INTERCORR 2014 ABRACO
Hotel Praia Centro – Fortaleza/CE
19 a 23 de Maio

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 , [b]Evaristo Thiesney Barreto Lemos , [c]Michele David de Jesde Jesus ,[d]Taiane Ferreira de Melo , [e]Joeliton Evangelista Santos

Abstract

The Zn-Ni deposit obtained by electrodeposition is used to protect against corrosion of the steel substrate, mainly present a higher corrosion resistance in comparison with the Zn deposit. However, the addition of Ni increases the cost of the deposit. Therefore 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 added glycerin on the efficiency of deposition and corrosion resistance of deposits containing varying amounts of Ni, (10.2 wt%., 13.5 wt%. 16 wt%. and 18 wt%) in NaCl 0.5M solution is investigated. The corrosion resistance was evaluated by weight loss tests and determination of the polarization resistance, Rp. The results indicate that the addition of glycerin improves the efficiency of the galvanostatic deposition and increases the corrosion resistance of the deposits with lower nickel content. However, does not significantly affect the corrosion resistance of the deposits with higher contents of Ni (16 wt%. and 18 wt%).

Keywords: corrosion, electrodeposition, Zn-Ni, glycerin

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 a corrosão superior a do depósito de Zn. No entanto a adição do Ni eleva o custo do deposito, sendo, portanto, importante a adição de aditivos no banho de deposição que possam elevar a relação custo beneficio do processo de deposição. Neste trabalho é analisado o efeito da adição da glicerina na eficiência de deposição e na resistência a corrosão nos meios corrosivos de NaCl 0,5M de depósitos de Zn-Ni, contendo teores variáveis de Ni, em torno de 10,2%p., 13,5%p., 16%p. e 18%p. A resistência ma corrosão foi avaliada através de ensaios de perda de massa e da determinação da resistência de polarização, Rp. Os resultados obtidos indicam que a adição da glicerina eleva a eficiência da deposição galvanostática, 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] Estudante de curso técnico, Escola de Engenharia Eletromecânica da Bahia

Introdução

A utilização do deposito de Zn-Ni obtido através de eletrodeposição ocorre principalmente nas indústrias automobilística, aeronáutica , e de petróleo e gás. Esse deposito 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 deposito de Zn-Ni tem substituído o deposito 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 deposito. A adição do Ni no deposito eleva a resistência a corrosão do deposito de Zn, devido ao fato de promover a formação de um filme passivo com melhores características protetora (2). Geralmente o Ni esta presente em um teor entre 10%p. e 20%p. 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 a corrosão do deposito 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 a 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 compósito 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%p., com a resistência a corrosão sendo analisada em solução de NaOH. No entanto, não esta 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 nos meios corrosivos de NaCl 0,5M de depósitos de Zn-Ni, contendo teores variáveis de Ni, em torno de 9%p., 12%p., 14%p. e 18%p.

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 adicionado ao banho de deposição nas concentrações de 0,0mL/L, 2,5mL/L, 5,0 mL/L, 10 ml/L, e 20mL/L. As deposições ocorreram na temperatura de 25°C, sendo os depósitos depositados 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 (M)	Função
$NiCl_2 \cdot 2H_2O$ de Ni	34,5 a 50g/L	Fonte
$ZnCl_2$ Zn	38,5 g/L	Fonte de
NH_4Cl condutividade	150g/L	Elevação da
H_3BO_3 tamponante	20 g/L	Solução

As deposições foram realizadas em uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2, aplicada durante 18 minutos e 30 segundos, resultando na obtenção de um deposito com 5 μm de espessura. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma barra de grafite com 5mm de diâmetro. Uma fonte de corrente (HP, USA, modelo 6140A) e um voltimetro/amperimetro (ICEL, Brazil, model ET 208-2B) foram utilizados na obtenção dos depósitos. Na ausência da glicerina foram obtidos depósitos contendo teores de Ni em torno de 9%p; 12%p.; 14%p.; 16%p.; e 18%p. Foram obtidos depósitos contendo diferentes teores de Ni, devido a adição de diferentes concentrações de Cloreto de Níquel no banho de deposição. Foram obtidos depósitos contendo em torno de 10,2%p; 13,5%p.; 16%p.; e 18%p.%, de Ni,

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

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

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

Onde: m_e é a massa do deposito obtida teoricamente e m_t é a massa teórica.

O valor da massa teórica foi determinado através da relação:

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

Onde: e – espessura do depósito (mm);

A – área a ser depositada (mm^2);

$D_{revestimento}$ – densidade do revestimento (g/mm^3);

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 0,5M. As amostras foram pesadas em uma balança analítica - Metler AB2004, após serem retiradas da solução corrosiva. 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 1,36M de glicina e a secagem em um

fluxo de ar quente. A Resistência de Polarização (Rp),foi determinada a partir de curvas de polarização potenciodinnâmica, 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 contra eletrodo , um eletrodo de grafite

Resultados e discussão

Nas figuras 1, 2, 3 e 4, estão representados os valores correspondentes a taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 10,2%p. de Ni, 13,5 %p de Ni, 16%p. de Ni, e em torno de 18 %p. de Ni, na ausência de glicerina, imersos na solução de NaCl 0,5 M, respectivamente. É constatado através dessas figuras que o efeito da adição da glicerina na resistência a corrosão do deposito 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 a corrosão do depósito. Já para depósitos com teores de Ni mais elevado, a partir de um teor entre 13,5%p. a 16%p., 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.

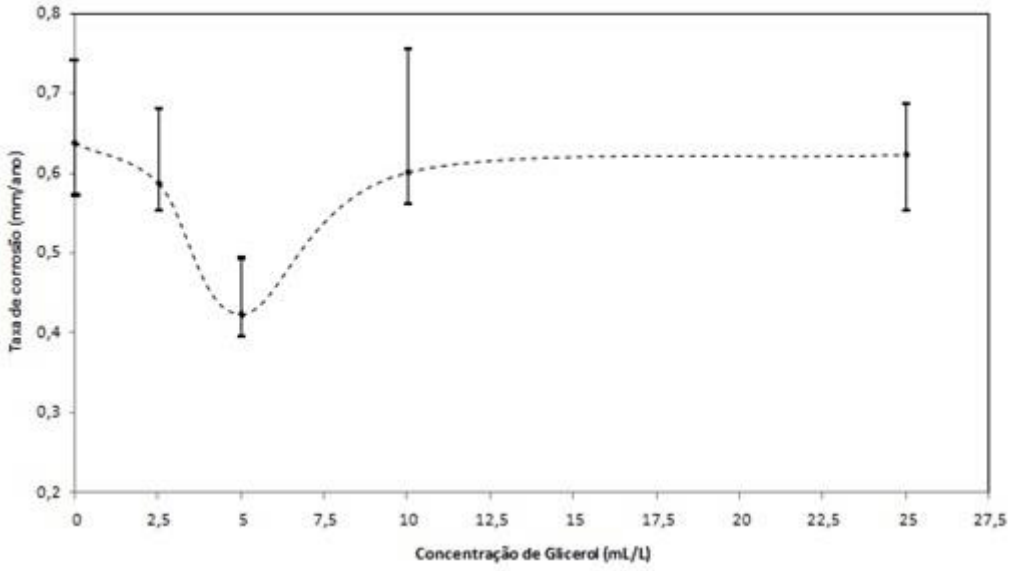

Figura 1- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 10,2%p. de Ni,em solução NaCl 0,5M.

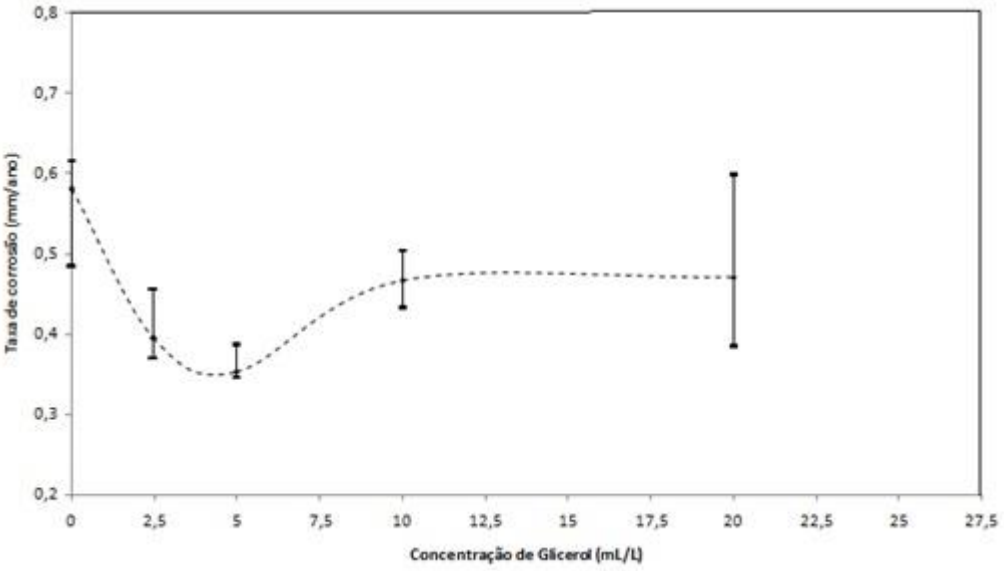

Figura 2- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 13,5%p. de Ni,em solução NaCl 0,5M.

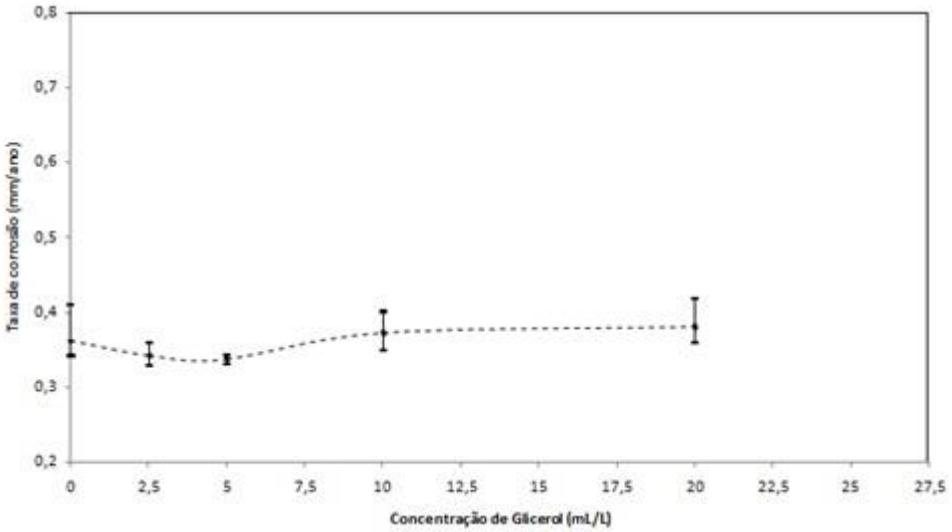

Figura 3- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 16%p. de Ni,em solução NaCl 0,5M.

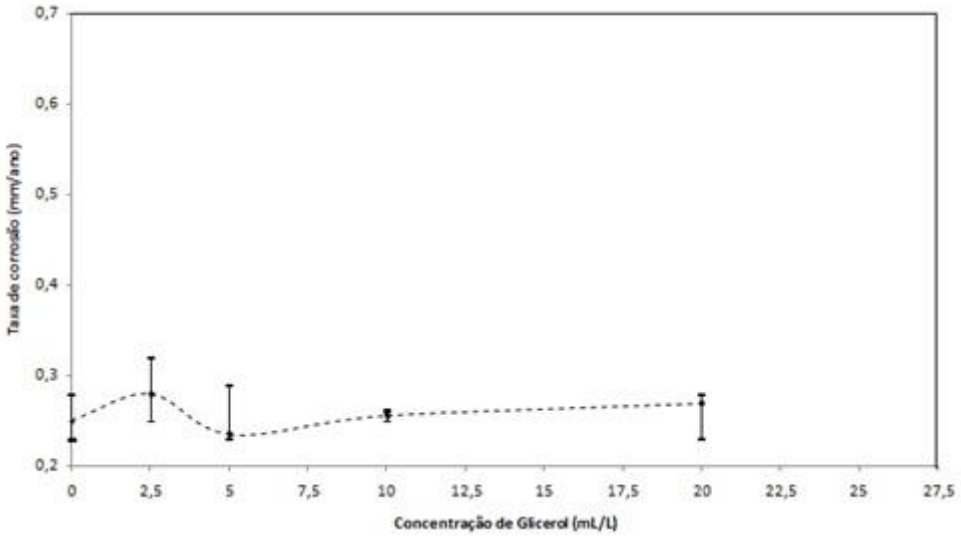

Figura 4- Efeito da adição da glicerina na taxa de corrosão obtida a partir dos ensaios de perda de massa dos depósitos de Zn-Ni contendo 18%p. de Ni,em solução NaCl 0,5M.

O efeito da adição da glicerina na resistência a corrosão do deposito de Zn-Ni, foi também avaliado através de medidas da Resistência de Polarização, Rp. O efeito da adição da glicerina, na Rp do deposito 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 Rp, indicando uma elevação da resistência a corrosão do depósito, sendo que a resistência a corrosão é mais elevada coma adição de 5mL/L de glicerina.

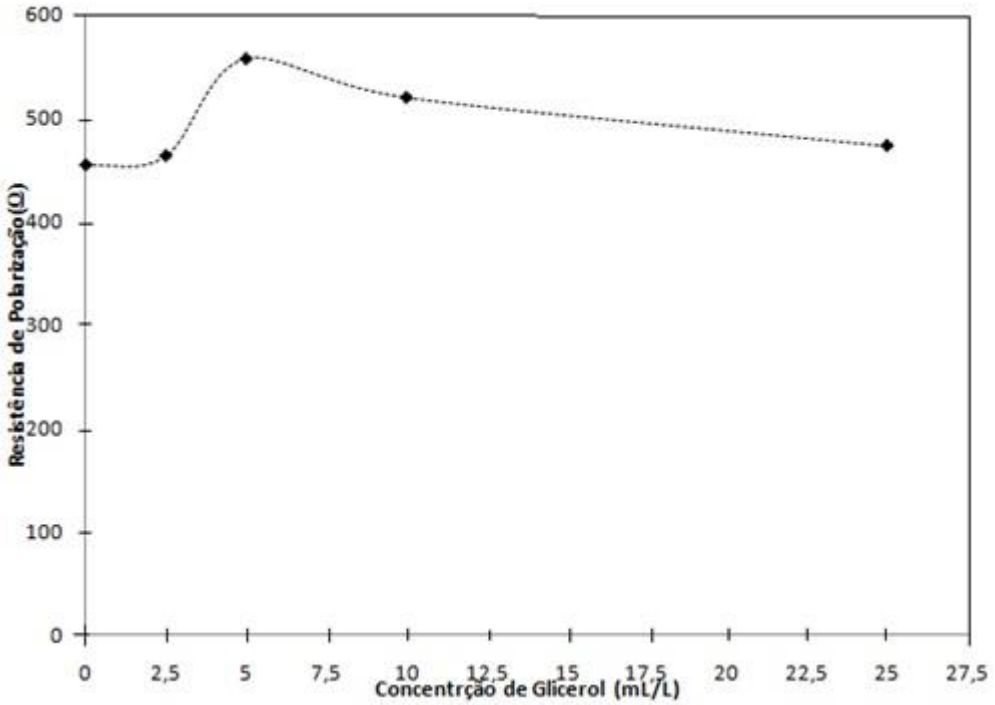

Figura 5- Efeito da adição da glicerina, na Resistencia de Polarização, Rp., do deposito da liga de Zn- 13,5Ni,

Na tabela 2 estão representados os teores de Ni presentes nos depósitos da liga Zn-Ni, contendo um teor de Ni de 10,2%p. na ausência de glicerina. Observa-se a partir dessa tabela que a adição da glicerina não afeta significativamente a composição dos depósitos, e portanto, não deve afetar a resistência a corrosão. No entanto, observa-se que há uma tendência em diminuir o teor de Ni no deposito 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%p e 18%p. de Ni, a adição da glicerina resulte em uma diminuição mais significativa do teor de Ni, impedindo assim que a resistência a corrosão aumente com a adição da glicerina.

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

Teores de Glicerina (mL/L)	**Teores de Ni (%)p.**
0,0	10,24
5,0	10,44
10,0	10,73

A elevação da resistência a corrosão do depósito de Zn-Ni devido a adição da glicerina pode estar relacionado com o fato de que a adição desse composto torna mais compacto o deposito, 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(microscopia eletrônica de varredura) de depósitos da liga Zn-Ni contendo um teor de Ni em torno de 10%p. foi constatado que a adição de glicerina (5mL/L e 10ml/L) torna os depósitos mais compactos. Nesse estudo foi também constatado que a adição da glicerina causa o refino dos grãos do deposito, sendo que a diminuição dos grãos é significativamente acentuada com a adição de 10mL/L de glicerina. Portanto, é possível que com a adição de teores mais elevados de glicerina ocorra um aumento significativo da área de área de contorno de grãos, que teria um efeito prejudicial a elevação da resistência a corrosão do deposito. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato da resistência a corrosão do depósito não aumentar com a elevação do teor de glicerina de 5ml/g para 10mL/L.

Em um trabalho anterior (5) foi constatado que a adição da glicerina no banho de deposição do depósito de Zn-Ni contendo em torno de 10%p. de Ni, eleva a eficiência de deposição da liga. Para constatar se esse efeito também ocorre na deposição de Zn-Ni contendo 13,5%p. 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.

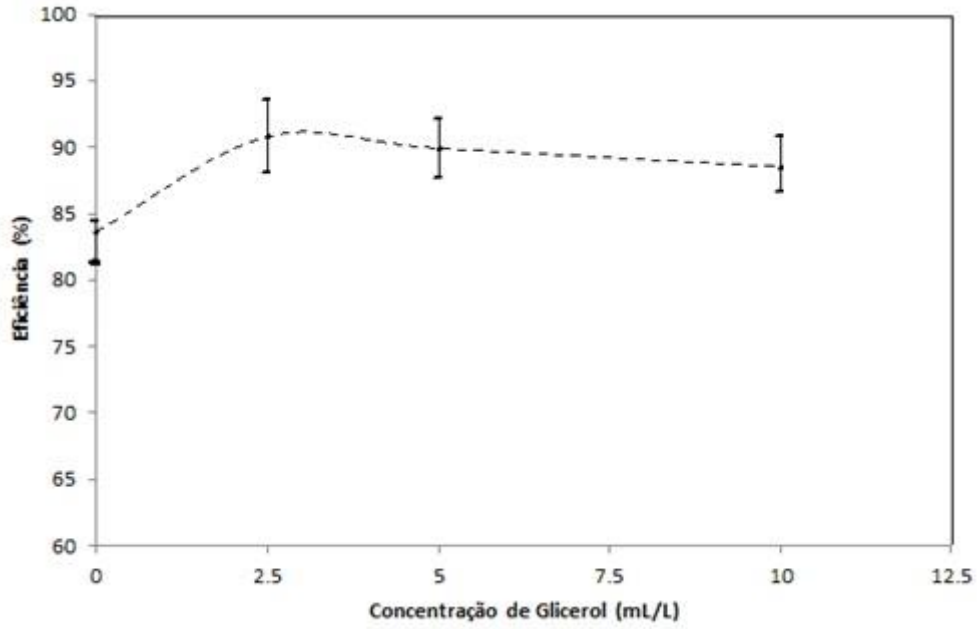

Figura 6 - Efeito da adição da glicerina na efriciencia de deposição de um deposito de Zn-Ni, com um teor de Ni de 13,5%p.

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 2,5mL/L e 5mL/L de glicerina. Esse efeito pode ser atribuído ao fato da adição da glicerina causar o refino dos grãos do deposito, 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 consequentemente eleva a eficiência de deposição.

Conclusão

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

O efeito da adição da glicerina na resistência a corrosão depende do teor de Ni do deposito. A adição da glicerina eleva a resistência a corrosão dos depósitos de Zn-Ni contendo 10,2%p. e 13,5%p. Já para depósitos com teores de Ni mais elevado, a partir de um teor entre 16%p. e 18%p., 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.