

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA LIGA Zn-Ni-Fe OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO

José Anderson Machado Oliveira¹; José Eudes Lima Santos¹; Antonio Daniel Buriti de Macedo¹; Ana Regina Nascimento Campos¹; Renato Alexandre Costa de Santana¹.

¹ Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Centro de Educação e Saúde – CES, Unidade Acadêmica de Biologia e Química – UABQ, Sítio Olho D'água da Bica, S/N, Cuité-PB, jmo.anderson@gmail.com

RESUMO: O metal zinco pode ser extensamente utilizado na indústria, na forma de revestimentos, para diversas finalidades. Ligas de zinco com metais do grupo do ferro (Fe, Ni ou Co) têm sido utilizadas para amenizar problemas de corrosão em diferentes setores tecnológicos. Neste trabalho foram estudados os efeitos dos parâmetros operacionais densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico sobre as propriedades da liga ternária de Zn-Ni-Fe. Para otimização do processo de obtenção dos melhores revestimentos foi utilizado um planejamento fatorial completo (2^2) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR). Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto a sua composição química, morfologia superficial, eficiência de corrente e resistência à corrosão. A composição química dos revestimentos mostrou uma maior proporção de zinco em todos os experimentos confirmando o fenômeno de codeposição anômala. A maior eficiência de corrente (86,39 %) foi observada no experimento 1, obtido utilizando a menor densidade de corrente (5 mA/cm²) e a menor temperatura (30°C). O experimento 3 apresentou os melhores valores para resistência à polarização (3222 Ohm.cm²) e densidade de corrente de corrosão (1,098E-05 mA/cm²), sendo, portanto, considerado o mais resistente à corrosão, sendo obtido nas seguintes condições operacionais: densidade de corrente de 40 mA/cm², temperatura de 30 °C e pH 3,5.

Palavras-chave: Planejamento Experimental, Otimização, Corrosão.

1. INTRODUÇÃO:

Revestimentos metálicos podem ser utilizados para diversas finalidades, por exemplo, para melhorar as propriedades físicas e químicas de superfícies, melhorar propriedades catalíticas, melhorar o aspecto decorativo ou proteção contra processos corrosivos, etc. (SANTANA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015).

Revestimentos de zinco, obtidos por eletrodeposição, são utilizados nas indústrias para proteção de aços e materiais ferrosos contra corrosão. No entanto, os revestimentos de zinco podem ser corroídos rapidamente, dependendo das condições onde o material estiver exposto, dessa forma, estudos têm sido realizados para desenvolver e melhorar as propriedades protetoras das camadas de zinco. Entre eles destacam-se o desenvolvimento de ligas de zinco com metais como ferro, níquel e cobalto que podem apresentar uma proteção superior contra corrosão (ABOU-KRISHA; ASSAF;

EL-NABY, 2009; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; ABOU-KRISHA, 2012; SRIRAMAN et al., 2013).

O processo de eletrodeposição das ligas de zinco é considerado anômalo, pois o metal menos nobre, o zinco, deposita-se preferencialmente em relação aos metais mais nobres (SOARES; SOUZA; KURI, 2006; ABOU-KRISHA et al., 2009; QIAO et al., 2013). Revestimentos de zinco têm sido utilizados nos setores automotivos e nas indústrias aeroespaciais, principalmente para substituição dos revestimentos de cádmio que apresentam elevada toxidez. Ligas binárias de Ni-Zn apresentaram maior proteção anticorrosiva em comparação com revestimentos de Zn puro, tal fato pode ser explicado pela formação de uma camada passiva que age como barreira protetora entre o material revestido e o meio corrosivo (SRIRAMAN et al., 2013; TOZAR; KARAHAN, 2013). Estudos relatam que revestimentos formados pela liga ternária de Zn-Ni-Fe apresenta propriedades superiores quando comparada com ligas binárias de Zn-Ni e Zn-Fe, principalmente em relação às propriedades anticorrosivas (ABOU-KRISHA et al., 2009; HEGDE et al., 2010).

Neste trabalho foram avaliados os efeitos dos parâmetros operacionais densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico, utilizando um planejamento experimental completo (2²) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR), para otimização do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni-Fe obtida utilizando um banho com citrato de sódio como nova alternativa de agente complexante. Para definição dos melhores revestimentos a liga obtida foi caracterizada quanto a sua resistência à corrosão, composição química e morfologia superficial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

O banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição da liga foi preparado com reagentes de grau analítico dissolvidos em água bidestilada. Os reagentes utilizados no banho e suas concentrações, estabelecidas de acordo com a literatura, são apresentados na Tabela 1. O pH foi ajustado para 3,5 utilizando ácido sulfúrico (50% v/v) (ABOU-KRISHA et al., 2009; ABOU-KRISHA, 2012).

Tabela 1. Composição química do banho eletrolítico.

Reagente	Concentração (mol.L ⁻¹)
Sulfato de zinco	0,10
Sulfato de níquel	0,06
Sulfato de ferro	0,03

Ácido bórico	0,20
Citrato de sódio	0,20

Os eletrodos de trabalho utilizados foram chapas planas de cobre com área superficial de 8 cm². Antes do início da eletrodeposição, o eletrodo foi polido mecanicamente com lixas em granulação decrescente de 400, 600 e 1200, seguido de imersão em soluções de hidróxido de sódio (10% m/v), para desengraxe, e em ácido sulfúrico (1% v/v), para ativação da superfície do eletrodo. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água destilada e imediatamente colocados no banho de eletrodeposição. Após a deposição, as amostras foram lavadas com água destilada e secas. Na eletrodeposição foi utilizada uma fonte de energia da MINIPA, modelo MPL-1303M. Uma malha cilíndrica oca de platina foi utilizada como contra eletrodo. Durante toda a eletrodeposição o eletrodo foi submentido a uma agitação mecânica de 30 rpm, conferida por um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. A temperatura do banho foi ajustada utilizando um termostato MTA Kutesz MD2. Em todos os experimentos foi utilizada uma carga de 110 C.

Neste estudo foi utilizado um planejamento fatorial completo 2², com dois pontos centrais (6 ensaios cada matriz) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR). Os parâmetros escolhidos foram: densidade de corrente e temperatura do banho. As variáveis foram Avaliadas nos níveis inferior (-), superior (+) e central (0). As respostas utilizadas para quantificar os efeitos das variáveis foram a composição química e a eficiência de corrente. A Tabela 2 apresenta os valores reais e codificados dos parâmetros operacionais utilizados no planejamento experimental. Os valores dos parâmetros foram definidos de acordo com a literatura (ABOU-KRISHA et al., 2009; RAHSEPAR; BAHROLOLOOM, 2009; HEGDE et al., 2010; ABOU-KRISHA, 2012). Os experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos (OLIVEIRA et al., 2015) e um intervalo de confiança de 95% foi utilizado para calcular o erro experimental associado com as respostas individuais. A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o software STATISTICA[®] versão 8.0.

Tabela 2. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2².

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Densidade de corrente (mA/cm ²)	5	22,5	40
Temperatura (°C)	30	45	60

A composição química dos revestimentos foi obtida por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da

SHIMADZU, modelo EDX-720. A morfologia superficial dos eletrodepósitos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.

O cálculo da eficiência de corrente (EC) foi realizado utilizando a equação 1:

$$EC = \frac{w}{EW * I * \frac{t}{F}} = \frac{w * F}{I * t} \sum \frac{ci * ni}{Mi} * 100 \quad (1)$$

Onde w é a massa medida do depósito (g), t o tempo utilizado na deposição (s), I a corrente total do processo (A), EW o peso equivalente da liga obtida (em gramas por equivalente), ci a fração em peso do elemento no depósito, ni o número de elétrons transferidos por cada átomo de metal da liga, Mi a massa atômica do elemento ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e F a constante de Faraday ($96,485 \text{ C/mol}$) (SOARES et al., 2006; HEGDE et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2015).

Nos ensaios de corrosão foram utilizadas as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB controlado pelos softwares GPES e FRA2 para as análises de PPL e EIE, respectivamente. Os ensaios foram realizados em uma célula composta pelo eletrodo de trabalho (cobre) revestido com a liga de Zn-Ni-Fe, com área superficial para análise de $0,76 \text{ cm}^2$, um eletrodo auxiliar de platina em formato de espiral e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, todos os potenciais foram referidos a esse eletrodo. O eletrólito utilizado nos ensaios foi uma solução de NaCl 3,5% (m/v) aerada, temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes das medidas todos os eletrodos foram colocados na solução de teste e o potencial de circuito aberto (E_{PCA}) do cobre revestido com a liga Zn-Ni-Fe foi medido como uma função do tempo até valor constante. As medidas de PPL foram realizadas da parte catódica para a anódica no intervalo de potencial de $\pm 300 \text{ mV}$ em relação ao E_{PCA} . A velocidade de varredura para obtenção das curvas de PPL foi de 1 mV s^{-1} . Os ensaios de EIE foram realizados com um intervalo de frequência na ordem de 10 kHz a $0,004 \text{ Hz}$ com uma amplitude de $0,01 \text{ V}$ no potencial de circuito aberto (E_{PCA}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A eletrodeposição da liga Zn-Ni-Fe foi executada de acordo com as condições planejadas (Tabela 3) e indicam que todos os fatores foram variados simultaneamente. As respostas de composição química de zinco, níquel e ferro (percentual em massa do elemento, wt%) e eficiência de corrente (EC %) foram determinadas de acordo com o planejamento experimental.

Tabela 3. Matriz experimental com variáveis e respostas do planejamento fatorial 2².

Exp.	Densidade (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	Zn (wt.%)	Ni (wt.%)	Fe (wt.%)	EC (%)
1	-1(5)	-1(30)	95,0	4,0	1,0	86,39
2	-1(5)	+1(60)	94,0	5,0	1,0	18,92
3	+1(40)	-1(30)	82,0	6,0	12,0	69,44
4	+1(40)	+1(60)	82,0	12,0	6,0	78,01
5	0(22,5)	0(45)	88,0	7,0	5,0	77,99
6	0(22,5)	0(45)	87,0	7,0	6,0	77,30

A Figura 1 apresenta o efeito da densidade de corrente e da temperatura na composição química da liga. O aumento da densidade de corrente desfavoreceu a codeposição de zinco (Fig. 1a) em toda a faixa de temperatura estudada (30 a 60 °C), ou seja, nota-se que só a densidade de corrente influenciou na deposição do zinco. Na Fig. 1b é visto que em altos valores de densidade de corrente (40 mA.cm⁻²), o aumento da temperatura favoreceu a codeposição do níquel. Para valores baixos de temperatura (30 °C), o incremento da densidade de corrente favorece a codeposição do ferro (Fig. 1c). Assim, em baixa densidade de corrente ocorre a deposição preferencial do metal menos nobre (codeposição anômala) e em alta densidade de corrente a dos metais mais nobres, neste caso, níquel e ferro.

Ao estudar o efeito da temperatura no processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni-Fe, Abou-Krishna et al., (2009) observaram que ao aumentar a temperatura, na faixa de valores semelhantes ao estudado neste trabalho, o conteúdo de zinco diminuiu, enquanto os conteúdos de ferro e níquel aumentaram. Os autores explicaram que a diminuição do conteúdo de zinco foi atribuída a evolução de hidrogênio sobre a superfície do cátodo devido ao revestimento metálico depositado. Por outro lado, o aumento do conteúdo de ferro e níquel foi atribuído a uma diminuição no sobrepotencial de níquel e ferro em temperaturas elevadas. O efeito da redução do sobrepotencial de ferro com elevação da temperatura não foi observado neste estudo, mas é válido para explicar o comportamento de deposição de níquel com elevação da temperatura.

Hegde et. al., (2010) também observaram uma elevação na quantidade do metal do grupo do ferro (Fe e Ni) com o aumento na densidade de corrente do processo de eletrodeposição, os autores concluíram que uma possível explicação para esse fenômeno está associado às mudanças de pH na região próxima à superfície do eletrodo, causada por mudanças na densidade aplicada, que podem modificar as estruturas dos complexos formados com os metais do grupo do ferro influenciando de forma significativa na composição do revestimento.

Resultados de composição química semelhantes foram relatados na literatura, onde obtiveram uma maior proporção de zinco em relação ao níquel e ferro, confirmando o fenômeno de codeposição anômala da liga de Zn-Ni-Fe (OKI, 1996; SOARES et al., 2006; ABOU-KRISHA et al., 2009; HEGDE et al., 2010; ABOU-KRISHA, 2012).

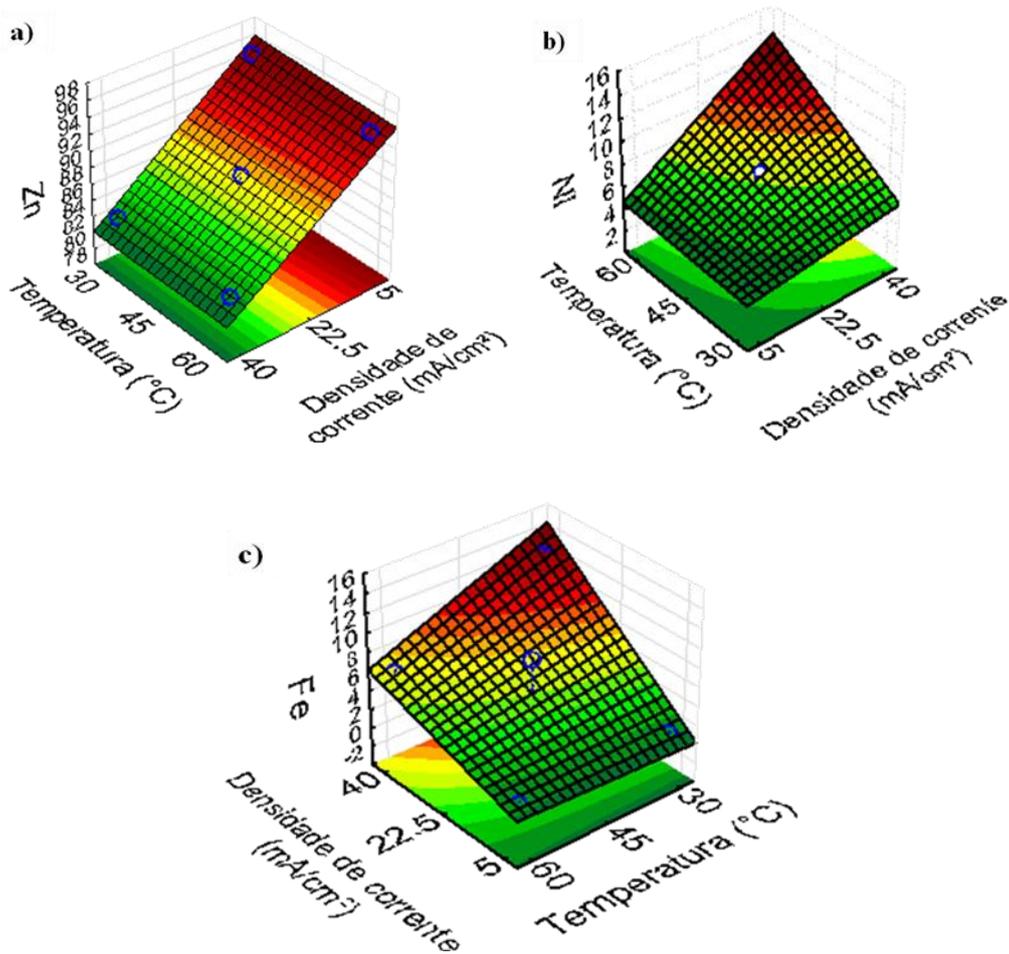


Figura 1. Gráficos de contorno da composição química dos revestimentos da liga Zn-Ni-Fe em função da densidade de corrente e temperatura: a) Zn, b) Ni e c) Fe.

A Figura 2 mostra os efeitos da densidade de corrente e da temperatura sobre a eficiência de deposição.

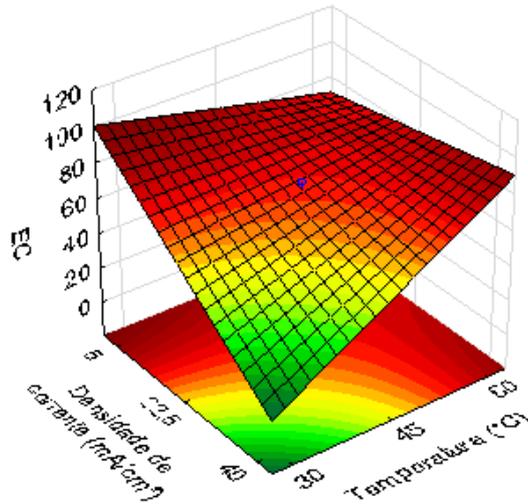


Figura 2. Superfície de resposta mostrando o efeito da densidade de corrente e temperatura na eficiência de corrente.

Pode ser visto que existe um efeito de interação significante entre os fatores densidade de corrente e temperatura. Em baixos valores de densidade de corrente, o aumento da temperatura conduz a uma leve diminuição da eficiência de deposição. Em altos valores de densidade de corrente, a tendência oposta é observada, pois a elevação da temperatura leva a um aumento da eficiência de deposição.

Abou-Krishna (2012) em seu estudo sobre o efeito do pH e densidade de corrente nas propriedades da liga Zn-Ni-Fe, também, observou comportamento semelhante, ou seja, os maiores valores de eficiência de corrente foram obtidos em baixos valores de densidade de corrente, enquanto em altos valores de densidade aplicada ocorreu uma diminuição da eficiência.

A Figura 3 apresenta as micrografias (MEV) da liga de Zn-Ni-Fe para o qual foram registrados os melhores resultados para resistência à corrosão (Exp. 3, Tab. 4).

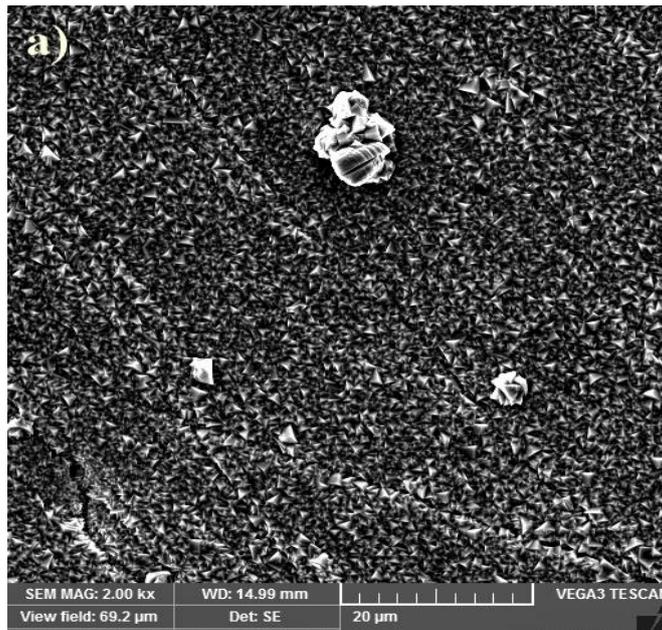


Figura 3. MEV do melhor experimento para os ensaios de corrosão (R_p e I_{corr}): Exp. 3 (40 mA/cm², 30 °C, pH 3,5 e 30 rpm), ampliação de 2000X.

A morfologia do depósito $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$ (Exp. 3) é caracterizada por cristais em forma piramidal triangular. Esta é uma morfologia típica de depósitos de ligas de Zn-Fe pulsadas (KONDO, 1990). Portanto, a deposição de níquel não influencia o processo de nucleação e crescimento dos núcleos que é controlada pela deposição de zinco e ferro. Não é possível observar a presença de falhas ou microfissuras que possam atingir a superfície do substrato (cobre).

A Figura 4 apresenta as curvas de PPL dos revestimentos da liga Zn-Ni-Fe com maior (exp. 3) e menor (exp. 4) conteúdos de ferro, selecionados de acordo com os valores de resistência à polarização (R_p) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}). Estes valores foram extraídos das curvas de polarização e são apresentados na Tabela 4.

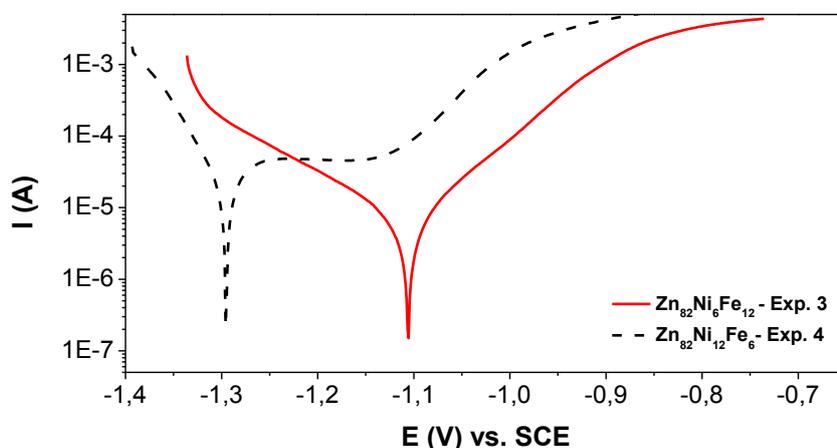


Figura 4. Curvas de PPL da liga de Zn-Ni-Fe com diferentes conteúdos de níquel e ferro.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de corrosão da liga de Zn-Ni-Fe.

Exp.	R_p (Ohm.cm ²)	I_{corr} (A/cm ²)
1	678	2,273E-05
2	818,1	1,260E-05
3	3222	1,098E-05
4	263,2	8,319E-05
5	778	3,300E-05
6	622,5	4,747E-05

Observa-se, nas curvas de polarização (Fig. 4), um deslocamento no potencial de corrosão em direção a valores mais nobres com o aumento do conteúdo de ferro. Observa-se, também, uma região passiva no ramo anódica na curva de polarização do revestimento $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$ na faixa de potencial de, aproximadamente, -1,25V a -1,15V seguida do aumento íngreme da corrente anódica que pode ser atribuído ao comportamento ativo da liga, ou seja, dissolução dos metais. Já o revestimento $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$ não apresentou uma região passiva no ramo anódico na faixa de potenciais de varredura. Os resultados dos parâmetros de corrosão (R_p e I_{corr}) confirmam o melhor desempenho do revestimento $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$ contra a corrosão. Resultados de ensaios de corrosão semelhantes foram observados na literatura para ligas de Zn-Ni-Fe obtidas em condições operacionais semelhantes (ABOU-KRISHA et al., 2009; HEGDE et al., 2010; ABOU-KRISHA, 2012).

Para complementar os resultados observados nos experimentos de polarização foram realizados ensaios de EIE no potencial de circuito aberto (Figura 5).

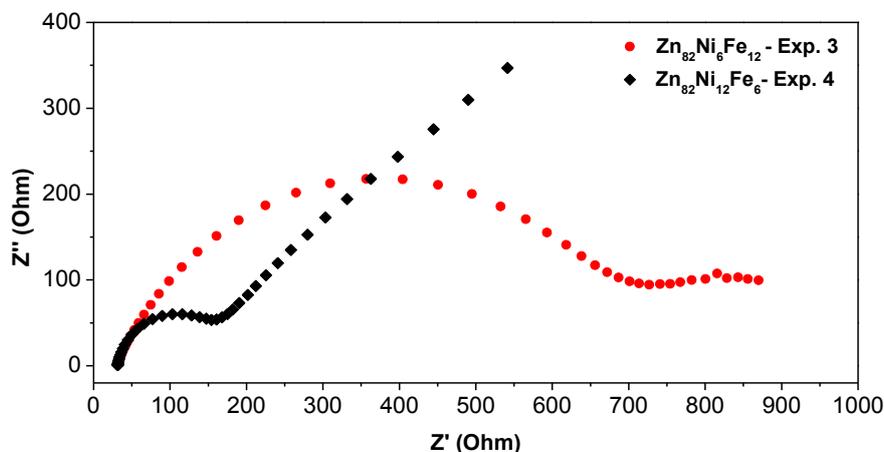


Figura 5. Diagrama de Nyquist da liga de Zn-Ni-Fe no potencial de circuito aberto (E_{PCA}).

Observa-se nos diagramas (Fig. 5) que o revestimento com maior conteúdo de ferro, $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$ (Exp. 3), tem um diâmetro máximo maior em comparação ao revestimento com menor conteúdo de ferro, $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$ (Exp. 4), isso significa que a resistência à corrosão do filme $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$ é maior que a do revestimento $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$. Portanto, esse resultado é coerente ao observado nas curvas de PPL.

O diagrama do revestimento $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$ (Exp. 3) apresenta um arco capacitivo que pode ser atribuído a um único processo de transferência de carga e a formação de um segundo arco menor sugerindo a possível formação de um segundo processo, não evidente, na região de baixas frequências. Já no diagrama do revestimento $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$ (Exp. 4) em altas frequências o gráfico de impedância de Nyquist se reduz a um semicírculo e em baixas frequências um comportamento semelhante à impedância de Warburg se desenvolve. Comportamento semelhante foi observado por Baugh (BAUGH, 1979) ao estudar a corrosão de zinco puro em NaCl (1 mol.L^{-1}) em pH 3,8.

4. CONCLUSÃO:

Os revestimentos obtidos, seguindo os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho, foram aderentes ao substrato, apresentaram coloração cinza escuro. Os resultados de composição química foram influenciados pela densidade de corrente, sendo observados traços de ferro ($\pm 1 \text{ wt.}\%$ de Fe) nos experimentos realizados na menor densidade de corrente (5 mA/cm^2), ou seja, o aumento da densidade de corrente favoreceu a codeposição do ferro. O maior conteúdo de zinco nos revestimentos para todos os valores de densidade de corrente e temperatura estudados confirmam a codeposição do tipo anômala.

A morfologia superficial observada para o melhor experimento (Exp. 3) foi característica de ligas onde o zinco apresenta maior proporção, sendo caracterizada por cristais em forma piramidal triangular. O experimento 3, obtido nas seguintes condições operacionais: densidade de corrente de 40 mA/cm^2 , temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 3,5, apresentou os melhores valores para resistência à polarização (3222 Ohm.cm^2) e densidade de corrente de corrosão ($1,098\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$), sendo, portanto, o revestimento considerado mais resistente à corrosão.

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro. Ao laboratório de eletroquímica e corrosão (LEC/UFCG/CES) e ao laboratório de microscopia eletrônica do departamento de engenharia mecânica (UFCG) pelas análises de MEV.

6. REFERÊNCIAS:

- ABOU-KRISHA, M. M. Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloys from a sulfate bath. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 9, n. 6, p. 775–783, 2012.
- ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. Electrodeposition and characterization of zinc-nickel-iron alloy from sulfate bath: Influence of plating bath temperature. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 6, p. 879–885, 2009.
- SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; LEITE, V. D. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.
- BAUGH, L. M. Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral acid media pure zinc in solutions of various sodium salts. **Electrochimica Acta**, v. 24, n. 6, p. 657–667, 1979.
- HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 2010.
- KONDO, K. Morphology and Microstructure of Pulse Electrodeposited by SEM. **ISIJ International**, v. 30, n. 6, p. 464–468, 1990.
- YOUNAN, M. M.; FADALI, O. A.; ALY, I. H. M; OKI, T. Polarization Phenomena During Zn-Ni-Fe alloy Electrodeposition in Acidic Chloride Bath. **Materials Transactions**, v. 37, n. 12, p. 1763–1767, 1996.
- OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 2015.
- QIAO, X.; LI, H.; ZHAO, W.; LI, D. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 771–777, 2013.
- RAHSEPAR, M.; BAHROLOLOOM, M. E. Study of surface roughness and corrosion performance of Ni/Zn-Fe and Zn-Fe/Ni compositionally modulated multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 5, p. 580–585, 2009.
- SOARES, M. E.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E. Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. **Surface and Coatings**

Technology, v. 201, n. 6, p. 2953–2959, 2006.

SRIRAMAN, K. R.; BRAHIMI, S.; SZPUNAR, J. A; OSBORNE, J. H.; YUE, S. Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn – Ni Zn and Cd coatings. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 314–323, 2013.

TOZAR, A.; KARAHAN, I. H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings. **Applied Surface Science**, v. 318, p. 15–23, 2013.