

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

LEGENDA:

Análise de resistência à corrosão de revestimentos compostos de Zinco e Zinco+Bentonita com uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica
Marielen Longhi^a, Ricardo Marpelli^b, Patrícia Marcolin^c, Lucas P. Zini^d, Sandra R. Kunst^e, William Sciacca Garcia^f, Célia F. Malfatti^g, Cláudia T. Oliveira^h

Abstract

The problems caused by anticorrosive coatings based on chromium and cadmium have led to the research of environmentally friendly alternative coatings. Thus, nanocomposite coatings of zinc and bentonite have been proposed, both easily found in nature. These materials present low cost and environmental impact, and they can be applied through electrodeposition. In this work, the nanocomposite coatings were applied through electrodeposition on samples of cast iron, industrially used. The coatings were analyzed through electrochemical impedance spectroscopy (EIS), with immersion of the sample in a saline solution, as well as scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), to evaluate the corrosion resistance. The coatings containing zinc and zinc+bentonite showed better electrochemical performance than the uncoated cast iron. On the other hand, the addition of bentonite to the film promoted the obtainment of a coating more homogeneous with lower amount of defects than the coating containing only zinc.

Keywords: Corrosion, impedance, spectroscopy, zinc, bentonite.

Resumo

Os problemas causados por revestimentos anticorrosivos a base de cromo e cádmio tem levado à pesquisa de revestimentos alternativos ambientalmente corretos. Com isso, revestimentos nanocompostos de zinco e bentonita vem sendo propostos, ambos facilmente encontrados na natureza. Estes materiais apresentam baixo custo e pouco impacto ambiental, e podem ser aplicados por eletrodeposição. Neste trabalho, os revestimentos nanocompostos foram aplicados por eletrodeposição em amostras de ferro fundido cinzento, utilizado industrialmente. Os revestimentos foram analisados quanto à corrosão por meio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), com imersão da amostra em solução salina, bem como através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Os revestimentos contendo zinco e zinco+bentonita apresentam comportamento eletroquímico superior ao ferro fundido sem revestimento. Por outro lado, a inserção de bentonita ao revestimento proporcionou a obtenção de um

^a Engenheira Química - PGEPROTEC - UCS

^b Mestre, Engenheiro de Materiais - Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - FEEVALE

^c Mestre, Engenheira Química - PGEPROTEC - UCS

^d Engenheiro Químico - PGEPROTEC - UCS

^e Doutora, Engenheira Química - PGEPROTEC - UCS

^f Engenheiro Industrial - Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - FEEVALE

^g Doutora, Engenheira Química - Laboratório de Pesquisa e Corrosão - UFRGS

^h Doutora, Engenheira Química - Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - FEEVALE

revestimento mais homogêneo com menor quantidade de defeitos em comparação ao revestimento contendo somente zinco.

Palavras-chave: Corrosão, impedância, espectroscopia, zinco, bentonita.

Introdução

A corrosão ou o desgaste natural de materiais é, atualmente, um dos fenômenos da natureza mais estudados pelos profissionais ligados à área metalúrgica, inclusive econômica, pois, para evitar esse desgaste, torna-se necessário um grande investimento, tanto na área de prevenção quanto em soluções para minimizar sua ação que pode ser potencialmente devastadora. O zinco tem sido muito utilizado como revestimento protetor contra corrosão de peças metálicas utilizadas industrialmente, principalmente devido à facilidade de processamento e ao baixo custo. Entre os processos de deposição de zinco, a eletrodeposição é comumente utilizada na indústria. Neste processo ocorre a participação de íons hidrogênio e a presença de oxigênio molecular na solução que contribuem para a formação de uma camada passiva sobre o depósito de zinco metálico, garantindo melhor aspecto decorativo. No processo de eletrodeposição de zinco, o revestimento obtido é constituído de zinco puro sem a camada intermetálica, como no caso da imersão a quente, e por isso permite um melhor controle de espessura. No entanto, os revestimentos de zinco exigem a eletrodeposição de revestimentos posteriores à base de cromo e de cádmio, os quais estão tendo seu uso reduzido devido a leis ambientais, por serem altamente tóxicos. Alternativas ao revestimento de zinco vêm sendo propostas visando melhorar o seu desempenho. Os revestimentos compósitos, obtidos por eletrodeposição de zinco com a incorporação de partículas cerâmicas à matriz metálica, têm sido utilizados para substituição de revestimentos como o cádmio. Partículas de talco e de bentonita (1-5) estão sendo utilizadas considerando o baixo custo, bem como o caráter lubrificante das mesmas, visando à otimização das propriedades mecânicas e eletroquímicas desses revestimentos (6-9). Industrialmente, os ferros fundidos constituem um grupo de ligas de importância fundamental, sendo suas propriedades mecânicas decorrentes da introdução de elementos de liga e tratamentos térmicos adequados. Portanto, este estudo tem como objetivo analisar os revestimentos de zinco e zinco compósito com adições de bentonita quanto à resistência à corrosão. Para tanto, os revestimentos serão obtidos por eletrodeposição em eletrólito contendo banho ácido (10-12), sobre peças fabricadas em ferro fundido cinzento e serão avaliados por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Metodologia

Para realização deste trabalho, amostras de ferro fundido (fofo) foram lixadas e polidas, eletrodepositadas em banho convencional de zinco (KCl, Zinco Cloreto, Ácido Bórico sem e com adição de 40 g/L de bentonita), a $2A/dm^2$, por 1 h, seguindo parâmetros utilizados industrialmente. As análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram feitas em 0,6 mol/L NaCl, com intervalos pré-determinados (30 min, 24 h, 48 h) em potencial de circuito aberto, com amplitude de 10 mV, numa faixa de frequência de 10^{-3} Hz a 10^5 Hz. O equipamento utilizado foi AUTOLAB - PGSTAT302, controlado pelo software FRA (Frequency Response Analyser). Para efeito de comparação, os testes de EIE foram feitos em amostras eletrodepositadas e amostras de ferro fundido somente lixadas e polidas. Após os

testes de EIE, as amostras foram analisadas ao MEV e por EDS como fontes secundárias de comprovação do produto de corrosão formado.

RESULTADOS

A figura 1 mostra os diagramas de Nyquist e Bode da amostra de fofo sem eletrodeposição de acordo com o tempo de imersão em 0,6 mol/L NaCl.

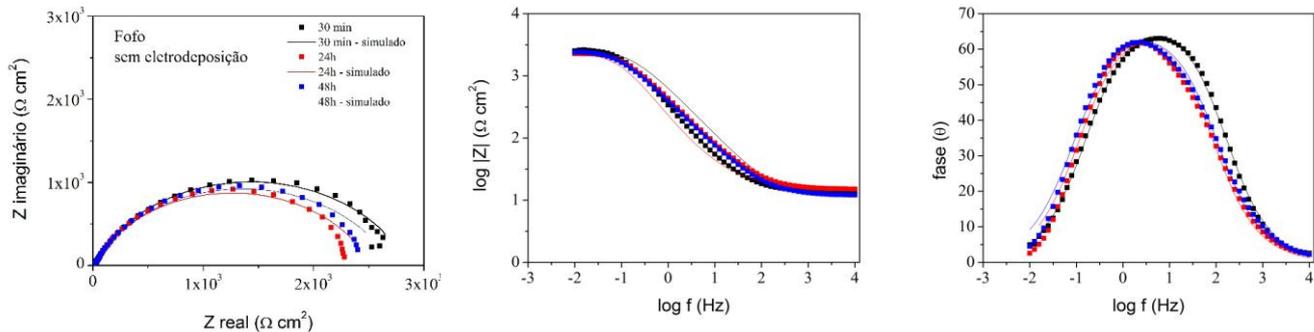


Figura 1 – Graficos de nyquist e bode para a amostra de fofo sem eletrodeposição.

Observa-se que as amostras de ferro fundido cinzento sem eletrodeposição apresentam apenas uma constante de tempo, a qual não mostrou variação significativa com do tempo de exposição em NaCl. No entanto, esperava-se que houvesse a existência de duas constantes de tempo de exposição em NaCl devido à corrosão do fofo no meio em estudo. Neste caso, o produto de corrosão formado é solúvel no meio em estudo, sendo apenas detectada uma constante de tempo conforme figura 1. Esse comportamento pode ser evidenciado na morfologia desta amostra após o teste de EIE, figura 2, bem como a análise por EDS. Observa-se aspecto rugoso na superfície da amostra, não sendo possível identificar a presença de produtos de corrosão, conforme análise por EDS, em que foram identificados apenas os elementos que constituem a amostra.

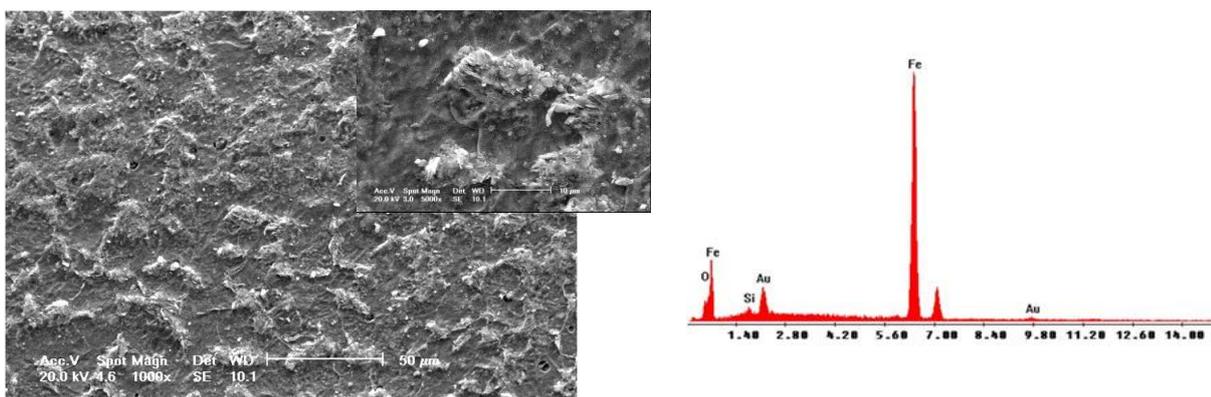


Figura 2 – Morfologia obtida por MEV de amostra de Fofo sem eletrodeposição, após teste de EIE e espectro de EDS.

A figura 3 mostra os gráficos de Nyquist e Bode da amostra de fofo contendo zinco eletrodepositado.

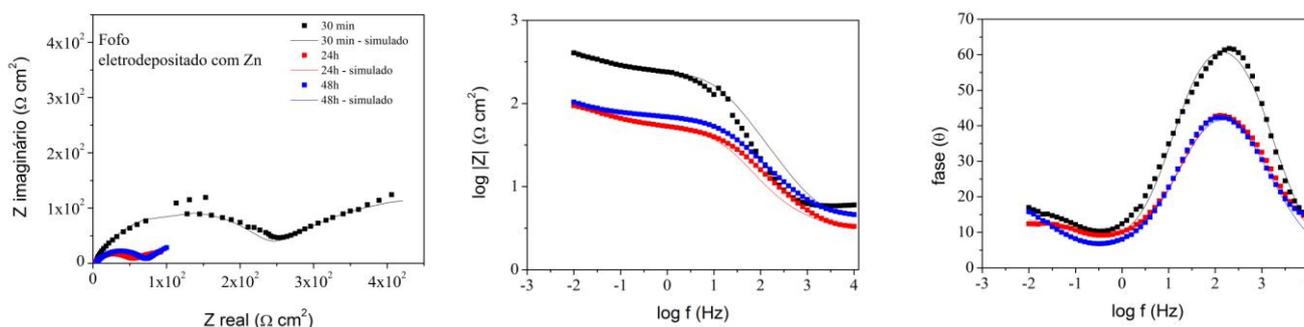


Figura 3 – Gráficos de nyquist e bode para a amostra de fofo com revestimento de zinco.

Os resultados obtidos a partir destes ensaios de EIE, figura 3, indicam a existência de duas constantes de tempo para os revestimentos com 30 min, 24h e 48h de imersão em NaCl. Alguns autores observaram a existência de uma terceira constante de tempo, após 24 h de imersão o que foi associado à degradação do revestimento de zinco (13,14). Os autores fizeram eletrodeposição em tempo de 30 min, enquanto que as amostras utilizadas neste trabalho foram eletrodepositadas por um tempo de 1 h. Provavelmente devido ao tempo de eletrodeposição, o revestimento apresenta-se mais espesso e melhor distribuído na superfície da amostra, evidenciando que a terceira constante de tempo só seria detectada para tempos menores de eletrodeposição do que os que foram estudados neste trabalho.

De acordo com Li *et al.* (15) o semicírculo observado em alta frequência na figura 3 foi atribuído à transferência de carga associado a produtos de corrosão e o semicírculo em baixa frequência associado ao processo de difusão através da camada porosa do revestimento de zinco. No caso das amostras analisadas neste trabalho, observa-se que o segundo semicírculo não está completo, portanto não sendo evidenciado o total processo de difusão.

Manov *et al.* (16) obteve resultado semelhante para revestimento de zinco em meio de cloreto. O semicírculo de alta frequência foi atribuído à transferência de carga em combinação com produtos de corrosão. Já o semicírculo de baixa frequência foi associado ao processo de difusão por uma camada porosa do produto de corrosão formado na superfície.

A figura 4 mostra a morfologia e análise de EDS do revestimento de zinco após ensaio de EIE. Observa-se que a superfície apresenta produtos de corrosão, o que pode ser evidenciado por análises de EDS, em que se verifica um pico bem pronunciado de oxigênio, indicando a formação de óxido.

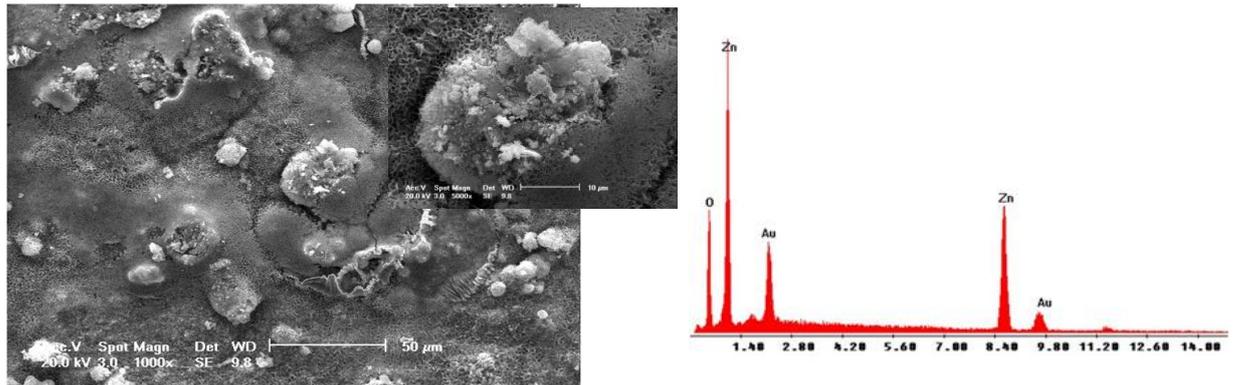


Figura 4 - Morfologia obtida por MEV de amostra de Fofó sem eletrodeposição, após teste de EIE e espectro de EDS.

A figura 5 mostra os gráficos de Nyquist e de Bode da amostra de fofó eletrodepositada com revestimento composto de zinco+bentonita.

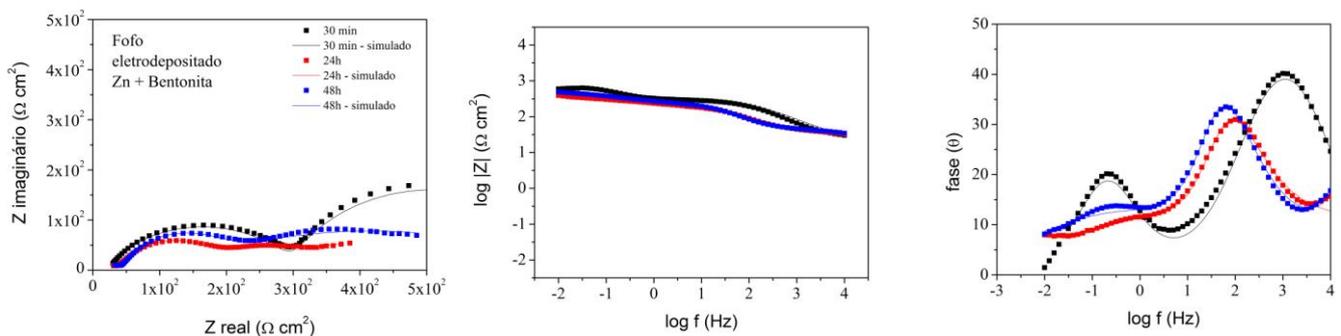


Figura 5 - Gráficos de nyquist e bode para a amostra de fofó com revestimento composto de zinco+bentonita.

Observa-se que a amostra de fofó eletrodepositada com filme composto de zinco+bentonita apresenta duas constantes de tempo após 30 min de imersão em NaCl. Isto indica o comportamento semelhante desta amostra ao revestimento de zinco, com a formação de produtos de corrosão. No entanto, com o tempo de imersão em 48 h, observa-se a existência de apenas uma constante de tempo. Como este revestimento composto contém bentonita em sua matriz, a qual apresenta propriedade de inchamento, o argilo-mineral seria responsável por preencher falhas existentes no filme de zinco puro. Com o decorrer do tempo, os produtos de corrosão cobririam a superfície da amostra, tornando-a homogênea, o que explicaria o desaparecimento da segunda constante de tempo. Este comportamento pode ser observado na figura 6, em que é mostrada a morfologia do revestimento composto de zinco+bentonita, bem como a análise de EDS.

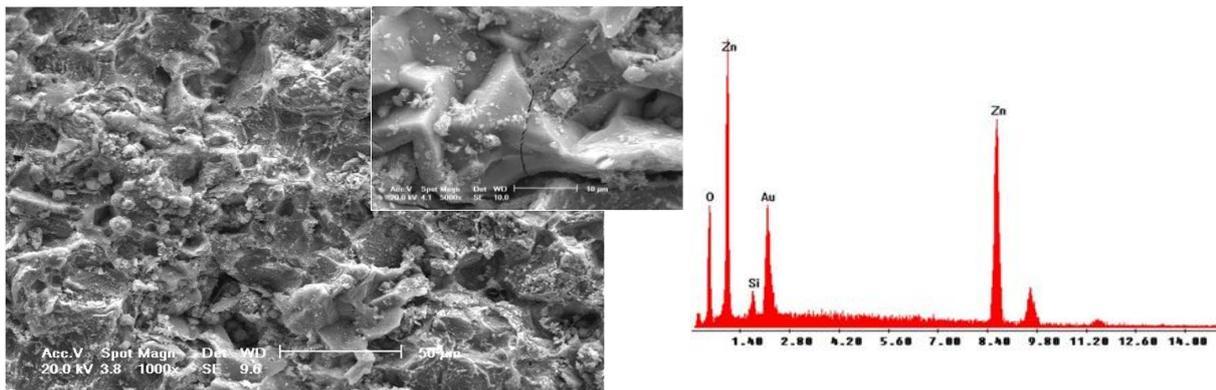


Figura 6 - Morfologia obtida por MEV de amostra de Fofo sem eletrodeposição, após teste de EIE e espectro de EDS

De acordo com os resultados obtidos, os seguintes circuitos elétricos são propostos, bem como a formação de produtos de corrosão, conforme figura 7, para simular as condições obtidas por EIE.

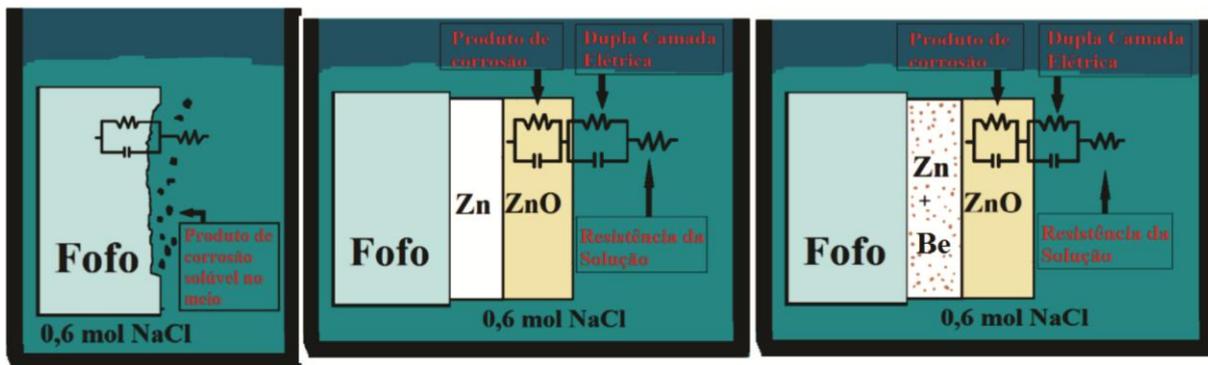


Figura 7 – Desenhos esquemáticos descrevendo a ação do NaCl sobre os revestimentos com a formação de produtos de corrosão, bem como os circuitos elétricos equivalentes para simulação dos resultados obtidos por EIE de amostras de fofo sem e com revestimento.

A figura 7a mostra um desenho esquemático da ação do NaCl sobre o ferro fundido cinzento sem revestimento de zinco. Observa-se que o óxido de ferro assim que é formado é dissolvido na solução, resultando apenas na corrosão do substrato de fofo. Na figura 7b está mostrada a ação do NaCl ao revestimento de zinco. Como não foi observada uma terceira constante de tempo no gráfico de Nyquist, observa-se que o revestimento de zinco, até o tempo de imersão em 48 h não é solúvel no meio em estudo. Já com a incorporação de bentonita ao revestimento, figura 7c, observa-se comportamento semelhante ao revestimento de zinco, no entanto, com a incorporação de bentonita ao revestimento compósito.

A tabela 1 mostra os valores de simulação referente aos desenhos esquemáticos mostrados na figura 7, bem como os circuitos utilizados.

Tabela 1 - Valores simulados dos circuitos em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl.

Amostra	Rs (Ωcm^2)	Rtc (Ωcm^2)	CPEdce (F/cm ²)	n1	Rpc (Ωcm^2)	CPEpc (F/cm ²)	n2	Circuito Equivalente
Fofo PA 30min	13,000	2801,25	$3,41 \times 10^{-4}$	0,7871	---	---	---	R(RQ)
Fofo PA 24hs	15,314	2502,45	$5,07 \times 10^{-4}$	0,7762	---	---	---	R(RQ)
Fofo PA 48hs	12,243	2689,30	$5,37 \times 10^{-4}$	0,7659	---	---	---	R(RQ)
Fofo Zn 30min	3,938	224,10	$1,17 \times 10^{-4}$	0,8359	483,89	$1,44 \times 10^{-1}$	0,57	R(RQ)(RQ)
Fofo Zn 24hs	2,809	49,67	$6,69 \times 10^{-4}$	0,7027	77,27	$6,22 \times 10^{-2}$	0,58	R(RQ)(RQ)
Fofo Zn 48hs	4,013	67,23	$5,09 \times 10^{-4}$	0,7046	229,08	$1,08 \times 10^{-1}$	0,59	R(RQ)(RQ)
Fofo Zn+Bn 30min	22,000	320,40	$2,84 \times 10^{-5}$	0,6900	383,04	$2,93 \times 10^{-3}$	0,92	R(RQ)(RQ)
Fofo Zn+Bn 24hs	29,250	244,00	$5,66 \times 10^{-5}$	0,7600	431,60	$2,03 \times 10^{-2}$	0,62	R(RQ)(RQ)
Fofo Zn+Bn 48hs	22,740	306,27	$2,64 \times 10^{-4}$	0,7900	---	---	---	R(RQ)

Na tabela 1, Rs é a resistência da solução, Rtc é a resistência de transferência de carga, CPEdce é a capacitância da dupla camada elétrica, Rpc e CPEpc são a resistência e a capacitância do produto de corrosão respectivamente.

Para Jorcin *et al.* (17), o elemento CPEdce é considerado o elemento de fase constante. Esse elemento de fase constante é uma substituição de um capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema. Nesse caso, o comportamento é determinado pela constante (n) que é chamada de distribuição de capacitância. Ainda de acordo com Jorcin *et al.* (17), existem diferentes origens para explicar a distribuição de capacitância, entre elas são citadas:

- Rugosidade da superfície e heterogeneidades;
- Porosidade do eletrodo;
- Variação da composição do revestimento;
- Reações lentas de adsorção;
- Distribuição de corrente e potencial não uniformes.

Dessa forma, n=1 é definido como um capacitor ideal; n=0 corresponde a um resistor ideal e n= -1 é definido como um indutor. De acordo com Manov *et al.* (16) o parâmetro (n) variando entre 0,65 e 0,80 pode ser atribuído à distribuição da energia de ativação da superfície, bem como, à rugosidade e não homogeneidades na superfície do eletrodo. No presente trabalho, os valores de “n” entre 0,5 e 0,8 evidenciam a importância da rugosidade dos revestimentos. Mesmo para a amostra contendo somente fofo sem eletrodeposição de zinco, o polimento não foi suficiente para garantir o nível de rugosidade adequado para a amostra.

Observa-se para a amostra revestida com zinco, uma segunda constante de tempo, a qual foi associada ao produto de corrosão formado no zinco, devido ao tempo de imersão. Segundo Li *et al.* (15) após a imersão dos revestimentos de zinco em uma solução de NaCl, existe a formação de óxidos de zinco e a transformação em produtos de corrosão à base de cloretos o que promove a formação de uma camada microporosa desses produtos de corrosão sobre a superfície. Essas mudanças são responsáveis pela queda nos valores de Rtc e Rpc após 30 minutos de imersão. No entanto, este comportamento não foi observado para a amostra contendo bentonita em que Rpc aumenta com o tempo de imersão. Isto está de acordo com a

morfologia da amostra, a qual se mostrou mais homogênea do que a amostra contendo somente zinco. Para Menezes (18) a incorporação de partículas pode promover uma diminuição da rugosidade dos revestimentos compósitos comparado aos revestimentos de zinco puro. Além disso, a modificação da morfologia da matriz de zinco no revestimento compósito pode inclusive ser resultado de alterações promovidas pelos choques das partículas em suspensão com o cátodo durante o processo de eletrodeposição do revestimento compósito.

Os revestimentos apresentaram o valor de CP_{Edce} praticamente constante (da ordem de 10^{-4}) para as amostras de fofo e fofo eletrodepositado com zinco. No entanto, essa mesma ordem de grandeza só foi atingida para a amostra contendo bentonita após 48h de imersão em NaCl, em que a amostra passou de 10^{-5} para 10^{-4} . Segundo autores (19,20), esse fenômeno pode estar associado à penetração de eletrólito através do revestimento. O valor constante de 10^{-4} identificado após esse tempo de imersão para todas as amostras indica que provavelmente houve diminuição da penetração do eletrólito associado à formação de produto de corrosão ou à degradação do filme.

CONCLUSÃO

De acordo com as análises de EIE, as amostras contendo revestimento apresentaram apenas duas constantes de tempo, o que pode ter sido influenciado pelo tempo de eletrodeposição, favorecendo a formação de um filme mais compacto e com menor quantidade de defeitos. Além disso, a inserção da bentonita promoveu a formação de somente uma constante de tempo após 48h de imersão em NaCl, indicando a formação de um produto de corrosão aderente na superfície da amostra. Com relação a morfologia e análises de EDS das amostras, observa-se que os revestimentos de zinco e zinco+bentonita tiveram desempenho melhor do que aquele somente com fofo sem revestimento. A inserção de bentonita à matriz de zinco, possibilitou a obtenção de um revestimento menos rugoso e mais homogêneo em comparação ao revestimento de zinco. Isto indica, portanto, a possibilidade de uso deste revestimento compósito como alternativa aos revestimentos convencionais.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ABOU-KRISHA, M.M.; RAGEH H. M.; MATTER E. A. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn-Ni-Co ternary alloy in different media. **Surface e Coatings Technology**, v. 202, p. 3739-3746, 2008.
- (2) BYK, T. V.; GAEVSKAYA, L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. **Surface e Coatings Technology**, v. 202, p. 5817-5823, 2008.
- (3) PANAGOPOULOS, C. N.; AGATHOCLEOUS, P. E.; PAPACHRISTOS, V. D.; MICHAELIDES, A. Sliding wear behaviour of zinc-iron electrodeposits. **Surface and Coatings Technology**, v. 123, p. 67-71, 2000.
- (4) PRAVEEN, B. M.; VENKATESHA, T. V. Electrodeposition and properties os Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 2418-2424, 2008.
- (5) PRAVEEN, B. M.; VENKATESHA, T. V.; ARTHOBA NAIK, Y.; PRASHNTHA, K. Corrosion studies of carbon nanotubos-Zn composite coating. **Surface e Coating Tecnology**, v. 210, p. 5836-5842, 2007.
- (6) MALFATTI, C. F. Elaboração e Caracterização de Revestimentos Nanocompósitos Ni-P-

SiC Eletrodepositados. Tese (Doutorado) Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

- (7) MALFATTI, C. F.; VEIT, H. M.; MENEZES, T. L.; ZOPPAS, F. J.; RODRIGUES, J. S.; BONINO, J. P. The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. **Surface e Coatings Technology**, v. 201, p. 6318-6324, 2007.
- (8) LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Efeito de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/Bentonita. **Revista Matéria**, v. 11, p. 260-266, 2006.
- (9) XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly (butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, 2005.
- (10) GIMÉNEZ-ROMERO D.; J.J. GARCÍA-JARENÓ; F. VICENTE. EQCM and EIS studies of $Zn_{aq}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn^0$ electrochemical reaction in moderated acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 558, p. 25-33, 2003.
- (11) KAVITHA, B.; SANTHOSH, P.; RENUKADEVI, M.; KALPANA, A.; SHAKKTHIVEL, P.; VASUDEVAN, T. Role of organic additives on zinc plating. **Surface e Coatings Technology**, v. 201, p. 3438-3442, 2006.
- (12) WILLEY, J. The electrochemical society. Modern Electroplating, Ed. Fourth, 2000.
- (13) TOMACHUK, C.R.; FREIRE, C.M.A.; BALLESTER, M.; FRATESI, R.; BELLUCCI, F. Resistência à corrosão de revestimentos de Zn com diferentes tratamentos de cromatização. **Revista Matéria**, v. 7, 2002.
- (14) SOUZA, M. E. P.; ARIZA, E.; BALLESTER, M.; YOSHIDA, I.V.P.; ROCHA, L. A.; FREIRE, C.M.A. The effect of the presence of silicone films on the corrosion resistance of Zn and ZnFe coated steel. **Eurocorr 2004 Nice**, 2004.
- (15) LI, M.C.; ZENG C.L.; LUO S.Z.; SHEN J.N.; LIN H.C.; CAO C.N. Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment for PEMFC. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1735-1741, 2003.
- (16) MANOV, S.; LAMAZOUÈRE A. M.; ARIÈS L. Electrochemical study of the corrosion behavior of zinc treated with a new organic chelating inhibitor. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1235-1248, 2000.
- (17) JORCIN, J.B.; ORAZEM, M.E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1473-1479, 2006.
- (18) MENEZES, T. L. **Elaboração e Caracterização de revestimentos compósitos de Zinco com talco e Bentonita**. Tese (Mestrado) Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.
- (19) BONORA, P. L.; DEFLORIAN, I.; FEDRIZZI, L. **Electrochimica acta**, 41, p. 7-8, 1996.
- (20) BAJAT, J. B.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B.; KACAREVIC-POPOVIC, Z. **Progress in organic coatings**, p. 47-49, 2003.