

# ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO REVESTIMENTO A BASE DA LIGA Zn-Ni OBTIDO POR ELETRODEPOSIÇÃO EM AÇO SAE 1020

## STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF THE COATING BASED ON THE Zn-Ni ALLOY OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION IN SAE 1020 STEEL

Anyelle Maria Torres Gomes<sup>1</sup>  
Aureliano Xavier dos Santos<sup>2</sup>

### RESUMO

A preocupação com o meio ambiente e as leis ambientais aumentam cada vez mais a necessidade de diminuir os custos com o descarte de resíduos, pensando nisso uma boa alternativa é o uso de biodigestores metálicos. Entretanto, o material orgânico e o produto do processo bioquímico promovem a redução da vida útil desse equipamento. Visando uma boa durabilidade e eficiência desse equipamento, estudos vêm sendo realizados para aplicação de revestimentos com materiais de alta resistência a corrosão por processo de eletrodeposição. Objetivou-se neste estudo avaliar a resistência a corrosão dos revestimentos a base da liga de Zn-Ni obtida por eletrodeposição sobre chapa do aço SAE 1020. Os parâmetros de processo, temperatura do banho e densidade da corrente usados para obtenção dos revestimentos com a liga Zn-Ni foram otimizados utilizando o planejamento experimental fatorial e os resultados analisados pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Os revestimentos da liga de Ni-Zn foram caracterizados usando difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas eletroquímicas de corrosão por Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectrometria de Impedância Eletroquímica (EIE). O revestimento com a liga Zn68,9Ni31,1 at.%, depositado com densidade de corrente 25 A/cm<sup>2</sup> e temperatura do banho 60°C, apresentou os melhores resultados frente a corrosão, pois apresentou os menores valores de corrente de corrosão, indicando assim uma menor dissolução do revestimento.

**Palavras-chave:** corrosão; liga Zn-Ni; eletrodeposição.

### ABSTRACT

Concern for the environment and environmental laws increasingly increase the desire to reduce waste disposal costs, with this in mind, a good alternative is the use of metal biodigesters. However, the organic material and the product of the biochemical process reduce the useful life of this equipment. Aiming for good durability and efficiency of this equipment, studies have been carried out to apply coatings with materials that are highly resistant to corrosion through the electrodeposition process. The objective of this study was to evaluate the corrosion resistance of coatings based on the Zn-Ni alloy obtained by electrodeposition on SAE 1020 steel sheet. The process parameters, bath temperature and current density used to obtain coatings with the alloy Zn-Ni were optimized using factorial experimental design and the results analyzed by the Response Surface Methodology (MSR). The Ni-Zn alloy coatings were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical corrosion measurements by Linear Potentiodynamic Polarization (PPL) and Electrochemical Impedance Spectrometry (EIE). The coating with the alloy Zn68.9Ni31.1 at.%, deposited with current density 25 A/cm<sup>2</sup> and bath temperature 60°C, presented the best results against corrosion, as it presented the lowest values of corrosion current, thus indicating a less dissolution of the coating.

**Keywords:** corrosion; Zn-Ni alloy; electrodeposition.

---

<sup>1</sup> Bacharelada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2023.

<sup>2</sup> Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande, 2018.

## INTRODUÇÃO

A escassez de recursos naturais renováveis, o aumento da demanda de energia e suas aplicações ambientais têm estimulado pesquisas e desenvolvimento de tecnologias alternativas de suprimento energético. Essa preocupação com o meio ambiente e as leis ambientais aumentam cada vez mais a vontade de diminuir os custos com o descarte de resíduos, por isso a conversão da biomassa em energia vem ganhando cada vez mais espaço no contexto das alternativas viáveis. Uma das soluções encontradas foi a utilização de biodigestores que consistem em equipamentos herméticos e impermeáveis dentro dos quais se deposita material orgânico para fermentar anaerobicamente (Magalhães, 1986). Esses equipamentos são produzidos quase completamente por metal, desde o motor até os dutos por onde passam os produtos como o biogás e o material digerido.

O gás sulfeto de hidrogênio  $H_2S$  é um dos componentes encontrados no biogás, ele é potencialmente destrutivo afetando não só o meio ambiente como também os seres humanos, materiais e estruturas. O teor de  $H_2S$  no Biogás pode atingir valores de até 7000ppm (Cheng, 2010) dependendo da matriz geradora, o

que provoca corrosão nos componentes importantes dos biodigestores, tais como, a câmara de combustão, as engrenagens e o sistema de escape. O uso de biogás quando usado para a produção de eletricidade precisa que a concentração de  $H_2S$  seja reduzida, porque esta forma ligações complexas com o ferro (Dierks; Kroll, 2017) e junto com o vapor d'água, aumenta o dano nas peças do motogerador e na planta de produção do biogás (Yadav *et al.*, 2013), causando a corrosão.

A corrosão é um processo natural de deterioração que submete milhares de toneladas de materiais ao desuso todo ano (Koch, 2002). Ilustra isso o fato dessa deterioração crescer e se potencializar principalmente em meio aos metais, por ser uma classe de materiais bastante utilizada na indústria química, de construção civil e na geração de energia. Por isso, torna-se claro e inequívoco buscar soluções para aumentar a vida útil dessas estruturas utilizando métodos que reduzam a taxa de corrosão ou protegendo o material do meio exterior.

Uma das alternativas para aumentar a vida útil desses equipamentos que operam em meios corrosivos é o uso de revestimentos obtidos através do processo de eletrodeposição contendo níquel e zinco.

As ligas de Zn-Ni quando comparadas com o recobrimento de zinco puro apresentam uma melhora significativa em suas propriedades mecânicas como: dureza, ductilidade e soldabilidade e propriedades térmicas. Uma das vantagens de utilização dessa liga é o seu investimento, por serem materiais relativamente baratos apresentam um bom custo-benefício para a funcionalidade que prometem que é o tratamento superficial anticorrosivo em peças metálicas

Os revestimentos de liga de Zn-Ni são amplamente utilizados em uma larga escala de aplicações devido à sua alta resistência à corrosão (Baldwin, 1994). O zinco e suas ligas são usados amplamente para a proteção da corrosão de componentes de aço, com inúmeras aplicações em diversos setores da indústria e nos processos de produção de energia (Fratesi; Rehim, 1996). Eles são usados como camadas de proteção para aço porque são preferencialmente dissolvidos em ambientes corrosivos e formam uma camada de óxido na superfície que retarda a reação de corrosão e protege o substrato. Devido ao seu baixo padrão de potencial de eletrodo, o zinco pode atuar como um revestimento sacrificial para peças de aço revestidas.

A deposição eletroquímica de

ligas de Zn-Ni é um processo anômalo porque embora o Ni seja um elemento mais nobre que o Zn, a codeposição desses metais resulta na obtenção de grandes quantidades de Zn na liga obtida. Um grande efeito desta alta taxa de dissolução da liga também é a alta condição corrosiva (Baldwin, 1994; Roventi, 1996; Ganesan, 2007).

O presente trabalho teve como objetivo obter uma liga binária formada pelos metais níquel e zinco por eletrodeposição utilizando um planejamento experimental fatorial; otimizando os parâmetros de densidade de corrente e temperatura do banho a fim de melhorar as condições da eficiência de corrente no processo de eletrodeposição, além de avaliar o efeito da corrosão dos revestimentos obtidos em meio corrosivo.

## **METODOLOGIA**

Revestimentos de Ni-Zn foram eletrodepositados em substratos de aço SAE 1020 com área de 2,25 cm<sup>2</sup>. Os substratos de aço SAE 1020 foram polidos mecanicamente com lixas de SiC, carbetto de silício, em granulação de 100 - 1200. Seguido de imersão em soluções de NaOH (10% m/v) para desengraxe, e em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1% v/v) para ativação da superfície do

substrato.

A Tabela 1 apresenta a composição química do banho eletrolítico. Foram utilizados quatro reagentes na preparação do banho, sulfato de níquel, sulfato de zinco, citrato de sódio e ácido bórico, de grau analítico dissolvidos em água destilada. O pH do banho para cada experimento foi mantido constante em 5, ajustado com 30% (v/v) de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 50% (v/v) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição da liga Ni-Zn.

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO ( $\text{MOL.L}^{-1}$ )	FUNÇÃO
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,15	Fonte de Zinco
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,15	Fonte de Níquel
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,3	Complexante
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,2	

Fonte: elaborada pela própria autora.

A eletrodeposição foi conduzida em controle galvanostático utilizando uma fonte de energia da Politerm Modelo:POL-16B e o controle de temperatura do banho foi realizado em banho termostático, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Eletrodeposição da liga Zn-Ni no substrato SAE 1020



Fonte: elaborado pela própria autora.

O sistema eletroquímico foi produzido em uma solução eletrolítica utilizando dois eletrodos, o cátodo (substrato) e ânodo (malha de platina com área  $10 \text{ cm}^2$ ). Em todos os experimentos foi utilizada uma carga de 300 Coulombs. O tempo utilizado na eletrodeposição foi calculado de acordo com a carga total aplicada e a densidade de corrente do processo.

Os experimentos foram conduzidos utilizando um planejamento fatorial completo  $2^2$ , mais dois pontos centrais. Para avaliação e otimização do processo foi utilizada a técnica de metodologia de superfície de resposta (MSR). As variáveis foram avaliadas nos níveis codificados baixo (-1), central (0) e alto (+1). Os experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos. Para análise estatística dos resultados foi utilizado o software STATISTICA©

versão 8.0. A Tabela 2 apresenta os valores reais e codificados dos parâmetros operacionais avaliados neste trabalho.

Tabela 2 - Valores reais e níveis dos fatores de planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Densidade(mA/cm <sup>2</sup> )	25	40	55
Temperatura (°C)	30	45	60

Fonte: elaborado pela própria autora.

Para as análises de composição química foram realizadas através do espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDX) Shimadzu EDX-720. A eficiência de eletrodeposição ( $\varepsilon$ ) foi determinada através da composição química da liga e da carga utilizada, por meio das Leis de Faraday para uma melhor eletrodeposição de acordo com a equação 1.

$$\varepsilon = \frac{m.F}{I.t} \sum \frac{ci.ni}{Mi} . 100 \quad (1)$$

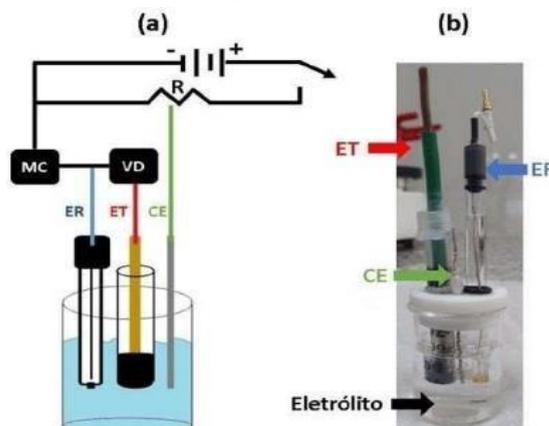
A morfologia dos revestimentos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150. A análise de

Difração de Raios-X (DRX) foi conduzida com um difratômetro de raios-X Shimadzu 6100 configurado para a faixa de varredura de 30° a 100°, K $\alpha$  de 0,154 nm de comprimento de onda a 30 kV e 30 mA, passo de 0,02° e intervalo tempo de 1s.

### Testes Eletroquímicos de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão seguiram duas técnicas eletroquímicas: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica (PP). As medidas eletroquímicas para análise de corrosão foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, conforme a Figura 2, na presença de cloreto de sódio, NaCl 3,5% (m/v).

Figura 2 - Representação Célula eletroquímica contendo os eletrodos de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE).



Fonte: adaptado de Santos Júnior; J.C *et al.*, 2020.

O eletrodo de trabalho consistiu no substrato de aço SAE 1020 revestido com a liga Ni-Zn com área exposta de 0,3 cm<sup>2</sup>, e o contra eletrodo consistiu em uma malha de platina de 10 cm<sup>2</sup>; todos os potenciais referem-se ao Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), que foi o eletrodo de referência. As ligas foram submetidas a análises de Potencial em Circuito Aberto (PCA) visando a estabilização do sistema eletroquímico, utilizado um tempo de estabilização de 1200 segundos seguindo PP e EIE. Utilizando um potenciostato/ galvanostato Autolab PGSTAT302N. Para obtenção dos dados de PPL e EIE foram utilizados os softwares GPES e FRA2, respectivamente. A velocidade de varredura para obtenção das curvas de PPL foi de 1 mV.s<sup>-1</sup>. Os ensaios de EIE foram realizados com um intervalo de frequência na ordem de 10 kHz a 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01V.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Composição Química e Eficiência de eletrodeposição ( $\epsilon$ )

A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento experimental com os resultados de composição química em percentual em massa (wt%) para cada elemento e a eficiência de eletrodeposição em percentagem  $\epsilon$ (%).

Tabela 3 - Composição química da liga Zn-Ni e eficiência de eletrodeposição.

Exp	Níveis Reais		Resultados		
	Temperatura °C	Densidade (mA.cm <sup>2</sup> )	Ni(%)	Zn(%)	ECC(%)
1	5	25	23	77	70,81
2	5	55	48,5	51,5	50,2
3	5	25	31,1	68,9	12,5
4	5	70	39,5	60,5	21,7
5	5	40	39,6	60,4	39,39
6	5	40	19,7	80,3	39,92
7	5	40	11,1	88,9	39,7

Fonte: elaborado pela própria autora.

Os revestimentos eletrodepositados no substrato aço SAE 1020 com a liga Zn-Ni foram obtidos com sucesso, conforme resultados da composição química apresentados na Tabela 3. A Tabela 3 apresenta a matriz de planejamento experimental para os níveis reais, o percentual em massa da composição química, a eficiência de deposição ( $\epsilon$ ) em porcentagem (%) da liga Zn-Ni. Assim, foi possível identificar o percentual de eficiência de deposição da liga, sendo a melhor eficiência a do experimento 1, com 70,81%, enquanto que no experimento 3 apresentou a menor taxa de eficiência de 12,5%.

Por outro lado, a eficiência de corrente foi menor que 100% em todos os experimentos, esse valor é geralmente menor em substratos de aço em comparação com substratos de cobre. A eficiência de corrente em aços ao carbono é mais baixa quando comparada a um substrato de cobre devido a

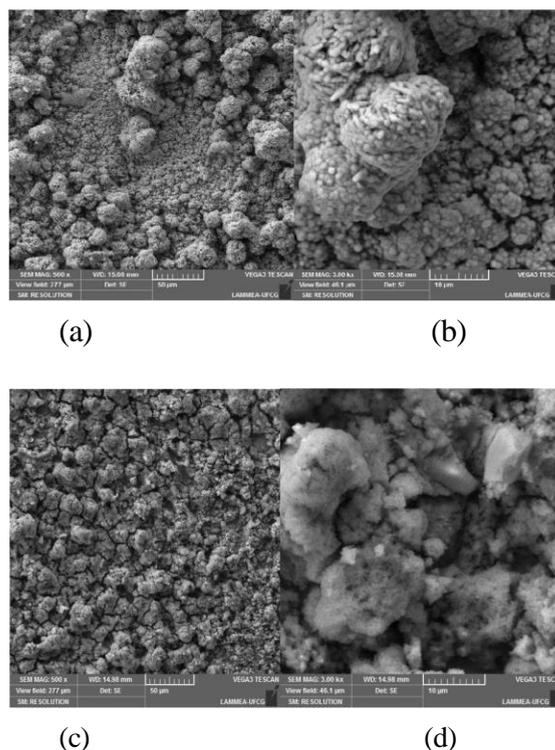
diferenças nas propriedades eletroquímicas, potencial de eletrodo, comportamento de corrosão e condutividade elétrica entre os dois materiais. Esses fatores combinados podem levar a uma menor taxa de reações eletroquímicas no aço ao carbono em comparação com o cobre, resultando assim uma eficiência de corrente mais baixa.

### Morfologia e Cristalinidade das ligas Zn-Ni

A Figura 3 apresenta a micrografia da liga Zn-Ni, sendo comparados o experimento superior (Exp 1: liga Zn77Ni23 at.%) e o inferior (Exp 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.%), selecionados de acordo com os resultados da eficiência de deposição. Observou-se que os depósitos têm uma aparência nodular compacta, tamanhos diversos e ausência de trincas, os quais tendem a diminuir à medida que a densidade da corrente aumenta. Foram utilizadas as resoluções de 500x e 3000x. Resultados semelhantes para morfologias de ligas de Zn-Ni foram relatadas na literatura (Qiao *et al.*, 2013). Não é possível identificar na imagem de MEV defeitos ou fissuras que possam atingir o substrato, esse resultado pode influenciar nos resultados de resistência à corrosão e de resistência

mecânica dos revestimentos (Assaf *et al.*, 2015). Por outro lado, os resultados apresentados corroboram as observações feita por Senna (2005) e por Krishnan (1996) quando apresentaram que a densidade de corrente afeta diretamente a morfologia dos revestimentos.

Figura 3 - Micrografias (MEV) da superfície de revestimento da liga Ni-Zn: a) exp 1 (500x); b) exp 1 (3000x); c) exp 3 (500x); d) exp 3 (3000x).



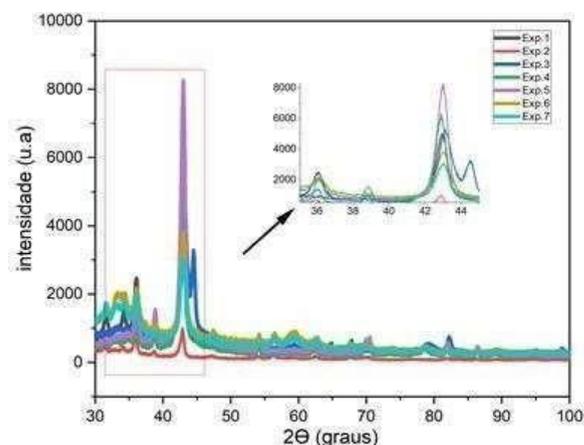
Fonte: elaborado pela própria autora.

De acordo com o diagrama de fases em equilíbrio, as ligas Zn-Ni eletrodepositadas têm quatro fases principais: fase  $\alpha$ , uma solução sólida de Ni cúbico de face centrada, contendo até 30% de Zn solúvel na sua estrutura (Abbasi-Chianeh; Shokrani, 2021); fase  $\gamma$

(Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>), uma fase intermediária com teor de 13% a 20% de níquel, sendo conhecida como a fase que confere a maior resistência à corrosão entre as ligas Zn-Ni (Burliaev; Kozaderov; Volovitch, 2021; Tian *et al.*, 2009); fase  $\delta$  (Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>), uma fase intermediária de estrutura tetragonal (Hosseini; Ashassi-Sorkhabi; Ghiasvand, 2008); e fase  $\eta$ , uma solução de Zn hexagonal que admite a solubilização de menos de 1% de Ni na sua estrutura (Abbasi-Chianeh; Shokrani, 2021).

A Figura 4 apresenta os espectros obtidos nas análises de DRX para os revestimentos obtidos nas condições dos experimentos 1 a 7. Observa-se que foram formadas as seguintes fases:  $\eta$ -Zn (Reference code: 96-900-8523), a fase  $\gamma$ -Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (Reference code: 96-152-3927). Os revestimentos obtidos nas condições dos experimentos 1, 3, 4 e 5 apresentaram as fases  $\eta$ -Zn, resultado esperado uma vez que são os revestimentos com maiores teores de Zn, respectivamente. A fase  $\gamma$  (Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>) foi identificada nos demais revestimentos, apresentando picos de maior intensidade no revestimento obtido na condição do experimento 6. Resultados semelhantes foram obtidos por Bae *et al.* (2023) e Murakami *et al.* (2023).

Figura 4 - DRX dos experimentos 1 ao 7.

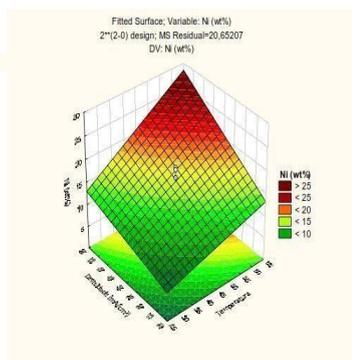


Fonte: elaborado pela própria autora.

### **Análise pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) na Composição química**

Através da análise pela Metodologia de Superfície de Resposta (MRS) podemos observar o efeito das variáveis de entrada nos resultados da composição química obtidos por planejamento experimental fatorial. Por meio dos gráficos de superfície de resposta apresentados nas Figuras 5a, 5b e 5c, observou-se o comportamento dos percentuais de Zinco (Zn) e Níquel (Ni) nos níveis inferior, médio e superior do planejamento.

Figura 5 -Superfície de resposta dos efeitos Temperatura do Banho e Densidade de Corrente (mA/cm<sup>2</sup>) fixada no ponto central, tendo como resposta: a) Níquel e b) Zinco



Fonte: elaborado pela própria autora.

A Figura 5 apresenta o efeito da variável temperatura do banho foi mais efetivo no percentual de zinco no nível médio (0) do planejamento, ou seja, no valor da temperatura do banho igual a 45°C, houve um aumento no percentual de zinco, atingindo valor máximo. Por outro lado, os menores percentuais de zinco (Zn) foram obtidos quando a temperatura do banho foi avaliada nos níveis superior e inferior do planejamento (+1, -1), ou seja, nas temperaturas de (30 e 60°C).

Foi observado um comportamento contrário ao do zinco (Zn), ou seja, nos níveis inferior e superior do planejamento foram obtidos os maiores percentuais de Níquel, enquanto no nível médio foi obtido o menor percentual.

A variável densidade de corrente

no processo de eletrodeposição é a mais importante, uma vez que ela controla a composição química, a microestrutura, bem como a taxa de eletrodeposição (Santana *et al.*, 2003; Beltowska-Lehman *et al.*, 2012). Observou-se que a deposição do zinco não foi favorecida quando a densidade foi avaliada nos níveis superiores (+1), ou seja, na densidade de corrente (55 mA/cm<sup>2</sup>). Para o percentual de níquel, foi observado que foi mais efetivo no nível intermediário (0) do planejamento, ou seja, para densidade de corrente (40 mA/cm<sup>2</sup>). Por outro lado, os menores percentuais de níquel (Ni) foram obtidos quando a densidade de corrente foi avaliada nos níveis superiores e inferiores do planejamento (+1, -1), ou seja, densidade de corrente (25 e 55 mA/cm<sup>2</sup>).

### Análise de Corrosão

Os parâmetros eletroquímicos de corrosão, potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), resistência à polarização ( $R_p$ ) e corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), foram extraídas a partir das curvas PPL, extrapolando as linhas de Tafel, conforme resultados apresentados na Tabela 4. A corrente de corrosão foi calculado a partir da equação 2 de Stern-Geary:

$$I_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c) \cdot R_p} \quad (2)$$

Onde,  $b_a$  e  $b_c$  representam as inclinações das equações anódicas e catódicas de Tafel, respectivamente, e  $I_{corr}$  representa a corrente de corrosão. A Tabela 4 apresenta parâmetros da eletrodeposição, e os resultados dos parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$ ), da Resistência à Polarização ( $R_p$ ) obtidos através da técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

Tabela 4 - Matriz do Planejamento Fatorial  $2^2$  com as respostas  $E_{corr}$ ,  $R_p$  e  $I_{corr}$ .

Exp	Níveis (Reais)		Resultados			
	Temperatura °C	Densidade (mA.cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ohms)	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)	Taxa (mm/ano)
1	30	25	1667,2	-0,98661	0,000015629	0,18161
2	30	55	34146	-0,85631	7,6313E-07	0,008868
3	60	25	2174600	-0,64594	1,1983E-08	0,000139
4	60	70	2787,1	-0,96725	9,3494E-06	0,10864
5	45	40	80746	-1,1911	3,2271E-07	0,00375
6	45	40	873,47	-1,0088	0,000029832	0,34665
7	45	40	2051,9	-0,87207	0,000012699	0,14756

Fonte: adaptado pela própria autora.

Conforme os resultados do ensaio de corrosão apresentado na Tabela 4, verificou-se que o revestimento Exp 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.% apresentou os melhores resultados frente a corrosão, enquanto o revestimento Exp 6: liga Zn80,3Ni19,7 at.% apresentou resultados inferiores.

### Medidas eletroquímica de Corrosão

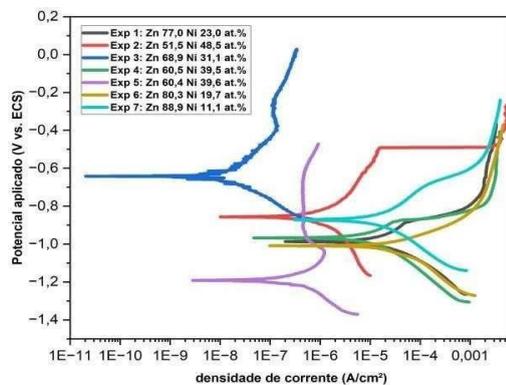
O comportamento de corrosão dos revestimentos Zn-Ni

eletrodepositados foram realizados em uma solução de NaCl a 3,5% por técnicas eletroquímicas. A Figura 6 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos com a liga Zn-Ni em diferentes composições. A partir das curvas de polarização verificou-se uma mudança no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) para valores do Exp 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.% (-0,64594 V) em comparação com a Exp 5: liga Zn60,4Ni39,6at.% (-1,1911 V). No entanto, o experimento 3 apresentou um menor valor da densidade de corrente de corrosão e maior valor na resistência a polarização em comparação com o experimento 5, conforme pode ser observado na Tabela 4. Estes resultados confirmam a maior resistência à corrosão no revestimento eletrodepositado no experimento 3 com liga Zn68,9Ni31,1. Por outro lado, na região anódica, o processo de dissolução foi observado para os dois revestimentos a partir do potencial de corrosão. No experimento 3, pode ser observado após um determinado potencial, uma redução na densidade de corrente anódica em uma pequena faixa de potencial, caracterizando uma possível "pseudopassivação".

Pode ser observado também que, na região anódica da curva do experimento 5, após um determinado

potencial, a densidade de corrente de anódica mantém-se aproximadamente constante para uma ampla faixa de potencial (-0,9271V até -0,6643 V). Isto se deve à formação de um filme de passivação ou produtos de corrosão insolúveis, semi-aderentes, que permanecem na superfície do eletrodo, sendo facilmente removidos.

Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Zn-Ni com diferentes composições.



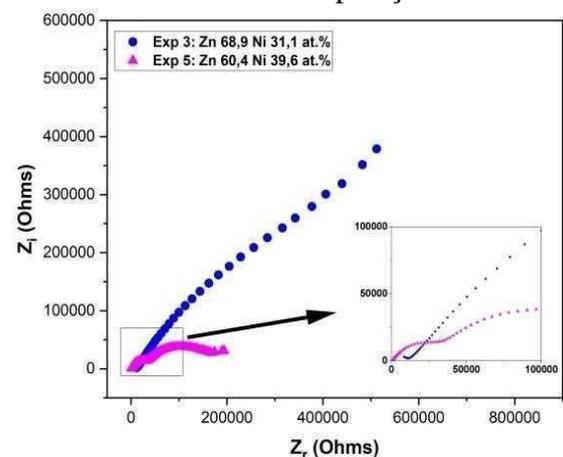
Fonte: adaptado pela própria autora.

A literatura reporta que a técnica eletroquímica por Espectroscopia de Impedância tem sido usada para avaliar o efeito de corrosão em revestimentos protetores e, assim, confirmar os resultados de obtidos por Polarização Potenciodinâmica.

A Figura 7 apresenta os Diagrama de Nyquist para os revestimentos do Exp. 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.% e em comparação com o Exp. 5: liga

Zn60,4Ni39,6at.% obtidas no potencial de circuito aberto (OCP). Os diagramas plotados demonstram comportamento diferentes, isto é, indicam que os revestimentos das ligas estudadas possuem comportamento corrosivo diferente. Pode-se notar que o diâmetro do semicírculo, e conseqüentemente o valor da impedância do Exp. 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.% é superior quando comparado ao diagrama de Nyquist ao Exp. 5: liga Zn60,4Ni39,6at.%. Portanto, valores de impedância mais altos indicam maior resistência do revestimento à corrosão, indicando que a liga Zn68,9Ni31,1 at.% tem maior resistência à corrosão em comparação à liga Zn60,4Ni39,6at.%. Isso confirma os resultados obtidos nas medidas de Polarização Potenciodinâmica.

Figura 7 - Diagrama de Nyquist de Impedância Eletroquímica da liga Zn-Ni com diferentes composições.



Fonte: adaptado pela própria autora.

## Análise pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) na Corrosão

Através da análise pela Metodologia de Superfície de Resposta (MRS) podemos observar o efeito das variáveis de entrada nos resultados das medidas eletroquímica de corrosão por Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) obtidos a partir planejamento experimental fatorial. Por meio dos gráficos de superfície de resposta apresentados nas Figuras 8a, 8b e 8c, verificou-se o comportamento ( $E_{corr}$ ) e ( $R_p$ ) e ( $i_{corr}$ ) nos níveis inferior, médio e superior do planejamento no processo da eletrodeposição.

Para avaliar a influência das variáveis de entrada (temperatura do banho e densidade de corrente) na resistência à corrosão dos revestimentos obtidos, os experimentos foram realizados mediante a técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

Figura 8 - Superfície de Resposta dos efeitos da Temperatura do Banho  $T(^{\circ}C)$  para a Densidade de Corrente fixado no ponto central, tendo como resposta: a) potencial de corrosão, b) Resistência a Polarização ( $R_p$ ) e c) corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ).

Figura 8a

Figura 8b

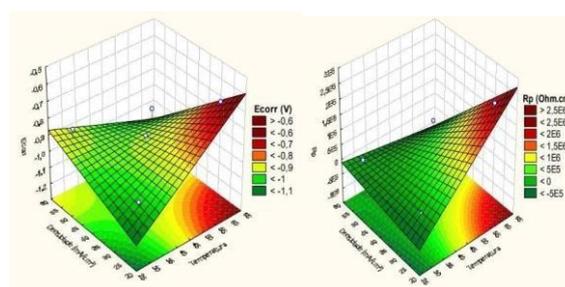
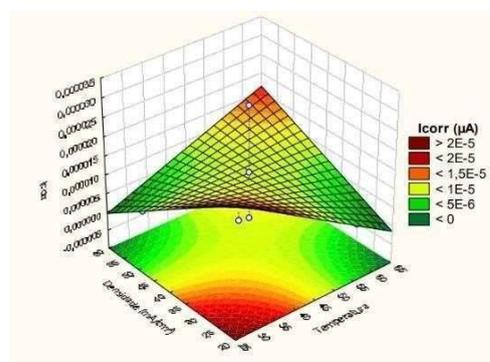


Figura 8c



Fonte: adaptado pela própria autora.

De acordo com Gráfico da Figura 8a, os maiores valores do potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , do revestimento depositado quando a temperatura foi no maior (+) nível e densidade de corrente no nível inferior (-). Por outro lado, pode-se ser observado na Figura 8b que os maiores resultados referente a resistência a polarização,  $R_p$  foram quando a temperatura usada no nível superior (+1) e densidade de corrente no nível inferior (-). O gráfico da Figura 8c apresenta o

comportamento da corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , no qual indica que os menores valores de corrente de corrosão estão quando os revestimentos são eletrodepositados nos níveis inferiores de temperatura do banho e densidade de corrente, favorecendo assim uma maior resistência a corrosão. Assim, verificou-se a partir dos resultados, que o revestimento Exp 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.% apresentou os melhores resultados frente a corrosão.

## CONCLUSÃO

Como resultado deste trabalho, as seguintes conclusões sobre a natureza dos revestimentos a base da liga Zn-Ni foram:

- A eletrodeposição do revestimento obtidos através dos metais Níquel e Zinco foi realizada com sucesso, utilizando os parâmetros propostos no trabalho, pois houve a deposição dos dois metais, confirmando a formação da liga binária Zn-Ni;
- A morfologia dos revestimentos depositados apresentaram uma aparência nodular compacta, tamanhos diversos e ausência de trincas, os quais tendem a diminuir à medida que a densidade da corrente aumenta
- Foi identificado revestimentos com as fases  $\eta$ -Zn e com fase  $\gamma$  Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>;
- De acordo com a MSR, revestimentos eletrodepositados nos níveis inferiores de temperatura do banho e densidade de corrente favorecem aos maiores percentuais de zinco, enquanto que, o contrário favorece favorecem aos maiores percentuais de níquel;
- A análise por MSR indica que revestimentos eletrodepositados nos níveis inferiores de temperatura do banho e densidade de corrente, favorecem a apresentar melhor resistência a corrosão;
- O experimento 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.% apresentou os melhores resultados frente a corrosão, pois apresentou os menores valores de corrente de corrosão, indicando assim uma menor dissolução do revestimento;
- As curvas PPL indicam que o revestimentos com maior resistência à corrosão foi o Exp. 3: liga Zn68,9Ni31,1 at.%, no qual foi confirmado pela técnica de Espectroscopia de Impedância

Eletroquímica (EIE).

## REFERÊNCIAS

- BALDWIN, K. R.; ROBINSON, M. J.; SMITH, C. J. E. Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited zinc and Zn-Ni coatings coupled with aluminium alloys, **Corrosion Engineering, Science and Technology**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 293–298, 1994. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1179/000705994798267421?icid=int.sj-abstract.similar-articles.3>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E., INDYKA, P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. **Journal Elsevier; Thin Solid Films**, [s. l.], v. 520, p. 2046-2051, 2012. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/251499308\\_Kinetics\\_of\\_Ni-Mo\\_electrodeposition\\_from\\_Ni-rich\\_citrate\\_baths](https://www.researchgate.net/publication/251499308_Kinetics_of_Ni-Mo_electrodeposition_from_Ni-rich_citrate_baths). Acesso em: 20 fev. 2023.
- CHENG, Jay. **Biomass to Renewable Energy Processes**. Boca Raton, Flórida: CRC Pres, 2009.
- CROTTY, D. Zinc alloy plating for the automotive industry. **Metal Finishing**, [s. l.], v. 94, n. 9, p. 54-58, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0026057696821039?via%3Dihub>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- DIERKS, S.; KROLL, A. Quantification of methane gas leakages using remote sensing and sensor data fusion. *In*: SENSORS APPLICATIONS SYMPOSIUM; IEEE, 2017, Glassboro, NJ, USA. **Anais** [...]. Glassboro, NJ, USA, 13-15 mar 2017. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7894047>. Acesso em: 23 fev. 2023.
- FRATESI, F.; ROVENTI, G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production, **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 82, n. 1-2, p. 158-164, jul. 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0257897295026681>. Acesso em: 20 fev. 2023.
- GANESAN, P.; KUMARAGURU, S. P.; POPOV, B. N. Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 201, n. 18, p. 7896-7904, jun. 2007. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/242715013\\_Development\\_of\\_compositionally\\_modulated\\_multilayer\\_Zn-Ni\\_deposits\\_as\\_replacement\\_for\\_cadmium](https://www.researchgate.net/publication/242715013_Development_of_compositionally_modulated_multilayer_Zn-Ni_deposits_as_replacement_for_cadmium). Acesso em: 22 fev. 2023.
- KOCH, G. H.; BRONGERS, M. P. H.; THOMPSON, N. G; VIRMANI, Y. P. **Corrosion costs and preventive strategies in the United States**. [S. l.]: AMPP, 2002. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/235934414\\_Corrosion\\_Cost\\_and\\_Preventive\\_Strategies\\_in\\_the\\_United\\_States](https://www.researchgate.net/publication/235934414_Corrosion_Cost_and_Preventive_Strategies_in_the_United_States). Acesso em: 19 fev 2023.
- KRISHNAN, R. M.; MURALIDHARAN, V. S.; NATARAJAN, S. R. A non-cyanide brass plating bath. **Bulletin of Electrochemistry**, [s. l.], v. 12, p. 274-277, 1996. Disponível em: <https://typeset.io/papers/a-non-cyanide-brass-plating-bath-3xf9icsq7r>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- MAGALHÃES, Agenor P. T. **Biogás: um projeto de saneamento urbano**. São Paulo: Nobel, 1986. 120p.
- MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS JÚNIOR, J.C.; SUSSUCHI, E. M. Eletroquímica: Eletrodos Modificados e suas potencialidades. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 12, n. 5, 16 p., 2020. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/343750308\\_Eletroquimica\\_Eletrodos\\_Modificados\\_e\\_suas\\_Potencialidades\\_Electrochemistry\\_Modified\\_Electrodes\\_and\\_their\\_Potentialities\\_Resumo](https://www.researchgate.net/publication/343750308_Eletroquimica_Eletrodos_Modificados_e_suas_Potencialidades_Electrochemistry_Modified_Electrodes_and_their_Potentialities_Resumo). Acesso em: 23 fev. 2023.

MÜLLER, C.; SARRET, M.;  
BENBALLA, M. Complexing agents for a Zn– Ni alkaline bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 519, n. 1-2, p. 85–92, 2002. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022072801007252>. Acesso em: 21 fev. 2023.

REHIM, S. S. Abd El; FOUAD, E. E.;  
WAHAB, S. M. Abd El. Electroplating of zinc–nickel binary alloys from acetate baths. **Electrochem. Acta**, [s. l.], v. 41, n. 9, p. 1413-1418, Jun. 1996. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0013468695003274>. Acesso em: 23 fev. 2023.

SENNA, L. F. de; DÍAZ, S. L.;  
SATHLER, L. Hardness analysis and morphological characterization of copper-zinc alloys produced in pyrophosphate-based electrolytes. **Materials Research**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 275–279, set. 2005. Disponível em:  
<https://www.scielo.br/j/mr/a/YNQkWD6xDwvjTY65vrRVTbz/>. Acesso em: 21 fev. 2023.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Eletroquímica de Metais e Laboratório de Microscopia Eletrônica da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG pelas análises de corrosão, EDS, DRX e MEV.