

ESTUDO DA CORROSÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE LIGAS Zn-Ni EM SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO NaCl 3,5%¹

Conceição Aparecida Matsumoto Dutra²

Rosinei Batista Ribeiro³

Gilbert Silva⁴

Eduardo Norberto Codaro⁵

Roberto Zenhei Nakazato⁵

Resumo

Esse trabalho tem como objetivos estudar a morfologia de eletrodepósitos de Zn e ligas de Zn-Ni preparadas industrialmente sobre aço, bem como estudar a sua resistência à corrosão, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2. A metodologia desenvolvida consistiu na preparação de eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni (máx. 15%), obtidos sobre chapas de aço comum, a partir de banhos comerciais a base de cloreto e isentos de cianeto, em colaboração com a COOKSON ELECTRONICS BRASIL LTDA. Parte das amostras foi submetida a tratamento de passivação por cromato (azul ou clear). A caracterização dos eletrodepósitos foi feita através de medidas de microdureza Vickers, rugosidade, técnicas galvanostáticas, curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica, microscopia ótica, MEV e EDS. As ligas Zn-Ni revelaram menor dureza e maior rugosidade do que o Zn. Curvas de polarização para a liga Zn-Ni resultaram num deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos, indicando maior resistência à corrosão localizada. Na voltametria o processo de oxidação está associado à formação de óxido de zinco, sendo a carga para o Zn o dobro da observada para o Zn-Ni. Os potenciais de dissolução são mais positivos para a liga do que para o Zn. A passivação por cromato tem efeito positivo, aumentando ainda mais a resistência à corrosão localizada ou diminuindo a densidade de corrente de corrosão.

Palavras-chave: Corrosão; Liga Zn-Ni; Eletrodepósito.

STUDY OF THE ELECTRODEPOSITS CORROSION OF Zn-Ni ALLOYS IN AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING 3.5% NaCl

Abstract

One of the goals of this work is to study the morphology of the Zn electrodeposits in Zn-Ni alloys, industrially prepared over steel, as well as to study its resistance to the corrosion, in 3.5% NaCl pH 8.2 solution. The Methodology was developed performing Zn and Zn-Ni (max 15%) electrodeposits, done over usual steel plates, through commercial baths based on chloride and with absence of cyanide, what was did in collaboration with the COOKSON ELECTRONICS BRASIL LTDA. Some of the samples were submitted to a chromate passivation treatment (blue or clear). The characterization of the electrodeposits was done trough Vickers microhardness measurements, rugosity, galvanostatic techniques, potentiodynamic polarisation curves, cyclic voltametry, optical microscopy, MEV and EDS. The Zn-Ni alloys reveal smaller hardness and higher rugosity than that of the Zn. Polarisation curves for the Zn-Ni alloy presented a shift of the corrosion potentials to more positive values, indicating a bigger resistance to localized corrosion. In the voltametry the oxidation process is associated to the formation of zinc oxide, being the charge for the Zn twice that observed for the Zn-Ni. The dissolution potentials are more positive for the Zn alloy. The passivation by chromate has a positive effect, increasing even more the resistance to the localized corrosion or diminishing the corrosion current density.

Key words: Corrosion; Zn-Ni alloy; Electrodeposition.

¹ Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Mestre, Engenheira Química, FEG-UNESP

³ Doutor, Engenheiro Mecânico, FATEA

⁴ Mestre, Engenheiro Mecânico, FAENQUIL-DEMAR

⁵ Doutor, Químico, FEG-UNESP

INTRODUÇÃO

O zinco é um metal muito utilizado como revestimento anti-corrosivo, por apresentar grande desempenho na maioria das condições atmosféricas, oferecer proteção galvânica ao aço nas descontinuidades do revestimento, por proteger o metal base e ser relativamente barato comparado à outros tipos de revestimentos. O crescente uso de peças pré-revestidas, utilizadas na indústria automotiva para proteger veículos de corrosão, tem causado na última década, extraordinário progresso na tecnologia de eletrodeposição de revestimentos à base de zinco (TOWNSEND, 1991).

A eletrodeposição de ligas de Zn-Ni, comparadas às camadas de zinco puro, está atraindo um grande interesse industrial devido a sua alta resistência à corrosão (ALBALAT et al., 1990). Considerando ainda seu possível uso como uma alternativa menos poluente à cobertura de cádmio (HSU, 1984). Entre as ligas de zinco estudadas, Zn-Ni (8-15%) foi a mais bem sucedida (ANICAI et al., 1992). Sua resistência à corrosão depende praticamente da porcentagem de Ni contida no material (FELLONI, 1987). Além do mais, descobriram que a presença de aditivos particulares no banho de eletrodeposição melhorou a homogeneidade da superfície, o que leva a uma melhor resistência à corrosão, até mesmo para uma liga com baixo teor de Ni (ALBALAT et al., 1990; 1991). Esses sistemas de ligas apresentam propriedades superiores no que diz respeito à resistência à corrosão, resistência mecânica e propriedades elétricas, além do baixo custo (SHARPLES, 1990). Melhorar as características dos revestimentos de zinco através de pós-tratamentos mais eficientes, também tem sido uma constante preocupação (PANOSSIAN, 1997). Um desenvolvimento de sistemas de ligas de zinco com metais do oitavo grupo têm se apresentado como alternativa, tais como: Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe e ultimamente se incluem combinações de ligas Zn-Co-Cr e Zn-Fe-Mn (KALANTARY, 1994).

As camadas de cromatização aplicadas sobre o zinco apresentam diferentes colorações. Essa gama de cores tem uma infinidade de aplicações, que na maior parte é de caráter estético. As cores obtidas estão relacionadas tanto à espessura quanto à composição do filme. O mecanismo de formação das camadas de conversão cromatizadas sobre o zinco é considerado como um mecanismo de precipitação-dissolução (CROTTY, 1997; LOAR, 1991; FRATESI, 1998; GIGANDET, 1997).

O presente trabalho envolve o estudo das características morfológicas e de resistência à corrosão de eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni obtidos industrialmente e submetidos a tratamento de conversão à base de cromatos (cromatização azul e clear).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas são de aço comum (chapa preta) de 0,75 mm de espessura, com eletrodepósito de Zn puro e liga Zn-Ni, obtidos industrialmente em banhos a base de cloretos e isentos de cianeto. A densidade de corrente aplicada foi de 2 a 4 A/dm² com temperatura de aproximadamente 25°C. Após o processo de eletrodeposição, parte das amostras foi submetida à cromatização, mergulhando a placa por 15 a 20 segundos em solução.

Os processos de obtenção dos eletrodepósitos foram realizados nos laboratórios da Enthone Electronics Brasil Ltda, cujos processos e marcas são propriedades da Cookson Electronics Brasil Ltda. A seqüência desenvolvida foi: (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 e secagem em estufa. A cada etapa foi realizada uma lavagem da placa em água corrente.

Para a obtenção dos eletrodepósitos passivados, o processo utilizado foi o mesmo até a etapa (e), a partir desta foi adotado o seguinte procedimento: (f) ativação nítrica (imersão em ácido nítrico); (g) lavagem em água corrente (jato spray); (h) cromatização azul (PERMAPASS 3080) por 15 segundos; (i) fixação do passivante (lavagem em água quente) e (j) secagem em estufa.

A caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS). Para avaliar a resistência à corrosão, as amostras foram cortadas na forma de placas de (20 x 20) mm, com área geométrica exposta de 1,00 cm². Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um potenciostato EG&G PAR 283, controlado através dos programas SOFTCORR III e POWER CV, tendo um microcomputador acoplado para o controle e processamento dos dados.

No teste de rugosidade utilizou-se um rugosímetro MITUTOYO, modelo SURFTEST-301, com precisão de 0,01µm. A microdureza Vickers foi obtida com penetrador de pirâmide de diamante, base quadrada de 136° em um aparelho OTTO WOLPERT-WERKE. Para a caracterização morfológica das amostras utilizou-se para o ensaio de microscopia ótica (MO) um NIKON modelo EPIHOT 200 e para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) um microscópio LEO 1450 VP.

A célula plana utilizada nos ensaios é de vidro com compartimentos para eletrodo de referência Ag/ AgCl, KCl_{sat} e com o contra-eletrodo de platina em forma de espiral. Como eletrólito foi preparado NaCl 3,5% com reagente de grau analítico e água destilada, pH 8,2. O pH da solução foi ajustado por adição de solução diluída de hidróxido de sódio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades mecânicas e morfológicas dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni

Através dos resultados de microdureza e rugosidade, observa-se que a adição de elementos de liga ao zinco, causa uma diminuição na microdureza, o mesmo ocorre quando os eletrodepósitos são cromatizados. Por outro lado, com relação à rugosidade, verifica-se um processo inverso tanto para o Zn puro como para a liga Zn-Ni, nesse caso, ocorre um aumento na rugosidade quando o material é submetido ao processo de cromatização, Tabela 1.

Através das análises de microscopia ótica realizada sobre os eletrodepósitos obtidos sobre aço, Figura 1, as imagens das superfícies das chapas com eletrodepósitos de Zn e liga Zn-Ni sem passivação, revelaram a formação de depósitos bem formados e definidos, mostrando poucas falhas aparentes na cobertura do substrato. Embora o revestimento de Zn-Ni tenha mostrado uma textura de grãos mais finos que o eletrozincado, foram observadas pequenas saliências resultantes da formação de bolhas de gás durante o processo de eletrodeposição.

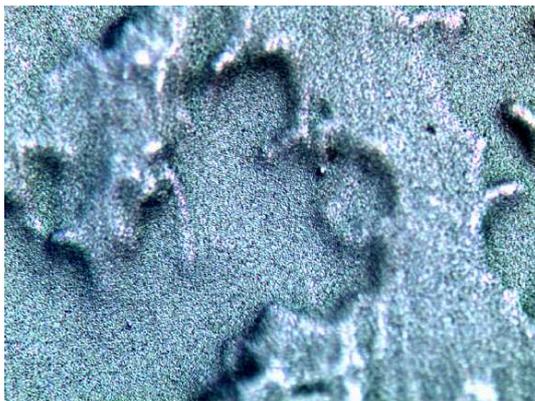
As Figuras 2a e 3a mostram a importância da microscopia eletrônica de varredura para o estudo da corrosão. A micrografia de MEV da chapa de aço com eletrodepósitos de Zn-Ni sem tratamento de passivação (Figura 2a) e sobre a liga cromatizada (Figura 3a), resultaram em aspectos superficiais bem distintos. Tem-se

como principal efeito do processo de cromatização a formação de uma camada que torna a superfície mais uniforme. Na liga cromatizada, o depósito obtido mostrou uma textura de grãos mais finos, de aparência mais compacta e aderente.

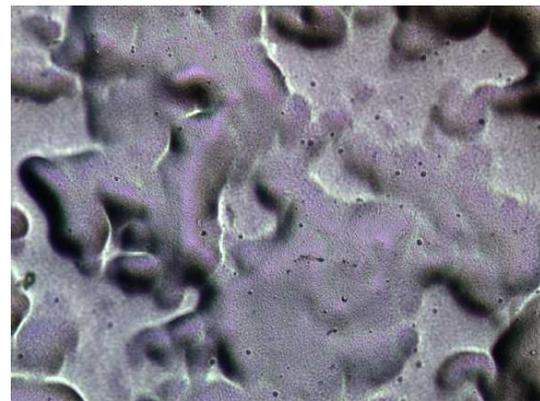
Através da análise semi-quantitativa de EDS, para a liga Zn-Ni sem passivação (Figura 2b), sobre toda região clara e aparentemente porosa, as proporções, em massa, obtidas foram de 11,7% Ni e 88,3% Zn. Na liga de Zn-Ni cromatizada (Figura 3b), a análise de EDS pontual realizada sobre as regiões mais escuras com formas circulares, mostrou uma proporção em massa de 3,0% Cl, 10,3% K, 11,4% Ni e 75,2% Zn, sendo que do EDS pontual aplicado na região clara da liga passivada apresentou 12,6% Ni e 87,5% Zn. A presença de cloreto e potássio, provavelmente, resulta da contaminação dos sais presentes no banho de eletrodeposição.

Tabela 1. Valores de microdureza Vickers e rugosidade dos eletrodepósitos de zinco.

	Zn puro		Zn-Ni	
	s/ tratamento	cromatizado	s/ tratamento	cromatizado
Média das diagonais/ HV	135,5	139,0	144,6	150,4
Rugosidade Ra/ μA	1,41	1,30	1,69	1,57

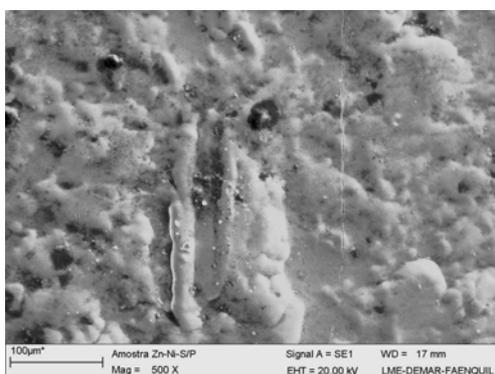


(a)

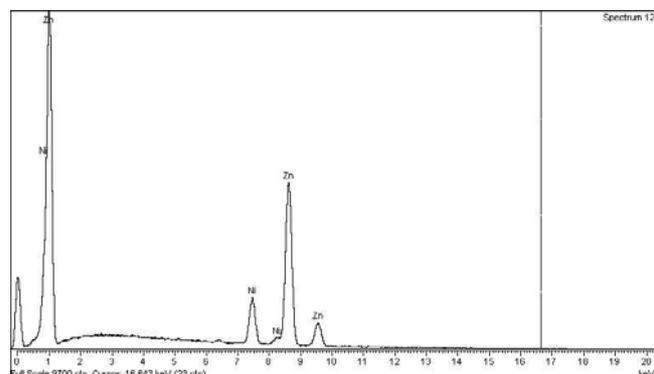


(b)

Figura 1. Micrografias (MO) sobre os eletrodepósitos obtidos sobre o substrato de aço com aumento de 500x: (a) eletrozincado e (b) Liga de Zn-Ni.



(a)



(b)

Figura 2. Micrografia (MEV) sobre as chapas de aço com eletrodepósitos de Zn-Ni: (a) sem tratamento de passivação e (b) EDS geral.

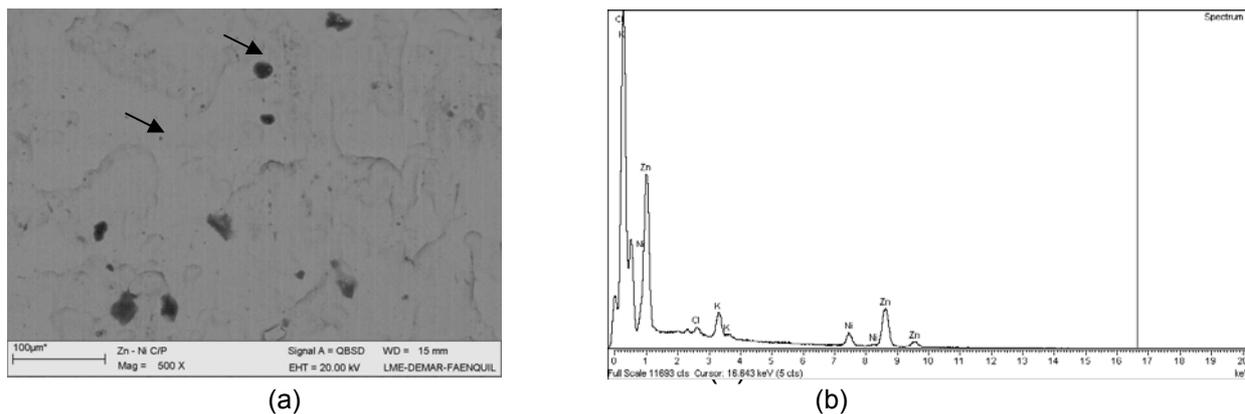


Figura 3. Micrografia (MEV) sobre as chapas de aço com eletrodepósitos de Zn-Ni: (a) cromatizado e (b) EDS pontual na região escura da imagem.

Estudo eletroquímico dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni

As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas a uma velocidade de 20 mV min^{-1} , iniciando-se a varredura num potencial catódico de $-0,30 \text{ V}$ em relação ao potencial obtido em circuito-aberto. O comportamento das curvas são observados nas Figuras 4 e 5.

A curva de polarização (Figura 4) obtida para o aço eletrozincado em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, apresenta na região catódica uma corrente limite de redução de oxigênio. Na região anódica nenhuma passividade foi observada, ocorre a dissolução ativa do material após um potencial de corrosão de $-0,97 \text{ V}$. A curva da liga Zn-Ni mostra inicialmente um processo de redução, com uma densidade de corrente da ordem de $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e, embora não apresente região passiva, obtém-se um potencial de corrosão ($-0,82 \text{ V}$) mais positivo que o eletrozincado, o que a identifica como a mais eficiente das duas. Na Figura 4 também é mostrada a curva do aço com potencial de corrosão bem mais positivo do que os obtidos para os eletrodepósitos. Essa grande diferença de potencial mostra que estes protegem o substrato de aço atuando como ânodo de sacrifício. Os ensaios realizados com os eletrodepósitos passivados por cromatização mostraram uma diminuição significativa da densidade de corrente de corrosão (cerca de 20 vezes menor) para o Zn, sem alteração no potencial de corrosão. Para a liga Zn-Ni não houve mudança significativa na densidade de corrente de corrosão, porém o potencial foi deslocado cerca de $0,20 \text{ V}$ para valores mais positivos, indicando um aumento na resistência à corrosão localizada.

As curvas galvanostáticas obtidas a 4 mA cm^{-2} para os eletrodepósitos de Zn e liga Zn-Ni são mostrados na Figura 5. Verifica-se uma boa concordância nos valores de potenciais obtidos através dessa técnica e da polarização potenciodinâmica. Na Figura 5, nota-se inicialmente, um valor de potencial mais positivo, característico da presença de óxidos na superfície do metal. Após alguns minutos o potencial é deslocado para valores mais negativos, indicando remoção do óxido e a dissolução do metal. O valor de potencial observado para aço eletrozincado é de $-0,95 \text{ V}$, durante cerca de 70 minutos, até a remoção total do depósito de zinco. Após esse intervalo de tempo o potencial assume um valor de $-0,44 \text{ V}$, correspondente à dissolução do substrato de aço. O depósito da liga Zn-Ni revela potenciais mais positivos do que os observados para o aço eletrozincado, sendo que no início também se observa a dissolução do óxido presente na superfície. Posteriormente, observa-se um valor de potencial de $\sim -0,74 \text{ V}$ e um aumento contínuo deste parâmetro, por cerca de 50 minutos, o que indica um processo de desincificação da

liga. Além disso, nota-se que a mudança de potencial da liga para o substrato não é tão nítida como no caso do eletrozincado, possivelmente devido a estabilidade de fases presentes na liga Zn-Ni.

Com o intuito de relacionar os processos de corrosão e atribuir o comportamento aos metais presentes nos eletrodepósitos, fez-se um estudo através da técnica de voltametria cíclica com uma velocidade de $33,3 \text{ mV s}^{-1}$, iniciando-se a varredura em $-1,5 \text{ V}$, no sentido de potenciais anódicos. A inversão de potenciais era feita na região de potenciais onde se observava a dissolução do material.

A Figura 6 mostra, os voltamogramas cíclicos no intervalo de $-1,5$ a $-0,9 \text{ V}$ para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni, sem passivação, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

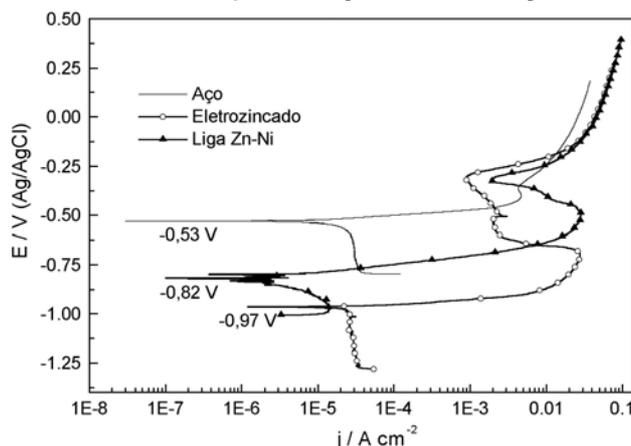


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica para a aço comum e com eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni, sem passivação, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

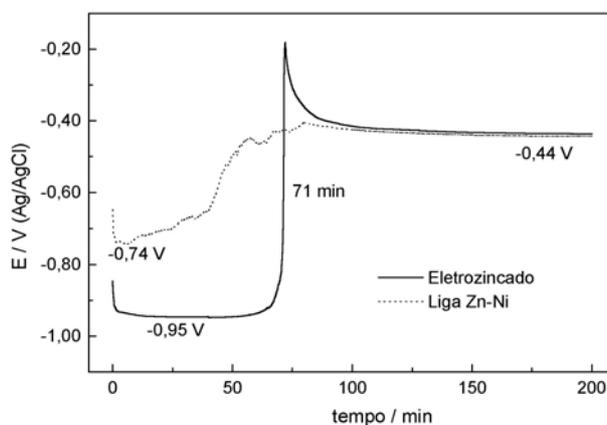


Figura 5. Curvas galvanostáticas dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni, sem passivação, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2. Densidade de corrente de 4 mA cm^{-2} .

O processo anódico é caracterizado pela presença de um pico de corrente de oxidação em aproximadamente $-1,2 \text{ V}$, o que pode ser atribuído à formação de um filme de óxido ou hidróxido de zinco que se forma sobre a superfície do eletrodo. A partir de $-1,0 \text{ V}$ ocorre a dissolução do metal. Nesta região de potencial é possível verificar que o eletrodepósito de Zn possui menor estabilidade que o Zn-Ni, cuja dissolução ocorre em potenciais mais anódicos.

Após a inversão da varredura de potenciais, observa-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 elevados, onde a concentração de espécies solúveis de zinco presente torna-se elevada.

Também foi observado que as cargas relacionadas aos processos de oxidação e redução para o Zn-Ni é menor, praticamente a metade, comparada ao eletrozincado, o que revela uma maior estabilidade do eletrodepósito de Zn-Ni.

Uma diminuição significativa das cargas relacionadas aos processos de oxidação e de redução, na região de formação do óxido ou hidróxido de zinco, é notada no caso do Zn, após o processo de passivação dos eletrodepósitos por cromatização, o que comprova a eficiência do tratamento realizado, Figura 7. Para a liga Zn-Ni este efeito é menos pronunciado, mostrando uma menor eficiência do processo de cromatização. Este comportamento pode ser explicado pela presença do teor elevado de Ni na composição liga, aproximadamente 12 % (m/m), isto é, o processo de conversão química de cromato é eficiente para o zinco e não para o Ni.

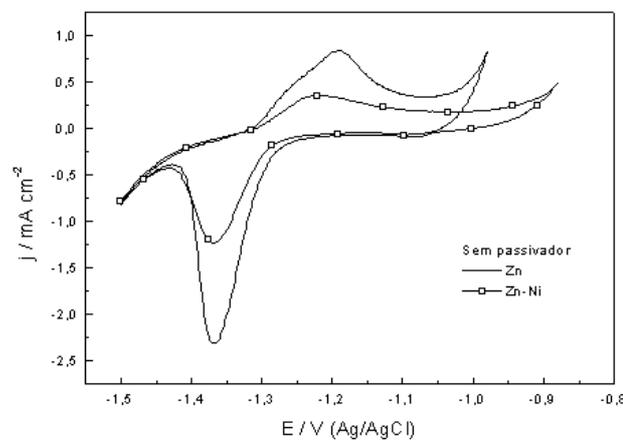


Figura 6. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, sem passivação, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

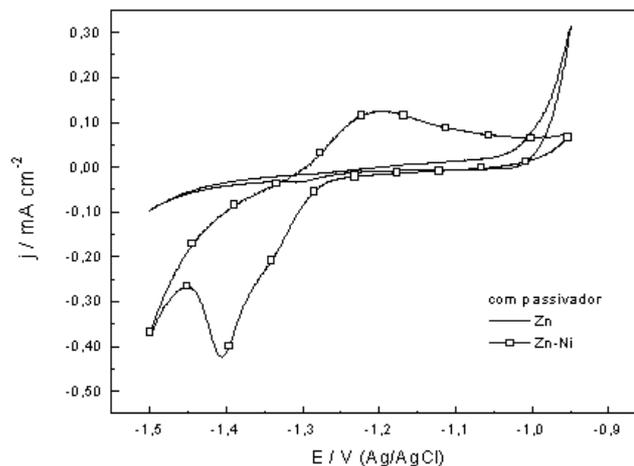


Figura 7. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, cromatizados, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

CONCLUSÕES

Os eletrodepósitos de Zn-Ni obtidos sobre aço apresentaram microdureza menor do que os de Zn puro, porém uma maior rugosidade superficial;

A análise da superfície mostrou que após o processo de cromatização, estas se tornaram mais uniformes, devido ao processo de conversão química, que ocorre

principalmente com o Zn. Através de EDS, verificou-se uma distribuição de Ni de aproximadamente 12% (m/m) para a liga;

Os potenciais de corrosão para o eletrodepósito Zn-Ni são mais positivos do que os obtidos para o Zn puro e as densidades de corrosão mais baixas, indicando uma maior estabilidade da liga em solução de NaCl 3,5%;

Os valores de potenciais de corrosão mais negativos obtidos para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni em relação ao aço comum indicam que estes protegem o substrato atuando como ânodo de sacrifício;

Os ensaios de polarização e de voltametria cíclica mostraram que o processo de cromatização tem efeito positivo, aumentando ainda mais a resistência à corrosão localizada ou diminuindo a densidade de corrente de corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a COOKSON ELECTRONICS BRASIL LTDA, a PROAP, UNESP e a FAENQUIL-DEMAR.

REFERÊNCIAS

- 1 Albalat, R.; Gómez, E.; Muller, C.; Sarret, M.; Valles, E. and Pregonas, J. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings - influence of a phenolic derivative J. Appl. Electrochem. 20, 635, 1990.
- 2 Albalat, R.; Gómez, E.; Muller, C.; Sarret, M.; Valles, E. and Pregonas, J. Zinc nickel coatings - relationship between additives and deposit properties. J. Appl. Electrochem. 21, 44, 1991.
- 3 Anicai, L.; Siteavu, M. and Grunwald, Corros. Prev. Control., 39, 89, 1992.
- 4 Crotty, D.; Griffin, R. Performance characteristics of zinc alloys, Plating and Surface Finishing, 84, 57-61, 1997.
- 5 Felloni, L.; Fratesi, R.; Quadrini, E. and Roventi, G. Electrodeposition of zinc nickel-alloys from chloride solution. J. Appl. Electrochem., 17, 574, 1987.
- 6 Fratesi, R.; Roventi, G.; Bellezze, T. Rivestimenti in lega ZnFe con diversi trattamenti di passivazione a base di Cr^{3+} e Cr^{6+} : morfologia e resistenza a corrosione, IV Congresso Nazionale AIMAT, Chia Laguna, Cagliari, Italia, 2, 972-978, 1998.
- 7 Gigandet, M.P.; Faucheu, J.; Tachez, M. Formation of black chromate conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents, Surface and Coating Technology, 89, 285-291, 1997.
- 8 Hsu, G.F. Zinc-nickel alloy-plating - an alternative to cadmium Plat. and Surf. Finish., 71, 52-55, 1984.
- 9 Kalantary, M.R. Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection, Plating and Surface Finishing, 81, 80-88, 1994.
- 10 Loar, G.W.; Romer, K.R.; Aoe, T.J. Zinc alloy electrodeposits for improved corrosion protection, Plating and Surface Finishing, 78, 74-79, 1991.
- 11 Panossian, Z. Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I, Tratamento de Superfície, 83, 19-27, 1997.
- 12 Sharples, T.E. ZnCo: Fighting corrosion in the 90's", Products Finishing, 54, 38-44, 1990.
- 13 Townsend, H.E. Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. Materials Performance, 30, 60-65, 1991.