

ESTUDO DA CORROSÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE Zn E ZnFeCo EM SOLUÇÃO DE NaCl NA PRESENÇA DOS OXI-ÂNIONS DO GRUPO VIB¹

Conceição Aparecida Matsumoto Dutra²

Rando Messias de Oliveira³

Eduardo Norberto Codaro⁴

Hamilton de Felipe⁴

Roberto Zenhei Nakazato⁴

Resumo

Dentre os vários tipos de revestimentos, o zinco e suas ligas são extremamente utilizados como uma cobertura eficiente para o aço. A eletrodeposição do Zn com metais do grupo do ferro apresenta especial importância, principalmente, por conferirem boas características de ductilidade, maleabilidade, soldabilidade, aderência à pintura e resistência à corrosão. Os revestimentos de Zn e ZnFeCo foram obtidos a partir de banhos alcalinos comerciais sobre chapas de aço SAE 1010. A caracterização dos eletrodepósitos através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-x revelaram que os mesmos são contínuos, com pouca falha aparente e boa cristalinidade. Os estudos eletroquímicos através de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, revelaram densidades de corrente de corrosão menores para a liga ZnFeCo, quando comparadas ao Zn puro. Na presença de cromato, molibdato ou tungstato na concentração de 0,05M observou-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, tanto para o Zn puro como para a liga ZnFeCo. Esse efeito é mais pronunciado na presença do íon molibdato. Uma diminuição significativa na densidade de corrosão foi observada principalmente na presença do íon cromato.

Palavras-chave: Corrosão; Eletrodeposição; Zinco; Liga de Zn.

STUDY OF THE CORROSION OF Zn AND ZnFeCo ELECTRODEPOSITS IN NaCl SOLUTION IN THE PRESENCE OF GROUP VIB OXI-ANIONS

Abstract

Among several types of coatings, Zn and its alloys are extremely used as an efficient covering for steel. Zn electrodeposition with metals of Fe group displays particular importance, mainly because they bestow good characteristics such as ductility, malleability, solvability and adherence to painting and corrosion resistance. Zn and ZnFeCo coatings have been obtained from commercial alkaline baths on SAE 1010 steel plates. Electrodeposits characterization by optical microscopy, scanning electronic microscopy and X-ray diffractometry have disclosed them to be continuous, with little apparent failure and good cristalinity. Electrochemical studies, through potentiodynamic polarization in 3.5% NaCl solution pH 8.2, have revealed corrosion current densities by being lower for the ZnFeCo alloy, when compared to pure Zn. In chromate, molybdate or tungstate presence, in 0.05M concentrations, it has been observed a corrosion potential displacement for more positive values, both for pure Zn and ZnFeCo alloy. This effect is stronger at molybdate ion presence. A considerable decrease in corrosion current density has been observed mainly in presence of chromate ion.

Key words: Corrosion; Electrodeposition; Zinc; Zinc alloy.

¹ Contribuição técnica ao 11° Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.

² Doutoranda, FEG/ UNESP

³ Iniciação científica, FEG/ UNESP

⁴ Doutores, FEG/ UNESP

1 INTRODUÇÃO

Coberturas de Zn estão sendo aplicadas como uma primeira camada de proteção ao aço, principalmente em indústria automobilística.⁽¹⁾ Nos últimos anos a utilização de ligas eletrodepositadas tem aumentado devido ao fato deste processo melhorar a resistência do metal à corrosão. Aumentou-se, portanto, a procura de revestimentos alternativos, resultando no desenvolvimento de ligas de zinco com metais do grupo VIII B, as quais apresentam propriedades superiores de resistência. Além disso, características destes revestimentos podem ser melhoradas através de pós-tratamentos mais eficientes. A cromatização tem sido usada como processo inibidor mais efetivo, embora o cromo hexavalente apresente efeitos muito tóxicos. Em função disso, oxi-ânions similares ao cromato como o molibdato, tungstato e o vanadato são estudados como alternativas.

Em particular, eletrodepósitos cristalinos de Zn-Fe são alternativas promissoras ao Zn puro, devido à suas melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão.^(2,3) A eletrodeposição de Zn com metais do grupo do Fe é classificada como anômala.⁽⁴⁾ Esses revestimentos de Zn-ligas apresentam vantagens que são os mecanismos de proteção por barreira associados à proteção catódica.⁽⁵⁾

A liga Zn-Fe tem sido a mais usada em procedimentos de eletrodeposição devido ao seu baixo custo. A resistência destas ligas ao processo de corrosão, em relação às camadas eletrodepositadas tais como zinco, pode triplicar, tornando significativamente vantajosas.⁽⁶⁾

Na literatura encontram-se estudos sobre diversas ligas tais como Zn-Ni, Zn-Co, porém ainda não há relatos sobre o estudo da liga ternária Zn-Fe-Co eletrodepositadas sobre aço. A presença de Fe na liga resulta numa boa aderência ao substrato e permite a aplicação desses materiais em temperaturas mais elevadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados com amostras de aço comum (chapa preta) de 0,75 mm de espessura com eletrodepósitos de Zn puro e Zn-Fe-Co, em banhos a base de cloretos e isentos de cianetos. Durante a imersão das peças foi aplicada uma densidade de corrente de 2 A/dm² a 4 A/dm² com temperatura de aproximadamente 25°C. Todos os processos de eletrodeposição foram obtidos no laboratório piloto da Enthone Electronics Brasil Ltda, sendo estes processos e marcas propriedade da Cookson Electronics Brasil Ltda.

Após o processo de eletrodeposição, parte das amostras foi submetida a um banho de tratamento passivante de cromatização azul.

Para a obtenção dos eletrodepósitos, inicialmente a chapa de aço foi cortada em tamanhos de (35x15) cm no qual foram submetidas ao banho industrializado conforme o seguinte procedimento:

- A. Desengraxante químico – ENPREP 576E, 85°C;
- B. Decapagem ácida – DIP CLEAN 4525;
- C. Desengraxante eletrolítico – ENDOX 260;
- D. Ativação em solução de soda cáustica – PRÉ-DIP;
- E. Banho de zinco alcalino – ZINCROLYTE NCZ 191;
- F. Imersão em água quente;
- G. Secagem ao ar;

H. Secagem em estufa;

(Obs.: após cada etapa, de A a F, era feita lavagem em água corrente)

Os eletrodepósitos passivados foram obtidos com o mesmo procedimento através das etapas de A a E, em seguida realiza-se:

F. Ativação nítrica – imersão em ácido nítrico;

G. Lavagem em água corrente – jato spray;

H. Cromatização azul – PERMAPASS 3080;

I. Fixação do passivante – lavagem em água quente; e

J. Secagem em estufa.

As chapas eletrodepositadas foram cortadas em placas de (2 x 2) cm e submetidas a ensaios eletroquímicos e não eletroquímicos.

Para o teste de rugosidade utilizou-se um rugosímetro MITUTOYO, modelo SURFTEST-301, com precisão de $0,01\mu\text{m}$. A dureza Vickers foi obtida com penetrador de pirâmide de diamante, base quadrada de 136° em um aparelho OTTO WOLPERT-WERKE. As análises de superfície foram realizadas com auxílio de um microscópio de reflexão/transmissão NIKON EPHIPHOT, munido de câmera digital e um programa de captura e processamento de imagem (LaiMat-DMT-FEG/UNESP); microscópio eletrônico de varredura LEO mod. 1450VP, munido com analisador por separação de energia dispersiva de raios-X, EDS (DEMAR-EEL/USP) e os difratogramas-raios X foram obtidos por um ISO DEBYEFLEX 1001, RICH. SEIFERT & CO.-RONTEGENWERK (DEMAR-EEL/USP). Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um potenciostato EG & G PAR 283, controlado através dos programas Softcorr III e Power Suite, tendo um microcomputador acoplado para o controle e processamento dos dados.

Uma célula tipo *flat* contruída em vidro borossilicato, com compartimentos para eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl_{sat} e contra-eletrodo de platina em forma de espiral foi empregada nos ensaios eletroquímicos. Como eletrólito foi empregado NaCl 3,5% (m/m), pH 8,2, preparado com reagente de grau analítico e água destilada. Para ajustar o pH da solução, adicionaram-se soluções diluídas de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, conforme a necessidade. Os oxí-ânions cromato, molibdato ou tungstato foram adicionados à solução de NaCl, na concentração de $0,05\text{ mol L}^{-1}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Morfológica e Mecânica

A dureza é definida pela resistência da superfície do material à penetração. A análise com relação às médias das diagonais mostrou que tanto para as amostras passivadas como não passivadas, a liga de Zn-Fe-Co é maior que para Zn puro. Pode-se considerar que a dureza é inversamente proporcional, pois quanto menor o valor da diagonal, maior é a dureza da peça. A Tabela 1 mostra que ocorre uma diminuição na dureza quando são adicionados elementos de liga ao zinco e também quando os eletrodepósitos são cromatizados. Ao contrário do que se verifica para o Zn puro, onde ocorre um aumento na rugosidade quando a liga é submetida ao processo de cromatização.

Tabela 1 – Valores de rugosidade e dureza Vickers dos eletrodepósitos de zinco sobre aço

Amostras	Zn / SP	Zn / CP	Zn-Fe-Co / SP	Zn-Fe-Co / CP
Rugosidade (Ra / μ A)	1,41	1,30	1,21	1,52
Média das diagonais (HV)	135,5	139,0	148,3	150,6

SP - sem passivador; CP - com passivador

A Figura 1 mostra as imagens de microscopia óptica das superfícies das chapas de aço SAE 1010 com o eletrodepósito de ZnFeCo. O processo de eletrodeposição mostrou-se bem efetivo, as amostras obtiveram boa formação dos depósitos, coberturas de estruturas sólidas, compactas e poucas falhas aparentes, tanto para a liga como para o Zn.

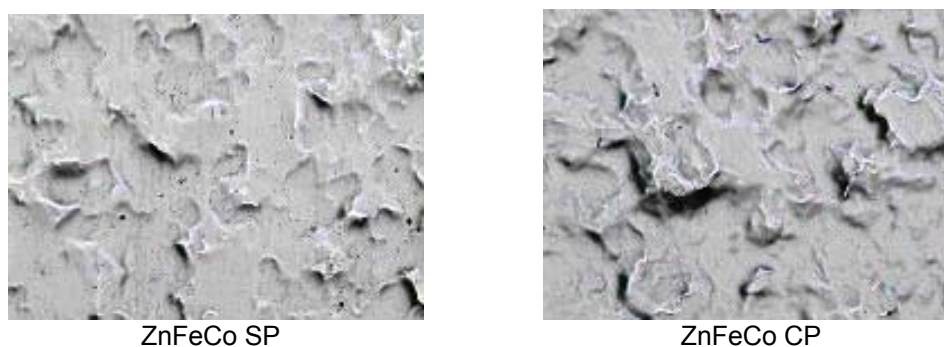


Figura 1. Micrografias obtidas através de MO dos eletrodepósitos de ZnFeCo sem e com passivação. Aumento 200X.

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura e EDS da liga ZnFeCo, Figura 2, verificou-se que a composição química da liga é de aproximadamente 3% (m/m) de Fe e 0,6% (m/m) de Co. Como pode ser observado, ZnFeCo é uma liga rica em zinco consistindo de uma camada homogênea com grãos refinados. Os ensaios revelaram a natureza cristalina das amostras.

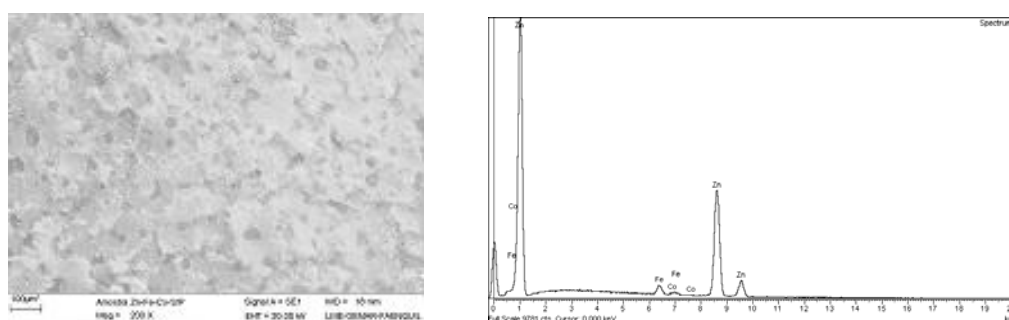


Figura 2. Micrografia e espectro de EDS do eletrodepósito de ZnFeCo sem passivação.

A análise de raios X foi realizada em cada amostra de Zn e ZnFeCo (Figura 3). Os resultados apresentaram estruturas com boa cristalinidade, tanto para as amostras passivadas ou não de Zn e ZnFeCo. As chapas de aço com eletrodepósitos de zinco sem passivação mostraram picos de Zn e Fe, já as amostras cromatizadas apresentaram picos de Zn e picos coincidentes de Fe e Cr.

Nas amostras de ZnFeCo não aparecem picos de Co, provavelmente porque a difração permite encontrar elementos com mais de 3% em peso.

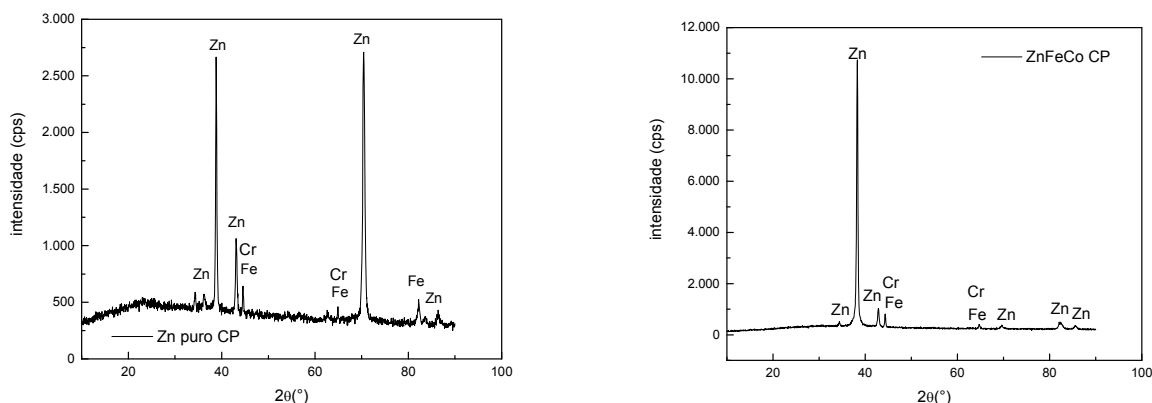


Figura 3. Difratomogramas de raios X dos eletrodepósitos de Zn e ZnFeCo com passivação.

3.2 Comportamento Eletroquímico

As Figuras 4, 5 e 6 mostram as curvas de potencial em circuito aberto com o tempo do Zn e sua liga sem e com passivação na presença de solução de cloreto de sódio e dos oxi-ânions. Tanto para as amostras sem tratamento como para as passivadas os potenciais de corrosão se mantêm próximos (Figura 4). Quando os oxi-ânions são adicionados ocorrem variações nos valores de potenciais, Figura 5 para o Zn e Figura 6 para a liga. O cromato e o molibdato provocaram um aumento no potencial de corrosão, já o tungstato deslocou-se para valores mais negativos.

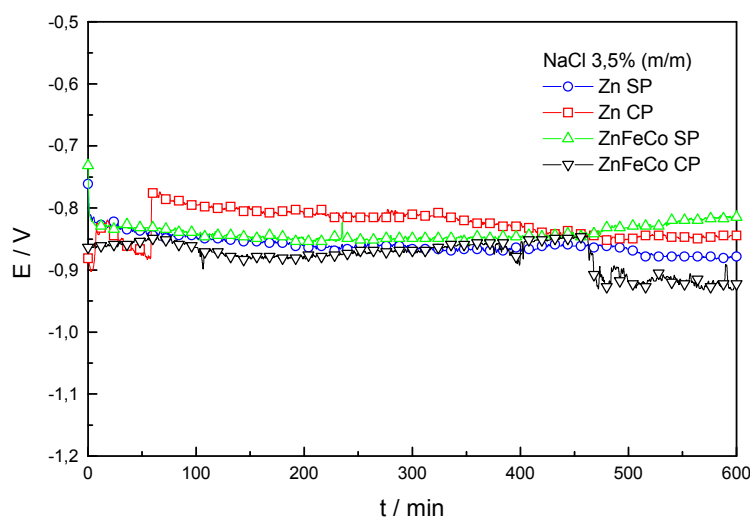


Figura 4. Curvas de potencial de circuito aberto para os diferentes eletrodepósitos em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

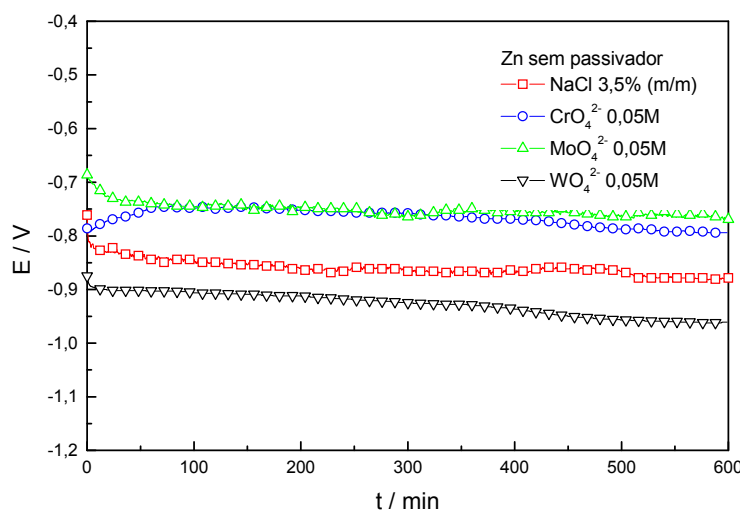


Figura 5. Curvas de potencial de circuito aberto do eletrodeposição Zn em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, na presença de diferentes oxi-ânions.

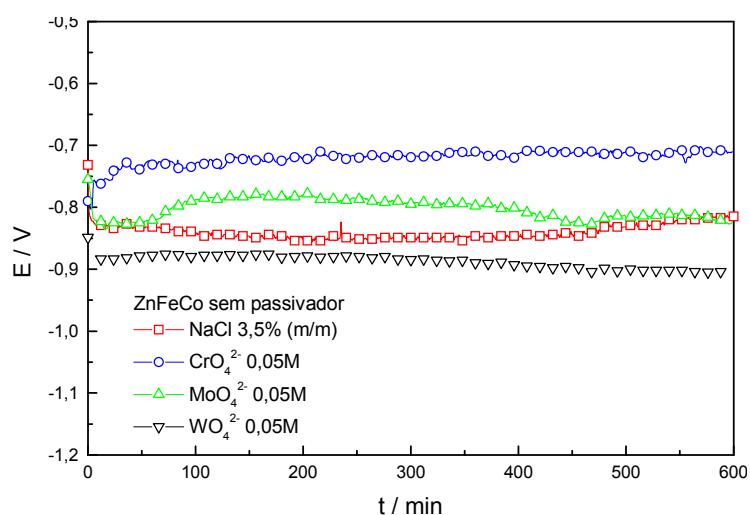


Figura 6. Curvas de potencial de circuito aberto do eletrodeposição ZnFeCo em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, na presença de diferentes oxi-ânions.

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para cada material nas diferentes soluções são mostradas nas figuras abaixo. Os estudos eletroquímicos foram realizados com os eletrodeposições de Zn e ZnFeCo antes e após a cromatização azul. Utilizou-se uma velocidade de varredura de $0,333 \text{ mV s}^{-1}$ (20 mV min^{-1}), iniciando-se a varredura em um potencial de $-0,30 \text{ V}$ abaixo do potencial de corrosão até $0,40 \text{ V}$, onde é observada a dissolução do aço.

Na Figura 7, as curvas foram obtidas em solução aerada de NaCl 3,5% pH 8,2. Tanto para as amostras de Zn como para ZnFeCo, sem e com passivação, na região catódica, uma corrente limite indica um controle difusional. Este processo está associado à reação de redução de oxigênio, que em meio neutro ou básico é descrita por: $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$.

As amostras de ZnFeCo apresentaram uma densidade de corrente da ordem de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e o Zn sem passivação $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Após a cromatização do Zn, uma nítida mudança ocorre na região catódica, onde inicialmente aparece uma diminuição da corrente atribuída ao efeito barreira, exercido pela camada de cromato⁽⁷⁾ e em seguida, a presença da corrente limite de redução de oxigênio, que nesse caso é bem menor, da ordem de $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.

Nesse caso, o efeito da cromatização não afeta o potencial de corrosão, pois em todas as situações o valor do potencial é de aproximadamente $-1,0$ V. Com isso, pode-se dizer que, apesar da camada de cromato atuar efetivamente na diminuição da densidade de corrente de corrosão, apresenta pouco efeito na resistência à corrosão localizada.

Na região anódica, acima do potencial de corrosão, nota-se a dissolução ativa do zinco, atingindo uma densidade de corrente da ordem de 20 mA cm^{-2} . Para valores de potenciais próximos de $-0,4$ V, observam-se uma diminuição de corrente, que está associada à remoção do zinco e exposição do substrato de aço, acima desse potencial ocorre apenas a dissolução do substrato.

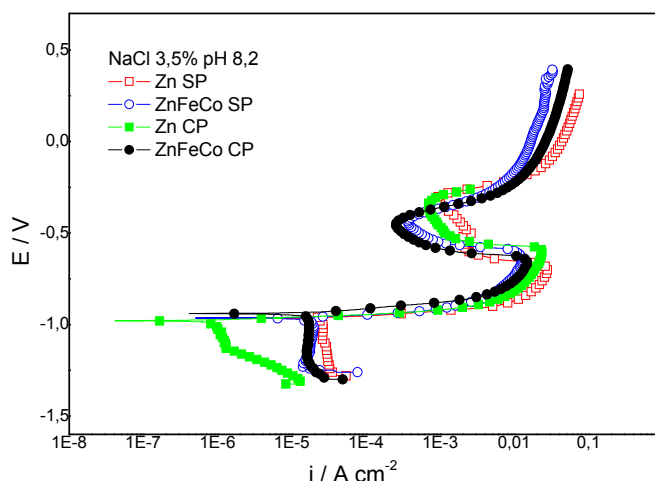


Figura 7. Curvas de polarização dos eletrodeposições de Zn e ZnFeCo sem e com passivação, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

A Figura 8 mostra os efeitos dos oxi-ânions do grupo VIB sobre o zinco. Pode-se observar na região catódica que, a curva em solução de cloreto de sódio apresenta corrente limite de redução de oxigênio. Quando os inibidores são adicionados, observa-se uma mudança no mecanismo, associado à redução dos respectivos oxi-ânions. Este comportamento é mais nítido na presença de cromato e molibdato. O mesmo foi observado para a liga ZnFeCo.

Para valor de potencial de corrosão igual a $-1,0$ V, na solução de NaCl 3,5% com a adição de cromato, a densidade de corrente diminui de $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ para $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Em ambas as amostras, os potenciais de corrosão, cujos eletrólitos de trabalho apresentavam inibidores, mostraram-se deslocados para valores mais positivos. Após o potencial de corrosão, uma região anódica com corrente de dissolução dos componentes menos nobres da amostra, indicando que o produto da corrosão é pouco aderente e passa para o meio.

Em meio aerado, as duas amostras apresentaram corrente limite de redução de oxigênio e os resultados não revelaram comportamento passivo. Quando os sistemas foram desaerados com borbulhamento de gás nitrogênio à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C , os experimentos realizados em solução de NaCl 3,5 % exibiram, na região catódica, um comportamento característico de controle por ativação e na região anódica uma leve tendência à passivação para as amostras de Zn e ZnFeCo. Os potenciais de corrosão obtidos em meio aerado foram de aproximadamente $-0,97$ V e em meio desaerado $-1,17$ V (Figura 9).

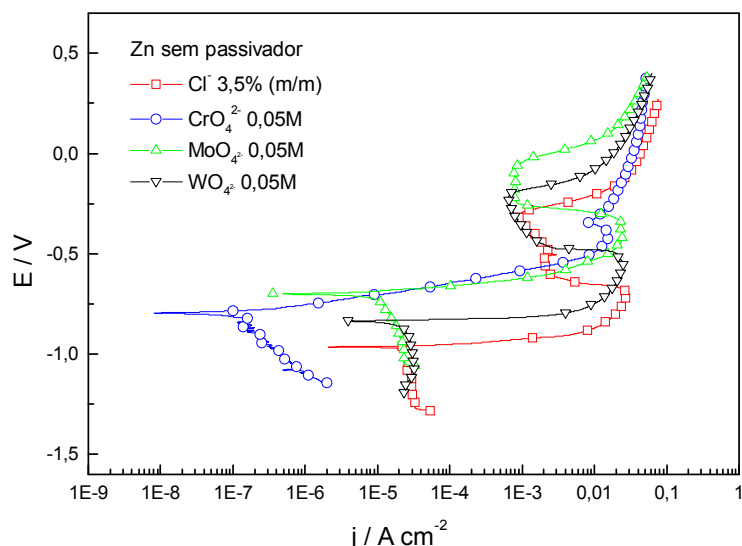


Figura 8. Curvas de polarização do Zn sem passivação em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, na presença de diferentes oxi-ânions.

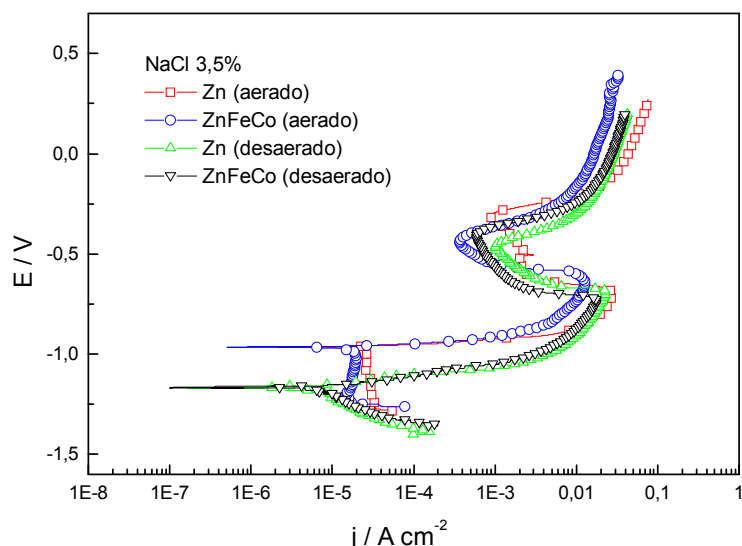


Figura 9. Curvas de polarização para o Zn e ZnFeCo sem passivação, em meio aerado e desaerado de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados a uma velocidade de $33,3 \text{ mV s}^{-1}$, iniciando-se a varredura em $-1,5 \text{ V}$ no sentido de potenciais anódicos, com inversão de potenciais na região onde se observa a dissolução do material.

A Figura 10 mostra os voltamogramas cíclicos para os eletrodepósitos de Zn e ZnFeCo, o processo anódico é caracterizado pela presença de um pico de corrente de oxidação em aproximadamente $-1,2 \text{ V}$, atribuído à formação de um filme de óxido ou hidróxido de zinco sobre o eletrodo. Em seguida, observa-se a dissolução do metal, que ocorre a partir de $-1,0 \text{ V}$. Nesta região de potenciais é possível verificar que eletrodepósito de Zn possui menor estabilidade que o ZnFeCo, cuja dissolução ocorre em potenciais mais anódicos. Após a inversão da varredura de potenciais, nota-se no sentido de potenciais negativos, um pico de corrente de redução localizado em $-1,37 \text{ V}$, associado à redução do filme formado no processo de oxidação. Este processo de redução torna-se mais complexo e a sua carga aumenta quando o potencial de inversão anódico atinge valores mais elevados, onde a concentração de espécies solúveis de zinco presente torna-se elevada.

Para os eletrodepósitos cromatizados, nota-se que ocorre uma diminuição significativa das cargas e isso está relacionado aos processos de oxidação e redução, na região de formação do óxido/hidróxido de zinco, o que indica a eficiência do processo aplicado (Figura 11).

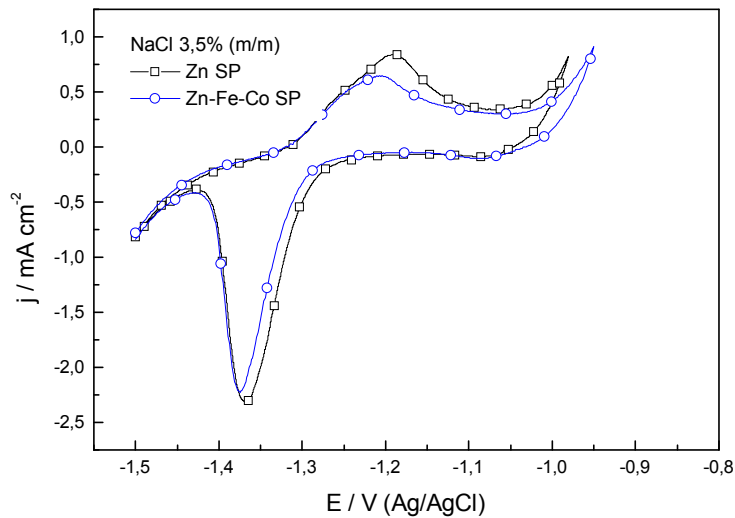


Figura 10. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos sobre aço, sem passivador, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

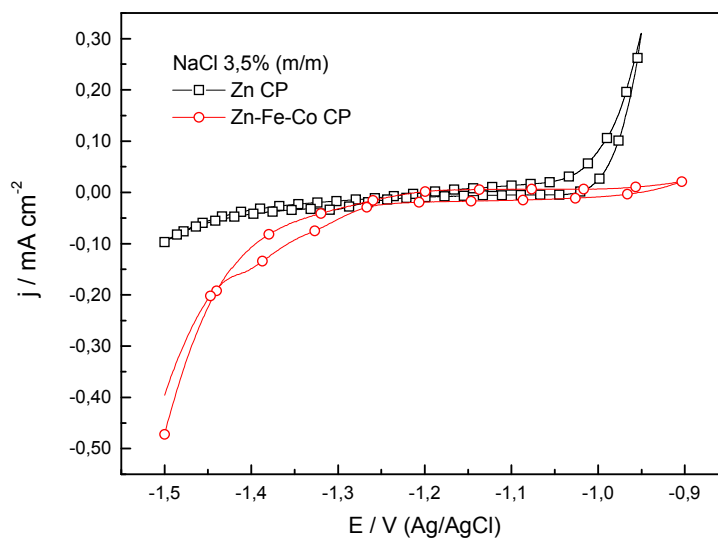


Figura 11. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos sobre aço, com passivador, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

4 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos conclui-se que a liga mostrou menor dureza do que o zinco puro e após a cromatização, maior rugosidade.

De todos os ensaios realizados, o aço submetido ao processo de eletrodeposição da liga e depois de cromatizada mostrou maior resistência à corrosão que o eletrodepósito isento de passivação.

Os potenciais de corrosão praticamente se mantiveram inalterados, enquanto que uma diminuição significativa na densidade de corrente de corrosão ocorreu para a amostra de Zn após a cromatização.

O substrato de aço apresenta um potencial de corrosão de aproximadamente $-0,5$ V, o que mostra uma grande diferença entre os potenciais dos eletrodepósitos em estudo, indicando que estes protegem o aço atuando como metal de sacrifício.

A adição de CrO_4^{2-} à solução de NaCl 3,5 % resultou numa diminuição significativa da densidade de corrente de corrosão, enquanto a adição do MoO_4^{2-} mostrou um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres.

Tanto para Zn como para ZnFeCo, o desaeramento da solução de NaCl resultou na eliminação da corrente limite de redução de oxigênio, indicando uma mudança de mecanismo do processo catódico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Cookson Electronics do Brasil Ltda pela colaboração na preparação das amostras, a EEL/USP, a FEG/Unesp e a Proap pelo auxílio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

- 1 Mottate, T. Current status of anti-corrosion technology for the automotive industry. *Corros. Eng.* 38 (1989) 735.
- 2 Short, N.R.; Zhou, S.; Dennis, J.K. Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions. *Surf. Coat. Technol.* 79 (1996) 218.
- 3 Ramanauskas, R. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. *Appl. Sci.* 153 (1999) 53.
- 4 A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, vol. 2, p. 194, Academic Press, New York, 1963.
- 5 Lima Neto, Pedro de; Souza, A.de O.; Nogueira, M.I. C. e Colares, R.P. Estudos da corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato. 6° COTEQ, Salvador, 2002.
- 6 Favaron, R. and Aleixo, L.M. Voltammetric determination of Zn (II) in Zn-Fe alloy electroplating baths using square-wave voltammetry. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 12, n° 2, 173-179, 2001.
- 7 Fratesi, R.; Roventi, G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. *Surface and Coatings Technology*, 82, 158-164, 1996.