

COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO AÇO 1020 GALVANIZADO COM DEPÓSITOS METÁLICOS DE NÍQUEL E DE ZNNI.

Márcia Cristina de Sousa ¹
Renan César de Oliveira Duarte ²
Eudésio O.Vilar ³

RESUMO

Em avaliação o revestimento galvânico de banhos da liga binária ZnNi e níquel sobre o substrato aço carbono 1020, que tem alta usabilidade nas indústrias. Os revestimentos foram eletrodepositados com o controle operacional de temperatura, pH e densidade de corrente no intuito de obtenção de uma espessura de 10µm. Em seguida através da técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV) se avaliou a morfologia do revestimento e por meio da técnica eletroquímica resistência a polarização determinou-se a resistência a corrosão do depósito. A partir dos resultados foi possível comparar os revestimentos utilizando a liga ZnNi com a do níquel, evidenciando que o revestimento com níquel obteve uma melhor uniformidade em sua morfologia. A técnica de resistência a polarização forneceu uma maior resistência a corrosão para a amostra com revestimento de níquel.

Palavras - chave: Corrosão, Resistência a Polarização, Depósitos Metálicos.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico tem possibilitado melhorias nas propriedades metálicas de ductibilidade, resistência a corrosão, aumento de durabilidade, propriedade térmica, dentre outras. Uma das tecnologias utilizada para tratar a superfície de um aço é a galvanoplastia que consiste na eletrodeposição de metais sobre outros metais através de um processo de oxi-redução com transferência de íons na interface metal/eletrólito, formando uma camada protetiva. Neste trabalho a galvanização foi realizada sobre aço carbono 1020, que é um material de baixo custo e que apresenta alta resistência mecânica, com o intuito de proporcionar ao substrato uma maior proteção contra corrosão. Para revestir o aço foram selecionados o metal níquel (Ni) e a liga binária zinco-níquel, ambos apresentando-se como sais em banhos galvânicos.

¹ Pós Graduando do Curso de Engenharia química da Universidade Federal de Campina grande - UFCG, mcrissousa11@gmail.com;

² Pós Graduando do Curso de Engenharia química da Universidade Federal de Campina grande - UFCG, renan.cesar17@gmail.com ;

³ Professor Orientador: Doutor, Universidade Federal de Campina grande - UFCG, oliveiravilar@gmail.com.

Visando comparar qual dos depósitos forneceu melhor resistência a polarização, com conseqüente retardamento da corrosão, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo a avaliar características da morfologia dos metais depositados, e a técnica de resistência a polarização, para avaliar o comportamento do potencial corrosivo do metal em meio salino agressivo.

METODOLOGIA

A metodologia utilizada teve em sua sequência:

- 1- Preparação das amostras com Eletrodeposição de ligas de níquel e ZnNi
- 2- Avaliação da microestrutura com Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV
- 3- Avaliação da corrosão com técnicas Eletroquímicas

1. Eletrodeposição de ligas de níquel e ZnNi

As amostras foram galvanizadas através do processo de eletrodeposição onde o substrato, aço carbono 1020, apresentava dimensões 0,1 x 50 x 50 mm, e os banhos galvânicos de metais a conferir resistência a corrosão eram compostos por sais metálicos de níquel e da liga binária ZnNi. O sistema montado com os aparatos necessários ao processo de eletrodeposição é mostrado na Figura 1, sendo composto por retificador, termostato, agitador, recipientes de PP5 - polipropileno, onde estes últimos abrangeram em seu interior um sistema eletrolítico formado por anodo de níquel, cátodo (substrato de aço 1020) e os eletrólitos (sais metálicos de níquel e da liga binária ZnNi).

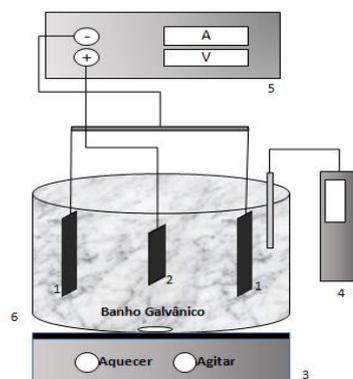


Figura 1: Ilustração de um sistema de eletrodeposição galvânica: anodos (1), substrato de aço inox (2), agitador magnético com aquecimento (3), pHmetro (4), retificador agitador magnético com aquecimento (5) e tanque (6).

Para controle do processo de galvanização com os banhos ZnNi e níquel, foram utilizados os boletins técnicos da SurTec[®], reproduzidos aqui na Tabela 1, apresentando os parâmetros operacionais utilizados.

Tabela 1: Controle de processo da galvanização.

Niquelagem Brilhante– Níquel		Liga binária ZnNi	
Sais dissolvidos		Sais dissolvidos	
Sulfato de Níquel	240g/l	Zinco	8 g/L
Cloreto de Níquel	50 g/L	Níquel	2,2 g/L
Ácido Bórico	45 g/L	Hidróxido de Sódio	135 g/L
		Carbonato de Sódio	30 g/L (máximo 70 g/L)
		Sulfato de Sódio	10 g/L (máximo 30 g/L)
Temperatura	50°C	Temperatura	28 °C
PH	4,5	pH	2
Densidade de corrente	1,5 A/dm ²	Densidade de corrente	2 A/dm ²

O banho de Níquel tem em sua composição sais de sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico, e sua rotina operacional consta temperatura na faixa de 50°C, pH em torno de 4,5, e densidade de corrente de 1,5A/dm². O banho da liga binária tem em sua composição zinco, níquel, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, sulfato de sódio, e sua rotina operacional consta temperatura na faixa de 28°C, pH em torno de 2, e densidade de corrente de 2A/dm².

2. Avaliação da microestrutura com Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura é um dos principais instrumentos para a caracterização dos materiais metálicos e semicondutores, destacando-se a observação da morfologia, constituição e distribuição das fases presentes, inclusões e trincas, discordâncias e máculas, espessura e profundidade de camadas superficiais (Dedavid et al., 2007). Esta técnica fornece informação em detalhe com ampliação de até 300.000 vezes, e neste trabalho foi selecionada para o estudo da microestrutura das amostras eletrodepositadas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em diversas ampliações (500, 2000 e 5000 vezes) sob a ótica do calibrador.

3- Avaliação da corrosão com técnicas Eletroquímicas

Para avaliação da corrosão foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de corrosimetria e a resistência a polarização.

A técnica de resistência a polarização analisa a resistência de variação do potencial corrosivo metálico em meio agressivo sob aplicação de uma corrente anódica e catódica. Basicamente, a aplicação de uma diferença de potencial (ΔE) monitorado ou fixado em um valor constante, em dependência de um fluxo de corrente (ΔI), sendo este fluxo de corrente fornecido por um potenciostato, acarreta a polarização do material, com referência a equação de Stern Geary (ASTM G102-89, 1994) apresentada aqui na Equação 3, sendo a resistência a polarização (R_p) obtido após derivação da Equação de Stern-Geary em uma dependência com o tempo, conforme Equação 4. Na Equação 3 apresentada abaixo, b_a é o coeficiente de Tafel anódico, b_c é o coeficiente de Tafel catódico e i_{corr} é a corrente de corrosão.

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (3)$$

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, \partial E / \partial T \rightarrow 0} \quad (4)$$

Já a técnica de corrosimetria acompanha a resistência a polarização, o potencial de corrosão e a corrente de corrosão em função com o tempo. Trata-se de uma técnica em que se aplica sucessivas varreduras em torno do potencial de corrosão (± 30 mV) para determinar a resistência a polarização R_p , mostrando a evolução da passivação e despassivação do material estudado em função do tempo.

Os testes de corrosão foram aplicados visando comparar qual revestimento obtivera melhor desempenho em meio agressivo. Nestes ensaios formou-se uma célula eletroquímica a três eletrodos, eletrodo de trabalho (amostra), contra eletrodo de platina, eletrodo de referência Ag/AgCl, imerso no eletrólito NaCl 0,2 mol.L⁻¹. O sistema sofreu nitrogação durante 55 minutos, de acordo com a norma da ASTM-G59 (2004). Para obter dos dados, utilizou-se o software Ec-Lab V.10.37 associado ao potenciostato biologic modelo SP-150.

Para a técnica de resistência a polarização utilizou-se uma velocidade de varredura 0,8 mV/s, de acordo com a norma ASTM-59. O início da varredura ocorreu após a nitrogação, quando então se aplicou um potencial de varredura de ± 30 mV. A polarização do material é

realizada através de uma fonte de corrente proveniente do potenciostato. A corrente fornecida ao eletrodo de trabalho e o potencial é monitorado ou fixado em um valor constante.

Já a técnica de corrosimetria foi realizada em um intervalo de varredura de ± 30 mV a partir do potencial de circuito aberto (E_{oc}), gerando 12 curvas de polarização linear que apresentam um intervalo de 15 minutos entre cada varredura. Para cada curva de corrosimetria calculou-se o valor da resistência a polarização R_p em Ohm em função do tempo. A Figura 2 ilustra o sistema utilizado para as análises eletroquímicas de resistência a polarização e corrosimetria.



Figura 2: Sistema para análises de corrosão (A) composto por computador-transdutor do potenciostato (1), potenciostato (2) e célula eletroquímica (3); Célula eletroquímica (B) composta por contra eletrodo (1) amostr

DESENVOLVIMENTO

A galvanoplastia aplica características de otimização a superfícies, fornecendo ao material revestido maior durabilidade, resistência a corrosão, fins estéticos e características seletivas. No processo eletroquímico de galvanoplastia é necessário formar uma célula eletroquímica, composta por catodo (substrato a ser depositado), anodo (metal a se depositar, a se corroer) e eletrólito (meio por onde ocorre a passagem de elétrons dos metais, que contém sais do metal dissolvidos que se depositam no substrato). A deposição é feita através da aplicação da diferença de potencial entre o substrato, que deve ser o pólo negativo, e um condutor adequado, anodo, que deve ser o pólo positivo. A diferença de potencial acarreta numa reação redox (redução/oxidação) dos metais presentes na célula eletroquímica,

permitindo a medição da espessura da camada, de acordo com a norma ASTM B504-90 (2011) referente ao método coulométrico que segue as leis de Faraday, correlacionando a corrente (I), o tempo (t), e o peso molecular do elemento químico (PM) com a constante de Faraday (F) e o número estequiométrico de elétrons ($v.e$), obtendo-se então o valor da massa eletrodepositada em gramas, conforme Equação 1. Já com Equação 2 é possível obter a espessura (E) do depósito, sendo calculada a partir da área do substrato (A), da densidade do metal (d):

$$m = \frac{I.t.PM}{v.e.F} \quad (1)$$

$$E = \frac{m.100}{A.d} \quad (2)$$

A galvanização foi realizada com o intuito de aferir ao substrato a propriedade de proteção à corrosão, e conseqüentemente garantir uma maior durabilidade ao aço. Gentil (2002) define corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Os princípios que regem a corrosão são: o material metálico utilizado (composição química, tratamentos térmicos e mecânicos, forma, solda), o meio corrosivo (composição química, pH, temperatura, impurezas) e as condições operacionais do processo (movimentos entre material e meio, meios de proteção contra corrosão, operação contínua ou intermitente).

O substrato metálico utilizado neste trabalho (aço carbono 1020) sobre o qual se depositará em sua superfície os banhos metálicos de níquel e da liga binária de ZnNi, foi selecionado devido sua alta utilidade no mercado de revestimentos metálicos por apresentar características de boa aderência no processo de galvanização, aplicações diversas e por seu baixo custo, sendo utilizado, por exemplo, em componentes mecânicos como engrenagens, eixos, virabrequins, eixos-comando, pinos guia, anéis de engrenagem, colunas, catracas e capas.

A composição do aço-carbono 1020, conforme a norma SAE J403:200 (2014), é apresentada seguir na Tabela 1.

Tabela 1: Composição nominal do substrato, aço carbono 1020.

AÇO CARBONO	COMPOSIÇÃO (%)						
	C _{máx}	Mn _{máx}	Si _{máx}	P _{máx}	Cr	Ni	Outros
1020	0,18-0,23	0,30-0,60	-	0,03	-	-	S - 0,050máx

Fonte: SAE J403:200 (2014).

O banho com a liga binária ZnNi, segundo boletim técnico SurTec[®](2018), é utilizado no processo galvanico produzindo depósitos que podem variar de acetinado a brilhante e que em suas características apresenta qualidade de cobertura, penetração e distribuição de liga, oferecendo ainda resistência à corrosão e suportando altas temperaturas.

Os depósitos provenientes da galvanização da liga metálica ZnNi podem ser facilmente passivados/cromatizados nas tonalidades prata, azul, amarela e negra, conforme a norma a ser atendida. A galvanização desta liga é um processo de fácil controle de aditivos e que possibilita gerar depósitos com 12 a 17% de níquel, e 70 a 80% de zinco.

O banho galvanico de níquel, também chamado de niquelagem brilhante, é altamente utilizado na indústria por possuir aspecto decorativo e melhorar a propriedade de resistência a corrosão, em sua composição alto percentual do metal níquel. Panossian (1996) destaca a utilização do níquel como revestimento sobre substrato de aço, ligas de zinco, alumínio e suas ligas e sobre cobre e suas ligas, onde possuem características nobres e propiciam ao substrato resistência à abrasão e erosão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Depósitos Galvanizados

Os resultados da eletrodeposição no substrato aço 1020 foram obtidos seguindo os parâmetros operacionais em destaque na Tabela 1. As amostras foram eletrodepositadas com espessura de 10 μm nos banhos galvanicos da liga ZnNi e de Níquel, respectivamente. Na obtenção desta espessura considerou o método coulométrico para a espessura dos sais metálicos de níquel, com as variáveis da Equação 1. No boletim técnico do banho galvanico da liga binária ZnNi é determinado o controle da espessura com 0,20 $\mu\text{m}/\text{minuto}$ usando uma densidade de corrente 2 A/dm^2 , para a área das amostras de 0,5 dm^2 utilizadas neste trabalho. Considerou-se uma corrente de 1 A e a espessura foi determinada pelo parâmetro tempo de

depósito (t). Os resultados são apresentados a seguir na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de espessura eletrodepositada

Para o depósito de Niquelagem Brilhante (Níquel)		Resultados	Para o depósito de ZnNi	
Parâmetros			Parâmetros	
d (kg/m ³)	Massa Molecular	Peso (g/dm ²)	A (dm ²)	0,5
8900	58,69		I (A)	1
A (dm ²)	VeF		t (min.)	25
0,5	193000	Espessura (μm)	Resultado	
t (min.)	I (A)		Espessura (μm)	10
29	0,75	10		

Análise da microestrutura com MEV

A partir de ampliação de 500, 2000 e 5000 vezes, a técnica de microscopia eletrônica de varredura obteve imagens da superfície do revestimento das amostras eletrodepositadas com as ligas ZnNi e níquel. Na Figura 3 são apresentadas as imagens referentes a amostra eletrodepositada com a liga ZnNi e na Figura 4 são mostradas as imagens referentes a amostra eletrodepositada com níquel.

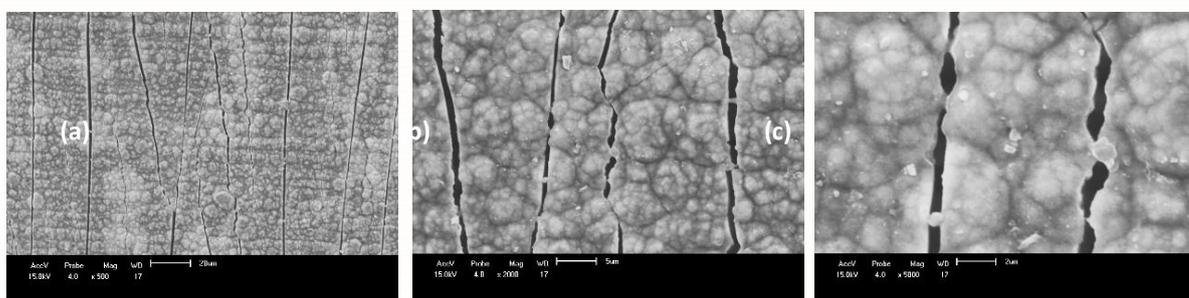


Figura 3: MEV da amostra com depósito ZnNi –Aproximação (a) 500x, (b)2000x e (c)5000x.

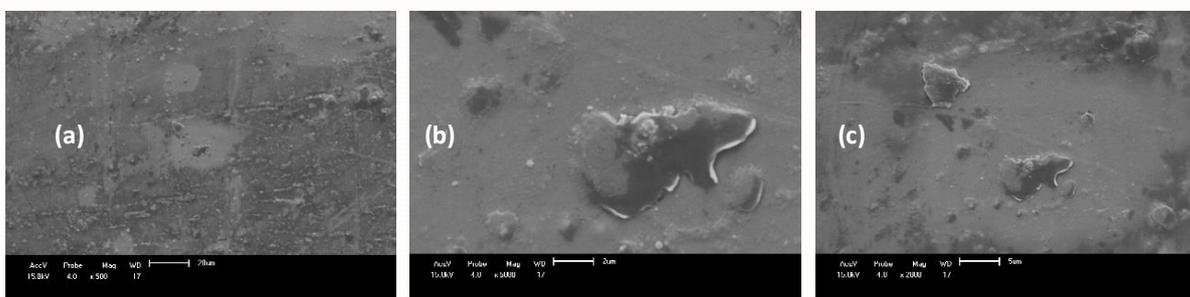


Figura 4: MEV da amostra com depósito Níquel – Aproximação (a) 500x, (b)2000x e (c)5000x.

A morfologia da Figura 3 demonstra que a junção das ligas de ZnNi é formada por nódulos e rachaduras em sua superfície, as quais não apresentam uniformidade dos grãos de níquel. A Figura 4 ilustra que a galvanização com o níquel se caracteriza pela uniformidade do depósito na superfície e pela aderência do depósito no substrato.

Análise de Corrosão - Resistência a Polarização

A análise de resistência a polarização relaciona o potencial padrão de redução metálico com a corrente de corrosão na obtenção dos dados necessários que definiram o comportamento de passivação na interface eletrólito/metálico. A Tabela 3 fornece o tratamento dos dados a partir do polarograma de curvas anódicas e catódicas das amostras em estudo.

As análises relacionando o potencial de corrosão do metal com a corrente de corrosão, obtendo a resistência a polarização forneceu resultados determinando o comportamento de passivação nos tipos de depósitos estudados. A seguir na Figura 5 são apresentados os Polarogramas da técnica de resistência a polarização, com os ramos anódicos e catódicos específicos de cada banho, e na Tabela 3 são mostrados os parâmetros obtidos a partir dessa técnica eletroquímica.

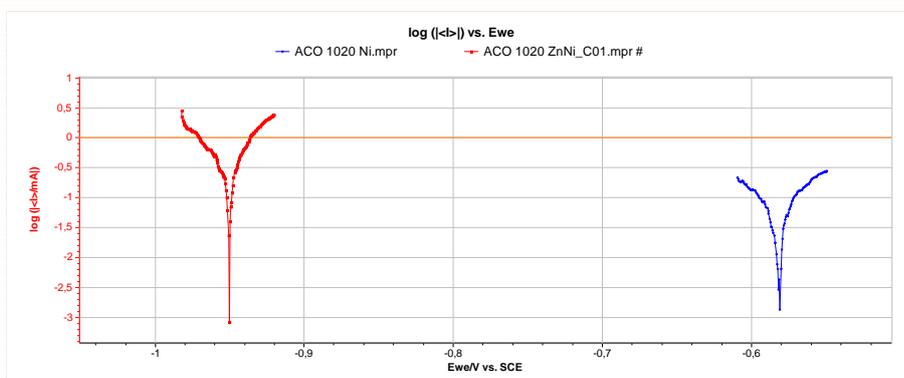


Figura 5: Curva potenciodinâmica em NaCl 0,2M.L-1 de Resistência a Polarização das amostras no substrato de aço 1020 com depósitos de níquel e de ZnNi.

As curvas da Figura 5 analisadas por extrapolação dos ramos anódicos e catódicos, curvas de Tafel, geraram dados de análise eletroquímica, que são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de medidas eletroquímicas de corrosão de depósitos metálicos de Níquel e de ZnNi.

Parâmetros/Deposito	Níquel	ZnNi
ba	30	12,4
bc	35,2	17,6
Icorr (mA)	40,223	151,885
Rp (Ω)	175	20,8
Ecorr (mV)	-580,995	-950,667

Pode-se observar que a resistência a polarização da amostra eletrodepositada com níquel obteve uma maior resistência a polarização Rp se comparado com a amostra eletrodepositada com a liga binária ZnNi. Os resultados apresentados mostra que o depósito de Níquel obteve os melhores parâmetros. O depósito de Níquel possui maior quantidade de Níquel, sendo em torno de 100%, que o deposito da liga binária de ZnNi, 79% de zinco e 17% de níquel, a maior quantidade de níquel tende a oferecer proteção maior à corrosão. O Icorr (mA) é a interação do fluxo de íons na interface eletrólito/metálico, quanto menor essa interação menor será a velocidade do processo corrosivo. Para a amostra depositada com níquel o resultado foi menor em comparação com a amostra depositada com a liga binária ZnNi.

Na Figura 6 é fornecido a imagem plotada a partir dos dados obtidos a partir da técnica de corrosimetria das amostras eletrodepositadas, as quais indicam a evolução dos parâmetros de corrosão (resistência a polarização, corrente e potencial de corrosão) no decorrer do tempo, as amostras ficaram imersas em solução NaCl 0,2M. L-1. Neste ensaio, uma curva de polarização linear foi plotada a cada 10 minutos e, para cada uma destas, um valor de Rp foi calculado. Tal procedimento se repetiu por 10 vezes.

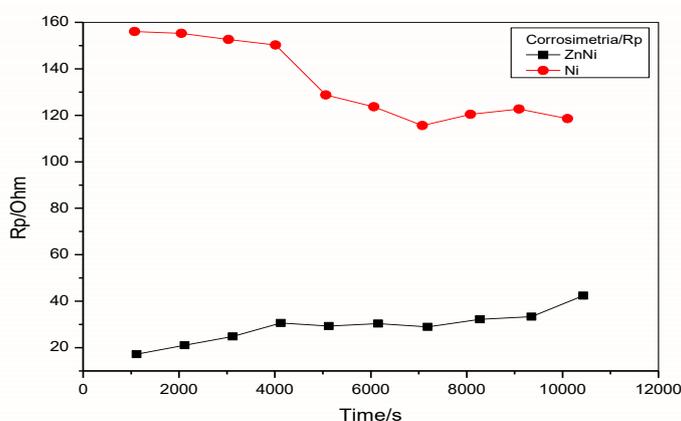


Figura 6: Gráfico da técnica eletroquímica de Corrosimetria em comparação das amostras aço 1020 galvanizado com depósito da liga binária ZnNi e de Níquel.

Em síntese, a corrosimetria determina a resistência a polarização em função com o tempo, onde de acordo com a Figura 6 se obteve para a amostra com depósito de níquel um comportamento de aumento do potencial indicando a ruptura da camada passiva, formada por óxidos de zinco e de níquel, nos primeiros pontos estabilizados, enquanto na amostra com depósito da liga binária ZnNi se obteve um comportamento de diminuição do potencial indicando a formação e estabilização da camada passiva na superfície.

Observou-se que a curva para o depósito de níquel apresenta uma maior resistência a polarização, em torno de 160 Ohm inicialmente, vindo a se estabilizar em 120 Ohm, quando comparado com o depósito da liga binária ZnNi que obteve R_p em torno de 20 Ohm inicialmente, vindo a se estabilizar por volta de 40 Ohm.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a característica em estudo neste trabalho, a corrosão, os depósitos de níquel obtiveram resultados consistentes de resistência a polarização em comparação com os depósitos de ZnNi, a diminuição da quantidade do metal níquel na composição do banho galvânico, diminui a resistência a corrosão do substrato eletrodepositado; O depósito de Níquel foi o que obteve melhor resistência a corrosão, como também melhor uniformidade na morfologia de sua superfície.

REFERÊNCIAS

ASTM B504-90; **"Standard Test Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by the Coulometric Method."**; 2011.

Gentil, V. **"Corrosão."**; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2002.

SAE J403- 201406;" **Chemical Compositions of SAE Carbon steels."**; 2014.

SurTec do Brasil. Acesso em : 24/10/2018.

Disponível em: >><https://www.surtec.com/en/products/products-a-z/>>>

Panossian, Z.; Revista Tratamento de superfície. 1999, N96, P34.

Dedavid B.;Gomes C.; Machado G.; "**Microscopia Eletrônica de Varredura-Aplicação e Preparação de amostras.**"; ediPUCRS; Porto Alegre 2007

Duarte,L. C.;"**Aplicação de MEV e EDS no estudo de gemas: exemplos brasileiros.**"; UFRGS Paraná - RS. ISSN: 15182398; 2003

ASTM G102-89 – "**Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.**"; Reapproved1994

ASTM G59-97; "**Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.**"; 2004