e 30 s, resultando na obtenção de um depósito com 5 µm de espessura. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma barra de grafite com 5 mm de diâmetro. Uma fonte de corrente (HP, USA, modelo 6140A) e um voltímetro/ampérimetro (ICEL, Brazil, model ET 208-2B) foram utilizados na obtenção dos depósitos.

As composições foram obtidas através da microanálise de Energia Dispersiva de RaiosX (EDS), sendo o equipamento de microanálise acoplado ao microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU modelo SS-550.

Na ausência da glicerina, foram obtidos depósitos contendo teores de Ni em torno de 9 %; 12 %; 14 %; 16 % e 18 %, em massa. Foram obtidos depósitos contendo diferentes teores de Ni, devido à adição de diferentes concentrações de cloreto de níquel no banho de deposição. Foram obtidos depósitos contendo em torno de 10,2 %; 13,5 %; 16 % e 18 % de Ni.

A eficiência da deposição galvanostática foi calculada através de seguinte equação:

$$Eficiencia(\%) = \left[\left(\frac{m_e}{m_t} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde:

m_e - é a massa do depósito obtida a partir de dados experimentais (ver mais adiante)

e

m_t - é a massa teórica.

O valor da foi determinado através da relação:

$$m_t = e \times A \times D_{\text{revestimento}} \quad (2)$$

Onde:

e – espessura do depósito (mm);

A – área a ser depositada (mm²);

D_{revestimento} – densidade do revestimento (g/mm³);

A resistência a corrosão dos depósitos foi avaliada através de ensaios de perda de massa e de medidas da Resistência de Polarização (Rp), em solução NaCl 0,5 mol/L. As amostras foram pesadas em uma balança analítica - Metler AB2004, após serem retiradas da solução de ensaio. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada concentração da glicerina. Antes de serem pesadas, foi realizado um procedimento de limpeza das amostras, que envolveu a imersão das amostras em uma solução de 1,36 mol/L de glicina e a secagem em um fluxo de ar quente.

A Resistência de Polarização (Rp) foi determinada a partir de curvas de polarização potenciodinâmica, utilizando-se um potenciostato/galvonastato modelo PGSTAT 100_ AUTO LAB conectado a um computador com software NOVA 1.7, responsável em coletar e fazer o tratamento dos dados. Como eletrodo de referencia foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg²Cl²) e, como contraeletrodo, um eletrodo de grafite.

Resultados e discussão

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4, estão representados os valores correspondentes às taxa de corrosão obtidas a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 10,2 %, 13,5 %, 16 % em massa de Ni obtidos na presença de glicerina e em torno de 18 % em massa de Ni, obtido na ausência de glicerina. É constatado através dessas figuras que o efeito da adição da glicerina na resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni, depende do teor de Ni presente no depósito. Assim, para depósitos com menores teores de Ni, a adição da glicerina pode resultar na

elevação da resistência à corrosão do depósito. Já para depósitos com teores de Ni mais elevados, a partir de um teor entre 13,5 % até 16 %, é observado que a adição da glicerina praticamente não afeta a taxa de corrosão dos depósitos nesse meio, já que os valores obtidos da taxa de corrosão estão dentro da margem de erro.

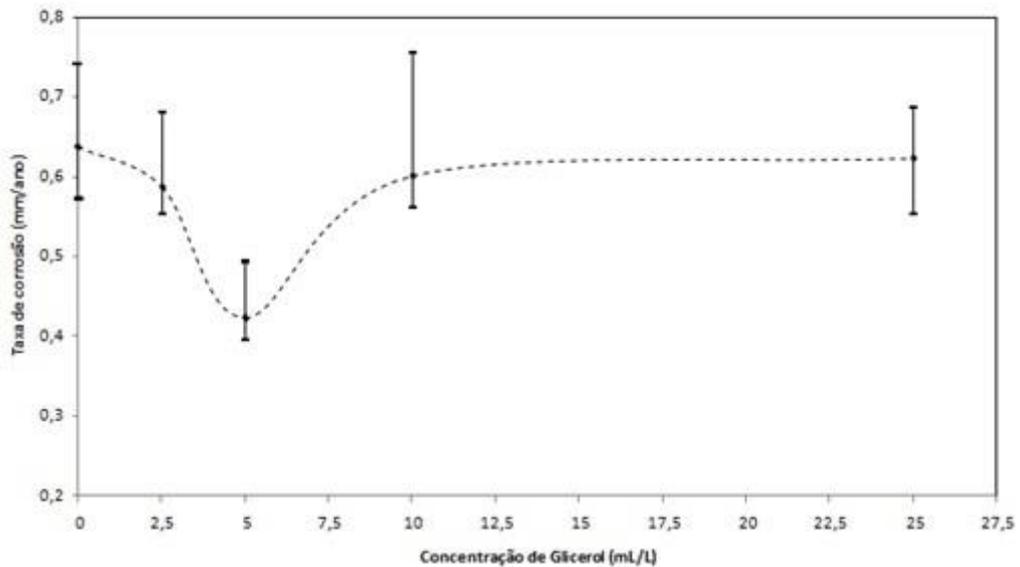


Figura 1- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 10,2 % em massa de Ni. Solução de ensaio: NaCl 0,5 mol/L.

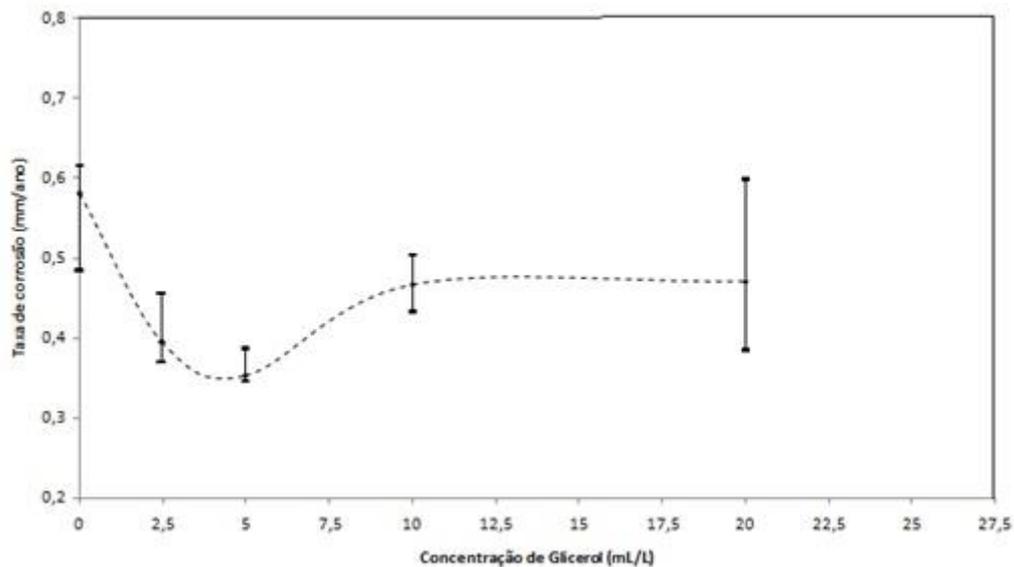


Figura 2- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 13,5 % em massa de Ni. Solução de ensaio: NaCl 0,5 mol/L.

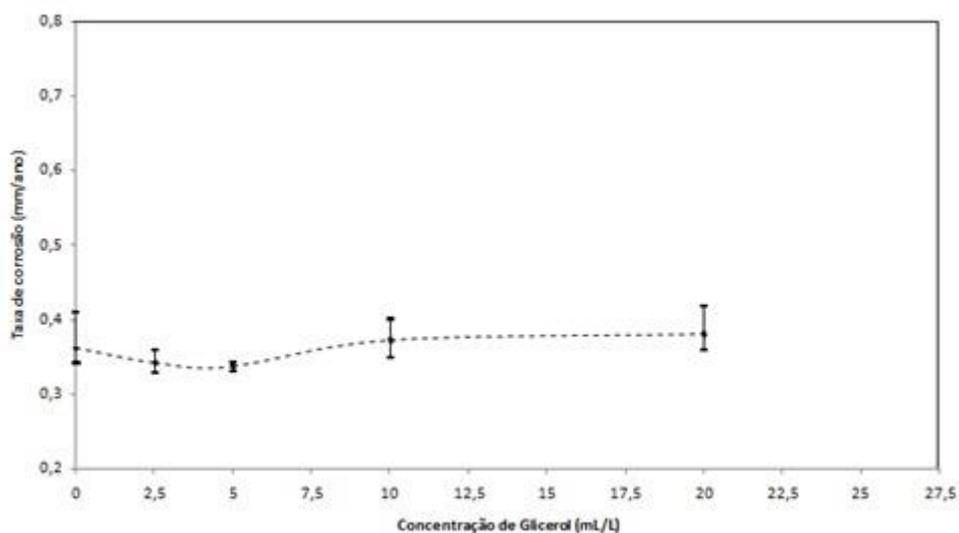


Figura 3- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 16 % em massa de Ni. Solução de ensaio: NaCl 0,5 mol/L.

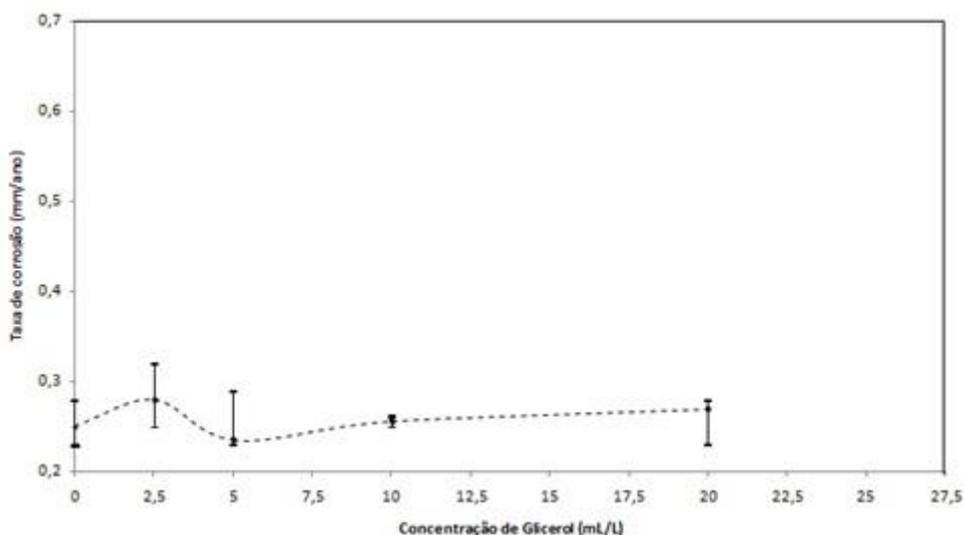


Figura 4- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 18 % em massa de Ni. Solução de ensaio: NaCl 0,5 mol/L.

O efeito da adição da glicerina na resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni foi também avaliado através de medidas da Resistência de Polarização, R_p . O efeito da adição da glicerina na R_p do depósito da liga de Zn-13,5Ni pode ser observado através da Figura 5, estando esses resultados coerentes com os obtidos através dos ensaios de perda de massa. Através dessa figura é constatado que a adição da glicerina resulta na elevação da R_p , indicando uma elevação da resistência à corrosão do depósito, sendo que a resistência à corrosão é mais elevada com a adição de 5 mL/L de glicerina.

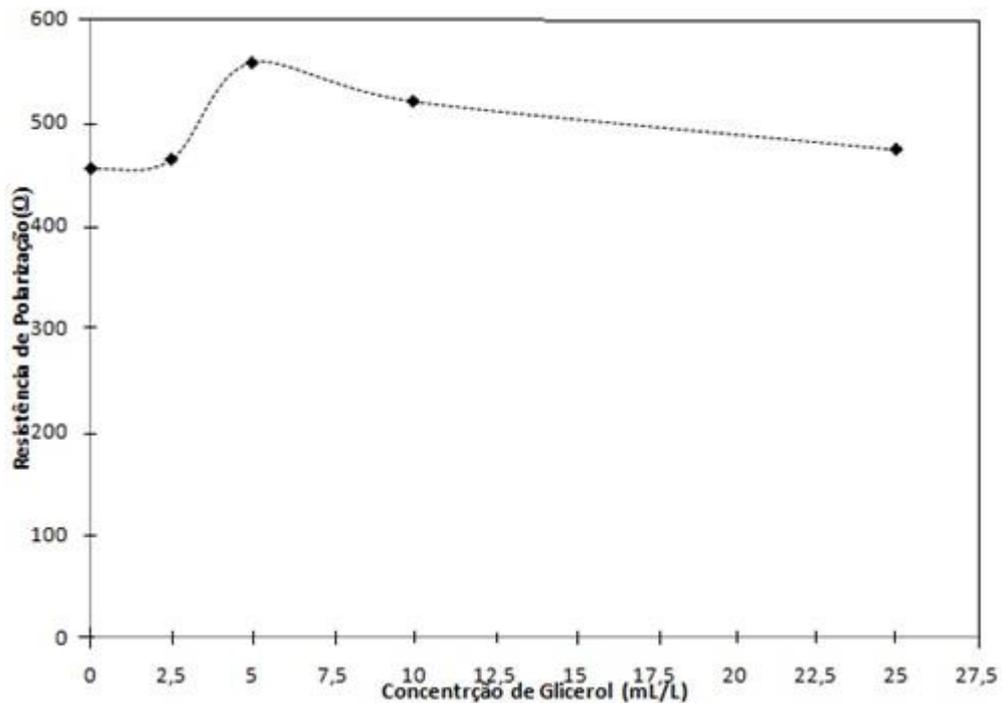


Figura 5- Efeito da adição da glicerina, na Resistencia de Polarização, R_p , do depósito da liga de Zn- 13,5Ni,

Na abela 2, estão representados os teores de Ni presentes nos depósitos da liga Zn-Ni, contendo um teor de Ni em função do teor de glicerina. Observa-se que a adição da glicerina não afeta significativamente a composição dos depósitos, e portanto, não deve afetar a resistência à corrosão. No entanto, observa-se que há uma tendência em aumentar o teor de Ni no depósito com a adição da glicerina. É possível que para os depósitos de Zn-Ni com teores de Ni mais elevados, como ocorre com os depósitos contendo 16 % e 18 % em massa de Ni, a adição da

glicerina resulte em um aumento mais significativa do teor de Ni, impedindo assim que a resistência à corrosão aumente com a adição da glicerina.

Tabela 1- teor de Níquel nos depósitos da liga Zn-Ni.

Glicerina (ml/L)	Teor de Ni (% em massa)
0	10,24
5,0	10,44
10,0	10,73

A elevação da resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni devido à adição da glicerina pode estar relacionado com o fato de que a adição desse composto torna mais compacto o depósito, diminuindo assim a área superficial do depósito em contato com a solução corrosiva. Em um estudo anterior (8), no qual foi analisada a morfologia através de MEV de depósitos da liga Zn-Ni contendo um teor de Ni em torno de 10 %, foi constatado que a adição de glicerina (5 mL/L e 10 mL/L) tornava os depósitos mais compactos. Nesse estudo, foi também constatado que a adição da glicerina causa o refino dos grãos do depósito, sendo que a diminuição dos grãos é significativamente acentuada com a adição de 10 mL/L de glicerina. Portanto, é possível que com a adição de teores mais elevados de glicerina ocorra um aumento significativo da área de contorno de grãos, que teria um efeito prejudicial à elevação da resistência a corrosão do depósito. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato da resistência a corrosão do depósito não aumentar com a elevação do teor de glicerina de 5 mL/L para 10 mL/L.

Em um trabalho anterior (5), foi constatado que a adição da glicerina no banho de deposição de Zn-Ni, contendo em torno de 10 % em massa de Ni, eleva a eficiência de deposição da liga. Para constatar se esse efeito também ocorre na deposição de Zn-Ni contendo 13,5 % em massa de Ni, foi determinada a eficiência de deposição dessa liga na presença de diferentes teores de glicerina adicionados no banho de deposição, sendo esse efeito representado na Figura 6.

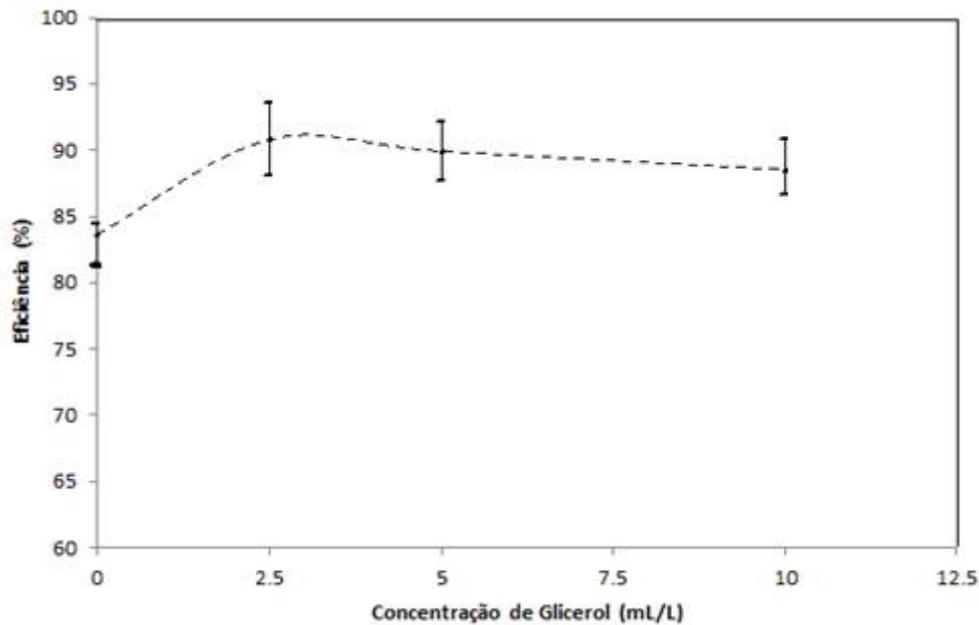


Figura 6 - Efeito da adição da glicerina na eficiência de deposição de um depósito de Zn-Ni, com um teor em massa de Ni de 13,5 %.

Os resultados mostrados na Figura 6 indicam que a adição da glicerina eleva a eficiência de deposição, sendo que esse efeito é mais claro para as concentrações de 2,5 mL/L e 5 mL/L de glicerina. Esse efeito pode ser atribuído ao fato da adição da glicerina causar o refino dos grãos do depósito, conforme constatado em um trabalho anterior (5). A diminuição do tamanho dos grãos eleva a taxa de imersão inicial dos grãos o que promove a transferência de massa, e conseqüentemente eleva a eficiência de deposição.

Conclusão

A adição da glicerina no banho de deposição resulta na elevação da eficiência da deposição galvanostática dos depósitos de Zn-Ni (13,5 % e 18 % em massa de Ni), sendo que a eficiência de deposição é mais levada para o depósito com menor teor de Ni.

O efeito da adição da glicerina na resistência a corrosão depende do teor de Ni do depósito. A adição da glicerina eleva a resistência à corrosão dos depósitos de Zn-Ni contendo 10,2 % e 13,5 %. Já para depósitos com teores de Ni mais elevado, a

partir de um teor entre 16 % e 18 %, é observado que a adição da glicerina praticamente não afeta a taxa de corrosão dos depósitos nesse meio.

Referencias bibliográficas

- (1) SINGH, D., BALASUBRAMANIAM, R. B; DUBE, R. K. Effect of coating time on corrosion behavior of electroless nickel-phosphorus coated powder metallurgy iron specimens. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 581-585, Aug. 1995.
- (1) VOORWALD, H. J. C., MIGUEL, I. M., PERES, M. P; CIOFFI, M. O. H. Effects of electroplated zinc-nickel alloy coatings on the fatigue strength of AISI 4340 high-strength steel. [Journal of Materials Engineering and Performance](#),V.14, p. 249-257, 2005.
- (2) BALDWIN, K. R., ROBINSON, M. J; SMITH, C.J.E. Corrosion Rate Measurements of Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings. **Corrosion Science**, v.36, p.1115-1131, 1994.
- (3) SOARES, M., SOUZA, C.A.C; KURI, S.E. Characteristics of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin. **Materials Science and Engineering A**, V.402, p.16-21, 2005.
- (4) SOARES, M., SOUZA, C.A.C; KURI, S.E. Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. **Surface & Coatings Technology**, V. 201, p.2953-2959, 2006.
- (5) PEDROZA, G. A., SOUZA, C.A.C., ANDRADE LIMA, L.R.P; CARLOS, I. A. Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc-nickel electrodeposits on carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, V.206, p.2927-2932, 2012.