

ANÁLISE COMPARATIVA DA INFLUÊNCIA DO ÁCIDO FÓRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Zn-10%Ni e LIGAS Zn-18%Ni OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO.

G. A. G. Pedroza¹, A. C. P. da Silva², G. S. Farias², D. M. Ferreira² e C. A. C. de Souza¹

¹Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia
Rua Aristides Novis, 2, Salvador, Ba, 40210-630. e-mail: grazyag@hotmail.com

²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Bahia
Rua Aristides Novis, 2, Salvador, Ba, 40210-630. e-mail: caudassouza@hotmail.com

RESUMO

O estudo proposto neste trabalho teve como finalidade investigar o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na morfologia, composição e estrutura dos depósitos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso. Visando a proteção contra a corrosão do material, foi utilizado o método de revestimento metálico através da eletrodeposição da liga Zn-Ni, com 10% e 18% níquel. As deposições galvanostáticas foram realizadas a uma densidade de corrente de 10 mA/cm², de forma a obter um revestimento com espessura de 5 µm. A resistência à corrosão foi avaliada através de um ensaio de perda de massa em uma solução de NaOH 2M. A caracterização da estrutura dos depósitos foi realizada através do método de Difração de Raios-X e a caracterização superficial dos revestimentos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A composição dos elementos na superfície foram determinadas por Espectrômetro por Fluorescência de Raio-X (XRF). O efeito do ácido fórmico como aditivo é mais propício em ligas Zn-10%Ni do que em ligas Zn-18%Ni. Os resultados mostraram que a adição do ácido fórmico ao banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni diminui a taxa de corrosão, o que mostra uma maior resistência à corrosão quando comparado com a ausência do aditivo. O ácido fórmico também resultou na diminuição do teor de níquel inicial dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, favorecendo um nivelamento e compactação dos grãos na superfície dos depósitos para o aumento da resistência à corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: ácido fórmico; corrosão; eletrodeposição; Zn-Ni.

1. INTRODUÇÃO

As perdas decorrentes da corrosão podem ser vistas de maneiras diretas e indiretas, com conseqüências de substituição de peças/equipamentos, custos e manutenção de métodos de proteção, paralisações acidentais, perda de eficiência de equipamentos, contaminação de produtos e superdimensionamento de projetos. Toda essa deterioração é causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio (Soares *et al.*, e Gentil, 2006). Dentro das perspectivas econômica, ambiental e energética, torna-se importante utilizar métodos adequados para mitigar a corrosão.

O depósito de Zn por apresentar uma baixa resistência à corrosão, e, com decorrência de baixa vida útil em ambientes agressivos, como ocorre com a atmosfera marinha, são adicionados outros elementos mais protetores para elevar a vida útil do depósito de Zn. A adição do Ni ao Zn eleva a resistência à corrosão do depósito, aumentando, portanto, a vida útil do material e prolongando o tempo durante o qual o substrato é protegido (Pushpavanum *et al.*, 1991). No entanto, a partir de um determinado teor de Ni a resistência à corrosão do depósito da liga Zn-Ni aumenta a tal nível que este deixa de agir como um anodo de sacrifício, desfavorecendo a proteção catódica do substrato (Baldwin *et al.*, 1994).

A deposição da liga Zn-Ni sobre um substrato de aço tem sido aplicada (Mathias *et al.*, 1990, Baldwin *et al.*, 1994, Barceló *et al.*, 1998 e Boeing 2002) em teores de níquel que geralmente varia entre 10% a 19% em massa, sendo obtidas através de eletrodeposição e utilizados em aplicações que requerem uma vida útil mais elevada do material, como nas indústrias automobilística, petroquímica e aeronáutica. Assim, esses depósitos devido à adição do Ni, apresentam o custo elevado com maior limitação ao seu emprego (Baldwin *et al.*, 1994, Barceló *et al.*, 1998). A presença de aditivos que forneçam carbono ao banho de deposição, como o ácido fórmico, são inseridos ao banho de deposição visando melhorar as características do depósito, como aderência, brilho, nivelamento e elevar resistência à corrosão (Garcia *et al.*, 2007).

No entanto, o objetivo deste trabalho é estudar ligas de Zn-Ni com percentual de 10% e 18% de níquel, eletrodepositadas em um substrato de aço carbono, presente o ácido fórmico ao banho de deposição, avaliando o desempenho das ligas e o efeito do aditivo na resistência à corrosão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Pré-Tratamento dos Corpos de Prova

Foram utilizados corpos de prova de aço carbono (AISI 1010), em forma de placa, com dimensão de 2 x 2 cm, espessura de 0,08 cm e embutido com epóxi, no intuito de expor apenas a face de interesse ao processo de eletrodeposição. O metal foi polido com lixas de carvão de silício, com granulometria de P120 a P600, lavado com água destilada, seco e pesado antes do processo de eletrodeposição.

2.2. Preparação dos Banhos Eletrolíticos

Na preparação das soluções eletrolíticas foram empregados reagentes com grau de pureza analítico, nas concentrações de 0,21M $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,28M ZnCl_2 ; 2,80M NH_4Cl e 0,32M H_3BO_3 para a liga Zn-10%Ni e 0,42M $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,28M ZnCl_2 ; 4,48M NH_4Cl e 0,32M H_3BO_3 para a liga de Zn-18%Ni.

O aditivo foi adicionado ao banho de deposição, utilizando o ácido fórmico 85%, nos teores de 0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53 M e 0,0; 0,03; 0,13 e 0,26 M para ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente. O objetivo deste aditivo é um aumento do teor de carbono nos depósitos, o que favorece a elevação da resistência à corrosão.

2.3. Eletrodeposição

O sistema de eletrodeposição foi feita sob controle galvanostático utilizando uma fonte de corrente e uma célula eletroquímica, que tem como cátodo o substrato de aço carbono e como ânodo um eletrodo inerte de grafite. Esses eletrodos foram imersos no banho de deposição e conectados a uma fonte de tensão, com a função de fornecer a corrente necessária para o transporte dos íons dispersos no banho de deposição para o substrato.

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 de deposição foram utilizadas em trabalhos anteriores (KURI et al., 1996), e implicaram na obtenção de depósitos de Zn-Ni, com espessura de 5 µm e com composição entre 10 a 15% em massa de Ni, a qual se encontra dentro da faixa utilizada nos depósitos comerciais. O banho de deposição Zn-Ni foi utilizado na temperatura ambiente e pH igual a 5,0.

2.4. Ensaios de Resistência à Corrosão

Para determinar a velocidade do processo corrosivo do depósito e a agressividade do meio corrosivo foi empregado ensaio de perda de massa. Após a eletrodeposição, os corpos de prova foram cortados e lavados com álcool etílico, água destilada, secos e pesados com precisão de quatro casas decimais.

Os ensaios de perda de massa foram realizados utilizando em cada ensaio um corpo de prova imerso em 40 mL da solução aquosa de NaOH 2M, à temperatura ambiente (30 °C). Ao término dos ensaios de imersão os corpos de prova foram lavados em água destilada e em seguida imersos em solução de glicina 10% v/v por 30 segundos para dissolução dos filmes e/ou produtos de corrosão, lavados com água destilada novamente, secos e pesados. Este procedimento foi repedido até atingirem massa constante.

A intensidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milímetro por ano (mm/ano), conforme Eq. (1):

$$\text{Taxa de Corrosão} = (K \times \Delta M) / S \times t \times \rho \quad (1)$$

Onde: K é a constante ($8,76 \times 10^4$ para mm/ano); ΔM a diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (mg); S a área do substrato exposta ao meio corrosivo (cm^2), t o tempo de exposição ao meio corrosivo (horas) e ρ a massa específica da liga (g/cm^3).

Os testes foram realizados em triplicata e utilizado para o valor final a média das taxas de corrosão obtidas para os corpos de prova.

2.5. Ensaio da Estrutura, Morfologia e Composição Química dos Depósitos

A caracterização superficial dos revestimentos e morfologia dos depósitos foi analisada por Difratorômetro de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A identificação qualitativa e quantitativa dos elementos na superfície foram feitas utilizando o sistema de análise por Espectrômetro de Raio-X por Fluorescência (XRF).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do Ácido Fórmico na Resistência à Corrosão

Este efeito foi avaliado através de ensaios de perda de massa por imersão em solução de NaOH 2 M com a presença e ausência do aditivo, ácido fórmico, na eletrodeposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, e que permitiram a obtenção da taxa de corrosão.

Nas Fig. 1 e 2 estão representados os resultados da taxa de corrosão através da perda de espessura (mm) por ano, identificando a perda de superfície no decorrer do período. Nestas figuras estão representados os valores médios, mínimos e máximos da taxa de corrosão obtidos para cada composição analisada. Observou-se que a presença dos aditivos na deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni diminui a taxa de corrosão quando comparada com ausência do aditivo. No banho de deposição da liga Zn-10%Ni os teores de 0,07 a 0,53 M de ácido fórmico (banho 3 a 8) resultaram consideravelmente uma menor taxa de corrosão, de 7,1 para aproximadamente 2,0 mm/ano. Na liga Zn-18%Ni observou-se que ocorre uma diminuição mais acentuada no teor de 0,26 M de ácido fórmico (banho 4), de 4,2 para 2,6 mm/ano. A diminuição da taxa de corrosão caracteriza uma elevação na resistência à corrosão. Logo, esses resultados mostram que para os teores de 0,07 a 0,53 M de ácido fórmico na liga Zn-10%Ni e 0,26 M de ácido fórmico na liga Zn-18%Ni apresentaram uma melhor resistência à corrosão.

A avaliação da taxa de corrosão é um fator importante quando se deseja melhorar a resistência à corrosão do material em meios agressivos a corrosão. Essa diminuição pode ser justificada pelo fato de estar relacionado com o nivelamento e compactação dos grãos na superfície do depósito, em que será melhor discutida na morfologia e estrutura dos depósitos. Para melhor entendimento da resistência à corrosão, quanto a presença do aditivo nas ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, será ainda realizado estudos de investigação pelo método mais seguro de polarização potenciodinâmica linear e/ou outros meios corrosivo, como H₂SO₄ e NaCl.

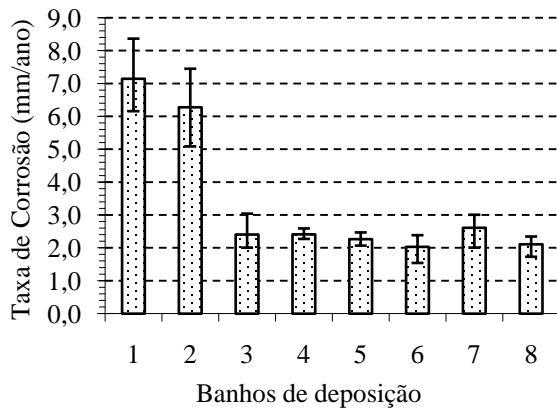


FIGURA 1: Taxa de corrosão em função do banho de deposição da liga Zn-10%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03 M; (3) 0,07 M; (4) 0,13 M; (5) 0,20 M; (6) 0,26 M; (7) 0,40 M e (8) 0,53 M.

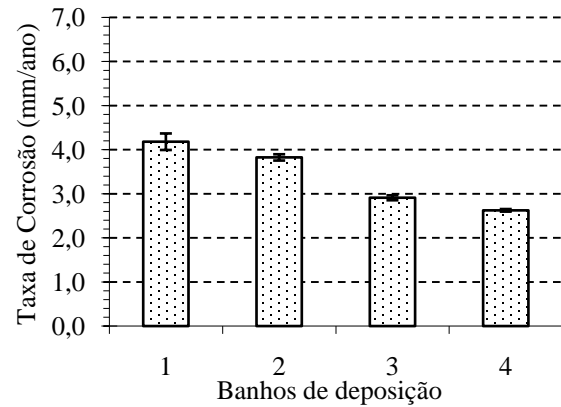


FIGURA 2: Taxa de corrosão em função do banho de deposição da liga Zn-18%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03 M; (3) 0,13 M; (4) 0,26M

3.2. Análise da Morfologia do Depósito

Nas Figuras 3 e 4 estão representadas as micrografias dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni com diferentes teores de ácido fórmico (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53 M) e (0,0; 0,03, 0,13 e 0,26 M), respectivamente. A adição do ácido fórmico ao banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, elevaram a resistência à corrosão dos depósitos com a diminuição da taxa de corrosão, sendo possível que esse efeito esteja relacionado com o nivelamento e compactação dos grãos na superfície do depósito. Na ausência do aditivo (Fig. 3-a e 4-a) é visível um espaço no contato do grão (catodo), facilitando a diminuição da resistência à corrosão. Com adição do ácido fórmico ao banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni favoreceu o coalescimento dos grãos na superfície do depósito, ocorrendo mais reações químicas entre os grãos e proporcionando o nivelamento do revestimento no substrato, devido os grãos estarem mais próximo. O aumento da quantidade de grãos ou cristalitos na área superficial que não formam reações químicas favorece o não nivelamento e, portanto, é menos reativo. Ou seja, quando maior a área de partículas não niveladas exposta no meio corrosivo, maior será a taxa de corrosão. O depósito mais compacto, a área superficial exposto ao meio corrosivo é menor, e, portanto, a superfície é menos reativa, apresentando assim uma maior resistência à corrosão. No entanto, o nivelamento e compactação dos grãos na superfície do depósito eliminam o espaço de contato do grão, resultando em uma elevação da resistência à corrosão.

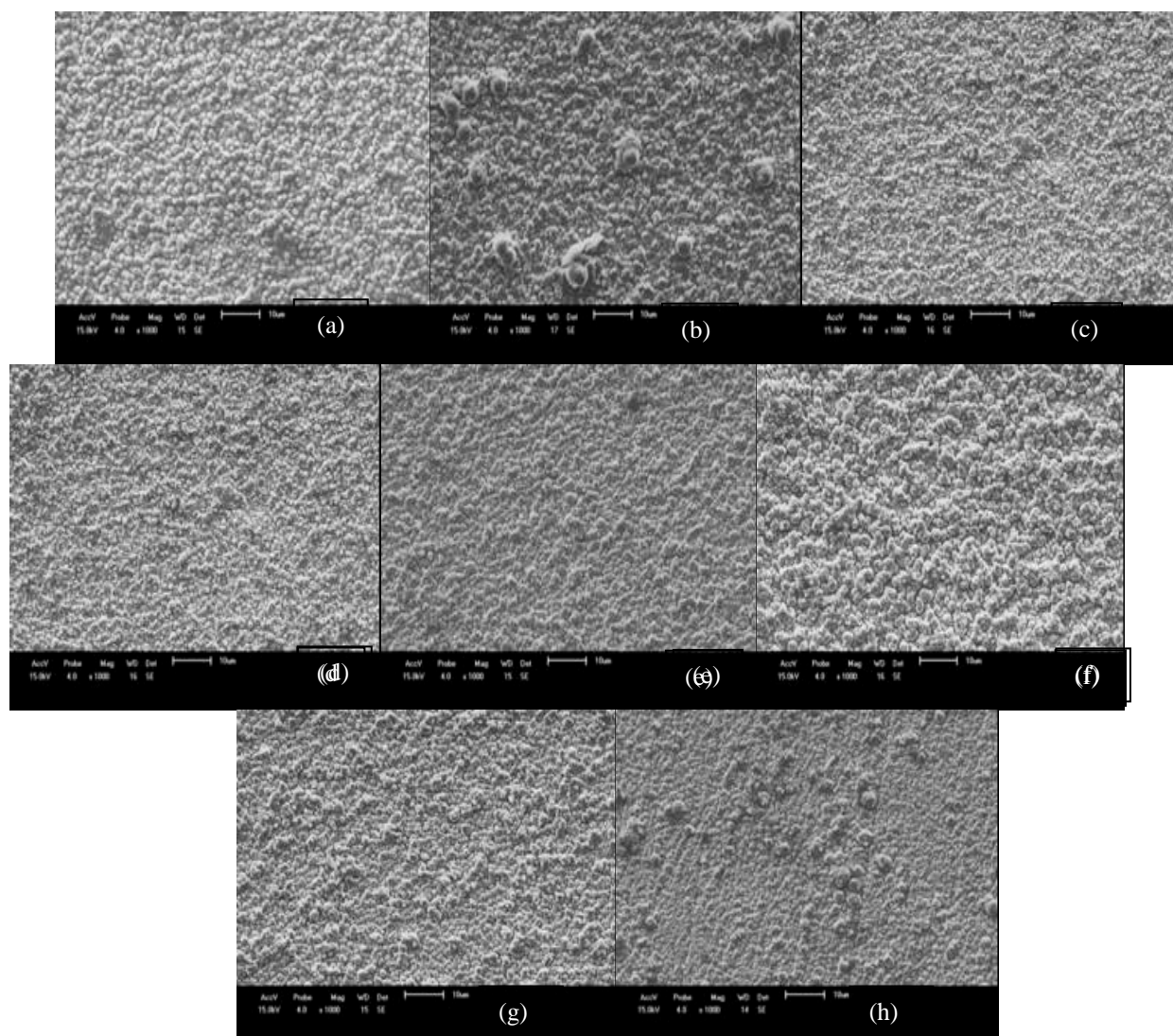


FIGURA 3. Morfologia de um eletrodeposição de Zn-10%Ni obtido na (a) ausência e nas concentrações de ácido fórmico em (b) 0,03 M, (c) 0,07 M, (d) 0,13 M, (e) 0,20 M, (f) 0,26 M, (g) 0,40 M e (h) 0,53 M; aumento de 1000X.

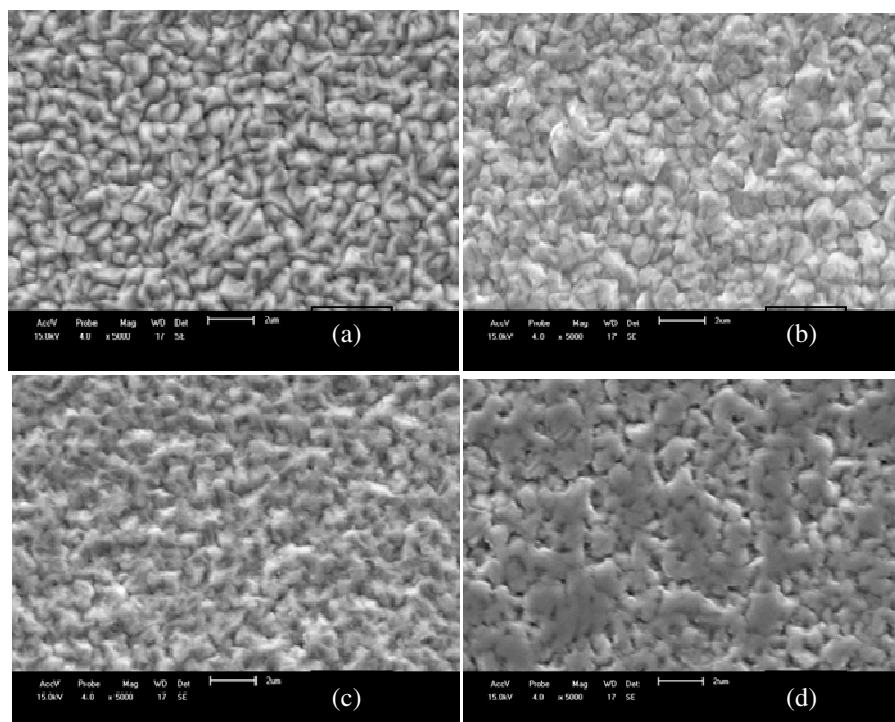


FIGURA 4. Morfologia de um eletrodepósito de Zn-18%Ni obtido na (a) ausência e nas concentrações de ácido fórmico em (b) 0,03 M, (c) 0,13 M e (d) 0,26 M; aumento de 1000X.

3.3. Análise da Composição Química do Depósito

As Tab. 1 e 2 estão representados os teores de Níquel encontrados nos depósitos (análise por XRF). Houve uma redução do teor de Ni com adição do ácido fórmico nas ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni. Estes resultados não mostram coerência com os resultados de resistência à corrosão, constatando-se que o efeito da adição do ácido fórmico na diminuição da resistência à corrosão, não deve estar relacionado com o efeito da presença desse aditivo na composição do depósito.

TABELA 1. TEOR DE NÍQUEL NOS DEPÓSITOS DE ZN-10%NI.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Teores de Ni (%)
0,0	10,8
0,03	7,9
0,07	7,8
0,13	7,7
0,20	8,2
0,26	7,6
0,40	7,8
0,53	8,6

TABELA 2. TEOR DE NÍQUEL NOS DEPÓSITOS DE ZN-18%NI.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Teores de Ni (%)
0,0	18,5
0,03	17,0
0,13	11,5
0,26	11,0

3.4. Análise da Estrutura dos Depósitos

Na Figura 5 apresenta os Difratogramas de Raios-X dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni na ausência e presença de 0,26 M de ácido fórmico nos banhos de deposição. Nos difratogramas observou-se a diferença entre os depósitos e a presença de picos finos, os quais são típicos de estrutura cristalina. Estes resultados indicam que a adição do ácido fórmico aos banhos de deposição não causam alteração na estrutura do depósito. A possível presença de carbono no revestimento pode promover a formação de estrutura amorfa. A mudança de estrutura cristalina para amorfa pode aumentar a resistência à corrosão em presença de elementos passivantes, como ocorre com o Ni. Porém, os resultados mostram que a adição do ácido fórmico não altera a estrutura cristalina dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, apesar de possuir carbono na estrutura do ácido fórmico.

Os padrões utilizados, a fim de caracterizar as fases analisadas foram baseados em transposição de todos os ângulos de difração dos padrões ICSD em uma determinada fase. As fases de normalização η (solução sólida do Ni no Zn) e α (solução sólida do Zn no Ni) foram obtida utilizando padrão de zinco e níquel puro (cartas 87-0712 e 87-0713), respectivamente, e a fase de normalização γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ -ccc) foi obtida utilizando o padrão para esta fase (carta 06-653).

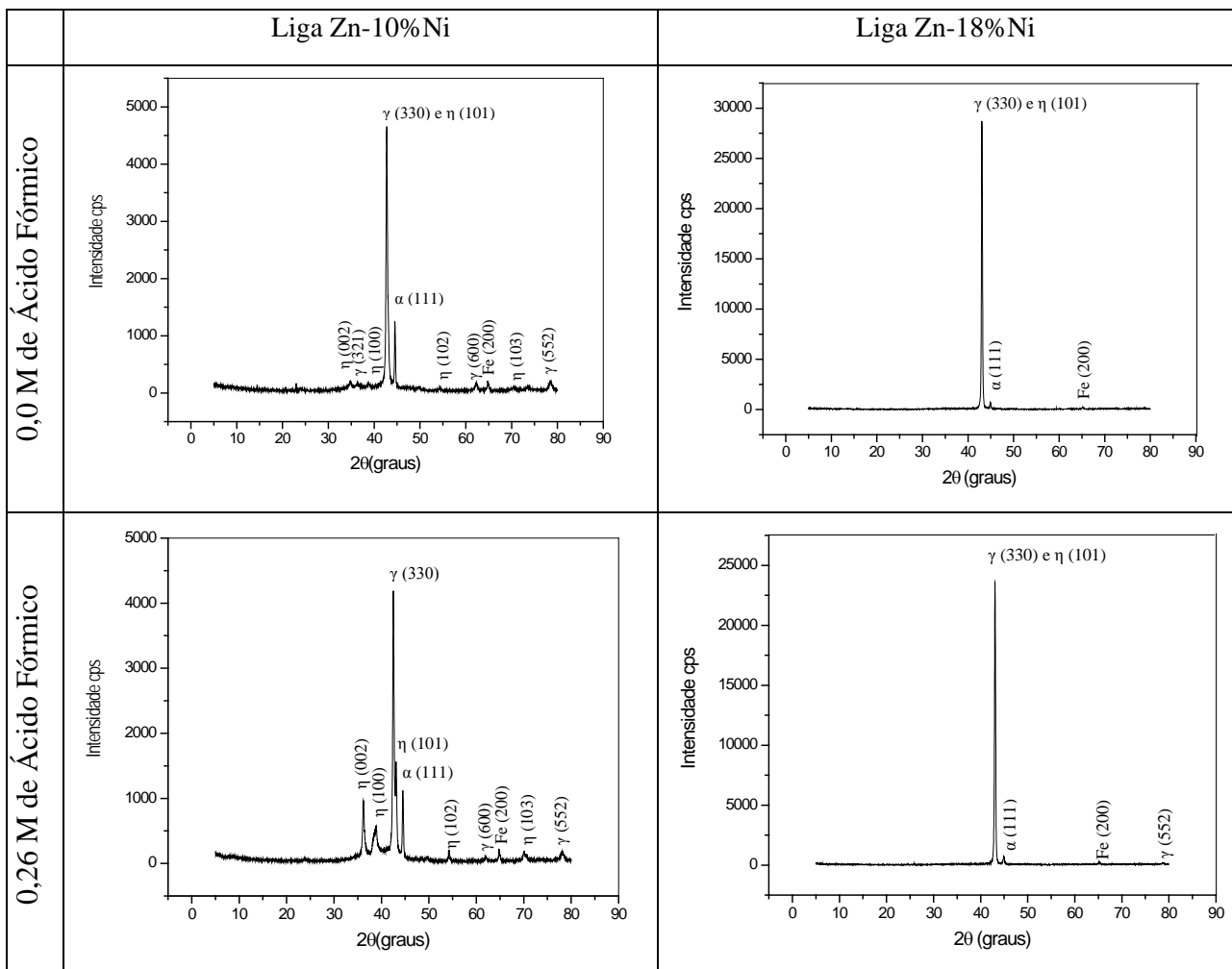


FIGURA 5: Difratogramas de Raio-X dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni obtidas na ausência e presença de 0,26 M de Ácido Fórmico.

A Figura 5 mostra as três fases η , α e γ que constituem os depósitos obtidos no âmbito da liga Zn-Ni com percentual de níquel de 10% e 18%, onde η (estrutura hexagonal cristal) é a fase predominante, com um crescimento preferencial do plano (002) e (100) para a liga Zn-10%Ni em comparação com a ausência e presença de ácido fórmico e também mostram certas peculiaridades em relação à presença de picos de alta intensidade nas amostras da liga Zn-18%Ni com ausência e presença do ácido fórmico em relação a fase γ (estrutura intermetálico). No entanto, a fase α (estrutura fcc) apresenta uma diminuição da intensidade em comparação com a ausência e presença de ácido fórmico para ambas as ligas. A diminuição da fase α , Ni puro, torna-se coerente com os resultados de composição química das ligas estudadas de Zn-Ni, mostrando uma diminuição do teor de Ni quanto à presença de ácido fórmico ao banho de deposição.

Os depósitos com teores de níquel 10% e 18% consistem em revestimento de fases Zn e Ni policristalino (fase η e α) e fase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ intermetálico (fase γ), podendo ser depositados eletroquimicamente a partir de um banho de cloreto (BYK *et al*, 2008). O aumento do teor de níquel de 10% para 18% resultou na diminuição da concentração de zinco policristalino, enquanto que a concentração da fase γ aumentou. Esses resultados indicam, portanto, que o aumento do teor de níquel no depósito da liga Zn-10%Ni para Zn18%Ni melhora a resistência à corrosão, onde a taxa de corrosão passou de 7,1 para 4,2 mm/ano na ausência do ácido fórmico. A liga de Zn-18%Ni constituído por uma fase γ cúbica ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) que apresenta uma maior resistência à corrosão.

4. CONCLUSÃO

A adição do ácido fórmico ao banho de deposição da liga Zn-Ni promoveu uma elevação da resistência à corrosão dos depósitos com 10% e 18% de níquel. Os resultados obtidos indicam que o aumento das fases γ cúbica ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) e η (Zn policristalino) nos depósitos estudados, e além de resultar no nivelamento e compactação dos grãos na superfície dos depósitos com a presença do ácido fórmico constituiu no aumento da resistência à corrosão quando comparado com a ausência do aditivo.

5. REFERÊNCIAS

Baldwin K. R.; Robinson M. J.; Smith C. J. E. Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited Zn-Ni coatings coupled with steel. *British Corrosion Journal*, v.29, p.299, 1994.

Barceló G.; Garcia E.; Sarret M.; Müller C. Characterization of zinc/nickel alloys obtained from an industrial chloride bath. *Journal Applied Electrochemistry*, v.28, p. 1113, 1998.

Byk T.V., Gaevskaya T.V. and Tsybul'skaya L.S.. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, Issue 24, p. 5817-5823, 2008.

Garcia J.R; Silva F. L. G.; Senna L. F.; Lago D. C. B. Metodologia da Superfície de Resposta na Avaliação do Efeito de Aditivos nas Propriedades Anticorrosivas de Revestimento de Liga Cu/Zn. In: 16ª semana de iniciação científica – SEMIC, Rio de Janeiro, 2007. *Anais da 16ª SEMIC UFRJ*, CDROM, 2007.

Gentil, V., "Corrosão", 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC (2007).

Mathias M. F.; Villa C. M.; Chapman T. W. A model of zinc-nickel alloy electrodeposition in an industrial-scale cell. *Journal of Applied Electrochemical*, v. 20, p. 1, 1990.

Pushpavanum M.; Natarajan S. R.; Balakrishnan K.; Sharma K. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal Applied Electrochemical*, v. 21, p. 642, 1991.

Soares M.E.; Kuri S.E.; 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*, v. 201, p. 2953-2959, 2006.