

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA DO REVESTIMENTO DE Zn-Ni
ELETRODEPOSITADO COM ADITIVO DE Nb₂O₅**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JORGE AIRTON BADIN DE OLIVEIRA

RIO GRANDE, RS

2022

JORGE AIRTON BADIN DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA DO REVESTIMENTO DE Zn-Ni
ELETRODEPOSITADO COM ADITIVO DE Nb₂O₅**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal do Rio
Grande – FURG como requisito para a
obtenção do título de “Mestre em Engenharia
Mecânica” – Área de Concentração:
Engenharia de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. José Henrique Alano

RIO GRANDE, RS

2022

Ficha Catalográfica

O48a Oliveira, Jorge Airton Badin de.
Avaliação da corrosão eletroquímica do revestimento de Zn-Ni
eletrodepositado com aditivo de Nb₂O₅ / Jorge Airton Badin de
Oliveira. – 2022.
96 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio
Grande/RS, 2022.
Orientador: Dr. José Henrique Alano.

1. Nanopartículas 2. Molhabilidade 3. Propriedades eletroquímicas
4. Espectroscopia de impedância eletroquímica I. Alano, José
Henrique II. Título.

CDU 621

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Ata nº **3/2022** da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos dezessete dias do mês de fevereiro de dois mil e vinte e dois, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às quatorze horas, online via web conferência, a que se submeteu o mestrando **Jorge Airton Badin de Oliveira**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa engenharia de soldagem e materiais, com o seguinte título: **Avaliação da Corrosão Eletroquímica do Revestimento de Zn-Ni Eletrodepositado com aditivo de Nb2O5**. Referendado pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: José Henrique Alano, Sara Matte Manhabosco e Amanda Dantas de Oliveira. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. José Henrique Alano: Aprovado
2. Sara Matte Manhabosco: Aprovado
3. Amanda Dantas de Oliveira: Aprovado

Foi concedido um prazo de 30 dias para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:



Documento assinado digitalmente
Jose Henrique Alano
Data: 22/02/2022 09:08:03-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

1. _____

CPF: 036.950.749-



Documento assinado digitalmente
Sara Matte Manhabosco
Data: 17/02/2022 17:00:24-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

2. _____

CPF: 011.313.390-10

3. Amanda D. Oliveira

CPF: 012.372.664-67



Documento assinado digitalmente
JORGE AIRTON BADIN DE OLIVEIRA
Data: 22/02/2022 11:28:32-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Jorge Airton Badin de Oliveira: _____

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. José Henrique Alano a orientação neste caminho instigante, surpreendente, contagiante e revelador da ciência, a paciência com as minhas limitações, o apoio e o incentivo para superá-las.

À toda a minha família, à minha namorada Alessandra, e aos meus amigos a compreensão quando não pude estar presente e o apoio nos momentos difíceis.

Aos colegas do grupo LaCoe da FURG o forte trabalho em equipe.

Aos colegas e amigos da FURG o companheirismo, a ajuda e as várias oportunidades de aprendizado.

Ao corpo docente da FURG os ensinamentos que contribuíram na minha formação acadêmica.

Aos técnicos da FURG a ajuda na fabricação dos elementos de suporte utilizados nas eletrodeposições e a disponibilização de materiais e equipamentos.

Ao CEME-Sul, localizado na FURG, a paciência e os ensinamentos nas caracterizações das amostras em MEV, EDS e DRX num momento pandêmico de contatos restringidos e disponibilidades limitadas.

Aos colegas e amigos da UFPel, especialmente ao Professor Dr. Neftali Carreño e ao Dr. Guilherme Maron, as diversas vezes em que utilizei o laboratório e seus equipamentos ao realizar os ensaios eletroquímicos, bem como os ensinamentos adquiridos.

À Professora. Dr^a Irene Garcia da UFRGS pelo suporte na análise por XPS.

À banca examinadora deste trabalho a avaliação, as correções necessárias e as sugestões.

Quanto mais conhecemos, mais amamos.
(Leonardo da Vinci)

RESUMO

A adição de nanopartículas nos revestimentos eletrodepositados de Zn-Ni sobre aço baixo carbono tem ganhado atenção por aprimorar a sua resistência à corrosão. No entanto, o aumento da codeposição de Ni estimulada pelo pH baixo também tem sido uma das dificuldades da técnica pela alta evolução de H_2 . Estudos recentes indicam que o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem propriedades ácidas na sua superfície, o que pode ser utilizado para induzir um pH baixo no cátodo e aumentar o percentual de Ni no revestimento. Desta forma, neste estudo foram adicionadas nanopartículas de TT- Nb_2O_5 no banho ácido de eletrodeposição da liga Zn-Ni para avaliar as suas características morfológicas e cristalográficas, e a partir delas a sua resistência à corrosão. Os revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni+ Nb_2O_5 obtidos tiveram a as suas morfologias caracterizadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por difração de raios-X (DRX), as suas fases foram determinadas e os seus tamanhos de cristalito calculados. A composição química foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em solução de NaCl 3,5% pelas análises de potencial de circuito aberto (PCA), de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de polarização anódica potenciodinâmica (PAP), a fim de obter os potenciais de corrosão (E_{corr}), as resistências à polarização (R_p) e as correntes de corrosão (i_c) dos dois tipos de revestimentos e os mecanismos de corrosão foram discutidos e modelados por meio do circuito elétrico equivalente. Os resultados mostram que a adição de nanopartículas de TT- Nb_2O_5 causou modificação morfológica e cristalográfica do revestimento de liga de Zn-Ni. Com tal adição, a superfície tornou-se 73,93% mais hidrofóbica, a fase gama majoritária passou a ter orientação preferencial no pico 43^o medido com DRX. O revestimento de Zn-Ni teve tamanho de cristalito de 15,57 nm com 15,49% de Ni e o de Zn-Ni + 1 g/L Nb_2O_5 de 22,69 nm com 23,77 a 27,04% de Ni. O revestimento com adição adquiriu potencial mais nobre, com aumento de 329% na resistência à polarização e diminuição de 33,4% na corrente de corrosão. Além disso, a formação de trincas pelo H_2 adsorvido foi inibida pela adição de Nb_2O_5 .

Palavras-chave: Nanopartículas. Molhabilidade. Propriedades eletroquímicas. Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Zn-Ni alloy with nanoparticles addition electrodeposited on low carbon steel has gained attention because of its corrosion resistance enhancements. However, low pH has been one of its difficulties caused by the high H_2 evolution. Meanwhile, recent researches indicate that niobium pentoxide (Nb_2O_5) has acid properties on its surface, which may be used to induce a low pH on the cathode surface to enhance the amount of Ni in the coating. Hence, in this study, TT- Nb_2O_5 nanoparticles were added in the electrodeposition acid bath of Zn-Ni coating in order to control its morphological and crystallographical characteristics, and through them, its corrosion resistance. The Zn-Ni and Zn-Ni+ Nb_2O_5 coatings had their morphologies characterized via optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). By means of X-ray diffraction (XRD), their phases were determined, and their crystallite sizes were calculated. The chemical composition was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical characterizations were done in a NaCl 3,5% aqueous solution media and analyzed via open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic anodic polarization (PAP) to appreciate the coatings' corrosion potentials (E_{corr}), polarization resistances (R_p) and corrosion currents (i_c). Their corrosion mechanisms were discussed by equivalent electrical circuit models. The results show that TT- Nb_2O_5 nanoparticles addition caused modifications in the Zn-Ni coating's morphology and crystallography. Thus, compared with the Zn-Ni fabricated in this work, Zn-Ni+ Nb_2O_5 turned out 73.93% more hydrophobic and majority gamma phase at DRX's 43° peak became preferential. The Zn-Ni coating had crystallite size of 15.57 nm and 15.49%wt. Ni, while Zn-Ni + 1g/L Nb_2O_5 had 22.69 nm with 23.77 to 27.04%wt. Ni. By means of Nb_2O_5 nanoparticles addition, the coating achieved nobler potential, with enhancement of 329% in the polarization resistance, diminishing in 33.4% the corrosion current. As one of the major contributions, cracks caused by H_2 adsorbed in low pH electrodeposition were successfully inhibited by adding Nb_2O_5 nanoparticles in their chloride acid bath.

Keywords: Nanoparticles. Wettability. Electrochemical properties. Electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de fases da liga Zn-Ni	21
Figura 2.2 – Difrátogramas de raios-X da liga Zn-Ni obtidos por corrente contínua e pulsada.....	22
Figura 2.3 – Representação do recobrimento de CeO ₂ sobre SiO ₂	24
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental	33
Figura 3.2 – Micrografia do substrato	34
Figura 3.3 – Micrografia em MEV do Nb ₂ O ₅ sintetizado por 4h em micro-ondas.....	35
Figura 3.4 – Difrátograma de raios-X do Nb ₂ O ₅ sintetizado por 4h em micro-ondas	36
Figura 3.5 – Disposição dos equipamentos utilizados na eletrodeposição	37
Figura 3.6 – Montagem da célula eletroquímica de três eletrodos	45
Figura 4.1 – Micrografia em MO dos revestimentos de Zn-Ni com adições de Nb ₂ O ₅	47
Figura 4.2 – Difrátogramas dos testes de concentração de Nb ₂ O ₅ no banho eletrolítico	49
Figura 4.3 – Seção transversal dos revestimentos de Zn-Ni	52
Figura 4.4 – Determinação da molhabilidade pela medição do ângulo de contato (α)	53
Figura 4.5 – Seção transversal dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni+Nb ₂ O ₅	55
Figura 4.6 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni	56
Figura 4.7 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni e análise química em EDS.....	57
Figura 4.8 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni+Nb ₂ O ₅	58
Figura 4.9 – Análise química por EDS do revestimento de Zn-Ni+Nb ₂ O ₅	59
Figura 4.10 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni+Nb ₂ O ₅ em 10000x	61
Figura 4.11 – Espectro de fotoelétrons para o revestimento de Zn-Ni+Nb ₂ O ₅	62
Figura 4.12 – Potencial de circuito aberto	63
Figura 4.13 – Diagrama de Nyquist obtido pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica em NaCl 3,5%	65
Figura 4.14 – Circuito elétrico equivalente modelado para o revestimento de Zn-Ni	68
Figura 4.15 – Circuito elétrico equivalente para o revestimento de Zn-Ni	69
Figura 4.16 – Circuito elétrico equivalente para o revestimento de Zn-Ni+Nb ₂ O ₅	70

Figura 4.17 – Polarização anódica potenciodinâmica	71
Figura 4.18 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni após ensaio eletroquímico.....	72
Figura 4.19 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 após ensaio eletroquímico	73
Figura 4.20 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni 96 dias após a eletrodeposição	73
Figura 4.21 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 96 dias após a eletrodeposição	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química do aço 1020	19
Tabela 2.2 – Influência do percentual de níquel no tamanho de grão da liga Zn-Ni..	23
Tabela 2.3 – Efeito da adição de nanopartículas de Al_2O_3 na corrente de corrosão.	23
Tabela 3.1 – Espectrometria de emissão óptica do substrato de aço carbono	34
Tabela 3.2 – Parâmetros do banho eletrolítico utilizado.....	39
Tabela 4.1 – Tamanho médio de cristalito ($D_{\text{médio}}$)	51
Tabela 4.2 – Valores dos ângulos de contato determinado no ensaio de molhabilidade	54
Tabela 4.3 – Valores ótimos de fitting modelados para o CEE dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni+ Nb_2O_5	68
Tabela 4.4 – Corrente de corrosão calculado pela extrapolação dos declives de Tafel	71

LISTA DE ABREVIATURAS

CEE	circuito elétrico equivalente
DRX	difratômetro de raios-X
EDS	espectroscopia por energia dispersiva de raios-X
EEO	espectrômetro de emissão óptica
EIE	espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
MEV	microscópio eletrônico de varredura
MO	microscópio óptico
Nb ₂ O ₅	pentóxido de nióbio
Ni	níquel
PAP	polarização anódica potenciodinâmica
PCA	potencial de circuito aberto
PIB	produto interno bruto
SCE	eletrodo saturado de calomelano
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
UFPEL	Universidade Federal de Pelotas
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
Zn	zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

α	ângulo de contato
β	fase beta da liga zinco e níquel
δ	fase delta da liga zinco e níquel
γ	fase gama da liga zinco e níquel
R\$	valor monetário em Reais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS GERAIS	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2	ESTADO DA ARTE	19
2.1	ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO-NÍQUEL	19
2.2	ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS NANOCOMPÓSITOS	23
2.3	NANOPARTÍCULAS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO	25
2.3.1	Formas de Síntese do Nb₂O₅	27
2.4	MÉTODO E PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE AÇO BAIXO CARBONO	34
3.3	OBTENÇÃO DA NANOPARTÍCULA	35
3.4	PROJETO DOS ELEMENTOS DE SUPORTE E MONTAGEM	36
3.5	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO	37
3.5.1	Eletrodos	38
3.5.2	Densidade de Corrente Elétrica.....	38
3.5.3	Banho Eletrolítico	39
3.5.4	Preparação das Amostras de Aço para a Eletrodeposição	40
3.5.4.1	Preparo da superfície	40
3.5.4.2	Ativação da superfície	40
3.6	MÉTODO DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	41
3.6.1	Definição da Concentração de Nb₂O₅ no Banho Eletrolítico	42
3.6.2	Definição da Espessura do Revestimento.....	42
3.7	ELETRODEPOSIÇÕES DEFINITIVAS.....	42
3.8	MOLHABILIDADE.....	42
3.9	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	43
3.9.1	Caracterização Microestrutural e Morfológica	43
3.9.1.1	Microscopia Óptica	43
3.9.1.2	Difração de Raios-X	43

3.9.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.9.1.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.....	44
3.9.2	Caracterização da Corrosão Eletroquímica.....	44
3.9.2.1	Potencial de Circuito Aberto	45
3.9.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	45
3.9.2.3	Polarização Anódica Potenciodinâmica.....	45
3.9.2.4	Análise do Efeito do Ensaio de Corrosão Eletroquímica no Revestimento	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	TESTES DE CONCENTRAÇÃO DE Nb_2O_5 NO BANHO ELETROLÍTICO	47
4.1.1	Morfologia por MO.....	47
4.1.2	Difração de Raios-X.....	48
4.1.2.1	Análise das Fases	48
4.1.2.2	Cálculo do Tamanho de Cristalito	50
4.2	TESTES DE ESPESSURA DO REVESTIMENTO	52
4.3	ENSAIO DE MOLHABILIDADE	53
4.4	MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS DEFINITIVOS.....	55
4.4.1	Morfologia em MEV e Composição por EDS e XPS.....	55
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA	63
4.5.1	Potencial de Circuito Aberto.....	63
4.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	64
4.5.3	Polarização Anódica Potenciodinâmica	70
4.5.4	Análise Morfológica Após Ensaio Eletroquímico	72
5	CONCLUSÕES	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
7	REFERÊNCIAS	78
7.1	REFERÊNCIAS NOMINAIS.....	78
7.2	REFERÊNCIAS POR EXTRATO.....	84
7.3	REFERÊNCIAS POR QUALIS	85
7.4	REFERÊNCIA POR DATA DOS ARTIGOS.....	86
APÊNDICE A – ELEMENTOS DE SUPORTE.....		87
APÊNDICE B – DESENHO DA MONTAGEM DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS.....		88

APÊNDICE C – DESENHO DA BASE DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS	89
APÊNDICE D – DESENHO DA HASTE DA BASE DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS.....	90
APÊNDICE E – DESENHO DA TAMPA DE ELETRODEPOSIÇÃO DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS.....	91
APÊNDICE F – DESENHO DA TAMPA DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	92
APÊNDICE G – DESENHO DO ADAPTADOR DE 3/4" DAS TAMPAS DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS.....	93
APÊNDICE H – DESENHO DA HASTE DE FIXAÇÃO DO CONTRA ELETRODO .	94
APÊNDICE I – DESENHO DO RESERVATÓRIO PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE AMOSTRAS.....	95
APÊNDICE J – DESENHO DO MOLDE PARA A FABRICAÇÃO DA VEDAÇÃO UTILIZADA NA TAMPA PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	96

1 INTRODUÇÃO

No estudo conduzido pela Universidade de Cambridge (HOAR, 1971), estimou-se que 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB) do Reino Unido era gasto para repor as perdas causadas pela corrosão. Como exemplo deste impacto pelo ponto de vista econômico, no levantamento financeiro do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE) para o ano de 2018 (SEBRAE, 2019), 30% do PIB da cidade de Rio Grande foi gerado pela indústria, cujo valor total foi R\$ 10,8 bilhões. Logo, pela estimativa de Hoar, R\$ 380 milhões seriam gastos para reparar os danos causados pela corrosão naquele ano. Tal projeção pode ser percebida como a importância para o estudo do tema.

Já do ponto de vista de engenharia, a corrosão não deve ser negligenciada. Por um lado, o superdimensionamento é utilizado a fim de prever a perda de material ao longo do tempo, o que encarece o projeto de estruturas metálicas por conta do material que não precisaria ser adicionado por critérios de esforços mecânicos. Por outro lado, a corrosão acelera os fenômenos relacionados à fadiga, intensificando a formação de pites e inícios de trinca, os quais levam os conjuntos mecânicos a falhas catastróficas. Além disso, a alta umidade e a presença de cloretos da atmosfera marinha intensificam o problema (GENTIL, 2011). Além do fator ambiental, o tipo de atividade industrial pode acelerar tal fenômeno, como nas fábricas de fertilizantes (GARCIA et al., 2010), onde a presença de íons diversos como os fluoretos são ainda mais agressivos. Qual seja a forma de falha, os riscos pessoal, ambiental e patrimonial inerentes à corrosão devem ser considerados.

Existem diversas soluções para evitar os problemas relacionados à corrosão. Uma delas é a utilização de materiais especiais que suportem ao mesmo tempo os esforços mecânicos e a ação agressiva do meio. No entanto, tais materiais são geralmente mais caros, e como a corrosão é um fenômeno de superfície, pode não ser necessário que a peça ou a estrutura seja totalmente constituída desse material. Por outro lado, pode ser aplicado um revestimento. Tal método é economicamente interessante porque alia as propriedades mecânicas de um substrato às propriedades físico-químicas de um revestimento. Em outras palavras, um aço baixo carbono pode ser usado para suportar esforços mecânicos, e ser protegido do meio externo por um revestimento, sendo ambos de baixo custo.

Uma das soluções mais aplicadas é a proteção catódica do aço com revestimentos de zinco metálico (MARTINS, 2009) (OLUYORI et al., 2017) (PENG et al., 2020). Estudos recentes aplicam a técnica da eletrodeposição de ligas de Zn, como Zn-Cu (LI et al., 2019), Zn-Fe (ARRIGHI et al., 2021), Zn-Co (PANDIYARAJAN et al., 2021), Zn-Mo (HARA; ŚWIĄTEK; OZGA, 2020), Zn-Mn (TOUAZI et al., 2022), sobretudo Zn-Ni (ANWAR et al., 2021), a fim de gerar fases que apresentam maior estabilidade química e mecânica que o Zn puro. Além disso, materiais compósitos de matriz de liga de Zn podem ser gerados por eletrodeposição, através da adição de nanopartículas no banho eletrolítico, com a finalidade de controlar a orientação cristalográfica e o tamanho de grãos da liga, bem como a topologia da superfície, o que tem se mostrado vantajoso para melhorar as resistências à corrosão e ao desgaste dos revestimentos (LOTFI et al., 2018) (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020). Ainda, esta técnica permite combinar elementos de liga com diferentes pontos de fusão utilizando baixa quantidade de energia, em comparação com o método por deposição a quente, já que a eletrodeposição é realizada em banhos de sais dos cátions metálicos em temperaturas próximas de 40 °C.

Portanto, percebendo-se a supremacia nacional relacionada à extração e à produção de nióbio metálico, um elemento químico de estudos e aplicações crescentes (ALVES; COUTINHO, 2019) (SILVEIRA; RESENDE, 2020), foi utilizado neste trabalho um subproduto da sua obtenção, o Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio), cujas nanopartículas sintetizadas em laboratório foram adicionadas ao banho eletrolítico para eletrodepositar um revestimento de matriz metálica de Zn-Ni sobre um substrato de aço ASTM 1020, cuja composição química é característica de aços estruturais. Além disso, estudos recentes (CARREIRA BATALHA et al., 2020) indicam que a fase TT- Nb_2O_5 tem propriedades ácidas na superfície das suas nanopartículas, as quais podem causar um impacto singular na eletrodeposição. Com este estudo, almeja-se contribuir com uma investigação do seu efeito na resistência à corrosão da liga Zn-Ni, uma vez que existem trabalhos envolvendo essa adição na eletrodeposição de Zn (OLUYORI et al., 2017) e de Ni (MOHAN REDDY; PRAVEEN; PRAVEEN KUMAR, 2017) separadamente, mas não da sua liga, que é a mais empregada para proteger o aço da corrosão (LOTFI et al., 2018).

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a resistência à corrosão do revestimento de liga de Zn-Ni eletrodepositado com adição de nanopartículas de Nb_2O_5 em banho ácido de cloretos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da adição de Nb_2O_5 na morfologia, nas fases, nas orientações cristalográficas, no tamanho médio do cristalito e na composição química da liga Zn-Ni;
- Obter um revestimento de interface homogênea com o substrato e com espessura próxima de 10 μm ;
- Avaliar o efeito da adição de Nb_2O_5 na molhabilidade do revestimento;
- Realizar ensaios eletroquímicos para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos de Zn-Ni e de Zn-Ni com adição de Nb_2O_5 , bem como o mecanismo de corrosão apresentado;
- Avaliar o efeito dos ensaios eletroquímicos na integridade dos revestimentos;

2 ESTADO DA ARTE

O aço é um dos materiais mais utilizados no mundo (LI, Y et al., 2021), por aliar boa resistência mecânica e baixo custo, sobretudo os de baixo carbono. Tais aplicações incluem estruturas metálicas de equipamentos e tubulações nos mais diversos tipos de indústrias (NOVIKOV et al., 2021) e estruturas off-shores (RAJPUT; PAIK, 2021) como plataformas de extração de petróleo e navios, por exemplo.

A ABNT NBR NM 87 estabelece a composição química para o aço 1020, um aço baixo carbono normalmente empregado em estruturas metálicas (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Composição química do aço 1020

Aço	% C	% Mn	% S	% P
1020	0,18 – 0,23	0,30 – 0,60	0,05 (máx.)	0,04 (máx.)

Fonte: ABNT NBR NM 87

No entanto, o aço carbono reage facilmente com a atmosfera pela interação com a umidade e seus íons (RAJPUT; PAIK, 2021). Tal exposição causa a oxidação e a corrosão do material metálico (LI, Z et al., 2021), resultando na perda de massa e deterioração das suas propriedades mecânicas.

Como estudado por Yule e colaboradores (YULE et al., 2020), a corrosão é um fenômeno de superfície. Logo, uma das formas de reduzi-la é evitar a exposição da superfície do aço ao ambiente. Esta é uma alternativa viável, pois a utilização de revestimentos permite prolongar a vida útil de um material mais barato, como o aço carbono, em ambientes agressivos a ele.

Dentre as diversas técnicas aplicadas e estudadas com essa finalidade, a eletrodeposição tem se mostrado uma solução que combina boa durabilidade química e mecânica com baixo custo de aplicação (LI et al., 2020).

2.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO-NÍQUEL

Na busca por evitar a corrosão e o desgaste mecânico da superfície do aço carbono, o revestimento de Zn (zinco), inicialmente aplicado por galvanização a quente em banho do metal líquido (PENG et al., 2020), foi desenvolvido para isolar o

aço do ambiente e servir de ânodo de sacrifício quando a falha mecânica do revestimento causa a exposição do substrato.

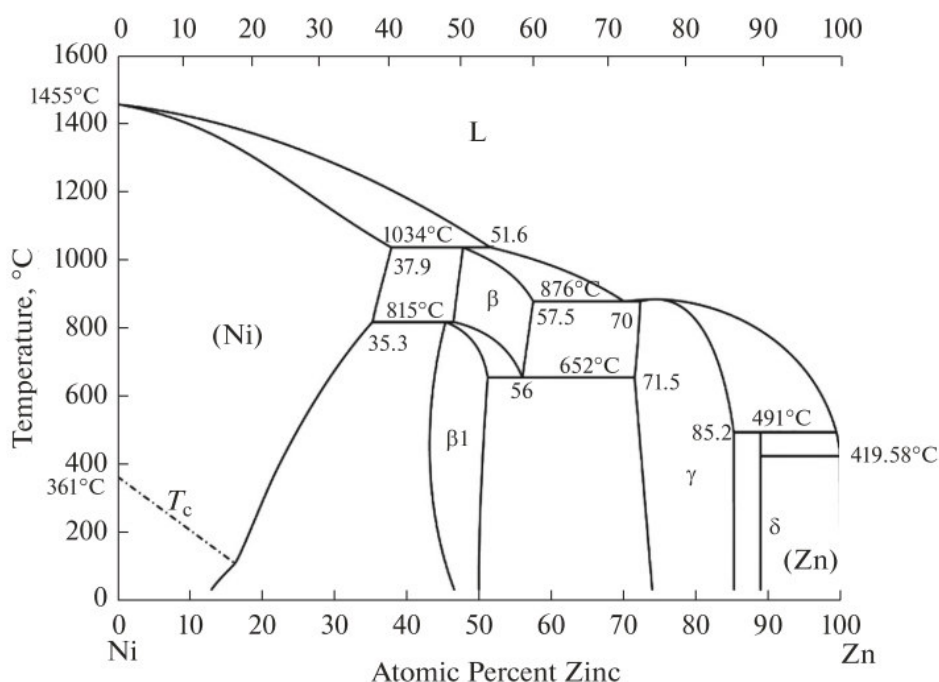
Como forma de diminuir o custo do revestimento de Zn metálico, estudos vêm sendo conduzidos a fim de gerar essa proteção por meio da eletrodeposição (MARTINS, 2009), já que manter o metal no estado líquido envolve alto gasto energético. Além disso, é comum a utilização de metais pesados na galvanização a quente. O chumbo, por exemplo, é adicionado para controlar a viscosidade e a tensão superficial do banho de Zn líquido para permitir a adesão do revestimento (PENG et al., 2020). Por outro lado, com a eletrodeposição, o gasto energético é menor, visto que não há necessidade de manter o metal no estado líquido, e a utilização de elementos tóxicos como o cádmio e os cianetos tem sido substituída satisfatoriamente por outros ligantes, com banhos ácidos e alcalinos (LOTFI et al., 2018).

O alto potencial de eletrodo do Zn em relação ao aço produz uma alta dissolução do revestimento quando o substrato é exposto (NASRI et al., 2018). Por esse motivo, o Zn ligado é mais aplicado (ABEDINI et al., 2020). Isso porque a adição de elementos de liga como cádmio (Cd), níquel (Ni), ferro (Fe), cobalto (Co), entre outros, torna o potencial de eletrodo da liga mais próximo do aço, deixando o revestimento mais nobre que o Zn puro, reduzindo a corrente de corrosão e a velocidade de dissolução do Zn (NASRI et al., 2018).

Já a adição de Ni é uma alternativa ao Cd, (LOTFI et al., 2018), um elemento altamente tóxico. Desta forma, a fase gama pode ser obtida com o emprego de Ni na liga de Zn, sendo que um teor entre 12 e 14% de Ni a torna cerca de cinco vezes mais resistente à corrosão que o Zn puro (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996).

Na Figura 2.1 é apresentado o diagrama de fases da liga Zn-Ni. Observa-se que a fase gama compreende uma faixa de aproximadamente 11 a 50% de Ni, em temperatura ambiente.

Figura 2.1 – Diagrama de fases da liga Zn-Ni

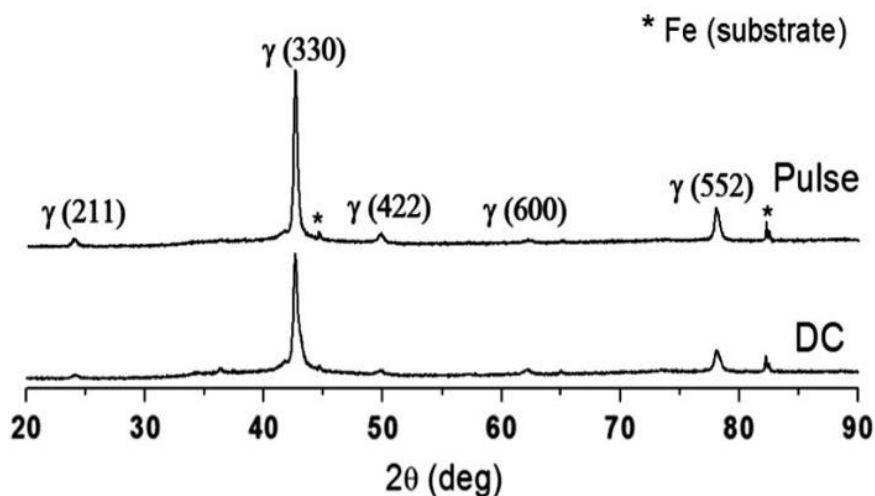


Fonte: (LOTFI et al., 2018)

Abou-Krishna e colaboradores (ABOU-KRISHA; ASSAF; TOGHAN, 2007) estudaram o efeito do incremento de sais de Ni no banho eletrolítico e as fases apresentadas no revestimento. Neste estudo, os autores observaram a eletrodeposição anômala de Zn e Ni, ou seja, o Zn depositou-se preferencialmente ao Ni com as mesmas concentrações de seus sais no banho. Além disso, concluíram que o aumento da concentração de Ni no banho eletrolítico produz o aumento da fase gama da liga.

Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2015a) estudaram a eletrodeposição da liga Zn-Ni por corrente contínua e por corrente pulsada. Observaram por meio de espectrômetro de fluorescência de raios-X que é possível obter a fase gama $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ pura (Figura 2.2) com 10,4% de Ni e 10,9% de Ni, respectivamente, com os dois métodos.

Figura 2.2 – Difratogramas de raios-X da liga Zn-Ni obtidos por corrente contínua e pulsada



Fonte: (GHAZIOF; GAO, 2015a)

Pagotto e colaboradores (PAGOTTO; DE ALVARENGA FREIRE; BALLESTER, 1999) estudaram o efeito da eletrodeposição na resistência à corrosão da liga Zn-Ni obtida por corrente contínua e por corrente pulsada. Perceberam que a segunda forma produziu grãos mais refinados, o que gerou um revestimento mais compacto, resultando em melhora na resistência à corrosão.

Nasri e colaboradores (NASRI et al., 2018), estudaram a influência da adição de Ni na resistência ao desgaste. A partir do difratograma de raios-X das ligas produzidas, utilizaram a equação de Debye-Scherrer (Eq. 2.1) para calcular o tamanho de cristalito (Tabela 2.2). Concluíram que a liga mais refinada com 14% de Ni obteve maior microdureza Vickers, menor coeficiente de atrito e melhor resistência ao desgaste, com menor perda de massa em ensaio de deslizamento.

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde:

D: tamanho do cristalito;

λ : comprimento de onda do raios-x;

β : largura do pico na sua meia altura;

θ : ângulo de Bragg do pico.

Tabela 2.2 – Influência do percentual de níquel no tamanho de grão da liga Zn-Ni

Liga	Tamanho médio do cristalito (nm)
Zn puro	7000
Zn–Ni 8%	50
Zn–Ni 14%	35

Fonte: (NASRI et al., 2018)

Pela tabela 2.1, é possível perceber que o aumento de níquel até 14% causou o refinamento do cristalito e produziu um revestimento mais refinado que o de Zn puro.

2.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS NANOCOMPÓSITOS

A eletrodeposição também é vantajosa do ponto de vista da versatilidade de elementos e materiais de reforço que podem ser incorporados no revestimento. Estudos recentes combinam matrizes metálicas e nanopartículas.

Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2015a) também estudaram o efeito da adição de nanopartículas de Al_2O_3 no banho eletrolítico da liga Zn-Ni por corrente contínua e pulsada. Neste trabalho, utilizaram uma solução de Al_2O_3 com tamanho de nanopartícula de 10 nm. A partir do difratograma de raios-X obtido, calcularam o tamanho de cristalito utilizando a Equação 2.1, e concluíram que a adição de nanopartículas causou um refinamento de 30 nm em corrente contínua, para 23 nm, e de 25 nm em corrente pulsada para também 23 nm. Tal refinamento também contribuiu para a melhora na resistência à corrosão. Na Tabela 2.3 é possível observar que a adição de nanopartículas diminui drasticamente a corrente de corrosão, sendo mais eficiente em nuclear e refinar o grão que a utilização de corrente pulsada.

Tabela 2.3 – Efeito da adição de nanopartículas de Al_2O_3 na corrente de corrosão

Revestimento	$i_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Zn-Ni Corrente Contínua	6
Zn-Ni Corrente Pulsada	2
Zn-Ni- Al_2O_3 Corrente Contínua	0,8
Zn-Ni- Al_2O_3 Corrente Pulsada	1

Fonte: (GHAZIOF; GAO, 2015a)

Shourgeshty e colaboradores (SHOURGESHTY et al., 2017) também estudaram o efeito da adição de Al_2O_3 na eletrodeposição da liga de Zn-Ni. Concordando com os trabalhos de (GHAZIOF; GAO, 2015a), observaram que o nanocompósito gerado obteve melhor resistência à corrosão e ao desgaste.

Xiang e colaboradores (XIANG et al., 2018) prepararam uma solução contendo partículas nano e micrométricas de SiO_2 e de CeO_2 em combinação. Observaram que as nanopartículas de CeO_2 envolveram cada aglomerado maior de partículas de SiO_2 (Figura 2.3). Dessa forma, tendo o CeO_2 características hidrofóbicas, a partícula combinada de SiO_2 e CeO_2 é repelida pelo banho eletrolítico e adsorvida na superfície do metal sendo depositado, gerando revestimentos mais compactos. Como resultado, observaram em testes de corrosão que o revestimento de Zn-Ni tem sua corrente de corrosão diminuída em uma ordem de grandeza pela adição de nanopartículas de CeO_2 , causado pelo refinamento do grão da liga, como explicado por outras referências. Adicionando a combinação de nanopartículas de CeO_2 à superfície das partículas maiores de SiO_2 , conseguiram um revestimento mais hidrofóbico que o de Zn-Ni e o de Zn-Ni+ SiO_2 , mais compacto e com a metade da corrente de corrosão que a de Zn-Ni+ SiO_2 .

Figura 2.3 – Representação do recobrimento de CeO_2 sobre SiO_2



Fonte: (XIANG et al., 2018)

Anwar e colaboradores (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020) utilizaram nanopartículas de TiO_2 para refinar o grão da liga Zn-Ni, de 45,09 nm para 25,84 nm. Demonstraram que o potencial de corrosão de $-1,00 \text{ V}_{(\text{SCE})}$ foi reduzido para um potencial mais nobre de $-0,90 \text{ V}_{(\text{SCE})}$, o que diminui a dezincificação do revestimento, e com menor corrente de corrosão, de $732 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $176 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que diminui a taxa de perda de massa. Katamipour e colaboradores (KATAMIPOUR; FARZAM; DANAEE, 2014), assim como Praveen e colaboradores (PRAVEEN; VENKATESHA,

2011) também estudaram o nanocompósito Zn-Ni+TiO₂, chegando nos mesmos efeitos.

Outros autores obtiveram compósitos com a liga de Zn-Ni utilizando diversos tipos de nanopartículas como ZrO₂, SiC, Al₂O₃ (ROVENTI et al., 2017) (ATAIE; ZAKERI, 2016), até mesmo nanotubos de carbono como fase de reforço (PRAVEEN; VENKATESHA, 2009), obtendo resultados de refinamento de grão e melhora na resistência à corrosão.

Como citado por Li e colaboradores (LI, B et al., 2020), o refinamento de grão pode ser atribuído aos pontos de nucleação gerados por cada nanopartícula adicionada, ao passo que elas também constituem-se numa barreira ao crescimento dos grãos, definindo o seus contornos.

Outra forma de estruturar o revestimento de Zn-Ni é modificando a sua topologia. Soleimangoli e colaboradores (SOLEIMANGOLI et al., 2020) estudaram o efeito da modificação dos cristais da liga Zn-Ni causada pela adição de NH₄Cl no banho eletrolítico. Concluíram que a superfície obtida sem o agente modificante apresentou grãos regulares com baixa rugosidade. Por outro lado, com o aumento da concentração de NH₄Cl houve forte alteração topológica, resultando em grãos piramidais pontiagudos. Como efeito, o revestimento tornou-se superhidrofóbico, com ângulo de contato entre a gota d'água deionizada e a superfície de 154,8° e rugosidade Sa máxima de 100,70 nm, comparado com o revestimento produzido sem adição de NH₄Cl, com ângulo de contato de 100° e Sa máxima de 41,43 nm. Além disso, nos testes eletroquímicos de corrosão, a resistência à polarização foi 371 vezes maior e a corrente de corrosão 340 vezes menor que a superfície não tratada.

2.3 NANOPARTÍCULAS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Mais de 88% da produção mundial de Nb (nióbio) é feita no Brasil, onde estão localizadas 80,2% das reservas conhecidas, seguido do Canada, que detém 17,6% (SILVEIRA; RESENDE, 2020). Conforme explicam Alves e colaboradores, a cada 100 toneladas do minério contendo 2,5% de Nb, extraem-se 2200 kg de FeNb e 300 kg de Nb₂O₅ (ALVES; COUTINHO, 2019), dos quais podem ser aplicados diretamente ou processados para obter o metal isolado.

O Nb é um elemento químico metálico utilizado em diversos segmentos industriais (ZHANG et al., 2021). Como exemplos, na siderurgia é aplicado na

melhoria das propriedades mecânicas dos aços microligados (OLIVEIRA; GONZALEZ, 2020) e ferros fundidos (PAN et al., 2020). Devido também ao seu alto ponto de fusão de 2468 °C, o metal é utilizado na indústria aeroespacial (ZHU et al., 2021), onde é adicionado nas ligas empregadas nos motores para elevar a resistência à oxidação e às altas temperaturas que chegam a cerca de 1800 °C na câmara de combustão e 2100 °C na turbina (YADAV et al., 2019). Em filmes semicondutores de ZnO (HAMMAD; ABDEL-WAHAB; JILANI, 2021), a dopagem com Nb modifica as suas propriedades ópticas e permite a fabricação de diversos tipos de sensores de gases.

Já o Nb₂O₅, um composto geralmente branco em formato de pó, é o estado termodinamicamente mais estável do sistema nióbio-oxigênio, podendo ocorrer no estado amorfo ou em diversas polimorfias cristalinas (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016), as quais também apresentam propriedades diferentes, que variam conforme a sua via de síntese. Na área de eletrônica, Jones et al, estudaram as propriedades eletroquímicas das estruturas cristalinas anisotrópicas das fases H-Nb₂O₅, monoclinica e T-Nb₂O₅, ortorrômbica, para a utilização em baterias de rápida recarga e alta capacidade, bem como em supercapacitores fabricados com íons lítio. Embora a fase T seja a mais utilizada, concluíram que os métodos de síntese da fase H podem torná-lo interessante em aplicações como anodo em altas frequências (WHEELER-JONES; LOVERIDGE; WALTON, 2021). Em aplicações químicas, seu emprego como catalizador foi estudada por Batalha e colaboradores (CARREIRA BATALHA et al., 2020), os quais concluíram que menores tempos de síntese formaram nanopartículas mais eficientes na conversão de álcoois em reações químicas de oxidação.

Oluyori e colaboradores (OLUYORI et al., 2017) eletrodepositaram Zn em substrato de aço-carbono utilizando 10 e 20 g/l de Nb₂O₅ no banho eletrolítico. Observaram, no ensaio de desgaste mecânico de deslizamento de esfera sobre amostra, que a resistência ao desgaste da camada eletrodepositada foi cerca de três vezes maior que a do substrato de aço. Já no ensaio eletroquímico de corrosão por polarização anódica potenciodinâmica, perceberam que o revestimento fabricado com maior concentração da nanopartícula no banho e maior densidade de corrente de deposição obteve melhor resistência à polarização, traduzindo-se em menor corrente de corrosão. Concluíram que as nanopartículas de Nb₂O₅ preencheram poros onde o Zn metálico não fora eletrodepositado, funcionando como barreira à difusão do eletrólito durante o ensaio de corrosão. No entanto, não fizeram a comparação com o revestimento de Zn sem a adição da carga para efeito de comparação.

De forma semelhante, Mohan e colaboradores estudaram a eletrodeposição de Ni em substrato de aço-carbono com adição de Nb_2O_5 no banho eletrolítico (MOHAN REDDY; PRAVEEN; PRAVEEN KUMAR, 2017). Observaram que 1 g/L de Nb_2O_5 no banho eletrolítico foi a concentração ótima, dado que houve aglomeração das nanopartículas no banho em maior concentração, reduzindo a sua transferência para o revestimento por conta do seu tamanho aumentado. Paralelamente, perceberam que essa transferência das nanopartículas para o revestimento foi maior em corrente pulsada. Além disso, analisaram que a sua deposição acontece nos poros do revestimento metálico. Logo, a fixação delas foi limitada pela disposição de vazios do revestimento, e não apenas pela sua concentração no banho. Então, uma vez que os poros disponíveis já estivessem ocupados, não haveria espaços para a inclusão de novas nanopartículas. Como efeito da adição de Nb_2O_5 , concluíram que houve melhora na resistência à corrosão do revestimento, tanto em corrente contínua como em corrente pulsada.

Luo et al estudaram o efeito do pH da solução no potencial de superfície do Nb_2O_5 (LUO; SHIH; SHIH, 2004) pela medição do seu potencial zeta (ζ). Observaram que existe acúmulo de cargas negativas na superfície do Nb_2O_5 e que a diminuição do pH pode mudar o seu comportamento elétrico superficial de um caráter negativo, ocorrendo do pH 12 até aproximadamente 3, passando por um ponto isoelétrico entre o pH 2,8 e 2,6, comportamento superficial positivo abaixo do ponto isoelétrico, em pH menor de 2,6. Tal comportamento superficial do Nb_2O_5 pode determinar a forma na qual as suas nanopartículas são incorporadas. Como o substrato é conectado no polo negativo da fonte, é conveniente que as nanopartículas adquiram caráter positivo para que ocorra a sua atração através do campo elétrico aplicado na eletrodeposição.

2.3.1 Formas de Síntese do Nb_2O_5

O Nb_2O_5 pode ser obtido diretamente pelo processamento do minério de Nb, como explicado por Alves e colaboradores (ALVES; COUTINHO, 2019). Também é possível obtê-lo em laboratório por diversas vias. Jones et al (WHEELER-JONES; LOVERIDGE; WALTON, 2021), sintetizaram o material via hidrotermal simples partindo de uma solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio com ácido oxálico. Neste método, há condução de calor através de uma parede, onde as regiões mais próximas do calor aplicado têm uma evolução diferente do núcleo mais frio.

Batalha et al (CARREIRA BATALHA et al., 2020), usaram a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a partir de uma solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio e peróxido de hidrogênio. De forma comparativa, a via hidrotermal assistida por micro-ondas é mais conveniente que a forma simples quando se deseja produzir em menor tempo e com partículas de tamanho mais homogêneo, visto que todo o material é aquecido de forma semelhante (RUWER et al., 2020).

Além das vias hidrotérmicas, de acordo com Nico et al (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016) são comuns outras vias de síntese, como anodização, transporte químico e sol-gel.

2.4 MÉTODO E PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição consiste em reduzir cátions metálicos num substrato por meio de uma fonte externa de energia elétrica. Tais cátions provêm dos seus sais, que são dissolvidos no banho eletrolítico utilizando diferentes formulações, que podem ser ácidas ou alcalinas, podendo conter também aditivos. Neste banho, são imersos dois eletrodos. O ânodo é conectado ao polo positivo da fonte de energia, e funciona como eletrodo de sacrifício. No polo negativo tem-se o cátodo, onde é conectado o substrato a receber a deposição. De acordo com Lotfi et al (LOTFI et al., 2018), os parâmetros principais são os reagentes e suas concentrações, o pH e a temperatura do banho, bem como a sua agitação e o tipo e a densidade de corrente aplicada entre os eletrodos. Além dos parâmetros anteriores, Martins (MARTINS, 2009) analisou o efeito do pré-tratamento e concluiu que a correta preparação da superfície do substrato é de fundamental importância para obter um revestimento íntegro, homogêneo e aderente.

Dentre os diferentes tipos de banhos, os de sulfatos e os de cloretos são os mais comuns, podendo ocorrer em meios ácidos ou alcalinos (LOTFI et al., 2018). Formulações ácidas de citrato tem ganhado atenção recentemente, por funcionar como agente complexante, a fim de facilitar o transporte de íons metálicos ao substrato (ASSELI et al., 2019) (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020).

Chandrasekar e colaboradores (CHANDRASEKAR; SRINIVASAN; PUSHPAVANAM, 2009) estudaram a diferença entre banhos ácidos e alcalinos. Concluíram que os banhos ácidos incorporam mais Ni que os alcalinos com as mesmas concentrações de seus sais no banho eletrolítico.

Nos banhos ácidos de sulfatos, os reagentes mais comuns são sulfato de zinco (ZnSO_4), sulfato de níquel (NiSO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) para reduzir o pH do banho (GHAZIOF; GAO, 2015a) (NASRI et al., 2018) (FAID; GALVAN, 2020). Já nos banhos ácidos de cloretos, os reagentes mais comuns são cloreto de zinco (ZnCl_2), cloreto de níquel (NiCl_2) e ácido clorídrico (HCl) para reduzir o pH do banho (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996) (LEI et al., 2020). Como os cátions H^+ dos banhos ácidos também são reduzidos no cátodo causando uma elevação do pH da solução, é comum a utilização de ácido bórico (H_3BO_3) como agente tamponante, o qual ioniza-se na medida em que o gás H_2 é formado (MARTINS, 2009). Além disso, o ácido bórico forma complexos com o Ni^{2+} , o que aumenta a facilidade de sua deposição na liga. Ademais, a utilização de sais como o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e o cloreto de potássio (KCl) aumenta a condutividade elétrica do banho, o que melhora a homogeneidade do revestimento em peças de geometrias complexas (LOTFI et al., 2018).

Nos banhos alcalinos, as formulações comumente empregadas compreendem a utilização de óxido de zinco (ZnO), sulfatos como ZnSO_4 , NiSO_4 , Na_2SO_4 , sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e hidróxido de sódio (NaOH) (CHANDRASEKAR; SRINIVASAN; PUSHPAVANAM, 2009) (MAGAGNIN; NOBILI; CAVALLOTTI, 2015) (MAGAGNIN; NOBILI; CAVALLOTTI, 2015) (ROVENTI et al., 2017) (ABEDINI et al., 2019).

Segundo Lotfi e colaboradores (LOTFI et al., 2018), os aditivos são utilizados para aprimorar a interação dos íons metálicos do banho eletrolítico com a superfície do substrato, podendo controlar características do depósito como a homogeneidade, a rugosidade, o brilho, o tamanho de grão, a tensão residual, entre outros. Dentre os aditivos mais empregados na eletrodeposição, estão os agentes surfactantes (HARA; ŚWIĄTEK; OZGA, 2020). Alfantazi e colaboradores (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996) utilizaram o surfactante lauril sulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) para aumentar a molhabilidade do eletrólito no substrato, a fim de viabilizar maior aproximação dos íons metálicos ao cátodo, o que reduz a quantidade de vazios no revestimento.

Abou-Krishna estudou o efeito da variação do pH na eletrodeposição da liga ternária de Zn-Ni-Fe (ABOU-KRISHA, 2012). Para o pH 4,0, obteve um revestimento com grãos maiores com 10,1% de Ni. No pH 2,5, observou que o revestimento teve grãos finos e uniformes, com 11,5 % de Ni. Já no pH 1,0, o autor observou a maior incorporação de Ni, 35,1%, com uma morfologia que, embora fosse mais refinada, apresentou vazios, os quais atribuiu à formação local de gás hidrogênio. Dessa forma,

o autor concluiu que a redução do pH do banho gera um revestimento mais refinado e com mais Ni. Concordando com as suas observações, Anwar et al (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2019) utilizaram EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) para formar complexos com os íons metálicos e facilitar as suas reduções no cátodo. Perceberam que sem EDTA no banho, o qual mantiveram a 20 °C, o pH equivalente a 2,0 resultou num revestimento com trincas e vazios, os quais também concluíram serem provenientes das bolhas causadas pela elevada redução de hidrogênio no cátodo. Com o EDTA, possibilitou-se aumentar o pH para 4,0 o que evitou a formação dos defeitos. Os autores não especificaram, no entanto, as concentrações dos ácidos para o banho de pH 2,0, a fim de saber se o EDTA funcionou melhor que o H_3BO_3 como agente complexante, ou se o causador dos danos foi apenas o pH baixo. De forma contrária a Anwar et al, Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2014) eletrodepositaram um revestimento uniforme e livre de poros com pH 2,0.

Qiao et al (QIAO et al., 2013) estudaram o efeito da variação da temperatura do banho eletrolítico na eletrodeposição da liga de Zn-Ni em aço como substrato. Variando a temperatura de 10 a 70 °C, observaram que de 10 até 40 °C ocorreu deposição de Ni entre 11 e 17%, respectivamente. Já a 50 °C, depositou-se cerca de 20%, e a 60 °C perceberam um aumento abrupto na deposição de Ni para 50%, chegando a 70% de Ni a 70 °C. Por meio de imagens de MEV e análise química por EDS e DRX, concluíram que uma morfologia compacta constituída majoritariamente de fase gama pode ser obtida com temperatura entre 30 e 40 °C. De forma semelhante, Alfantazi et al obtiveram os mesmos resultados (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996). Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2014) observaram que o banho a 20 °C gerou um revestimento de baixa qualidade e baixo teor de Ni. A 40 °C, o mesmo não apresentou poros, e a 60 °C incorporaram maior teor de Ni, no entanto o revestimento apresentou poros.

Diferentes métodos de agitação podem ser empregados durante a eletrodeposição. Alfantazi et al (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996) não utilizaram agitação e obtiveram a fase gama da liga Zn-Ni com diferentes percentuais de Ni e morfologias, por meio do estudo da variação da concentração de reagentes, temperatura e aplicação da corrente pulsada em comparação com a corrente contínua. Katamipour et al (KATAMIPOUR; FARZAM; DANAEE, 2014) fixaram em 600 rpm a agitação magnética e variaram a potência de ultrassom de 0 a 216 Wcm⁻². Concluíram por imagens de MEV que foi possível obter uma morfologia grosseira com

0 Wcm⁻² e continuamente refinada até 216 Wcm⁻². Observaram que a incorporação das nanopartículas de TiO₂ na liga Zn-Ni foi inicialmente aumentada, pelo efeito do ultrassom em reduzir a aglomeração das partículas. Com o aumento subsequente da potência de ultrassom, perceberam a redução da incorporação pelo impacto mecânico que as mesmas tinham contra o cátodo. Além disso, utilizando pH de 4,6 e temperatura de 35 °C, obtiveram a fase gama da liga com cerca de 17% de Ni. Noutro estudo, Anwar e al (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020) também eletrodepositaram Zn-Ni com adição de nanopartículas de TiO₂. Neste estudo empregaram apenas agitação magnética durante a eletrodeposição, e variaram a sua velocidade de 350 a 700 rpm. Embora os autores não tenham informado qual a velocidade exata de agitação para as amostras empregadas nas análises, observaram por DRX a fase gama de forma majoritária com resultados de EDS apontando 4,5% de Ni sem adição de TiO₂ e 6,0% de Ni com a sua adição. Noutro trabalho, estudou-se o efeito da agitação magnética durante a eletrodeposição no percentual de Ni no revestimento (GHAZIOF; GAO, 2014), no qual observaram que ocorre a diminuição da sua codeposição com o aumento da rotação do agitador.

Os mesmos autores (GHAZIOF; GAO, 2014) também estudaram o efeito da densidade de corrente na codeposição de Ni na liga de Zn-Ni. Como resultado, concluíram que o aumento da densidade de corrente favorece o aumento de Ni. A mesma análise foi conduzida por Alfantazi et al (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996) que observaram a mesma tendência.

Além da densidade de corrente, o seu tipo também tem influência sobre as propriedades do revestimento. Pagotto e colaboradores (PAGOTTO; DE ALVARENGA FREIRE; BALLESTER, 1999) estudaram a influência das correntes contínua e pulsada. Observaram que para a mesma densidade de corrente média, a corrente pulsada produz grãos mais refinados que a corrente contínua, o que também resultou em melhora na resistência à corrosão, ainda que a composição química tenha se mantido. Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2015a) também realizaram o mesmo estudo. Observaram que houve um pequeno aumento de 10,2 para 10,8% na composição química da liga Zn-Ni em corrente pulsada obtendo-se fase gama das duas formas.

Quanto à preparação superficial do substrato na eletrodeposição da liga de Zn-Ni, alguns autores como Alfantazi e colaboradores (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996) utilizaram apenas o lixamento na granulometria 600 como preparação superficial pré-

eletrodeposição, e obtiveram bons resultados. Martins (MARTINS, 2009) estudou a influência da preparação superficial e concluiu por meio de ensaios que, em linhas industriais de eletrodeposição, a sequência de etapas ideal é o desengraxe químico e eletrolítico realizado com uma solução alcalina, para remover graxas que evitam a molhabilidade da superfície pelos demais tratamentos e pelo banho eletrolítico, seguida pela decapagem, realizada com uma solução ácida para remover óxidos da superfície, e a ativação clorídrica, que tem a finalidade de ajustar o pH da superfície ao pH dos banhos eletrolíticos ácidos. Cada etapa sendo feita após lavagens para que não ocorra o arraste de produtos químicos para os demais processos, o que causa contaminação da linha e reduz a eficiência de cada etapa. Já em escala laboratorial, a sujidade da superfície das amostras por meio de graxas e gorduras pode ser controlada de forma rigorosa, podendo dispensar a etapa de desengraxe. Além disso, como a peça fica pouco tempo exposta à umidade entre a etapa de preparação da superfície e eletrodeposição, a etapa específica de decapagem também pode ser suprimida em alguns casos. Dessa forma, as etapas que mais ocorrem na literatura são o lixamento seguido do polimento com imediatos pré-tratamentos químicos. Autores como Nasri et al (NASRI et al., 2018) utilizaram a ativação em HCl e uma lavagem com água deionizada seguida de álcool etílico. Anwar et al (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020) utilizaram o desengraxe com NaOH a 10%, ativação com HCl a 10% e uma lavagem de poucos segundos com álcool etílico e acetona. Shourgeshty et al (SHOURGESHTY et al., 2017) utilizaram o polimento seguido de desengraxe com acetona e ativação em HCl 10% por 30 s.

Portanto, de forma geral, em laboratório são utilizados pré-tratamentos para remover resquícios de graxas e gorduras, saponificando-as com solução alcalina de NaOH, seguido de lavagem com água destilada, ativação com solução ácida de HCl para remover eventuais óxidos e aproximar o pH da superfície ao do banho eletrolítico ácido, e uma lavagem também com água destilada imediatamente antes da eletrodeposição.

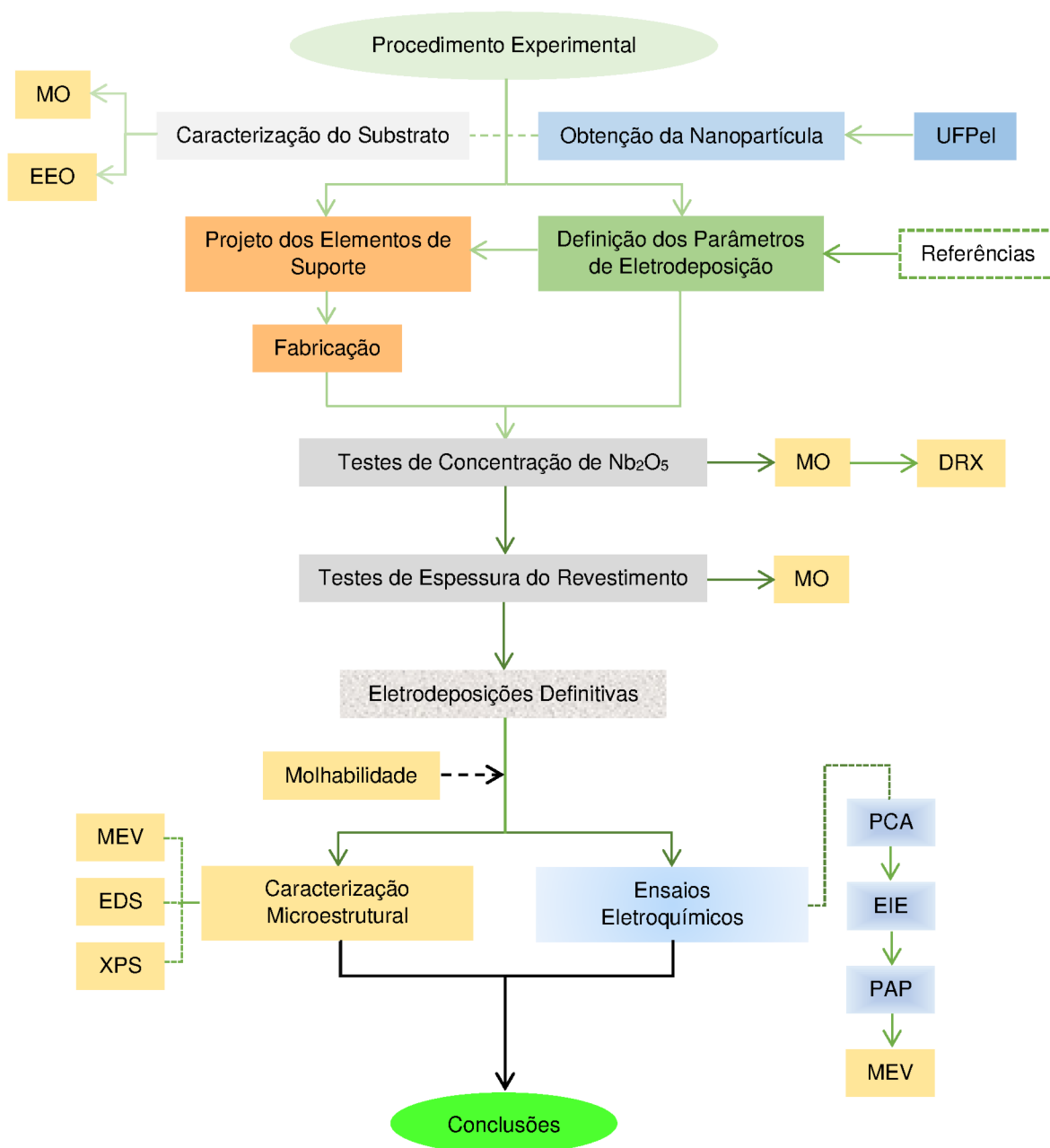
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, o procedimento experimental é descrito detalhadamente.

3.1 FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 3.1 apresenta a ordem das etapas realizadas.

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental

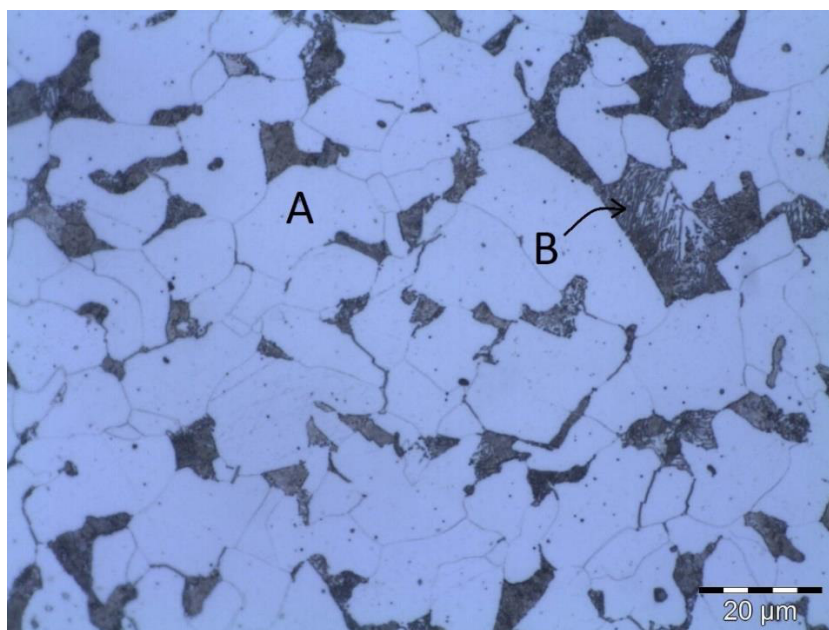


3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE AÇO BAIXO CARBONO

Como substrato foi utilizada uma barra comercial de aço com 3/4" de diâmetro, equivalente a 19,05 mm. Retiraram-se duas amostras da sua seção transversal. Uma para a metalografia, com observação em microscópio óptico da marca Olympus, modelo GX51F, e ataque químico em Nital 2% por 15 s. Outra amostra teve a sua composição química analisada em espectrômetro de emissão óptica, marca Bruker, modelo Q2 ION, no qual realizaram-se três queimas para efeito estatístico.

A micrografia apresentada na Figura 3.2 permite a observação de uma estrutura de grãos ferríticos e perlíticos, ambos equiaxiais, típica de aços baixo carbono que passaram por trabalho a quente.

Figura 3.2 – Micrografia do substrato



Ferrita (A) e perlita (B). Ataque Nital 2% por 15 s. Fonte: o autor.

O resultado da análise química está apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Espectrometria de emissão óptica do substrato de aço carbono

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Sn
Queima 1	98,60	0,16	0,16	0,68	0,01	0,02	0,14	0,06	0,12	0,03
Queima 2	98,60	0,17	0,16	0,68	0,01	0,02	0,14	0,06	0,12	0,02
Queima 3	98,60	0,17	0,16	0,67	0,01	0,02	0,14	0,06	0,12	0,02
Média	98,60	0,17	0,16	0,68	0,01	0,02	0,14	0,06	0,12	0,02

Fonte: o autor

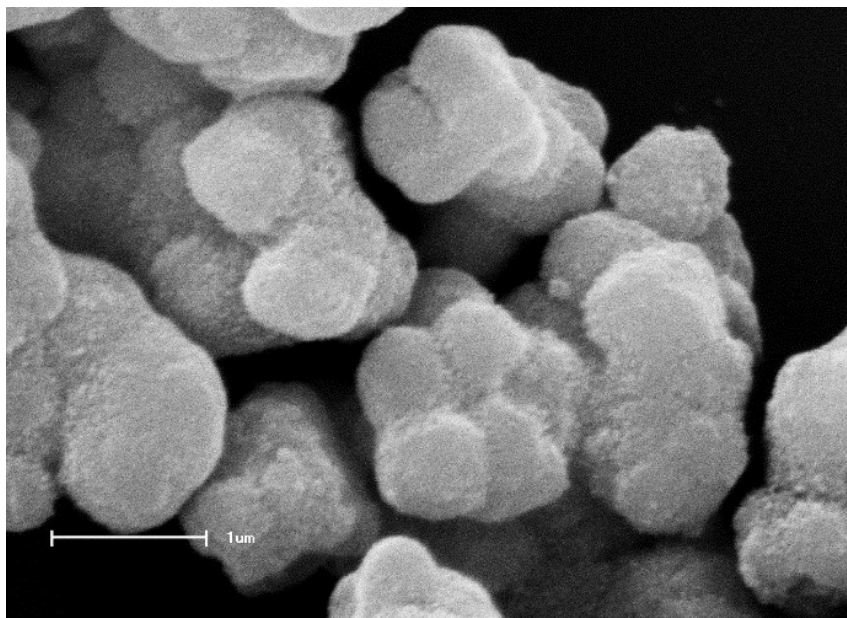
Com esses dados, é possível afirmar que o material recebido pode ser classificado como um aço ASTM 1020, típico de aços estruturais (Tabela 2.1).

3.3 OBTENÇÃO DA NANOPARTÍCULA

A carga utilizada de Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) foi cedida pelo Laboratório Novonano da Universidade Federal de Pelotas. Sua síntese foi feita conforme descreve Carreira e colaboradores (CARREIRA BATALHA et al., 2020), pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Neste, utilizou-se oxalato amoniacal de nióbio dispersado em água destilada com agitação magnética por 30 minutos. Então, peróxido de hidrogênio foi adicionado com agitação por mais 30 minutos. A solução final foi colocada numa autoclave de Teflon e inserida no micro-ondas da marca Electrolux, modelo MEF41, sob a pressão constante de 85 psi por 4 horas. Após o resfriamento, o precipitado foi lavado com álcool absoluto da marca LabSynth, e secado em forno da marca DeLeo, modelo A5SE a 596 °C por 24h sob ar atmosférico.

Na micrografia do Nb_2O_5 utilizado, Figura 3.3, é possível identificar nanopartículas moderadamente agregadas com formato aproximadamente esférico.

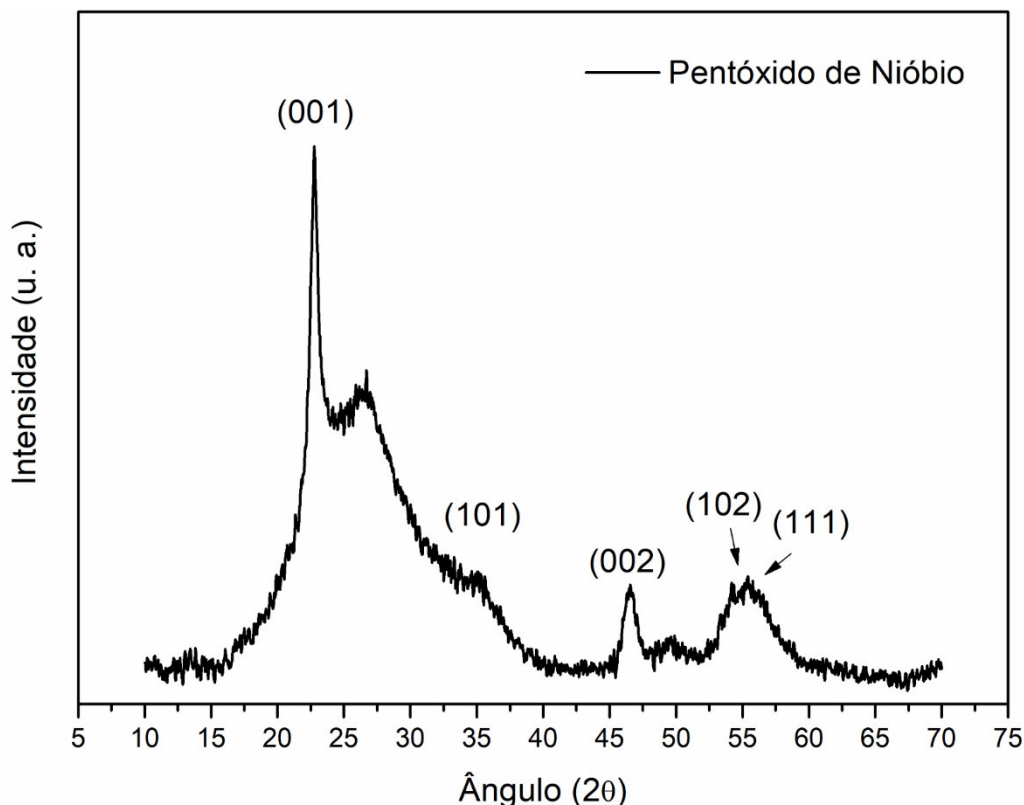
Figura 3.3 – Micrografia em MEV do Nb_2O_5 sintetizado por 4h em micro-ondas



Fonte: (CARREIRA BATALHA et al., 2020)

Na Figura 3.4 é apresentado o difratograma de raios-X do Nb_2O_5 produzido.

Figura 3.4 – Difratoograma de raios-X do Nb_2O_5 sintetizado por 4h em micro-ondas



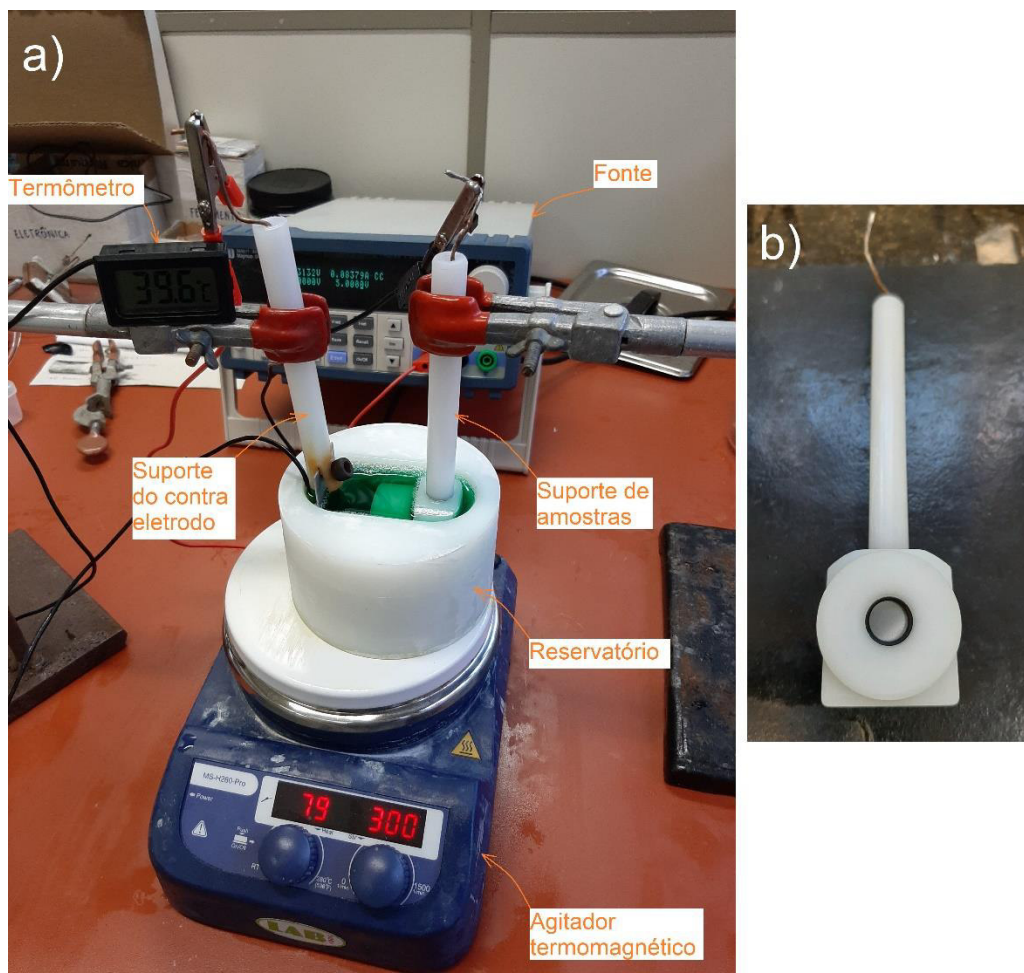
Fonte: (CARREIRA BATALHA et al., 2020)

Segundo os autores, o difratograma revelou a presença da fase hexagonal TT- Nb_2O_5 , segundo ficha cristalográfica JCPDS No. 28*0317. Além disso, o largo pico em 26° está associado à fase amorfa $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, causada pela utilização de materiais hidratados e água durante a síntese. Já os picos em 2θ equivalentes a 23° , 35° , 46° , 55° e 56° correspondem respectivamente aos planos (001), (101), (002), (102) e (111), com orientação preferencial do plano (001). Ainda, com os dados do DRX foi calculado o tamanho médio do cristalito em 14,8 nm.

3.4 PROJETO DOS ELEMENTOS DE SUPORTE E MONTAGEM

Na Figura 3.5 é apresentada a disposição dos equipamentos utilizados durante a eletrodeposição.

Figura 3.5 – Disposição dos equipamentos utilizados na eletrodeposição



a) Equipamentos utilizados na eletrodeposição. b) Amostra eletrodepositada no seu suporte

Para facilitar o manuseio das amostras durante a deposição e nos ensaios eletroquímicos, foi desenvolvido um suporte de amostras (Figura 3.5b) em Nylon®.

Para reduzir o volume de reagente utilizado, foi fabricado um reservatório (Figura 3.5a), também em Nylon®. Dessa forma, foi possível utilizar uma quantidade de solução eletrolítica de 90 mL por amostra. Os desenhos de projeto dos elementos de suporte estão apresentados nos APÊNDICES.

3.5 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO

De acordo com as referências consultadas, decidiu-se pelo banho que apresentasse a maior proporção da fase gama da liga Zn-Ni, utilizando-se a menor quantidade e variedade de reagentes químicos possíveis. A corrente contínua foi

escolhida por ser a forma mais simples de fonte para a eletrodeposição, também a mais empregada e por apresentar resultados satisfatórios de acordo com a revisão da literatura.

3.5.1 Eletrodos

O cátodo foi a amostra de aço a ser eletrodepositada com a liga Zn-Ni, que foi conectada ao polo negativo da fonte. Como efeito construtivo dos elementos de suporte, após alguns testes de eletrodeposição, percebeu-se que o diâmetro depositado foi de 16,40 mm, resultando na área de deposição de 211,24 mm². É de extrema importância saber a área real de deposição para que seja aplicada a correta densidade de corrente, bem como a proporção de áreas entre os eletrodos.

No polo positivo da fonte foi conectada uma placa de Ni comercialmente puro como ânodo, com pureza aproximada de 99%, cujas dimensões foram de 50 mm x 35 mm x 1 mm (Figura 3.5a). Conforme publicado por Alfantazi e colaboradores (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996) a área do ânodo foi mantida quatro vezes maior que a área do cátodo. Portanto, a área do ânodo imersa no banho foi de 844,96 mm², com imersão de 25 mm da placa. Tal eletrodo foi reutilizado após lixamento com lixa d'água de granulometria 220.

A distância entre os eletrodos foi de 25,0 mm, como publicado por Alfantazi e colaboradores (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996).

3.5.2 Densidade de Corrente Elétrica

A corrente contínua foi aplicada com a fonte de marca Maynou, modelo DC Source Meter 30 V e 5 A. A densidade de corrente foi fixada em 40 mA/cm², determinada após consulta às referências de forma que fosse obtido um valor médio representativo que apresentasse a fase gama da liga Zn-Ni como constituinte único.

Assim, a corrente contínua utilizada foi de 84,50 mA, calculada a partir da densidade de corrente fixada e da área depositada de 211,24 mm², obtida em testes preliminares.

3.5.3 Banho Eletrolítico

O banho eletrolítico utilizado foi adaptado de Alfantazi e colaboradores (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996), preparado adicionando-se os reagentes (Tabela 3.2) num béquer aquecido a 40 °C e agitação de 1000 rpm. Como o ponto isoelétrico do Nb₂O₅ ocorre entre o pH 2,6 e 2,8 (LUO; SHIH; SHIH, 2004), o pH da solução foi ajustado com adição de ácido clorídrico, do pH inicial de 4,6 ± 0,1 até pH 2,2 ± 0,1, abaixo desse ponto isoelétrico. Para tal, foi utilizado pHmetro da marca KASVI modelo K39-0014PA com resolução de 0,1 e precisão de ± 0,1 para fazer as medições do pH.

Tabela 3.2 – Parâmetros do banho eletrolítico utilizado

Parâmetro	Valor
Água destilada	
ZnCl ₂	200,0 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	200,0 g/L
H ₃ BO ₃	40,0 g/L
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	0,1 g/L
Temperatura	40,0 °C ± 1,0 °C
pH	2,2 ± 0,1
Nb ₂ O ₅	*ver seção 3.6.1

Fonte: adaptado de (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996)

Para cada amostra com adição de Nb₂O₅, o procedimento de dispersão das nanopartículas foi feito da seguinte forma:

1. Transferiu-se 90 mL de solução eletrolítica para um copo béquer;
2. Adicionou-se, nesse volume de 90 mL, a massa de Nb₂O₅ em pó;
3. Conduziu-se a solução ao ultrassom da marca Skymen, modelo JP-010S, por 30 minutos a 40 °C com potência de 60 W. Com esse tempo, todo o Nb₂O₅ em pó sobrenadante irrompeu a tensão superficial da solução e dispersou-se no seu interior. No entanto, logo começou a decantar no fundo do copo;
4. Em seguida, a solução foi levada para a agitação magnética a 600 rpm por 30 minutos e 40 °C para promover a homogeneização visual da solução;

5. Retornou-se a mesma para o ultrassom por 15 minutos a 40 °C, a fim de desagregar mais as nanopartículas;
6. Por fim, a solução retornou para mais 15 minutos de agitação magnética a 600 rpm por 15 minutos a 40 °C, a fim de homogeneizá-la visualmente.

Ao fim desse ciclo, a solução resultante foi transferida para o reservatório de eletrodeposição (Figura 3.5a) para a imediata eletrodeposição.

3.5.4 Preparação das Amostras de Aço para a Eletrodeposição

As amostras de aço foram cortadas numa cortadeira metalográfica, marca Buehler, modelo 10-2145-206, com 7 mm de espessura a partir da barra de 19,05 mm de diâmetro. Após o corte, foi retirada a carepa de oxidação com o uso de escova rotativa montada em motoesmeril. Com a finalidade de retirar graxas e gorduras, as amostras cortadas e escovadas foram lavadas com querosene, enxaguadas e lavadas em seguida com água e sabão neutro.

O preparo da superfície foi realizado imediatamente antes da eletrodeposição.

3.5.4.1 Preparo da superfície

Os trabalhos mais recentes apresentaram o lixamento e o polimento da superfície (SOLEIMANGOLI et al., 2020) seguido de algum método de ativação. Dessa forma, foi feito o lixamento com lixas d'água com grão abrasivo de Al_2O_3 nas granulometrias 60, 100, 220, 320, 400, 500 até 600 seguido de lixamentos com lixas d'água com abrasivo de SiC nas granulometrias 1200, 2500 e polimentos em alumina de 1 μm , seguido de alumina 0,5 μm para acabamento.

Após o lixamento e o polimento, as amostras receberam uma limpeza ultrassônica em álcool etílico absoluto P.A. 99,8% por 10 minutos para remover graxas e gorduras, bem como qualquer partícula sólida de sujeira.

3.5.4.2 Ativação da superfície

Com a finalidade de remover óxidos e equalizar o pH antes da deposição, foi aplicado o pré-tratamento de ativação da superfície por imersão em solução de HCl 10% em massa por 30 s em temperatura ambiente (SHOURGESHTY et al., 2017).

3.6 MÉTODO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Com a fonte ajustada, o banho eletrolítico pronto e as amostras com a superfície preparada, a eletrodeposição feita neste trabalho ocorreu da seguinte forma:

1. Transferiu-se a solução eletrolítica, preparada conforme o item 3.5.3, para o reservatório (Figura 3.5a) onde foi feita a eletrodeposição;
2. Com o reservatório no agitador termomagnético, ajustou-se a rotação para 300 rpm e a temperatura em 40 °C. Tal temperatura também foi controlada externamente com o uso de um termômetro digital marca Jullynice (Figura 3.5a), modelo Jullynice-0820, com precisão de $\pm 1,0$ °C;
3. Foi montado o contra eletrodo de Ni no seu suporte, conectado ao polo positivo da fonte de corrente contínua e imergido no banho (Figura 3.5a);
4. Retirada a amostra de aço do ultrassom, foi secada com ar quente e fixada no seu suporte (Figura 3.5b);
5. No seu suporte, foi enxaguada com água destilada e imergida na solução de ativação de HCl 10% por 30 s;
6. Imediatamente, enxaguou-se a amostra com água destilada;
7. Em seguida, a amostra de aço, no seu suporte, foi imergida no reservatório com o banho eletrolítico para a eletrodeposição (Figura 3.5a);
8. Foi conectada a amostra de aço ao polo negativo da fonte;
9. Ligou-se a fonte de corrente contínua, dando início à eletrodeposição;
10. A temperatura do banho foi monitorada durante a deposição em 40 ± 1 °C, efetuando ajustes no agitador termomagnético de forma a aumentar ou diminuir o aquecimento;
11. Ao fim do tempo de eletrodeposição, desligou-se a fonte;
12. A amostra foi retirada do banho e enxaguada com água destilada, seguida de álcool etílico absoluto e secada com ar quente;
13. Por fim, a amostra revestida recebeu mais uma secagem com ar quente, embalada com filme de policloreto de vinila, identificada e armazenada;
14. Ao fim de cada ciclo (passos 1 ao 13), o banho foi substituído por um novo para reiniciar o processo.

3.6.1 Definição da Concentração de Nb_2O_5 no Banho Eletrolítico

Foram conduzidos três testes, com concentrações de 1,0, 2,5 e 5,0 g/l de Nb_2O_5 no banho eletrolítico, eletrodepositados por um tempo fixado de forma preliminar em 20 minutos, com a finalidade de analisar a influência do aumento da concentração da carga no revestimento. Por MO foi analisada de forma preliminar a morfologia. Com o difratograma do DRX foi analisada a presença da carga no revestimento pelo aumento dos picos relacionados ao Nb_2O_5 , pela sua influência nas fases da liga e o seu efeito no tamanho do cristalito.

3.6.2 Definição da Espessura do Revestimento

Com a finalidade de obter um revestimento com espessura próxima de 10 μm , foram realizados três testes sob a mesma densidade de corrente, com tempos de 10, 15 e 20 minutos de eletrodeposição.

As amostras para o teste de espessura foram cortadas na seção transversal ao revestimento, embutidas e preparadas metalograficamente até o polimento em alumina 0,5 μm . O cálculo da espessura média foi realizado com três medidas tomadas na mesma amostra. A observação preliminar foi feita em MO, sendo a definitiva, com espessura aproximada de 10 μm , observada também em MEV.

3.7 ELETRODEPOSIÇÕES DEFINITIVAS

Com a aplicação dos passos anteriores, um revestimento homogêneo, aderente e com espessura próxima de 10 μm foi obtido. Seguiu-se, então, à produção das amostras em quantidade suficiente para realizar os ensaios eletroquímicos em triplicata com adição das nanopartículas de Nb_2O_5 .

3.8 MOLHABILIDADE

A molhabilidade foi analisada pela interação de uma gota de água deionizada sobre a superfície do revestimento. As imagens foram processadas via ImageJ com o plugin DropAnalysis, a fim de obter o ângulo de contato da gota com a superfície. Foram tomadas uma medida de três amostras dos dois revestimentos, de ZnNi e de ZnNi com adição de Nb_2O_5 .

3.9 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos obtidos pelos testes foram caracterizados por observação em MO e difração de raios-X. Já os revestimentos definitivos foram caracterizados em MEV, EDS e XPS, descritos na seção 3.9.1, e pelos métodos eletroquímicos descritos em 3.9.2.

3.9.1 Caracterização Microestrutural e Morfológica

3.9.1.1 Microscopia Óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica foram obtidas junto ao laboratório de metalografia da Universidade Federal do Rio Grande. O equipamento utilizado foi o microscópio óptico (MO) da marca Olympus modelo GX51.

3.9.1.2 Difração de Raios-X

O difratograma de raios-X foi obtido junto ao CEME-Sul da Universidade Federal do Rio Grande. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-X (DRX) da marca Bruker, modelo D8 Advance, com tensão aplicada de 40 kV, corrente de 40 mA, tubo de cobre com comprimento de onda dos raios-X de 0,15418 nm. A faixa angular utilizada foi de 20 ° a 100 ° com passo de 0,02 ° e tempo de 1 s entre passos.

Essa análise foi necessária para identificar a presença da fase gama da liga Zn-Ni, bem como captar a presença da incorporação das nanopartículas de Nb₂O₅.

Além disso, o tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Eq. 2.1) a partir dos difratogramas das amostras.

3.9.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV (microscópio eletrônico de varredura) foram obtidas junto ao CEME-Sul da Universidade Federal do Rio Grande, no equipamento marca Jeol, modelo JSM-6610LV. A tensão aplicada foi de 15 kV. Agregado ao MEV, também foi utilizado o EDS (espectrômetro de raios-X de energia dispersiva) para obter informações da composição química das fases observadas nas imagens.

3.9.1.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

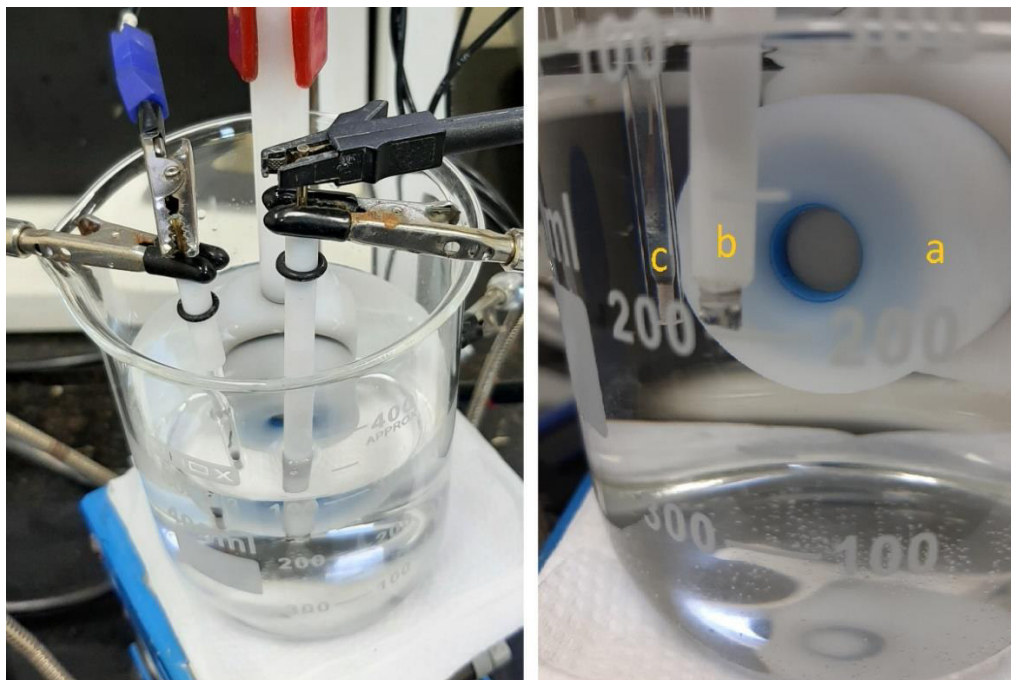
A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), realizada junto à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, foi conduzida em ultra alto vácuo de 10^{-9} mbar usando um analisador hemisférico concêntrico (Omicron CHA) com radiação monocromática Al/K α ($h\nu = 1486,6$ eV). O espectro investigado foi com energia de passagem de 50 eV e energia de passo de 1 eV. As escalas da energia de ligação foram corrigidas para a transferência de carga referenciado-as ao pico mais intenso do C 1s em 284,8 eV. O espectro foi analisado com o Casa XPS software.

3.9.2 Caracterização da Corrosão Eletroquímica

A caracterização da corrosão eletroquímica foi conduzida com as amostras em triplicata, sendo produzidas dez amostras em aço, revestidas pelos métodos descritos. Cinco foram revestidas com a liga Zn-Ni sem Nb₂O₅, para efeito de comparação. Outras cinco foram revestidas com a liga Zn-Ni com adição de Nb₂O₅ na concentração de 1 g/L no banho eletroquímico. Das cinco amostras, foram descartados os dois resultados extremos, e tomado o comportamento médio das três amostras centrais.

Durante os ensaios, conduzidos na Universidade Federal de Pelotas, foi montada uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 3.6), onde cada amostra foi imersa numa solução aquosa de NaCl 3,5% sem agitação em temperatura ambiente. Nesta, o eletrodo de trabalho foi a amostra revestida, montada no suporte para ensaios eletroquímicos, com área exposta de 1 cm² (ver APÊNDICES). O contra eletrodo foi uma folha de platina, e o eletrodo de referência foi o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O potenciostato usado foi da marca IVIUM, modelo Compactstate, com o seu software IviumSoft versão 2.826.

Figura 3.6 – Montagem da célula eletroquímica de três eletrodos



a) Eletrodo de trabalho. b) contra eletrodo de platina. c) eletrodo de referência de Ag/AgCl

Cada amostra passou pelos três ensaios descritos e em sequência, com os parâmetros utilizados pelas referências mais atuais.

3.9.2.1 Potencial de Circuito Aberto

O potencial de circuito (PCA) aberto foi analisado pela função Eoc monitor, e acompanhado por 1800 s com a finalidade de obter o estado estacionário.

3.9.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi conduzida no potencial de circuito aberto obtido, na faixa de frequências de 0,01 a 100000 Hz, com amplitude de 10 mV e 10 pontos por década.

3.9.2.3 Polarização Anódica Potenciodinâmica

O comportamento anódico do revestimento foi caracterizado utilizando a técnica de polarização anódica potenciodinâmica (PAP) com taxa de varredura de 1 mV/s, iniciando 250 mV abaixo até 250 mV acima do potencial de circuito aberto.

3.9.2.4 Análise do Efeito do Ensaio de Corrosão Eletroquímica no Revestimento

Após os ensaios eletroquímicos de corrosão, as amostras também foram observadas por MEV a fim de avaliar os seus efeitos na superfície do revestimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos conforme a metodologia aplicada e discutidos em comparação com as referências.

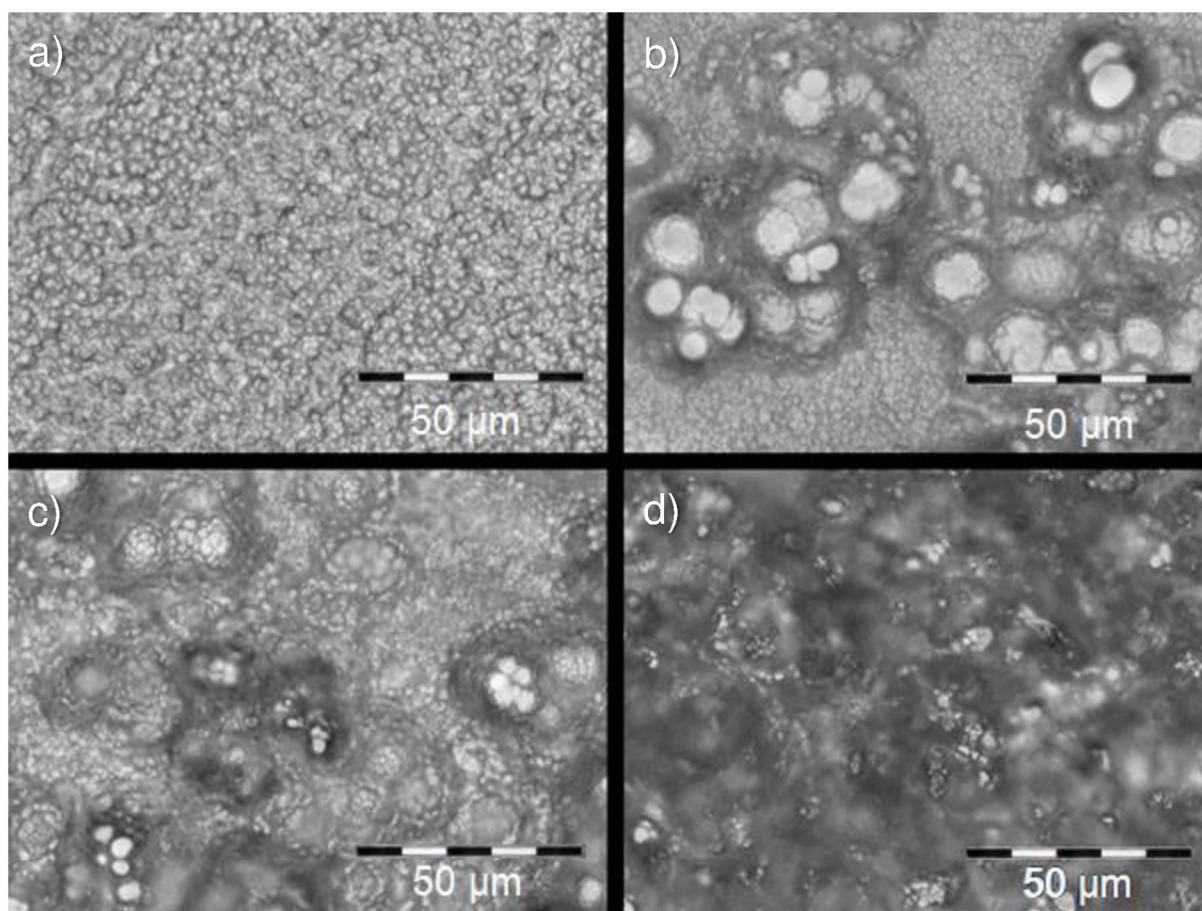
4.1 TESTES DE CONCENTRAÇÃO DE Nb_2O_5 NO BANHO ELETROLÍTICO

Os revestimentos obtidos para o tempo de 20 minutos de eletrodeposição e concentrações de 1,0, 2,5 e 5,0 g/L de Nb_2O_5 foram caracterizados por MO, de forma preliminar e DRX.

4.1.1 Morfologia por MO

A Figura 4.1 mostra as micrografias realizadas em MO com ampliação de 500x.

Figura 4.1 – Micrografia em MO dos revestimentos de Zn-Ni com adições de Nb_2O_5



a) Zn-Ni. b) Zn-Ni + 1 g/L Nb_2O_5 . c) Zn-Ni + 2,5 g/L Nb_2O_5 . d) Zn-Ni + 5 g/L Nb_2O_5 .

Na Figura 4.1a observa-se uma topologia uniforme constituída de grãos nodulares refinados, também encontrada por Alfantazi et al (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996), por Feng et al (FENG et al., 2015), por Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2015b) entre outros autores, característica da fase gama da liga Zn-Ni como constituinte majoritário determinada por DRX e EDS. Já na Figura 4.1b, com adição de 1 g/L de Nb_2O_5 , observa-se a modificação da superfície do revestimento, sendo constituída da matriz apresentada na Figura 4.1a, com aglomerados maiores com planos focais mais distantes, o que evidencia uma topologia mais rugosa. Tal efeito foi observado por Anwar et al (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020), cuja adição de nanopartículas de TiO_2 em baixa concentração, de 0,0033 mol/L causou uma superfície uniforme, mas com adições maiores, de 0,0066 e 0,0125 mol/L causaram a formação de aglomerados consecutivamente maiores, atribuídos ao aumento da energia de superfície e ao aumento da interação entre as nanopartículas. De forma análoga, na Figura 4.1c é possível observar que a adição de 2,5 g/L de Nb_2O_5 altera a topologia de forma semelhante. E na Figura 4.1d a topologia gerada pela adição de 5 g/L de Nb_2O_5 tem maior distância entre os planos de vale e de pico, evidenciado pela formação de uma imagem com diferentes níveis de foco. Conforme estudado por Soleimangoli et al, (SOLEIMANGOLI et al., 2020) a formação de uma topologia rugosa e com picos agudos, semelhante aos revestimentos adicionados de Nb_2O_5 observados na Figura 4.1, aumenta a hidrofobicidade da superfície, portanto, é de se esperar que os revestimentos produzidos neste trabalho também apresentem maior repulsão à água que os revestimentos convencionais de Zn-Ni, melhorando a resistência à corrosão.

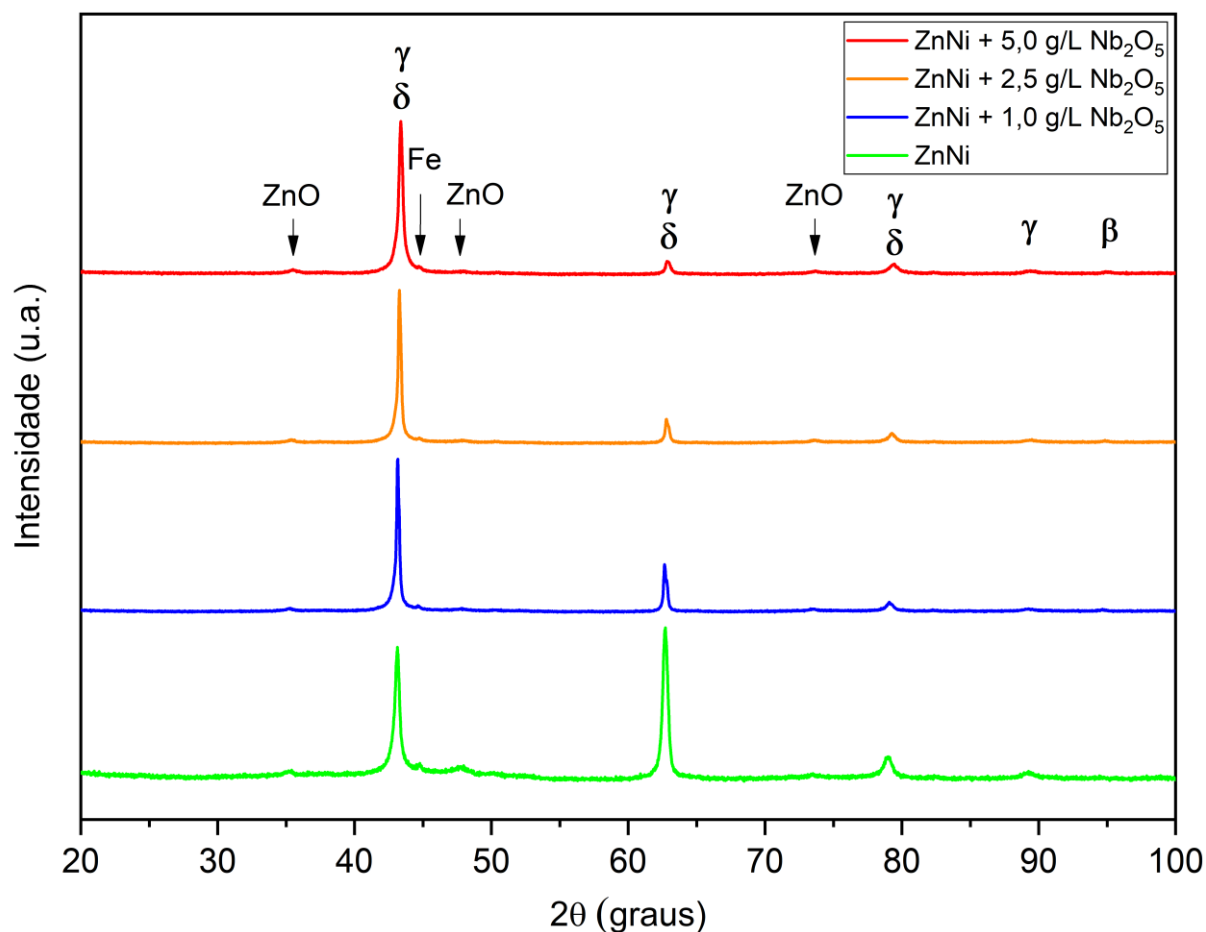
4.1.2 Difração de Raios-X

4.1.2.1 Análise das Fases

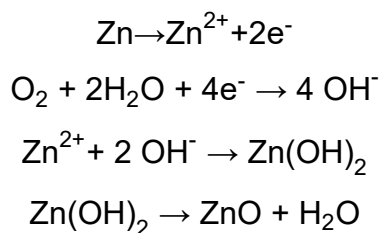
A Figura 4.2 apresenta os difratogramas normalizados das amostras produzidas com diferentes concentrações de Nb_2O_5 no banho eletrolítico. Segundo a ficha cristalográfica JCPDS:10-0209, observa-se a fase $\delta\text{-Ni}_3\text{Zn}_{21}$, com estequiometria de 11,36% em peso de Ni, nas posições aproximadas de 43° , 63° e 79° com a difração dos planos (330), (442) e (426), respectivamente. De acordo com a ficha cristalográfica COD1523926, nas mesmas posições anteriores de 43° , 63° , 79° e na de 89° , ocorre a difração dos planos (411), (600), (721) e (811) da fase $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_{11}$ com

estequiometria de 14,03% em peso de Ni, como observadas também por Lei e colaboradores (LEI et al., 2020). Ainda, conforme ficha JCPDS file No. 06-0653 observa-se picos nas mesmas posições, correspondentes aos planos (330), (600), (552) e (741) da fase γ -Ni₅Zn₂₁ com estequiometria de 17,60% em peso de Ni. Além disso, na posição 94,74 ° ocorre um suave pico de orientação (202) da fase β -ZnNi com 47,29% em peso de Ni (WYKPIS et al., 2012), para os revestimentos obtidos com adição de Nb₂O₅, que também é referenciado na literatura como sendo um pico da fase gama.

Figura 4.2 – Difratomogramas dos testes de concentração de Nb₂O₅ no banho eletrolítico



Para todos os revestimentos, é possível detectar ZnO nas posições 35,35 °, 47,54 ° e 73,30 ° correspondentes aos planos (101), (102) e (311) respectivamente do óxido de zinco. Como explica Tafreshi e colaboradores (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016), este óxido pode ser formado pela interação com a atmosfera úmida oxidante, conforme as reações:



Na posição 44,67 ° (Figura 4.2), detecta-se um pico de α -Fe com orientação (110) conforme ficha cristalográfica JCPDS: 06-0696. Xiang et al (XIANG et al., 2018) e Lei et al (LEI et al., 2020) atribuem a redução deste pico à maior compactação do revestimento, causada pelas nanopartículas que refinaram o grão da liga e também se posicionam nos vazios do revestimento formado. Dessa forma, um revestimento mais compacto bloqueia o alcance das ondas de raios-X ao substrato de aço. Logo, a detecção do pico de Fe com a mesma intensidade em todos os revestimentos produzidos neste trabalho indica que não houve maior compactação dos mesmos pela adição das nanopartículas de Nb₂O₅.

Como efeito da adição de Nb₂O₅, é possível observar na Figura 4.2 que a adição da nanopartícula causa a preferência dos planos situados no pico a 43 °, referentes às orientações (411) da fase γ -Ni₂Zn₁₁ e (330) da fase γ -Ni₅Zn₂₁ no pico a 43 °. Este fenômeno também foi observado por outros autores. Anwar et al observaram que a adição de TiO₂ na liga Zn-Ni tornou mais intenso o pico a 43 ° da fase γ -Ni₂Zn₁₁ com orientação (330) da mesma forma que reduziu a intensidade dos demais picos da liga (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020).

4.1.2.2 Cálculo do Tamanho de Cristalito

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores, obtidos dos difratogramas da Figura 4.2, utilizados para calcular o tamanho médio do cristalito ($D_{\text{médio}}$) utilizando a equação de Debye-Scherrer (Eq. 2.1).

Tabela 4.1 – Tamanho médio de cristalito ($D_{\text{médio}}$)

Amostra	2θ (°)	β (°)	$D_{\text{médio}}$ (nm)
Zn-Ni	43,11	0,59	15,57
	62,71	0,49	
	78,97	0,78	
Zn-Ni + 1,0 g/L Nb ₂ O ₅	43,16	0,33	22,69
	62,71	0,34	
	79,11	0,70	
Zn-Ni + 2,5 g/L Nb ₂ O ₅	43,29	0,34	21,37
	62,84	0,37	
	79,26	0,76	
Zn-Ni + 5,0 g/L Nb ₂ O ₅	43,38	0,47	17,43
	62,97	0,42	
	79,39	0,87	

Conforme apresenta a Tabela 2.2, a liga Zn-Ni produzida neste trabalho teve o menor tamanho de cristalito dentre os revestimentos produzidos, de 15,57 nm, apresentando-se já altamente refinada quando comparada à mesma fase gama produzida pelas referências, de 30 nm (GHAZIOF; GAO, 2015a) e 45,09 nm (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020). É possível observar que a adição da nanopartícula de Nb₂O₅ no banho eletrolítico também produz um revestimento refinado, quando comparado às referências. Ghaziof e colaboradores obtiveram tamanho médio de cristalito de 23 nm com adição de Al₂O₃ (GHAZIOF; GAO, 2015a). Já Anwar e colaboradores (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020) produziram a fase gama da liga Zn-Ni adicionada de nanopartículas TiO₂ com tamanho de cristalito de 25,84 nm. Além disso, percebe-se que o incremento de Nb₂O₅ de 1 g/L até 5 g/L causa um refinamento contínuo para o intervalo analisado. Segundo os mesmos autores, existe correlação entre o refinamento da liga e o aumento na resistência à corrosão e ao desgaste.

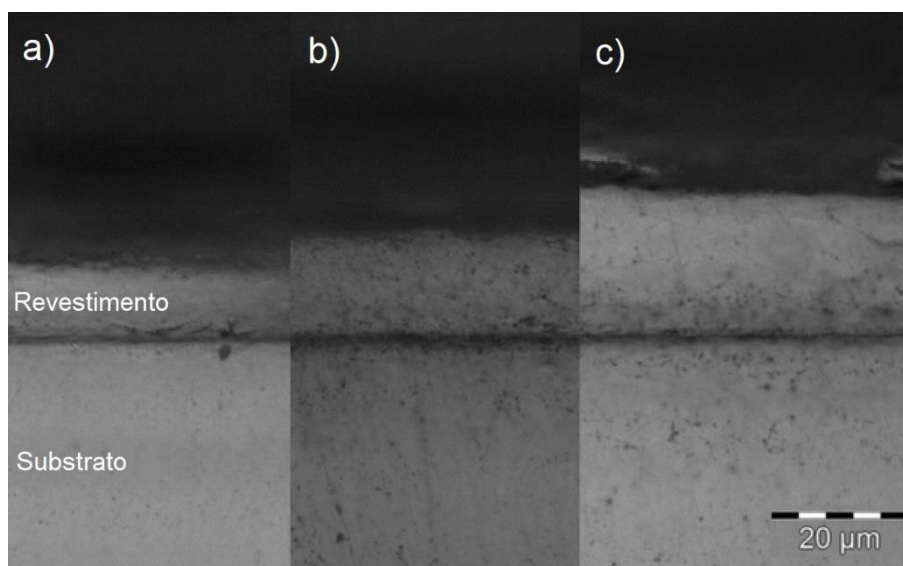
Desta forma, como apresentado nas Figura 4.1 e Figura 4.2, em comparação com o revestimento controle de Zn-Ni sem adição de nanopartículas, obtém-se significativa alteração morfológica e cristalográfica para o revestimento produzido com adição de 1,0 g/L de Nb₂O₅. Já para os revestimentos produzidos com adição de 2,5

g/L e 5,0 g/L obteve-se pouca alteração em comparação com àquele produzido com adição de apenas 1,0 g/L. Por esses motivos, optou-se por aplicar 1,0 g/L para reproduzir as amostras para os demais ensaios eletroquímicos, mesma concentração de Reddy e colaboradores (MOHAN REDDY; PRAVEEN; PRAVEEN KUMAR, 2017) que estudaram o efeito da adição de 1 g/L de Nb_2O_5 na eletrodeposição de Ni em substrato de aço-carbono, os quais perceberam ser a concentração ótima, conforme explicado no penúltimo parágrafo do tópico 2.3 do capítulo 2.

4.2 TESTES DE ESPESSURA DO REVESTIMENTO

Na Figura 4.3, observa-se uma sobreposição lado a lado de imagens obtidas por MO referentes aos três revestimentos de Zn-Ni produzidos com os mesmos parâmetros, variando-se apenas o tempo de deposição em 10, 15 e 20 minutos.

Figura 4.3 – Seção transversal dos revestimentos de Zn-Ni



a) 10 minutos. b) 15 minutos. c) 20 minutos

As médias das espessuras de cada revestimento foram de 10,86 μm para 10 minutos, 16,54 μm para 15 minutos e 21,65 μm para 20 minutos.

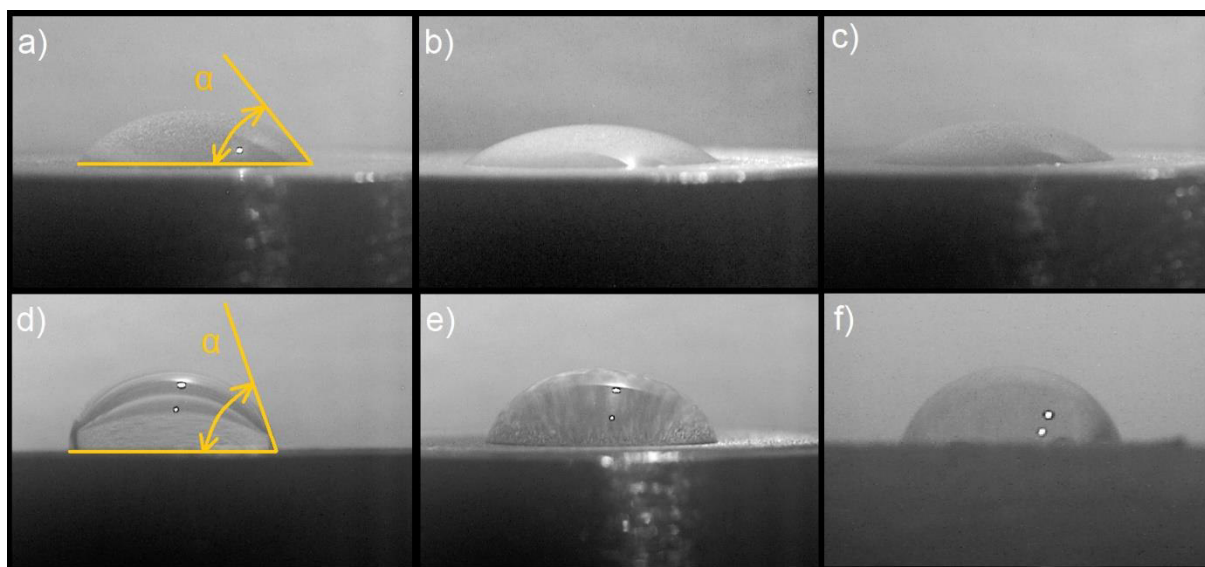
Desta forma, o tempo de 10 minutos foi utilizado para as deposições seguintes, a fim de conduzir os demais ensaios e caracterizações. Esta decisão foi baseada na tendência dos artigos atuais em apresentar revestimentos de espessura próxima de 10 μm (GHAZIOF; GAO, 2015b), (ABEDINI et al., 2019), (LEI et al., 2020), entre outros. Além disso, conforme estudado por Hino et al, os quais analisaram a influência

da espessura do revestimento de Zn, Zn-Ni e Zn-Ni+SiO₂ no seu aspecto morfológico (HINO et al., 2014a), os revestimentos de Zn-Ni produzidos com espessuras de 1 µm e 3 µm apresentaram-se descontínuos e heterogêneos, já aqueles com camada de 5 µm e 10 µm mostraram-se livre de defeitos e homogêneos em MEV. Em trabalho posterior, Hino et al estudaram a influência da espessura dos mesmos revestimentos na resistência à corrosão pelo ensaio de névoa salina, e perceberam que os revestimentos de Zn-Ni de 1 µm e 3 µm apresentaram pontos de corrosão em 24 h e 120 h, respectivamente, e os revestimentos de Zn-Ni de 5 µm e 10 µm só apresentaram pontos de corrosão após 1440 h e 1680 h, respectivamente (HINO et al., 2014b).

4.3 ENSAIO DE MOLHABILIDADE

A Figura 4.4 apresenta a determinação da molhabilidade pela medição do ângulo de contato (α) com a gota d'água, e a Tabela 4.2 mostra os seus valores.

Figura 4.4 – Determinação da molhabilidade pela medição do ângulo de contato (α)



ZnNi (a, b, c). ZnNi + Nb₂O₅ (d, e, f).

Tabela 4.2 – Valores dos ângulos de contato determinado no ensaio de molhabilidade

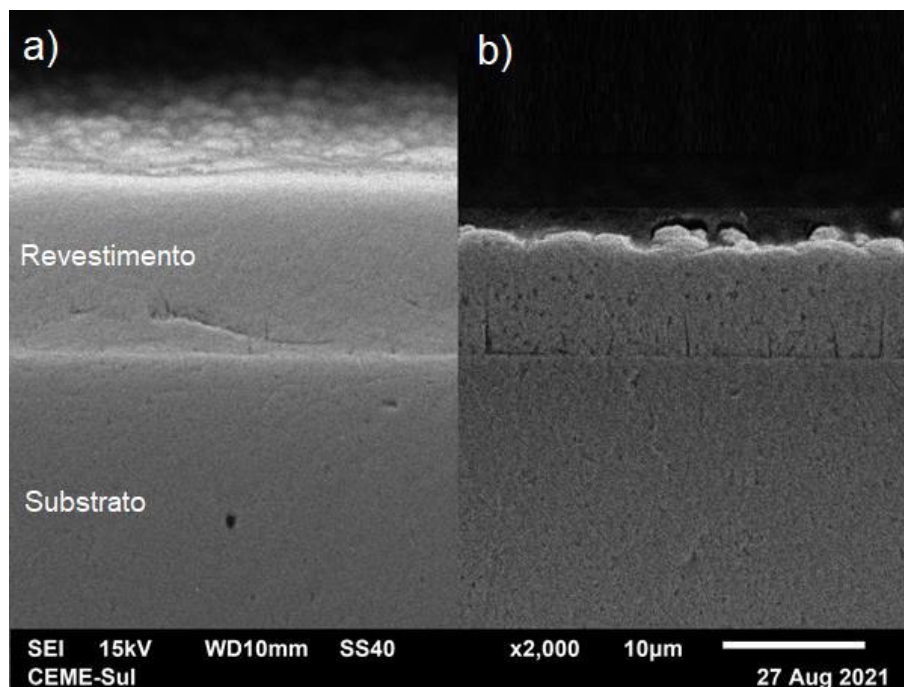
Revestimento	Amostra	α ($^{\circ}$)	Média ($^{\circ}$)	Desvio Padrão ($^{\circ}$)
ZnNi	a	50,12	41,39	6,97
	b	33,05		
	c	40,99		
ZnNi + 1,0 g/L Nb ₂ O ₅	d	74,95	71,99	3,61
	e	66,90		
	f	74,12		

Percebe-se que os revestimentos de Zn-Ni+Nb₂O₅ (d,e,f) repelem mais a água em comparação com os de Zn-Ni (a,b,c), com uma diferença média de ângulo de contato de 30,60 $^{\circ}$. Esse resultado concorda com os obtidos por Soleimangoli et al (SOLEIMANGOLI et al., 2020) que obtiveram uma superfície com cristais pontiagudos adicionando o modificador de superfície NH₄Cl na liga Zn-Ni e obtiveram uma diferença de 54,8 $^{\circ}$ a mais em comparação com o revestimento menos rugoso.

4.4 MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS DEFINITIVOS

Na Figura 4.5 observa-se a seção transversal dos dois tipos de revestimentos produzidos, sendo de Zn-Ni na Figura 4.5 a) e Zn-Ni com 1 g/L de Nb_2O_5 na Figura 4.5 b).

Figura 4.5 – Seção transversal dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni+ Nb_2O_5



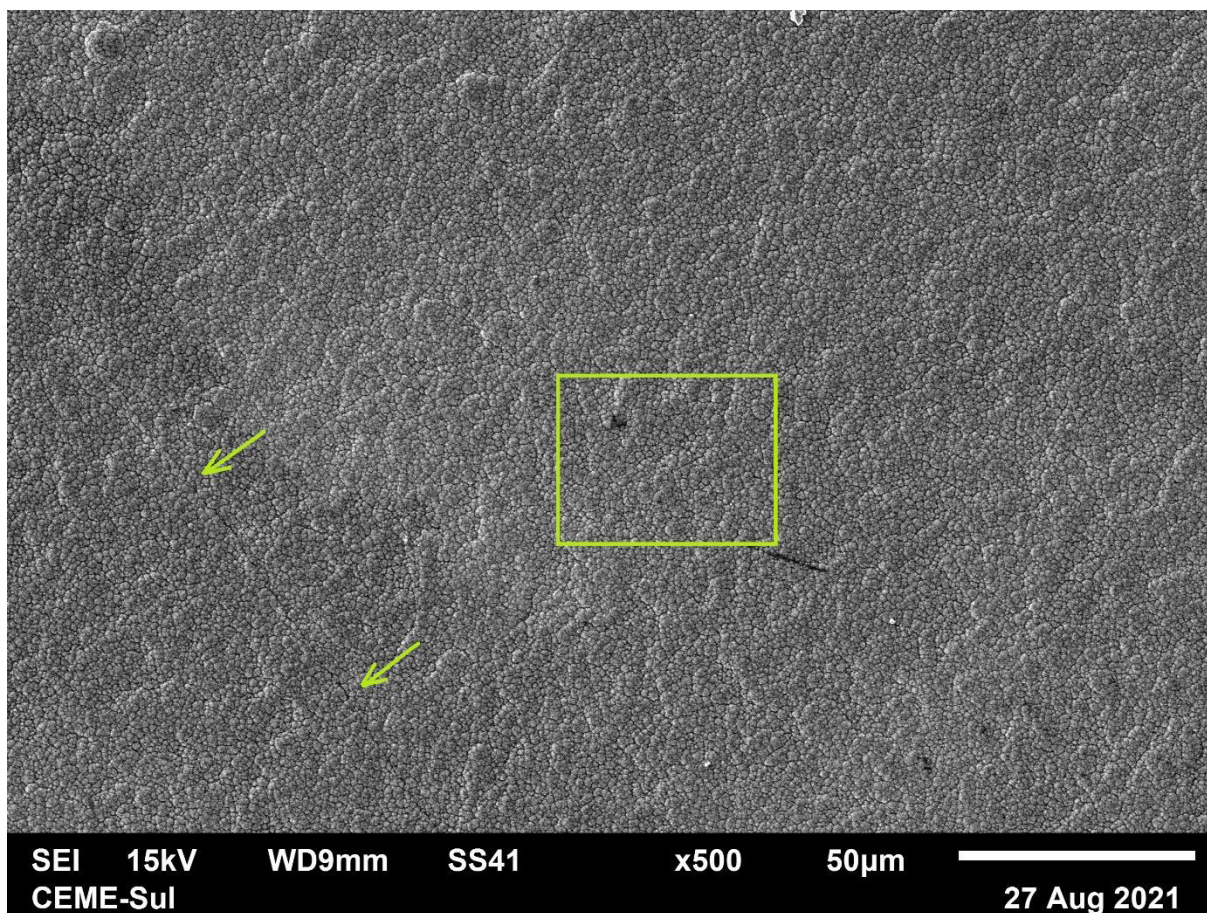
a) Zn-Ni e b) Zn-Ni+ Nb_2O_5

Três medidas em cada revestimento revelam que a amostra de ZnNi possui média de 12,77 μm de espessura, e a amostra de ZnNi com adição de Nb_2O_5 possui 9,65 μm . Desta forma, os revestimentos apresentaram espessura próxima de 10 μm .

4.4.1 Morfologia em MEV e Composição por EDS e XPS

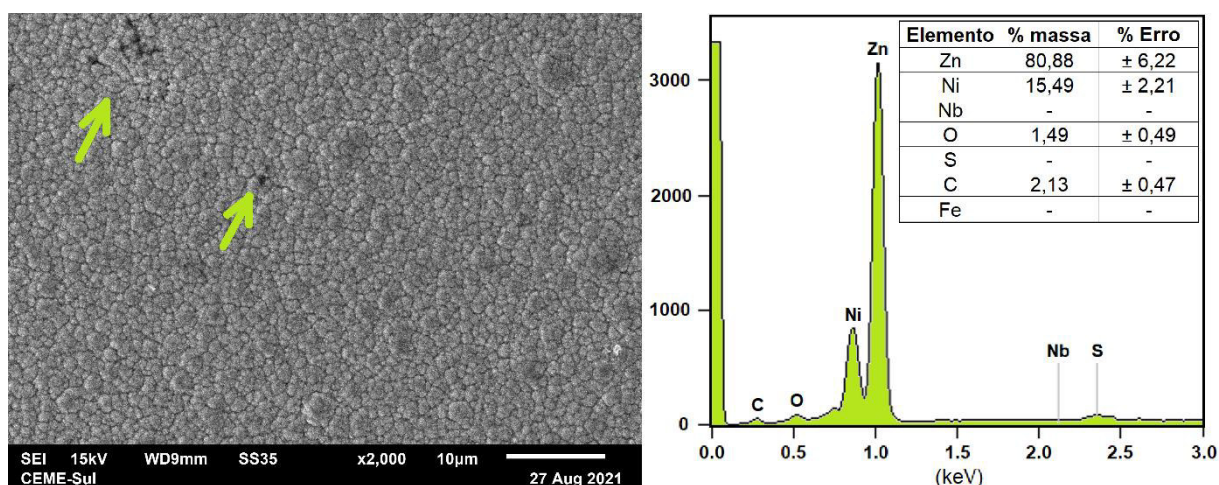
A Figura 4.6 apresenta a morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni produzido em ampliação de 500x obtida em MEV.

Figura 4.6 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni



A análise em MEV confirma o resultado obtido por MO (Figura 4.1), que revela um aspecto de grãos nodulares e refinados com topologia homogênea, da mesma forma como encontrado por Alfantazi et al (ALFANTAZI; PAGE; ERB, 1996) para a fase gama da liga Zn-Ni contendo 12 a 15% de Ni, Feng et al (FENG et al., 2015) que encontraram 13,23% em massa de Ni, Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2015b) para 10,4% de Ni, entre outros autores. Além disso, a melhor profundidade de campo obtida em MEV permite uma melhor nitidez e resolução da imagem, em comparação com o MO, o que possibilita varrer a superfície da amostra em busca de descontinuidades. Na imagem acima, encontram-se dois possíveis defeitos de fabricação. À esquerda e indicado por setas em verde, percebe-se uma linha contínua e escura, a qual pode indicar a presença de um início de fissura no revestimento, como também foi observado por Tafreshi et al (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016) que produziram a liga com 14% de Ni, livre de defeitos, mas que outra amostra com 17% Ni apresentou rachaduras. A região indicada pelo retângulo em verde foi ampliada a 2000x e analisada por EDS (Figura 4.7).

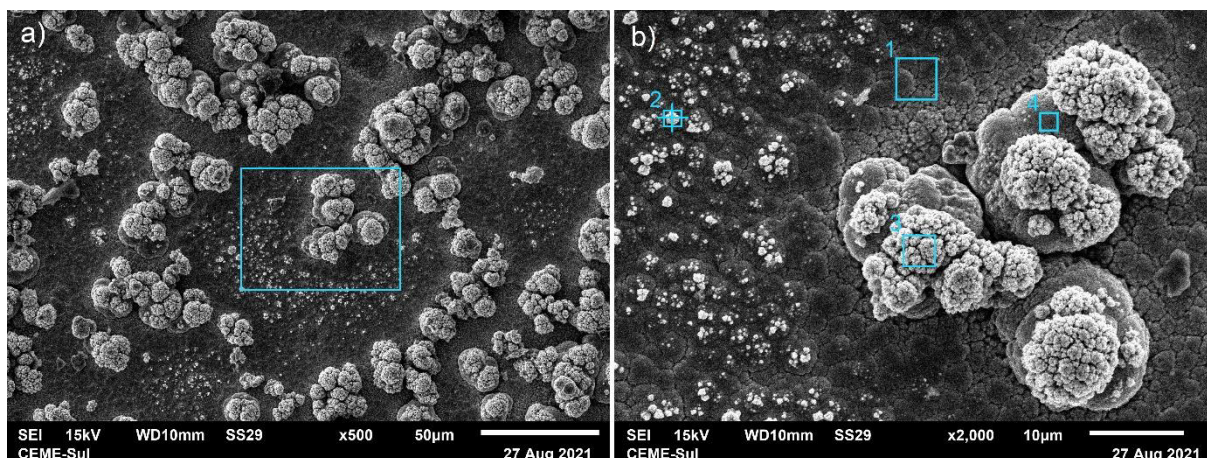
Figura 4.7 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni e análise química em EDS



Na Figura 4.7, observa-se que a morfologia apresenta uma matriz com interface contínua entre os grãos nodulares. Por outro lado, descontinuidades pontuais como as indicadas pelas setas foram encontradas, as quais podem indicar pequenos poros formados por bolhas de H_2 que se formaram durante a eletrodeposição e bloquearam o acesso dos cátions Zn^{2+} e Ni^{2+} para sua redução no cátodo. Já a análise por EDS apresentada na Figura 4.7 revela a presença de 15,49% de Ni. De acordo com o diagrama de fases da liga Zn-Ni (Figura 2.1), a fase δ pode ocorrer até aproximadamente 15% de Ni, com a fase gama pura ocorrendo entre 15% e 26% de Ni aproximadamente. No entanto, a margem de erro da análise por EDS não permite descartar a presença de fase δ , uma vez que a análise por DRX (Figura 4.2) indica picos que correspondem tanto à fase δ quanto à fase γ . O oxigênio indicado também tem relação direta com o ZnO , formado pela interação do revestimento com a atmosfera úmida (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016).

Na Figura 4.8 é apresentada a morfologia em MEV da superfície do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 . Num primeiro momento, observa-se que o revestimento não apresentou poros nem trincas visíveis em MEV.

Figura 4.8 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5



a) ampliação de 500x. b) ampliação de 2000x. As regiões 1,2,3 e 4 foram analisadas em EDS.

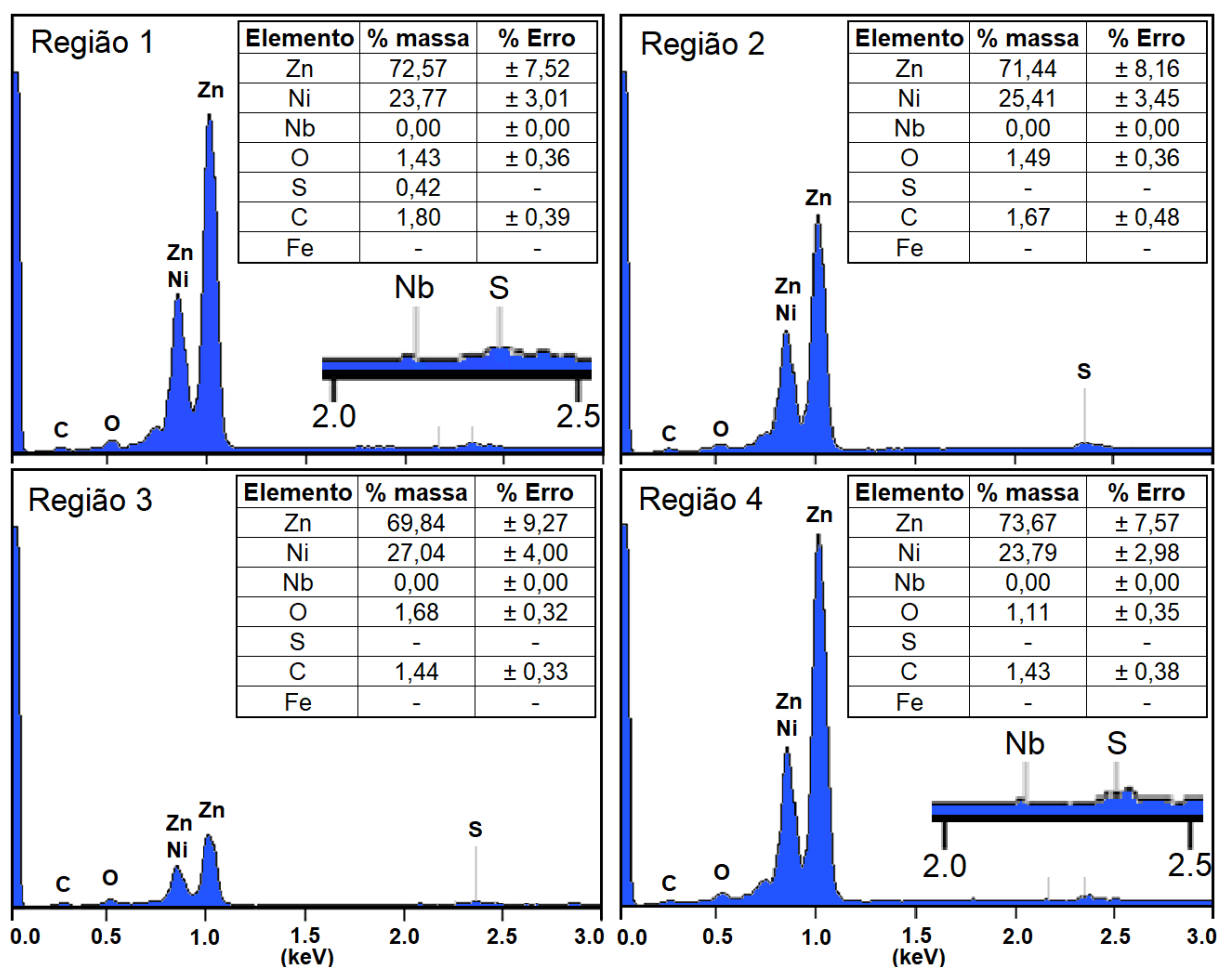
É possível observar que, concordando com a micrografia por MO (Figura 4.1b), a adição de 1 g/L de Nb_2O_5 provocou modificação na superfície do revestimento, causando a formação de aglomerados que, de acordo com o ensaio de molhabilidade (Figura 4.4) e com Soleimangoli et al (SOLEIMANGOLI et al., 2020), aumentam hidrofobicidade da superfície. Em comparação com a Figura 4.6 e a Figura 4.7, reiterando a descrição do tópico 4.1.1, a imagem em MEV permite confirmar que a matriz de Zn-Ni do revestimento sem adição de nanopartículas (Figura 4.7) foi morfologicamente replicada nas amostras com essa adição, como está representada na região 1 da Figura 4.8b. Essa equivalência pode ser explicada pela obtenção de grãos com grau de refinamento semelhantes, conforme calculado no tópico 4.1.2.2, cuja determinação do tamanho médio de cristalitos ($D_{\text{médio}}$) resultou em 15,57 nm para Zn-Ni e 22,69 nm para Zn-Ni+ Nb_2O_5 , portanto com refinamentos próximos. Dessa forma, a adição das nanopartículas não teve participação no refinamento do grão da liga para os parâmetros de eletrodeposição utilizados neste trabalho, pois a mesma já se encontrava refinada.

Em comparação, de acordo com Tozar e colaboradores (TOZAR; KARAHAN, 2014), o aumento da densidade de corrente gera o refinamento de grão, os quais encontraram 26 nm para $D_{\text{médio}}$ com 30 mA/cm^2 , com concentrações 57,5 g/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 52,5 g/l de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sem agitação. Já Feng et al (FENG et al., 2015) observaram a mesma tendência linear na relação entre o $D_{\text{médio}}$ e a densidade de corrente, obtendo 21 nm para 50 mA/cm^2 nas suas condições de eletrodeposição,

utilizando 70 g/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 30 g/L de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com agitação de 1000 rpm. Entende-se então que as condições utilizadas neste trabalho, que foram de mais altas concentrações dos cátions, de 200 g/L ZnCl_2 e 200 g/L de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com agitação de 300 rpm e corrente de 40 mA/cm² propiciaram as condições para a alta taxa de nucleação pelas altas disponibilidades de elétrons no cátodo e cátions no banho estimulada pela sua agitação, o que causou uma renovação constante da camada de interação entre o cátodo e o banho.

A composição química apresentada pelo ensaio de EDS (Figura 4.9) para a região 1 mostra que a adição de Nb_2O_5 provocou aumento na concentração de Ni, em comparação com o EDS da liga Zn-Ni sem adição (Figura 4.7).

Figura 4.9 – Análise química por EDS do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5

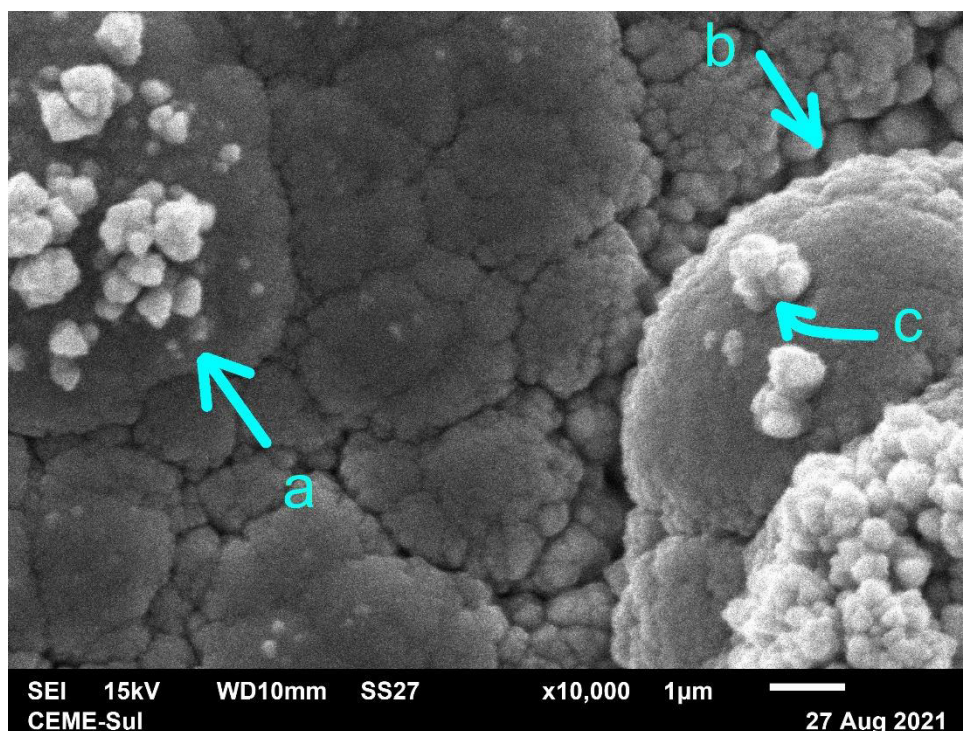


Outros autores também observaram o mesmo efeito. Anwar et al adicionaram TiO_2 na liga Zn-Ni e observaram por EDS um aumento no teor de Ni de 4,5% para 6% com 0,12% de inclusão de Ti (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020). Por outro lado, Roventi

et al (ROVENTI et al., 2017) incorporaram separadamente ZrO_2 , Al_2O_3 e SiC na liga Zn-Ni com 17% de Ni e não observaram alteração no seu teor. Desta forma, como um pH mais ácido propicia a maior incorporação de Ni (CHANDRASEKAR; SRINIVASAN; PUSHPAVANAM, 2009) e considerando que o TT- Nb_2O_5 utilizado neste trabalho possui sítios ácidos na sua superfície (CARREIRA BATALHA et al., 2020), entende-se que o Nb_2O_5 foi o responsável por aumentar a fixação de Ni pela natureza ácida de sua superfície. Dessa forma, o percentual de Ni para a região 1 foi de 23,77%, que de acordo com a Figura 2.1 constitui a fase gama da liga Zn-Ni.

Pela micrografia em MEV do revestimento Zn-Ni+ Nb_2O_5 (Figura 4.8b) também podem ser observadas as regiões 2, 3 e 4, as quais diferem morfologicamente do revestimento de Zn-Ni sem adição de nanopartículas (Figura 4.7). A região 2, constituída por pequenos pontos claros no MEV, apresenta-se diferente em coloração da matriz. De acordo com o seu EDS (Figura 4.9), a composição química situa-se numa região de transição no diagrama de fases da liga Figura 2.1, podendo ser fase gama ou beta. No entanto, Roventi et al (ROVENTI et al., 2015) estudaram a eletrodeposição da liga Zn-Ni, com 0, 1, 1, 8,2 e 49,2% de Ni. A morfologia encontrada em MEV pelos autores para a fase beta com 49,2% de Ni não apresentam similaridade com os pontos claros da Figura 4.8b. Logo, como pode ser visualizado na Figura 4.10, a qual apresenta a parte central da Figura 4.8b, atribui-se a maior claridade ao efeito de ponta dos picos dessa morfologia, onde os elétrons se concentram e apresentam maior sinal pela interação com a sonda do MEV. Observando esse fenômeno físico, entende-se que os pontos claros (Figura 4.10, seta a) são apenas o início da nucleação de outros grãos da liga Zn-Ni ou o pico de um deles, uma vez que a base desses pontos (Figura 4.10, seta c) é escura como a matriz. A seta b da Figura 4.10 indica uma região clara que adquire esse brilho por ser mais elevada que a parte adjacente, escura por interagir menos com a sonda. No entanto, a sua aparência se torna escura novamente na medida em que pontos mais elevados surgem sobre ela. Essas observações indicam que a diferença de cor não tem relação com a fase do material, mas com o efeito de ponta que acumula mais elétrons nas pontas dos grãos quando da interação com a sonda do MEV.

Figura 4.10 – Morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 em 10000x

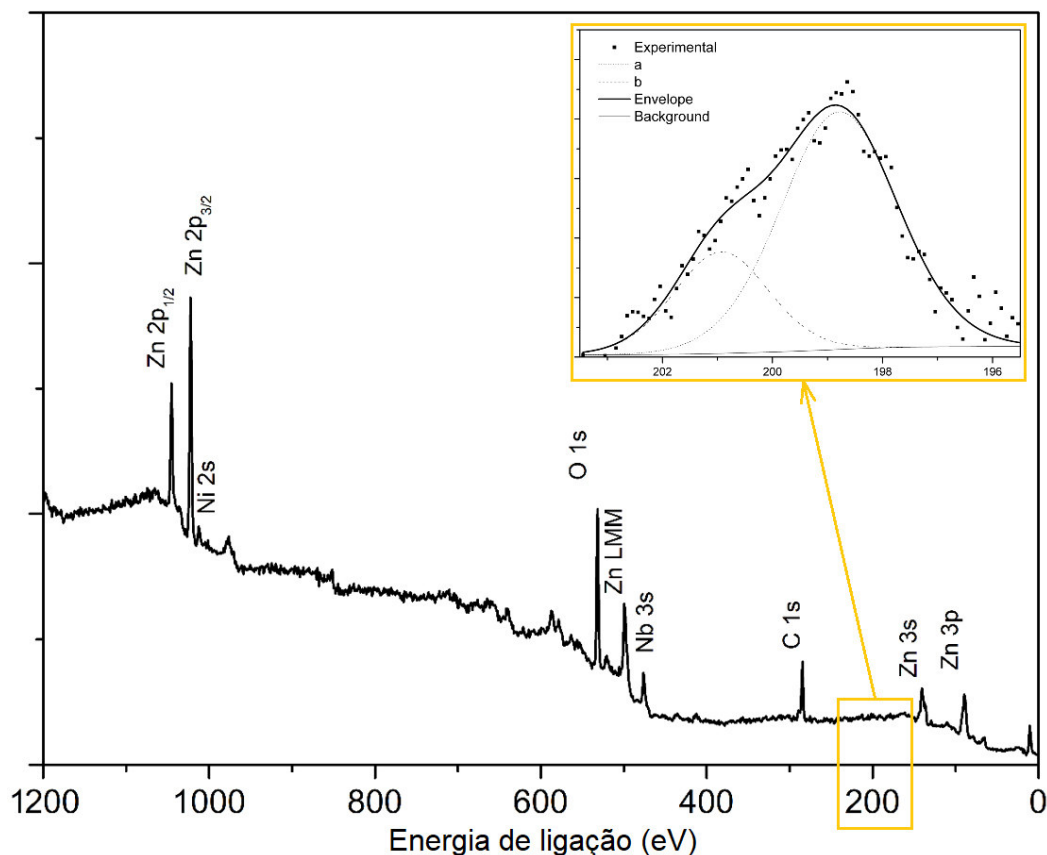


Desta forma, baseando-se também na margem de erro dos ensaios de EDS (Figura 4.9) para o revestimento de Zn-Ni- Nb_2O_5 nas regiões 1,2,3 e 4, pode-se observar que a fase gama constitui-se como fase majoritária, de acordo com o DRX (Figura 4.2) e com o diagrama de fases da liga Zn-Ni Figura 2.1 que apresenta fase gama pura ocorrendo até cerca de 27% de Ni.

É necessário salientar-se que nenhum pico de Nb foi observado pela análise de EDS. No entanto, não podemos descartar a presença de Nb_2O_5 , pois sendo a nanopartícula muito pequena, em escala nanométrica, e em pouca quantidade, é possível que o EDS não tenha captado porque a adição de Nb_2O_5 esteja abaixo do limite de detecção da técnica, conforme explicam Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2015b). Picos característicos de oxigênio tem relação com o óxido de zinco e possivelmente com Nb_2O_5 , enquanto carbono e enxofre podem ter relação com o $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, surfactante utilizado no banho eletrolítico.

A Figura 4.11 apresenta o espectro de alta resolução obtido por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) da amostra de Zn-Ni com adição de 1g/L de Nb_2O_5 , a fim de identificar a presença de Nb no revestimento.

Figura 4.11 – Espectro de fotoelétrons para o revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5



O espectro apresentado na Figura 4.11 mostra Zn, Ni, O, Nb e C como elementos principais contidos no revestimento. A energia de ligação em 1020,4 eV e 1022,7 eV correspondem aos elétrons do Zn. Os picos em 852,1 eV, 853,5 eV e 856,1 eV estão associados às eletrosferas do átomo de Ni. Os picos de oxigênio em 531,0 eV, 532,5 eV e 534,6 eV estão atribuídos aos óxidos e possivelmente água adsorvida juntamente com espécies orgânicas, representadas pelo pico do elétron do C próximo de 300 eV, proveniente de alguma impureza na superfície. Elétrons referentes ao orbital 3s do Nb foram detectados, assim como os seus elétrons 3d_{5/2}, em dois picos a 199 eV e 201 eV, observados no difratograma de alta resolução, em ampliação na Figura 4.11.

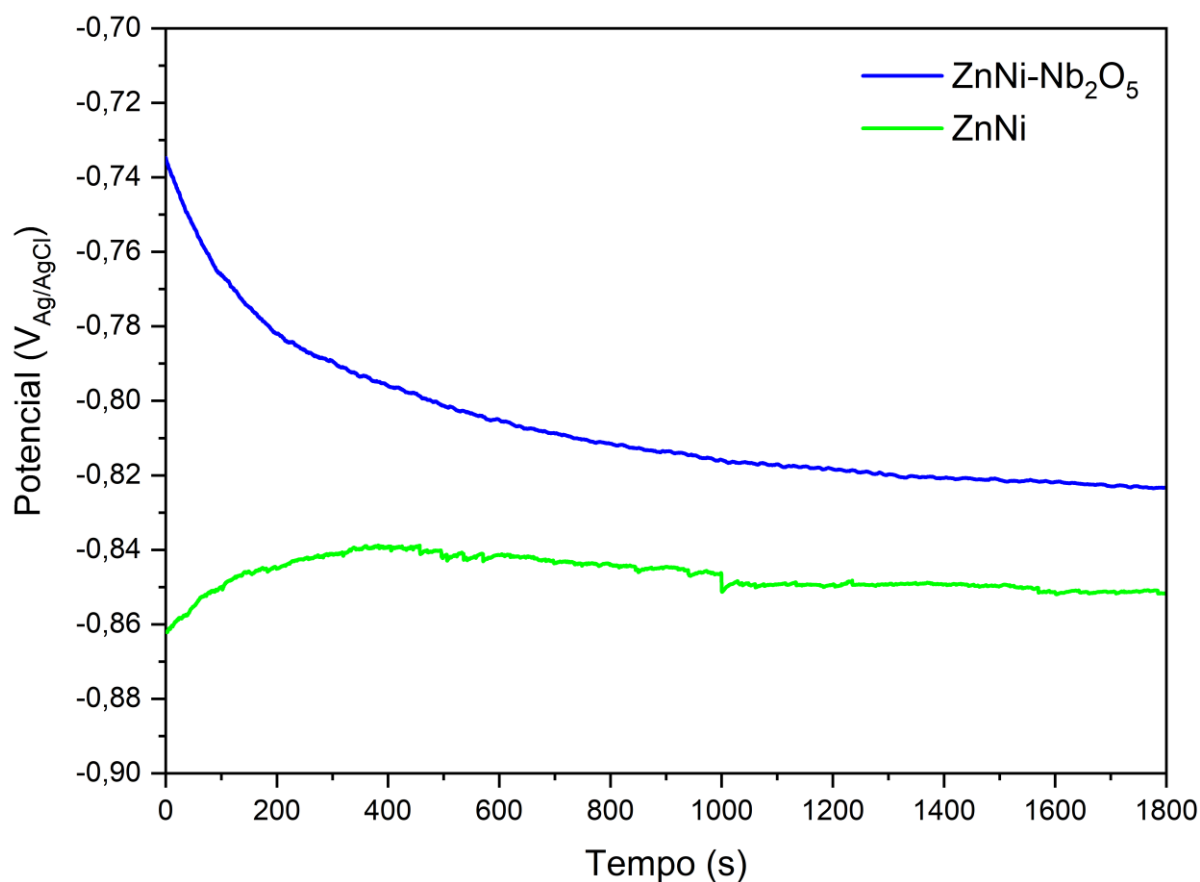
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Nesta sessão, são apresentados e discutidos os ensaios eletroquímicos.

4.5.1 Potencial de Circuito Aberto

A Figura 4.12 apresenta o comportamento do potencial de circuito aberto (PCA) dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni+ Nb_2O_5 ao longo do tempo em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl. É possível observar que a medição alcança o estado estacionário após aproximadamente 1000 s. Neste ensaio, os revestimentos apresentam comportamentos distintos. Ao final de 1800 s, a liga de ZnNi, representada em verde, tem potencial de $-0,852 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e a liga de Zn-Ni+ Nb_2O_5 , representada em azul, tem potencial de $-0,823 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$. Ambos os valores são mais anódicos que o substrato de ferro, que é de $-0,650 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ (LEI et al., 2020), o que confere ao revestimento a sua característica de ânodo de sacrifício.

Figura 4.12 – Potencial de circuito aberto



Desta forma, o potencial da liga de Zn-Ni+ Nb_2O_5 encontrado é mais nobre que o da mesma liga sem a adição das nanopartículas. Conforme Katamipour e colaboradores, a diferença do potencial no seu estado estacionário indica também a mudança na composição química (KATAMIPOUR; FARZAM; DANAEE, 2014). Sendo assim, conclui-se que o potencial mais nobre indica o aumento na quantidade de Ni, um elemento mais nobre que o Zn. Outros autores também observaram o mesmo efeito quando adicionaram outras nanopartículas em corrente contínua como Al_2O_3 (GHAZIOF; GAO, 2015a), SiO_2 modificada com CeO_2 (XIANG et al., 2018), TiO_2 (KATAMIPOUR; FARZAM; DANAEE, 2014) e (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020), e concluíram que o potencial mais nobre diminui a velocidade de dezincificação do revestimento, ou seja, a velocidade da reação de oxidação do Zn é diminuída quando a liga Zn-Ni é exposta ao meio ambiente.

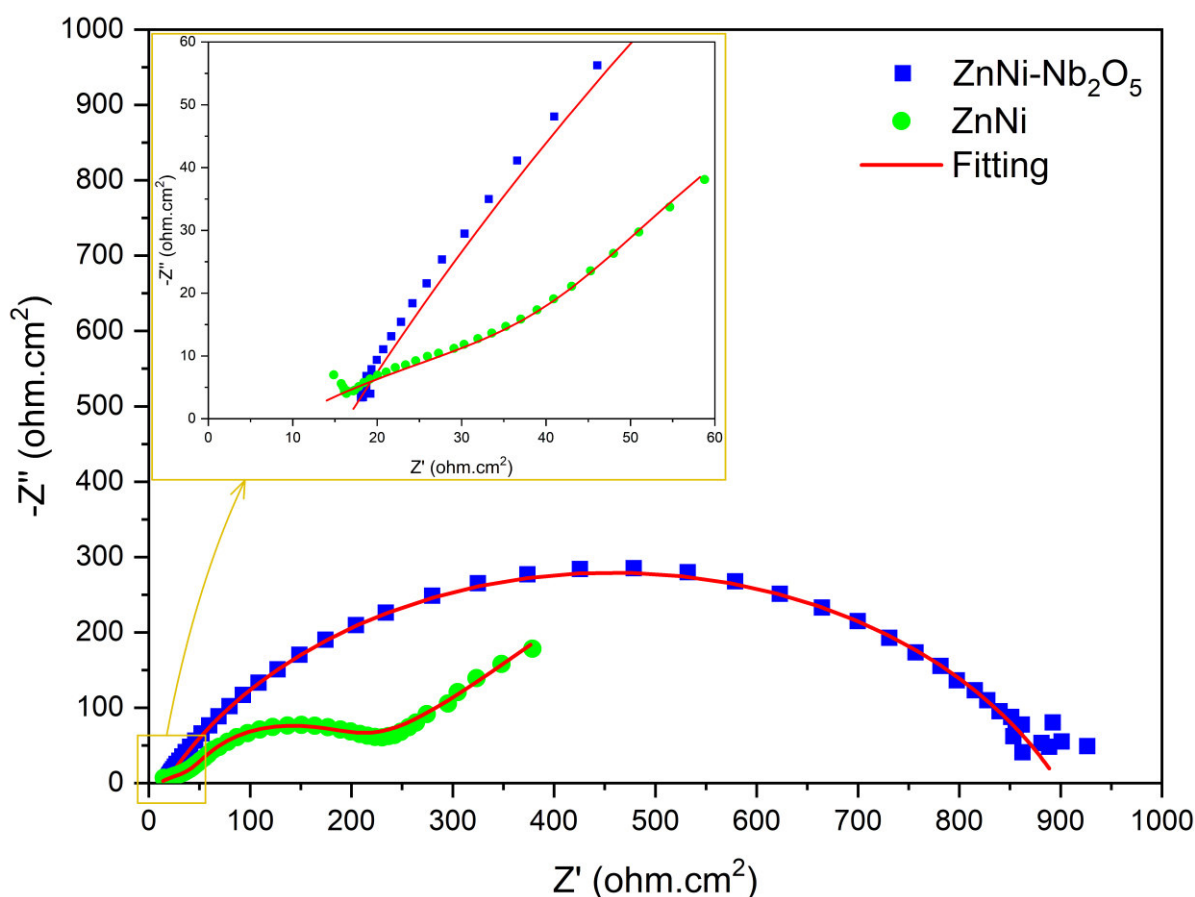
Outro ponto é que o efeito da proteção catódica, fornecido pelo revestimento ao substrato, é mais duradouro ao longo do tempo. Isso ocorre porque a energia eletromotriz para a reação de oxidação do revestimento em relação ao substrato de Fe, a qual é proporcional à diferença de potencial entre o revestimento e o substrato de Fe, torna-se menor. Ainda, conforme observado na Figura 4.12, existe uma variação inicial no potencial de ambos os revestimentos. O aumento do potencial do revestimento de Zn-Ni sem adição de Nb_2O_5 partindo de $-0,860 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ pode indicar a formação de uma camada protetora adicional de óxidos ao longo do tempo de imersão na solução aquosa de NaCl 3,5% conforme observado por Anwar et al (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020). De forma contrária, o revestimento de Zn-Ni com adição de Nb_2O_5 , curva azul da Figura 4.12, partiu de um potencial mais nobre de $-0,735 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ até um potencial menor $-0,823 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ durante o tempo de imersão, evidenciando que no início da imersão houve maior resistência elétrica, possivelmente pela dificuldade inicial do eletrólito em molhar a superfície do revestimento, como observado na Figura 4.4.

4.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 4.13 apresenta o diagrama de Nyquist obtido pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 3,5% realizado no potencial de circuito aberto para os revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni+ Nb_2O_5 , na faixa de frequências de 0,01 a 100000 Hz, com amplitude de 10 mV e

10 pontos por década. Neste diagrama, o eixo das abscissas representa o valor da impedância real (Z') que é a resistência do sistema (R), a qual indica o comportamento do transporte de carga elétrica e iônica. O diâmetro do semiarco medido no eixo real representa de forma aproximada a resistência à polarização (R_p), que é a resistência à corrosão do sistema. No eixo das ordenadas tem-se o valor da impedância imaginária ($-Z''$), que representa o comportamento dos elementos capacitivos e indutivos do sistema que acumulam carga elétrica (WOLYNEC, 2013).

Figura 4.13 – Diagrama de Nyquist obtido pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica em NaCl 3,5%



Katamipour e colaboradores (KATAMIPOUR; FARZAM; DANAEE, 2014) analisaram por EIE a fase gama da liga Zn-Ni com 15% de Ni (valor obtido por EDS) produzida com banho de pH 4,6, e observaram um semiarco capacitivo fechado, com o formato semelhante ao da curva em azul na Figura 4.13, característico de um revestimento sem trincas e caminhos que permitam a difusão do eletrólito ao seu interior (WOLYNEC, 2013). Por outro lado, o revestimento de Zn-Ni sem adição de

Nb_2O_5 , com 15% Ni, conforme EDS (Figura 4.7), produzido neste trabalho com pH 2,2 apresentou um comportamento eletroquímico diferente ao dos autores citados acima. A curva verde da Figura 4.13 mostra um semiarco capacitivo até próximo de $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ medido no eixo real Z' , característico de um revestimento íntegro. No entanto, após essa impedância observa-se um trecho retilíneo com inclinação próxima de 45° , característico de uma difusão linear semi-infinita, onde o eletrólito permeia o material em análise (WOLYNEC, 2013, p. 133).

Entende-se que a causa desta permeabilidade foi gerada pela maior concentração de íons H^+ no banho, 251 vezes maior em comparação com o banho utilizado por Katamipour e colaboradores, o que aumentou a redução desses íons no cátodo, causando o aumento da formação de gás hidrogênio (H_2) que, produzido em maior quantidade, ficou parcialmente aprisionado nos poros do revestimento. Tal fenômeno, conhecido por Reação de Evolução de Hidrogênio (HER, do inglês) (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2019) causa um revestimento mais frágil, uma vez que o gás H_2 evolui pelos seus poros e se acumula gerando microtensões. Dessa forma, durante a imersão da amostra na solução de 3,5% NaCl, houve reações corrosivas (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020) que estressaram o revestimento de Zn-Ni sem adição de Nb_2O_5 , causando microtrincas nas regiões de maior acúmulo de tensões causadas pelo gás H_2 aprisionado, as quais permitiram o acesso do eletrólito ao substrato, bem como ao enfraquecimento estrutural do revestimento pela sua desintegração parcial.

Como forma de distinguir e justificar os valores experimentais obtidos pelo método, propõe-se o circuito elétrico equivalente (CEE). Desta forma, a curva em verde da Figura 4.13, correspondente às amostras de ZnNi sem adição de Nb_2O_5 , tem o seu comportamento físico modelado pelo CEE da Figura 4.14, e os seus valores na Tabela 4.3. Neste arranjo, R_e é a resistência do eletrólito de 3,5% de NaCl utilizado no ensaio. Já a sua reação corrosiva é controlada por duas etapas, a primeira pode ser observada no quadro em ampliação da Figura 4.13, como sendo o início de um semiarco capacitivo, observado até cerca de $35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ medido no eixo real, que logo interage com a dupla camada do revestimento metálico que passa a predominar e controlar o comportamento eletroquímico.

O primeiro arranjo em paralelo da Figura 4.14 representa o modelo elétrico da película de ZnO (como identificado pelo difratograma da Figura 4.2), onde há o transporte de carga elétrica através da camada de óxido ($R_{\text{óxido}}$) e a formação de uma

camada dielétrica capacitiva ($C_{\text{óxido}}$) (WOLYNEC, 2013, p. 130). Como o revestimento ficou pouco tempo exposto ao eletrólito, apenas 30 minutos em PCA e mais cerca de 10 minutos em EIE, em comparação com Anwar e colaboradores (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2020), os quais observaram $R_{\text{óxido}}$ equivalentes a 139,3, 374,9 e 434,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para 12, 24 e 48 h de imersão, percebe-se que o valor encontrado de 59,33 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para $R_{\text{óxido}}$ é coerente com o pouco tempo para formação de uma camada mais protetiva. Já o valor de 0,45 para $n_{\text{óxido}}$, distante de 1, modelado para o $C_{\text{óxido}}$, indica que este elemento não funciona como um capacitor perfeito, ou seja, permite condução elétrica no seu interior dielétrico, o que indica permeabilidade. Entende-se assim, que a camada de óxido é porosa, o que também justifica a forma inicial da curva em verde, com baixa inclinação, próxima ao eixo real.

O segundo arranjo em paralelo da Figura 4.14 representa os possíveis poros encontrados na Figura 4.7. No entanto, o seu valor de resistência para o circuito modelado é quase nulo se comparado aos outros valores, $R_{\text{óxido}}$ e R_{tc} , cujo significado elétrico físico é uma conexão direta entre o primeiro arranjo e o terceiro, indicando que o modelo físico correto é o de dois arranjos paralelos em série. Dessa forma, o segundo semiarco corresponde ao terceiro arranjo em paralelo da Figura 4.14 relacionada à formação de dupla camada no revestimento metálico, representada pelo capacitor C_{dc} com n de 0,96, que tem permeabilidade dielétrica quase nula para a região de altas e médias frequências do diagrama de Nyquist da Figura 4.13. O valor de 139,50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para R_{tc} encontrado neste trabalho está em consonância com os autores citados acima, que encontraram valor médio de 129,53 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para o revestimento em banho de citrato sem adição de nanopartículas. Outros autores como Katamipour e colaboradores (KATAMIPOUR; FARZAM; DANAEE, 2014) encontraram o valor de 401,78 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para o R_{ct} , com um semiarco único no resultado de EIE, característico de um revestimento íntegro.

Já na parte de baixas frequências, à direita no gráfico de Nyquist Figura 4.13, o trecho retilíneo indica um fenômeno de transporte de massa (ABEDINI et al., 2019), onde os íons do eletrólito se difundem pela camada transportando cargas elétricas conforme o campo elétrico aplicado pelo ensaio, cuja polarização tem inversão em tempos longos o suficiente para acelerar a massa destes íons (WOLYNEC, 2013). Esse fenômeno é representado no CEE pela impedância de Warburg (W) (ABD EL-LATEEF; ELROUBY, 2020), cujo valor encontrado foi de 4,96 $\text{S} \cdot \text{s}^{(1/2)} \cdot \text{cm}^{-2}$, o que confirma a presença de poros maiores que os pequenos possíveis poros

apresentados na Figura 4.7, ou trincas, cujo tamanho depreciam a qualidade do revestimento ensaiado. Como resultado, a resistência à polarização do revestimento de Zn-Ni produzido tem valor total de $208,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$, somando os valores das resistências das camadas de óxido e Zn-Ni encontradas. Após análise acima, entende-se que o CEE desse revestimento é o representado na Figura 4.15.

Figura 4.14 – Circuito elétrico equivalente modelado para o revestimento de Zn-Ni

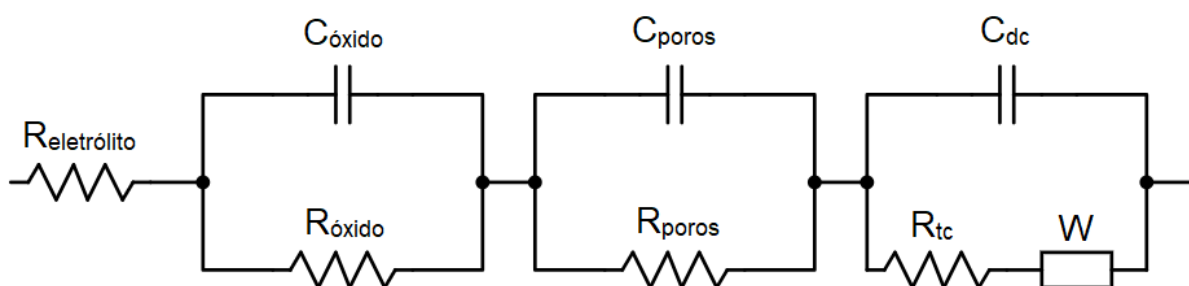
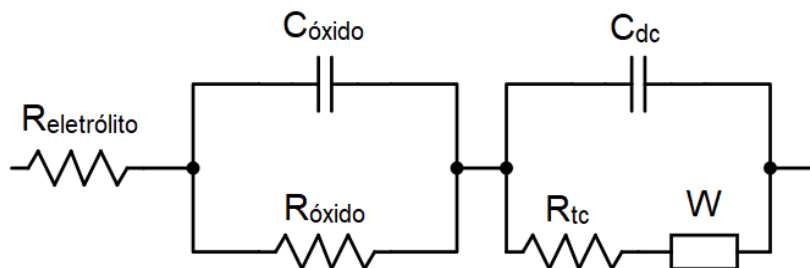


Tabela 4.3 – Valores ótimos de fitting modelados para o CEE dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni+ Nb_2O_5

CEE	Revestimento	
	ZnNi	ZnNi+ Nb_2O_5
$R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	9,82	16,20
$R_{\text{oxido}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	59,33	
$Y_{\text{oxido}} (\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	719,10 E-6	
n_{oxido}	0,42	
$R_{tc} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	139,50	879,00
$Y_{dc} (\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	73,74 E-6	37,80 E-6
n_{dc}	0,96	0,73
$W (\text{S} \cdot \text{s}^{(1/2)} \cdot \text{cm}^{-2})$	4,96 E-3	
$R_{\text{poro}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	6,84 E-6	
$Y_{\text{poro}} (\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	45,19 E-6	
n_{poro}	0,65	
R_p	208,65	895,20

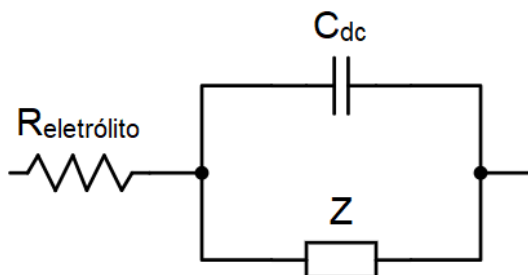
Figura 4.15 – Circuito elétrico equivalente para o revestimento de Zn-Ni



De outra forma, a curva azul da Figura 4.13 apresenta um semiarco capacitivo fechado, cujo comportamento é característico de um processo corrosivo envolvendo uma única etapa, que ocorre numa dupla camada bem definida, sem a presença de poros ou trincas que permitam a difusão do eletrólito ao seu interior (KATAMIPOUR; FARZAM; DANAEE, 2014). Tal comportamento pode ser modelado pelo CEE da Figura 4.16, cujo fitting confirma que o modelo se comporta como o experimento real (Figura 4.13).

Em contraste com o revestimento de Zn-Ni produzido sem adição da nanopartícula, nota-se que a incorporação de Nb_2O_5 no banho eletrolítico propiciou um comportamento eletroquímico de um revestimento sem defeitos durante o ensaio de EIE (Figura 4.13). Desta forma, entende-se que menos H_2 foi incorporado nos vazios do revestimento, conforme também foi observado por Tafreshi et al (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016) e El-Lateef e colaboradores (ABD EL-LATEEF; ELROUBY, 2020). De acordo com Praveen e colaboradores (PRAVEEN; VENKATESHA, 2009), a adição de nanotubos de carbono foi capaz de preencher vazios da liga Zn-Ni eletrodepositada e bloquear o acesso do eletrólito a esses sítios ativos, conferindo uma resistência à polarização 50% maior que o revestimento sem a adição. Shourgeshty et al (SHOURGESHTY et al., 2017) também observaram o mesmo efeito ao estudar a adição de nanopartículas de Al_2O_3 na liga Zn-Ni com 45% de melhora na resistência à corrosão para o revestimento com 512 camadas. Ambos os autores também observaram por EIE o comportamento eletroquímico caracterizado por um semiarco fechado no diagrama de Nyquist, característico de um revestimento íntegro. Em comparação, o revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 obteve resistência à polarização de $895,20 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Tabela 4.3), valor 329% melhor que o da liga Zn-Ni produzida neste trabalho.

Figura 4.16 – Circuito elétrico equivalente para o revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5



Entende-se então que a adição de nanopartículas de Nb_2O_5 no banho eletrolítico ácido de pH 2,2 com agitação pode ser usada para expelir o gás hidrogênio formado na superfície do cátodo durante a eletrodeposição para criar um revestimento livre das trincas e dos poros formados por essas bolhas de H_2 acumuladas em excesso. Tal processo de retirada do H_2 ocorre por dois mecanismos. Primeiro, pelo choque das nanopartículas agitadas no banho contra a superfície do cátodo, causando a retirada das bolhas de H_2 reduzidos. Segundo, pela incorporação de nanopartículas de Nb_2O_5 nos poros do revestimento, que bloqueiam o acesso e a permanência do H_2 nesses sítios, visto que foi captado Nb no XPS (Figura 4.11).

4.5.3 Polarização Anódica Potenciodinâmica

A Figura 4.17 apresenta as curvas obtidas no ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%. Deste ensaio, extraiu-se a densidade de corrente de corrosão (i_c) pelo método da extrapolação de Tafel. Como também foi observado na Figura 4.12, o potencial de corrosão da liga Zn-Ni+ Nb_2O_5 é mais nobre que o da liga Zn-Ni. Além disso, os valores obtidos para i_c demonstram que a adição de nanopartículas diminuiu em 33,4% a dissolução do revestimento de Zn-Ni para as condições analisadas.

Ressalta-se que no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 4.13) observa-se a resistência do revestimento à sua degradação em função do tempo de imersão no eletrólito, bem como a sua integridade estrutural. De forma paralela, no ensaio de polarização anódica potenciodinâmica observa-se a sua dissolução pela sua densidade de corrente de corrosão (i_c).

Figura 4.17 – Polarização anódica potenciodinâmica

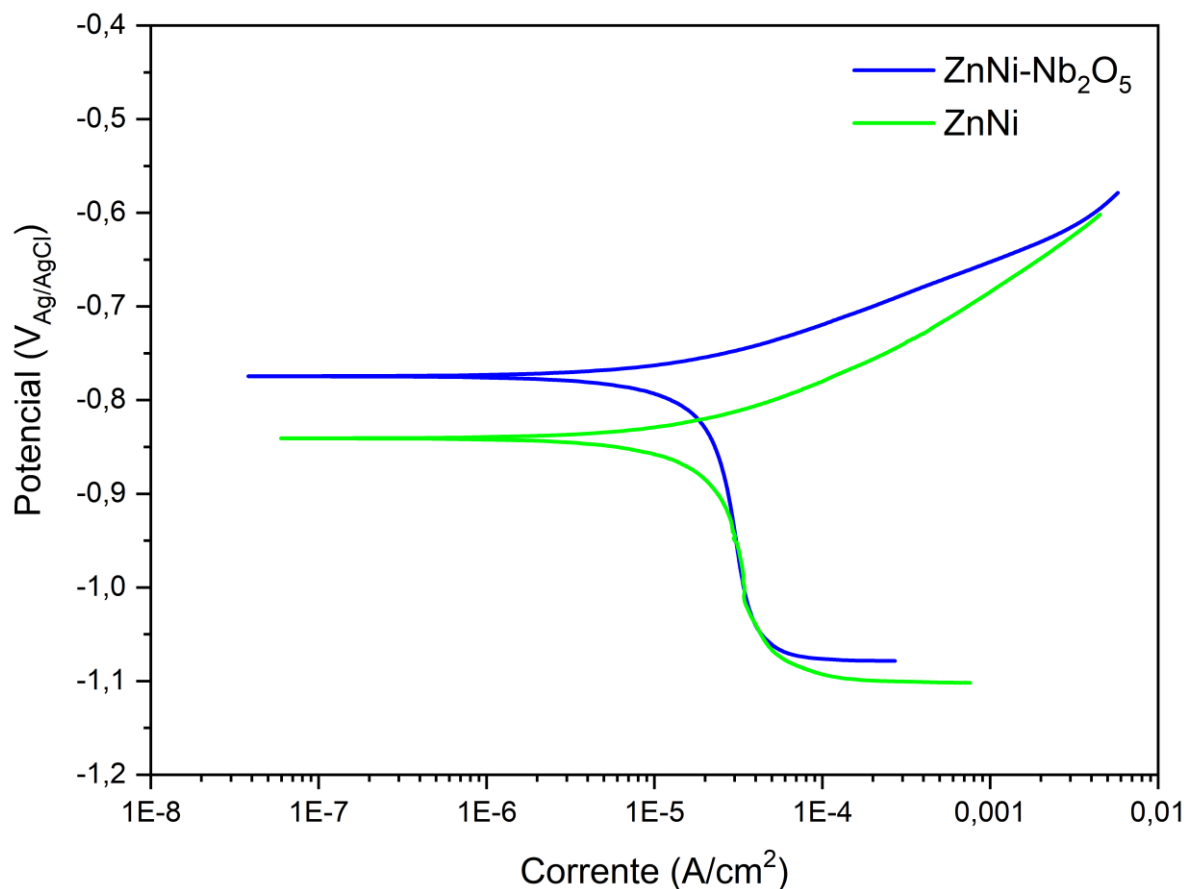


Tabela 4.4 – Corrente de corrosão calculado pela extrapolação dos declives de Tafel

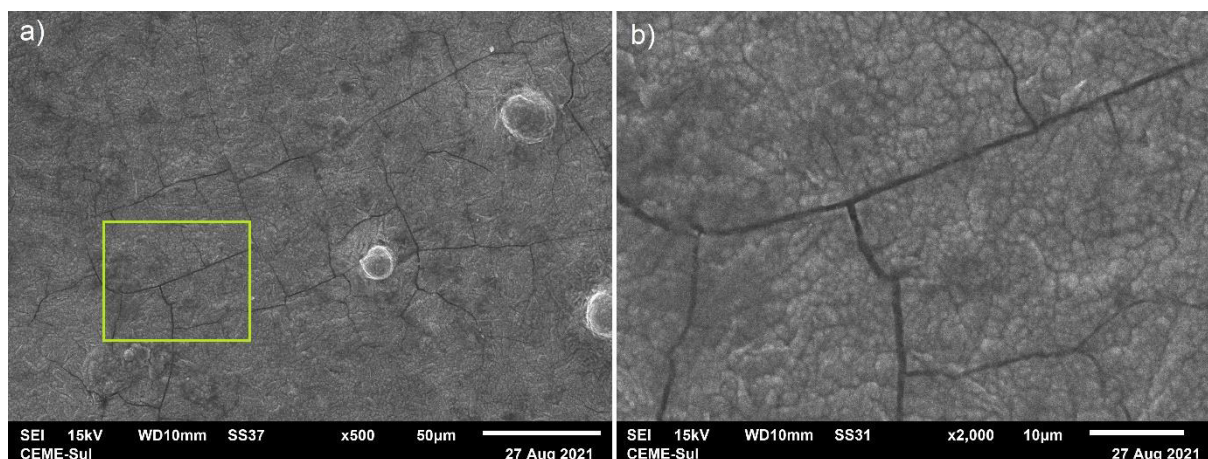
Revestimento	D _{médio} (nm)	Ni (%)	E _c (V)	β _a (V)	β _c (V)	i _c (μA/cm²)
Zn-Ni	15,57	15,49	-0,84	0,0878	-0,7132	23,33
Zn-Ni-Nb ₂ O ₅	22,69	25,00	-0,77	0,0672	-0,4412	15,53

Pelo ensaio de PAP (Figura 4.17) observa-se que o revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 , mesmo com tamanho de cristalito maior ($D_{\text{médio}}$) (Tabela 4.4), obteve menor i_c , discordando de Ghaziof e colaboradores (GHAZIOF; GAO, 2015a) nesse ponto. No entanto, concorda com os mesmos autores que observaram melhora na i_c com adição de nanopartículas. Por outro lado, o aumento de Ni no revestimento, causado pela adição de Nb_2O_5 , acompanha a melhora da i_c , discordando de Tafreshi et al (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016) que observaram piora na i_c acima de 14% de Ni pelo ensaio de PAP, sem adição de nanopartículas. Entende-se então que a adição de Nb_2O_5 tem efeito geral de diminuir a i_c .

4.5.4 Análise Morfológica Após Ensaios Eletroquímicos

A Figura 4.18 apresenta a morfologia do revestimento de Zn-Ni obtida em MEV imediatamente após os ensaios eletroquímicos. É possível visualizar as trincas, cujo efeito eletroquímico foi captado no ensaio de EIE (Figura 4.13), descrito em 4.5.2.

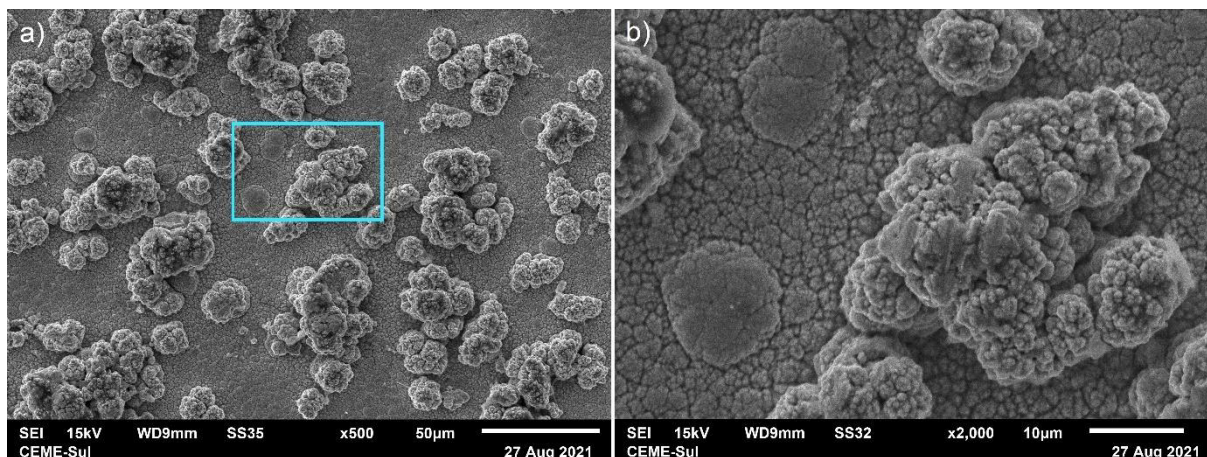
Figura 4.18 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni após ensaio eletroquímico



a) ampliação de 500x. b) ampliação de 2000x.

Já na Figura 4.19 observa-se que o revestimento com adição de Nb_2O_5 se manteve íntegro após os ensaios eletroquímicos. A ausência de trincas e poros concorda com a curva obtida no ensaio de EIE (Figura 4.13), descrito em 4.5.2. Logo, em comparação com Tafreshi e colaboradores que observaram trincas no revestimento de Zn-Ni com 17% Ni em pH 2,0 (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016), entende-se que a adição de 1g/L de Nb_2O_5 estimula a incorporação de Ni, cujo valor médio é de 25% neste trabalho, e evita a formação de trincas, mesmo com pH baixo, de 2,2.

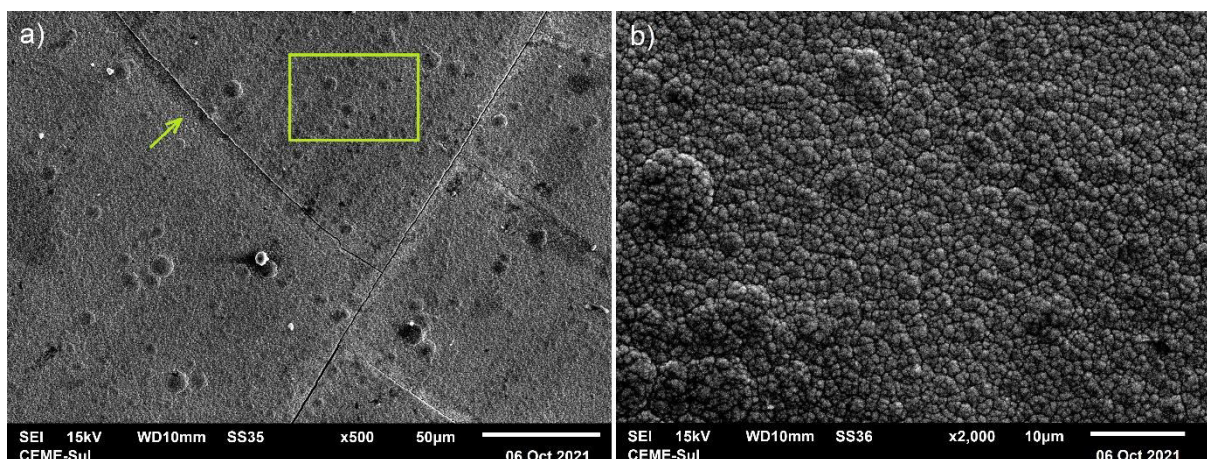
Figura 4.19 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 após ensaio eletroquímico



a) ampliação de 500x. b) ampliação de 2000x

Em comparação com a Figura 4.6, na qual foi observada uma possível trinca após 23 dias da sua eletrodeposição, nota-se que na Figura 4.20, a mesma amostra, que não passou por ensaio eletroquímico, com 96 dias após a eletrodeposição, as trincas já são visualizadas de forma generalizada na mesma amostra de Zn-Ni. Percebe-se então que existe evolução das trincas com o tempo. Não foi observado na literatura esse fenômeno dependente do tempo. No entanto, sabe-se que o H_2 adsorve-se nos poros do revestimento, principalmente em pH baixo (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016), (ANWAR; KHAN; ZHANG, 2019) (ABD EL-LATEEF; ELROUBY, 2020). Dessa forma, entende-se que as pequenas moléculas de H_2 difundem-se até regiões de maior acúmulo, provocando novas trincas ao longo do tempo.

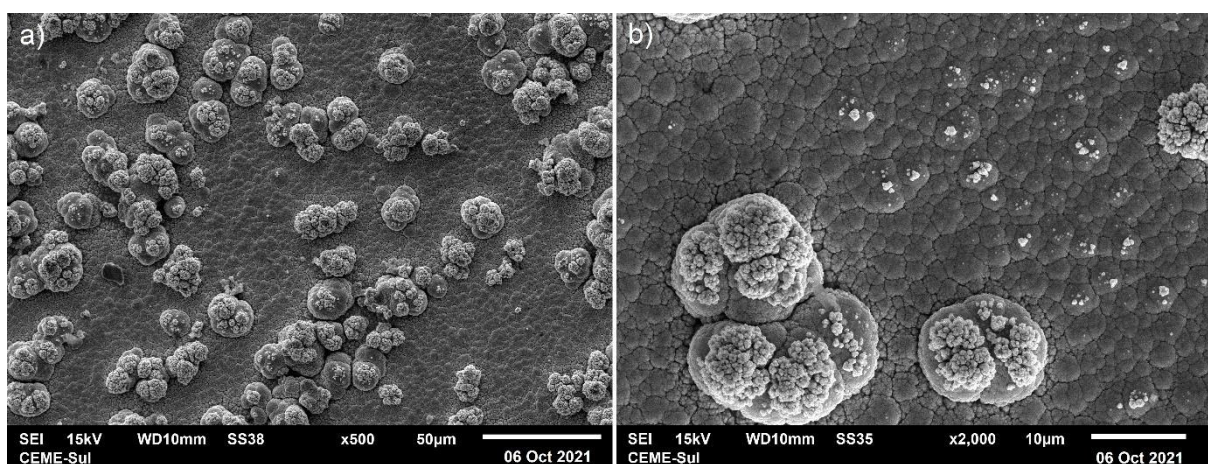
Figura 4.20 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni 96 dias após a eletrodeposição



a) ampliação de 500x. b) ampliação de 2000x

Da mesma forma que o revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 da Figura 4.19 resistiu aos ensaios eletroquímicos, o revestimento da mesma amostra da Figura 4.8 também se manteve íntegro e sem trincas após 96 dias da eletrodeposição. Dessa forma, entende-se que o H_2 formado pela redução de H^+ durante a eletrodeposição em pH baixo não foi adsorvido nos poros em quantidade potencialmente danosa. Propõe-se que os mecanismos para a redução da incorporação de H_2 são o choque mecânico causado pelas nanopartículas com essas bolhas de H_2 , expulsando-as da superfície do cátodo, bem como a incorporação de nanopartículas de Nb_2O_5 nos seus poros, que ocupam o lugar onde o H_2 se posicionaria.

Figura 4.21 – Morfologia do revestimento de Zn-Ni+ Nb_2O_5 96 dias após a eletrodeposição



a) ampliação de 500x. b) ampliação de 2000x

5 CONCLUSÕES

- A adição de nanopartículas de Nb_2O_5 causou a modificação da superfície do revestimento com o surgimento de aglomerados que o tornaram 73,93% mais hidrofóbico, o que corroborou para melhorar a resistência à corrosão.
- Pelo controle dos parâmetros de eletrodeposição, é possível produzir a fase gama da liga Zn-Ni com tamanho de cristalito de 15,57 nm, o qual é menor ou similar ao das ligas adicionadas de nanopartículas neste trabalho e nas referências;
- Com a adição de 1 g/L a 5 g/L de nanopartículas de Nb_2O_5 , a fase gama foi obtida de forma majoritária e com orientação preferencial (330) na posição 43° , produzindo revestimentos com tamanho de cristalito refinado, inferiores a 22,69 nm com o aumento da sua concentração no banho eletrolítico;
- Um revestimento fino, com aproximadamente 10 μm , pode ser obtido de forma homogênea e com interface integrada ao substrato;
- A fase TT- Nb_2O_5 utilizada neste trabalho pode ser usada para aumentar a incorporação de Ni no revestimento, por conta da natureza ácida da sua superfície.
- Pela medição do potencial de circuito aberto, observou-se que a adição de nanopartículas de Nb_2O_5 tornou a liga de Zn-Ni mais nobre, de $-0,852 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ para $-0,823 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, aproximando o seu potencial de corrosão ao do substrato de Fe, de $-0,650 \text{ V}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, o que diminui a velocidade de dissolução do revestimento prolongando o efeito da sua proteção catódica;
- Por ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível constatar que os revestimentos produzidos neste trabalho, com pH 2,2 de eletrodeposição, tem comportamentos diferentes quando imersos em solução de NaCl 3,5%, sendo que o de Zn-Ni apresentou comportamento eletroquímico de uma camada com trincas que permitiram a difusão de eletrólito para o seu interior, com resistência à polarização de $208,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e o de Zn-Ni+ Nb_2O_5 manteve-se íntegro e com maior resistência à polarização, de $895,20 \Omega \cdot \text{cm}^2$;
- No ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em NaCl 3,5%, constatou-se que a adição de nanopartículas reduz em 33,4% a dissolução do revestimento, uma vez que a densidade de corrente de corrosão do revestimento de Zn-Ni foi de $23,33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e o de Zn-Ni+ Nb_2O_5 foi menor, de $15,53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;

- O H_2 adsorvido nos revestimentos produzidos em baixo pH tem efeito nocivo ao longo do tempo, uma vez que a sua difusão pode se concentrar em determinadas regiões e causar trincas;
- O método aplicado com a utilização de nanopartículas de Nb_2O_5 evita o aprisionamento excessivo de H_2 , o que inibe o surgimento de trincas nos revestimentos produzidos em banhos ácidos com baixo pH, de 2,2, prolongando a sua vida útil.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da agitação por longos períodos na dispersão da carga de Nb_2O_5 ;
- Estudar o efeito de outras formas de dispersão como o ultrassom de ponta de alta potência;
- Estudar a influência dos métodos, das variáveis de síntese e das diferentes fases do Nb_2O_5 na produção de revestimentos eletrodepositados;
- Utilizar outros métodos de microscopia com maior magnitude para detectar a presença de nanopartículas de Nb_2O_5 ;
- Utilizar microscópio eletrônico de tunelamento para descobrir os planos da liga Zn-Ni e conseguir afirmar a sua fase;
- Estudar a influência do tempo de imersão dos revestimentos com adição de nanopartículas em NaCl 3,5%, uma vez que seus produtos de corrosão funcionam como uma barreira ao eletrólito, o que diminui a corrosão;
- Estudar a evolução de H_2 adsorvido nos poros do revestimento ao longo do tempo utilizando técnicas que permitam a detecção da sua concentração adsorvida;
- Estudar a influência do tratamento térmico da liga de Zn-Ni produzida em pH baixo a fim de aliviar tensões e permitir a fuga de H_2 .

7 REFERÊNCIAS

7.1 REFERÊNCIAS NOMINAIS

ABD EL-LATEEF, H. M.; ELROUBY, M. Synergistic inhibition effect of poly(ethylene glycol) and cetyltrimethylammonium bromide on corrosion of Zn and Zn—Ni alloys for alkaline batteries. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 30, n. 1, p. 259–274, 2020.

ABEDINI, B. et al. Structure and corrosion behavior of Zn-Ni-Mn/Zn-Ni layered alloy coatings electrodeposited under various potential regimes. **Surface and Coatings Technology**, v. 372, n. March, p. 260–267, 2019.

ABEDINI, B. et al. Electrodeposition and corrosion behavior of Zn-Ni-Mn alloy coatings deposited from alkaline solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 30, n. 2, p. 548–558, 2020.

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 and Research**, v. 9, n. 6, p. 775–783, 2012.

ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; TOGHAN, A. A. Electrodeposition of Zn-Ni alloys from sulfate bath. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 2, p. 244–252, 2007.

ALFANTAZI, A. M.; PAGE, J.; ERB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 12, p. 1225–1234, 1996.

ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. Life cycle assessment of niobium: A mining and production case study in Brazil. **Minerals Engineering**, v. 132, n. November 2018, p. 275–283, 2019.

ANWAR, S. et al. Zn composite corrosion resistance coatings: What works and what does not work? **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 69, n. September 2020, p. 104376, 2021.

ANWAR, S.; KHAN, F.; ZHANG, Y. Electrochemical analysis of an electrodeposited Zn-Ni alloy films contained EDTA stable baths in 3.5 wt% NaCl solutions. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 532–537, 2019.

ANWAR, S.; KHAN, F.; ZHANG, Y. Corrosion behaviour of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-nano-TiO₂ composite coatings electrodeposited from ammonium citrate baths. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 141, p. 366–379, 2020.

ARRIGHI, C. et al. Optimization of the morphology, structure and properties of

high iron content Zn–Fe coatings by pulse electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 263, n. December 2020, 2021.

ASSELI, R. et al. Electrochemical nucleation and growth of Zn-Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 847, n. January, p. 113261, 2019.

ATAIE, S. A.; ZAKERI, A. Improving tribological properties of (Zn-Ni)/nano Al₂O₃ composite coatings produced by ultrasonic assisted pulse plating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 674, p. 315–322, 2016.

CARREIRA BATALHA, D. et al. Oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide promoted by Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Molecular Catalysis**, v. 489, n. March, p. 110941, 2020.

CHANDRASEKAR, M. S.; SRINIVASAN, S.; PUSHPAVANAM, M. Properties of Zinc alloy electrodeposits produced from acid and alkaline electrolytes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 5, p. 781–789, 2009.

FAID, H.; GALVAN, J. C. Morphology and composition of Zn–Ni alloy obtained from sulphate bath containing complexing agent. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 98, n. 3, p. 138–143, 2020.

FENG, Z. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 270, p. 47–56, 2015.

GARCIA, M. R. et al. Influência Das Fábricas De Fertilizantes Na Composição Das Águas Da Chuva E Subterrânea (Rio Grande, Rs). **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 29, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6^a Edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GHAZIOF, S.; GAO, W. Electrodeposition of single gamma phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 635–642, 2014.

GHAZIOF, S.; GAO, W. The effect of pulse electroplating on Zn-Ni alloy and Zn-Ni-Al₂O₃ composite coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 918–924, 2015a.

GHAZIOF, S.; GAO, W. Zn-Ni-Al₂O₃ nano-composite coatings prepared by sol-enhanced electroplating. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 869–879, 2015b.

HAMMAD, A. H.; ABDEL-WAHAB, M. S.; JILANI, A. **Characterization of niobium-doped zinc oxide thin films: Structural changes and optical properties.**

[s.l.] Elsevier Ltd., 2021. v. 26

HARA, A.; ŚWIĄTEK, Z.; OZGA, P. The role of surfactants in induced electrodeposition of Zn–Mo layer from citrate solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 827, 2020.

HINO, M. et al. Influence of SiO₂ nanoparticle codeposition on homogeneity of zinc-nickel alloy plating from an acid sulphate bath. **Materials Science Forum**, v. 783–786, p. 1420–1425, 2014a.

HINO, M. et al. Effects of silica nanoparticle Co-deposition on macrothrowing power of zinc-nickel alloy plating from an acid sulfate bath. **Materials Transactions**, v. 56, n. 1, p. 85–90, 2014b.

HOAR, T. P. **Report of the Committee on Corrosion and Protection**. London, 1971: [s.n.].

KATAMIPOUR, A.; FARZAM, M.; DANAEI, I. Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni-Zn-TiO₂ nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 358–363, 2014.

LEI, C. et al. Gamma-phase Zn-Ni alloy deposition by pulse-electroplating from a modified deep eutectic solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 403, n. September, p. 126434, 2020.

LI, B. et al. Fabrication of Ni e B / TiC e Y₂O₃ nanocomposites by one-step electrodeposition at different duty cycle and evaluation of structural , surface and performance as protective coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 823, p. 153888, 2020.

LI, H. et al. Modifier-free fabrication of durable superhydrophobic electrodeposited Cu-Zn coating on steel substrate with self-cleaning, anti-corrosion and anti-scaling properties. **Applied Surface Science**, v. 481, n. November 2018, p. 872–882, 2019.

LI, Y. et al. Mechanical properties of hot-rolled structural steels at elevated Temperatures : A review. **Fire Safety Journal**, v. 119, p. 103237, 2021a.

LI, Z. et al. Comparison of microbiologically influenced corrosion of structural steel by nitrate-reducing bacteria in aerobic and anaerobic conditions. **Construction and Building Materials**, v. 288, 2021b.

LOTFI, N. et al. **Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites**. [s.l: s.n.]. v. 54

LUO, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W. H. Comparison in the coating of $Mg(OH)_2$ on micron-Sized and nanometer-Sized Nb_2O_5 particles. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 1, n. 2, p. 146–154, 2004.

MAGAGNIN, L.; NOBILI, L.; CAVALLOTTI, P. L. Metastable zinc-nickel alloys deposited from an alkaline electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, n. S1, p. S663–S666, 2015.

MARTINS, D. F. Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banhos Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos. p. 142, 2009.

MOHAN REDDY, R.; PRAVEEN, B. M.; PRAVEEN KUMAR, C. M. Corrosion behaviour and characterisation of $Ni-Nb_2O_5$ composites prepared by pulse electrodeposition. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 53, n. 2, p. 179–185, 2017.

NASRI, F. et al. Structural, Micromechanical and Tribological Characterization of Zn–Ni Coatings: Effect of Sulfate Bath Composition. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 71, n. 8, p. 1827–1840, 2018.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

NOVIKOV, V. F. et al. Determination of influence of grain size factor on the corrosion speed of structural steel. **Materials Today: Proceedings**, v. 38, n. xxxx, p. 1749–1751, 2021.

OLIVEIRA, A. P. DE; GONZALEZ, B. M. The engineering behind the mechanical properties enhancement on HSLA steels, microalloyed with niobium: Effects of boron and titanium. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 9372–9379, 2020.

OLUYORI, T. et al. Performance Evaluation Effect of Nb_2O_5 Particulate on the Microstructural, Wear and Anti-corrosion Resistance of Zn– Nb_2O_5 Coatings on Mild Steel for Marine Application. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 3, n. 4, p. 4–9, 2017.

PAGOTTO, S. O.; DE ALVARENGA FREIRE, C. M.; BALLESTER, M. Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 1, p. 10–13, 1999.

PAN, S. et al. The effect of niobium addition on the microstructure and properties of cast iron used in cylinder head. **Journal of Materials Research and Technology**,

v. 9, n. 2, p. 1509–1518, 2020.

PANDIYARAJAN, S. et al. Ultrasonic-assisted supercritical-CO₂ electrodeposition of Zn-Co film for high-performance corrosion inhibition: A greener approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 72, n. August 2020, p. 105463, 2021.

PENG, S. et al. Corrosion behavior of spangle on a batch hot-dip galvanized Zn-0.05Al-0.2Sb coating in 3.5 wt.% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108237, 2020.

PRAVEEN, B. M.; VENKATESHA, T. V. Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Zn-Ni/TiO₂ Nano composite Coatings . **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–4, 2011.

PRAVEEN, B. M.; VENKATESHA, T. V. Electrodeposition and properties of Zn – Ni – CNT composite coatings. v. 482, p. 53–57, 2009.

QIAO, X. et al. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 771–777, 2013.

RAJPUT, A.; PAIK, J. K. Effects of naturally-progressed corrosion on the chemical and mechanical properties of structural steels. **Structures**, v. 29, n. June, p. 2120–2138, 2021.

ROVENTI, G. et al. Electrodeposition of nickel-zinc alloy coatings with high nickel content. **Surface and Coatings Technology**, v. 276, p. 1–7, 2015.

ROVENTI, G. et al. Electrodeposition of Zn-Ni-ZrO₂, Zn-Ni-Al₂O₃ and Zn-Ni-SiC Nanocomposite Coatings from an Alkaline Bath. v. 12, p. 663–678, 2017.

RUWER, T. L. et al. Quick synthesis of homogeneous Nb₂O₅ nanorod arrays via a microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 265, p. 127429, 2020.

SEBRAE. RS. **Perfil das Cidades Gaúchas: Rio Grande, 2020**, 2019.

SHOURGESHTY, M. et al. Corrosion and wear properties of Zn-Ni and Zn-Ni-Al₂O₃ multilayer electrodeposited coatings. **Materials Research Express**, v. 4, n. 9, 2017.

SILVEIRA, J. W.; RESENDE, M. Competition in the international niobium market: A residual demand approach. **Resources Policy**, v. 65, n. December 2019, p. 1–11, 2020.

SOLEIMANGOLI, F. et al. Effect of NH₄Cl on the microstructure, wettability and corrosion behavior of electrodeposited Ni–Zn coatings with hierarchical nano/microstructure. **Surface and Coatings Technology**, v. 394, n. February, p.

125825, 2020.

TAFRESHI, M.; ALLAHKARAM, S. R.; FARHANGI, H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 183, p. 263–272, 2016.

TOUAZI, S. et al. Zn–Mn alloy coatings electrodeposited from acidic sulfate-citrate bath. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, n. xxxx, p. 919–924, 2022.

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, 2014.

WHEELER-JONES, E. C.; LOVERIDGE, M. J.; WALTON, R. I. Investigating the influence of synthesis route on the crystallinity and rate capability of niobium pentoxide for energy storage. **Electrochimica Acta**, v. 392, p. 138964, 2021.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão . 1ª edição. São Paulo**. [s.l.: s.n.].

WYKPIS, K. et al. Influence of the current density of deposition on the properties of Zn-Ni coatings. **Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 838–847, 2012.

XIANG, T. et al. **CeO₂ modified SiO₂ acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance**. [s.l.] Elsevier B.V., 2018. v. 736

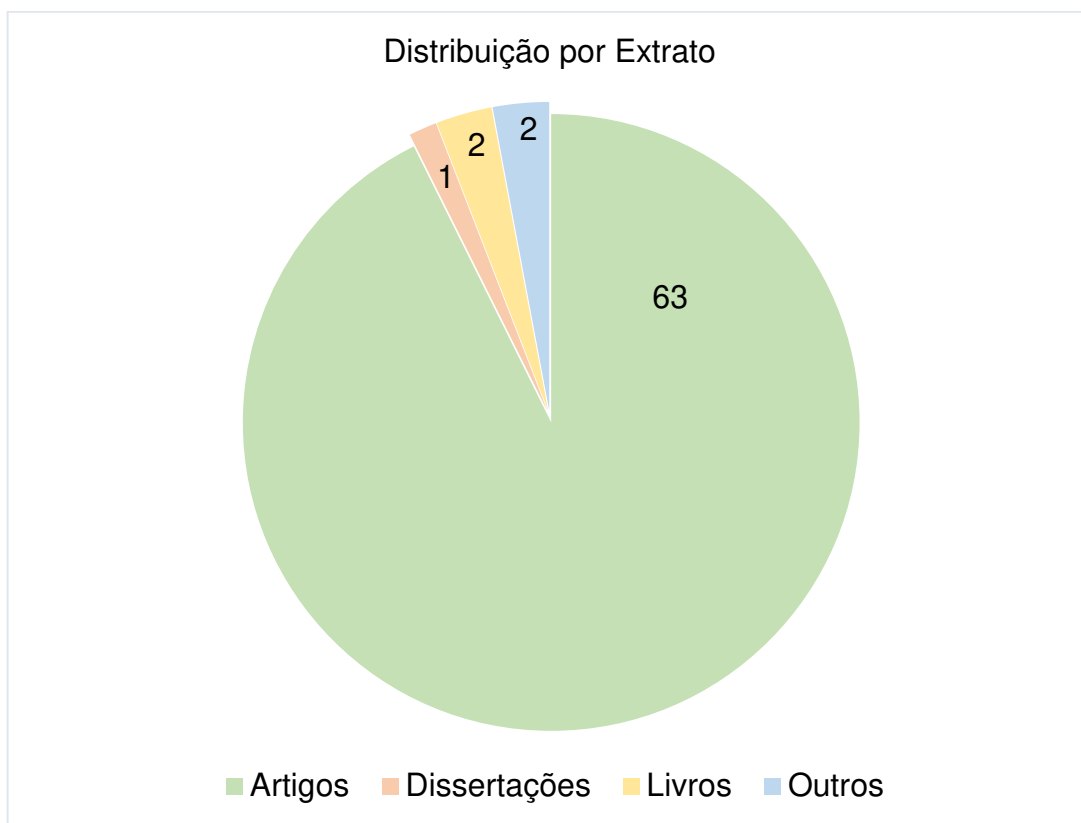
YADAV, M. et al. Design and analysis of a high-pressure turbine blade in a jet engine using advanced materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 25, n. xxxx, p. 639–645, 2019.

YULE, L. C. et al. Nanoscale electrochemical visualization of grain-dependent anodic iron dissolution from low carbon steel. **Electrochimica Acta**, v. 332, p. 135267, 2020.

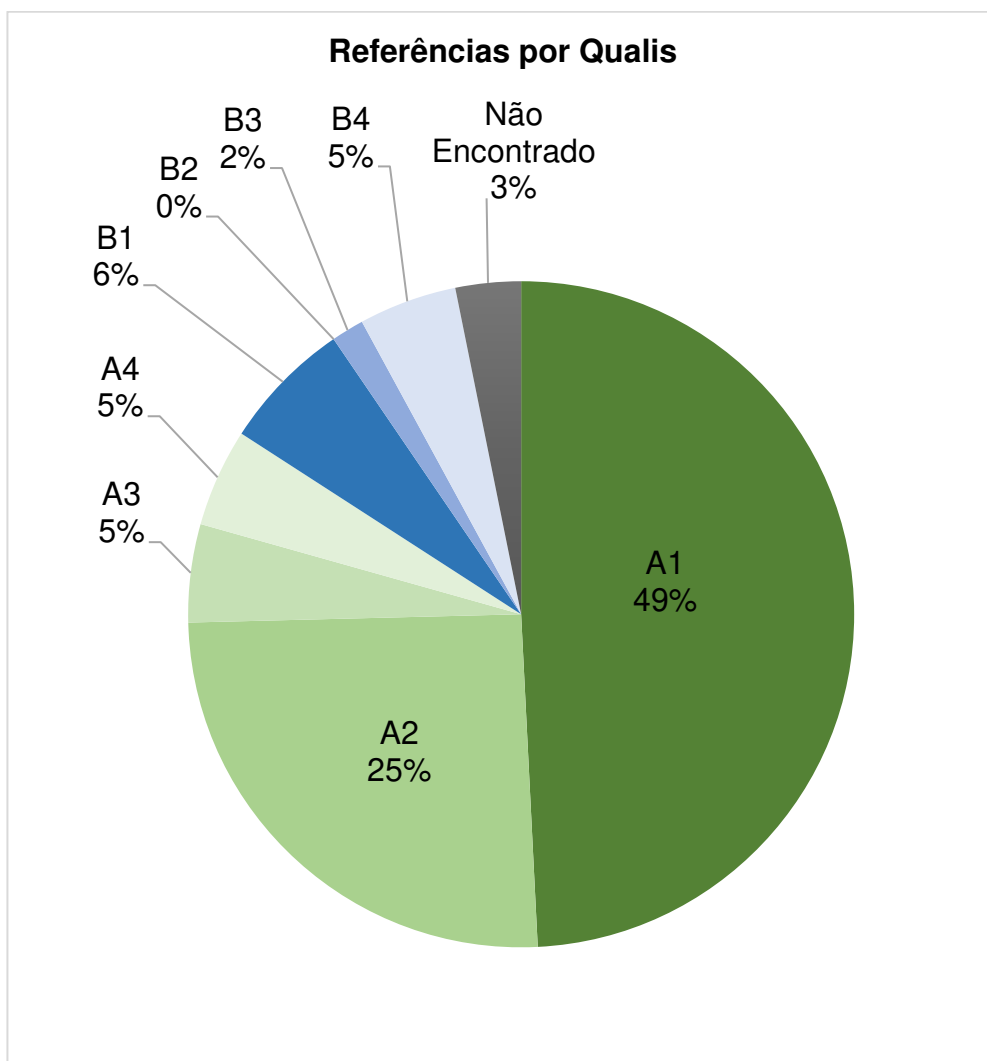
ZHANG, S. S. et al. Effects of microstructure and texture evolution during the industrial ECAE and recrystallization on tensile properties of pure niobium. **Materials Science and Engineering A**, v. 807, n. February, p. 1–11, 2021.

ZHU, L. et al. Preparation, properties and high-temperature oxidation resistance of MoSi₂-HfO₂ composite coating to protect niobium using spent MoSi₂-based materials. **Ceramics International**, v. 47, n. 19, p. 27091–27099, 2021.

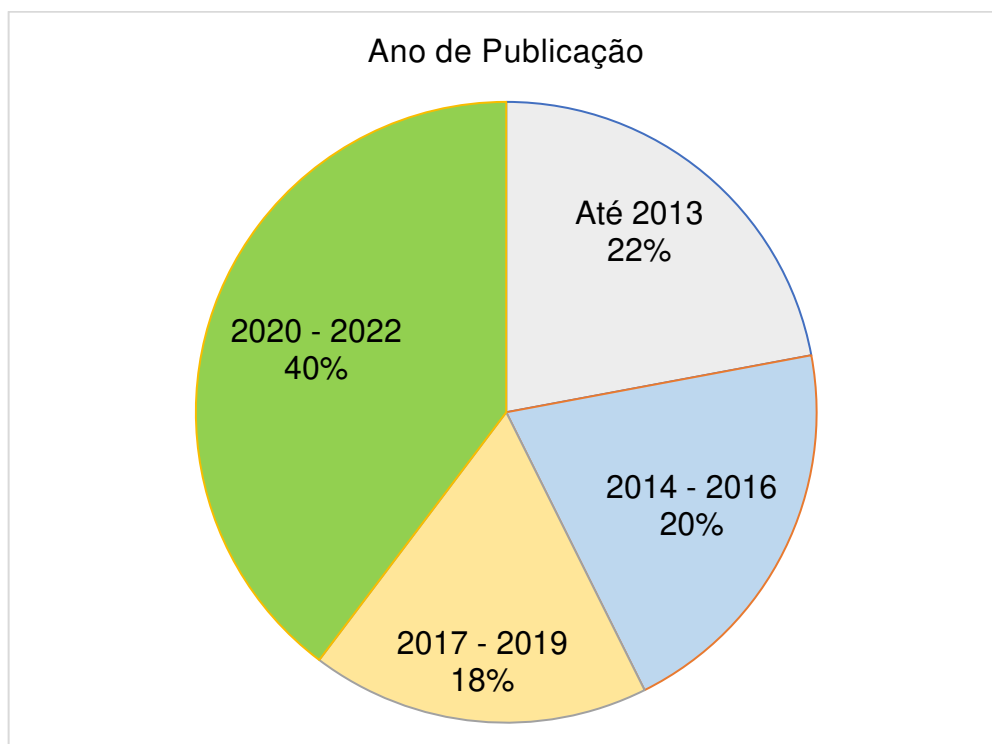
7.2 REFERÊNCIAS POR EXTRATO



7.3 REFERÊNCIAS POR QUALIS



7.4 REFERÊNCIA POR DATA DOS ARTIGOS

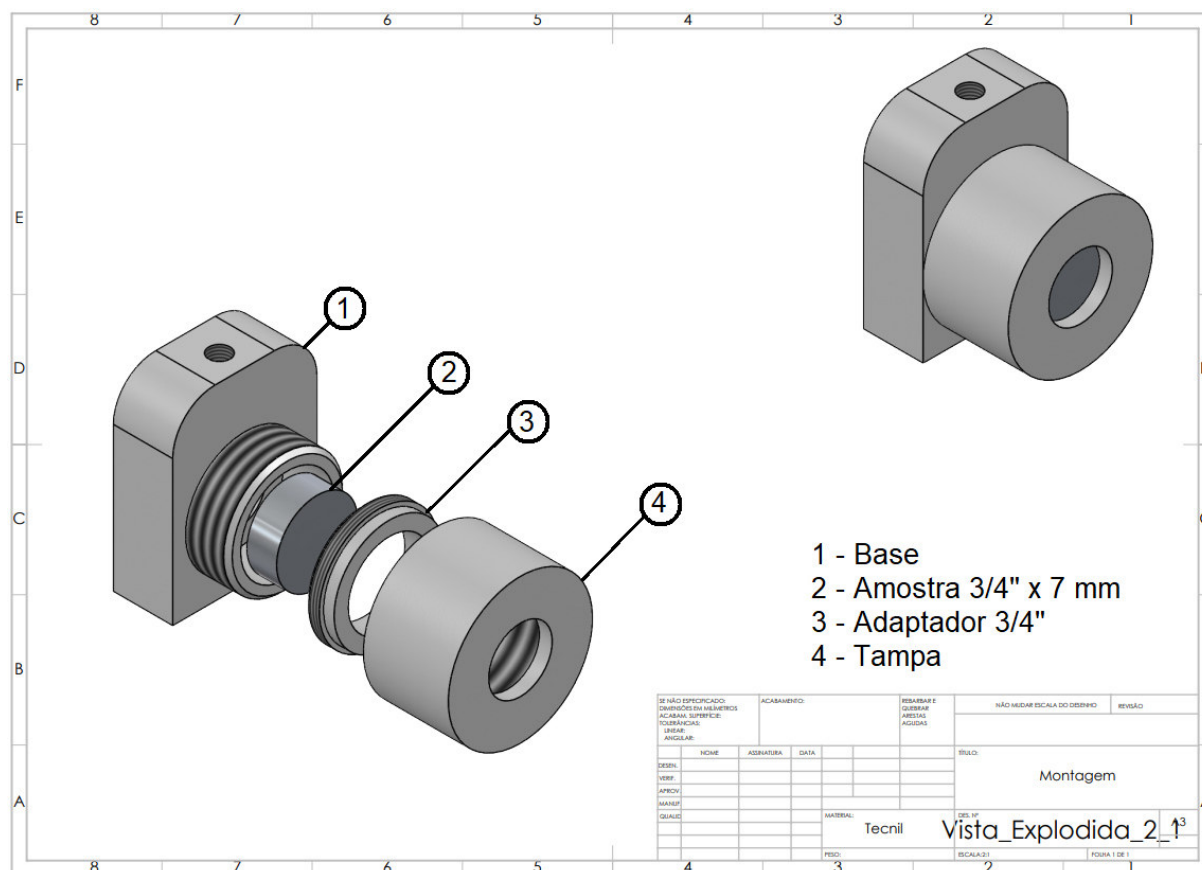


APÊNDICE A – ELEMENTOS DE SUPORTE



1. Haste de fixação do contra eletrodo (APÊNDICE H) com o seu contato elétrico;
2. Reservatório para a eletrodeposição (APÊNDICE I);
3. Haste da base (APÊNDICE D) com seu anel de vedação com a base (3.1);
4. Anel de vedação amostra/tampa para a eletrodeposição;
5. Adaptador de 3/4" (APÊNDICE G);
6. Anel de vedação tampa/base;
7. Tampa para a eletrodeposição (APÊNDICE E);
8. Base (APÊNDICE C) com seu contato elétrico (8.1), parafuso (8.2) e mola (8.3);
9. Contra eletrodo de Ni;
10. Vedação amostra/tampa para os ensaios eletroquímicos;
11. Molde para a fabricação da vedação amostra/tampa para ensaios (APÊNDICE J);
12. Tampa para os ensaios eletroquímicos (APÊNDICE F);
13. Amostra eletrodepositada.

APÊNDICE B – DESENHO DA MONTAGEM DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS



Material dos elementos de suporte: Tecnil (Nylon®).

Vedações utilizadas:

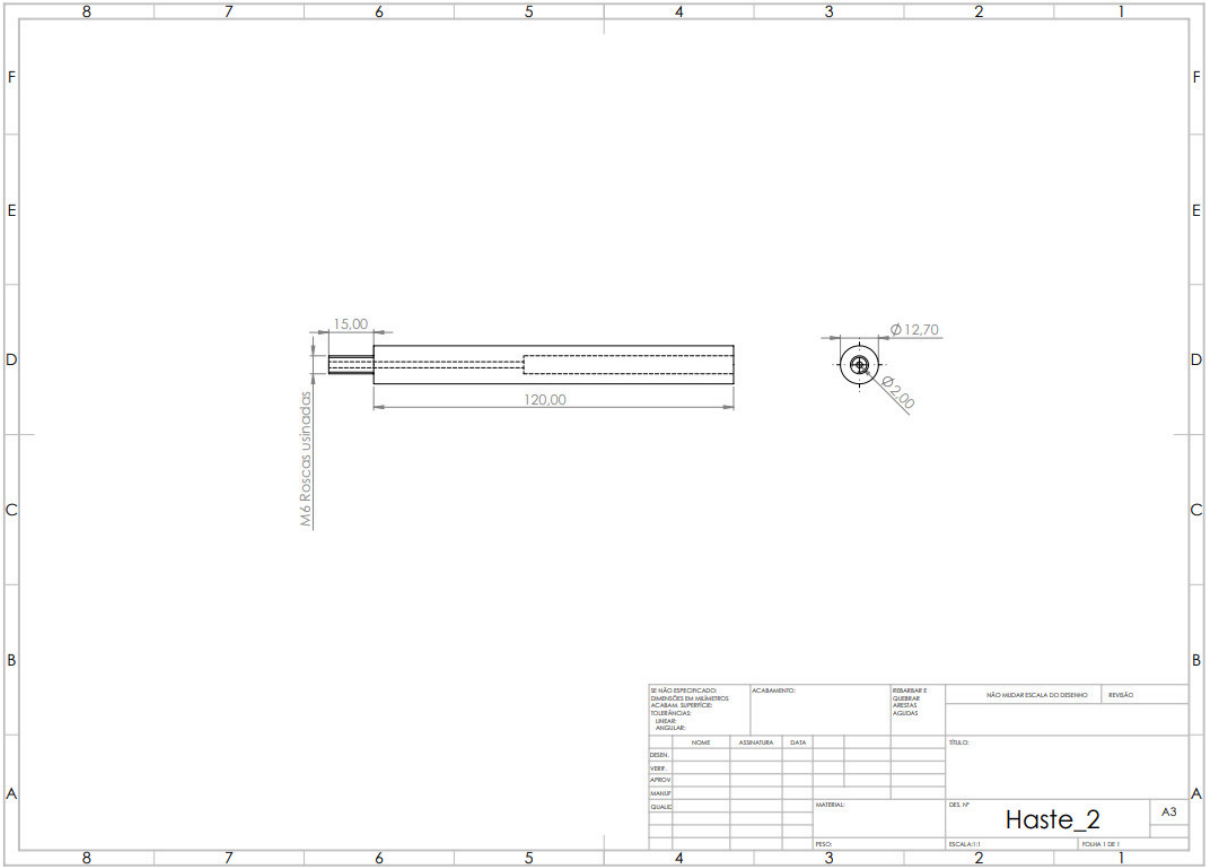
- Base/Tampa: O ring de 28,24 mm de diâmetro interno com espessura de 2,62 mm;
- Amostra/Tampa de deposição: O ring de 15,60 mm de diâmetro interno com espessura de 1,78 mm;
- Amostra/Tampa de ensaios eletroquímicos: Borracha de silicone;
- Haste/Base: O ring de 6,07 mm de diâmetro interno com espessura de 1,78 mm.

Projeto: Prof. Dr. J. H. Alano, Eng. Jorge Oliveira, Al. Pablo Silva;

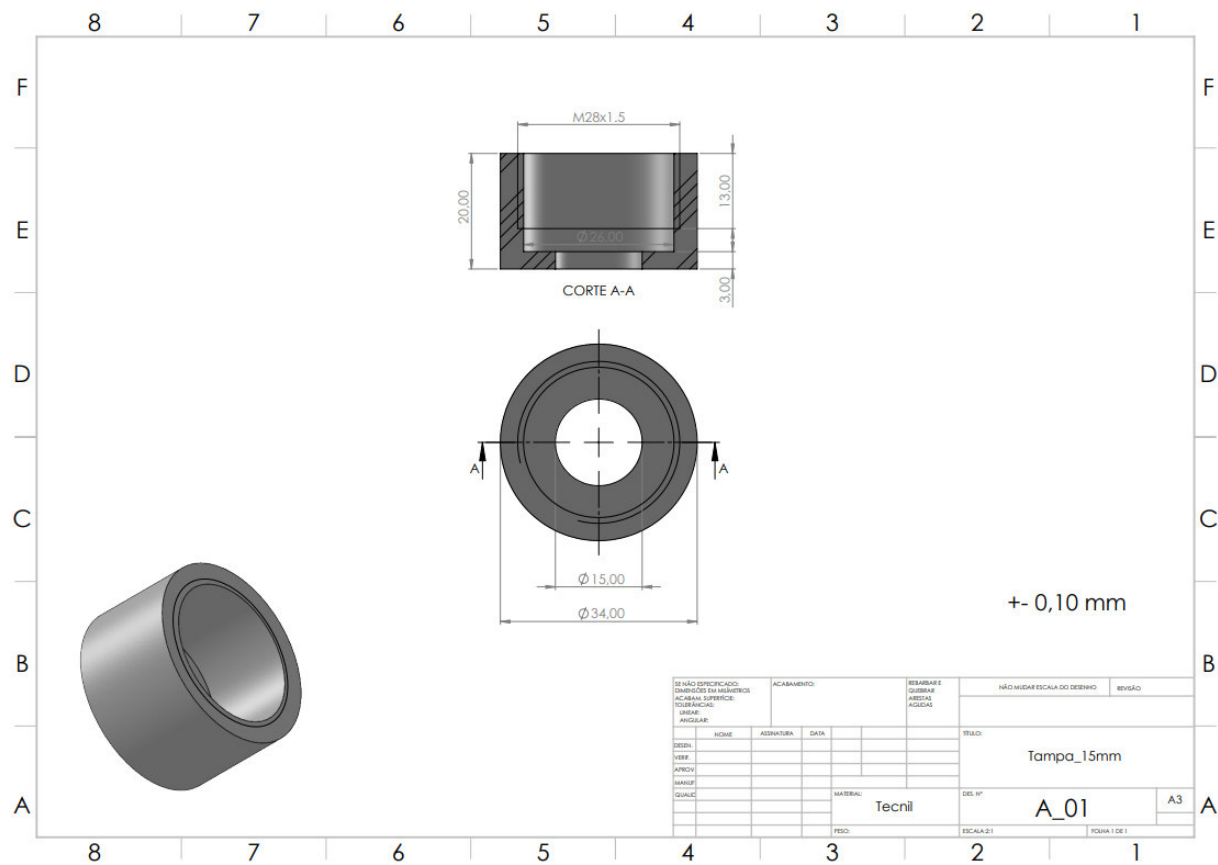
Fabricação: Técnicos do Laboratório de Usinagem da FURG

- Téc. Mec. Bruno Laner;
- Téc. Mec. Cristiano Celente.

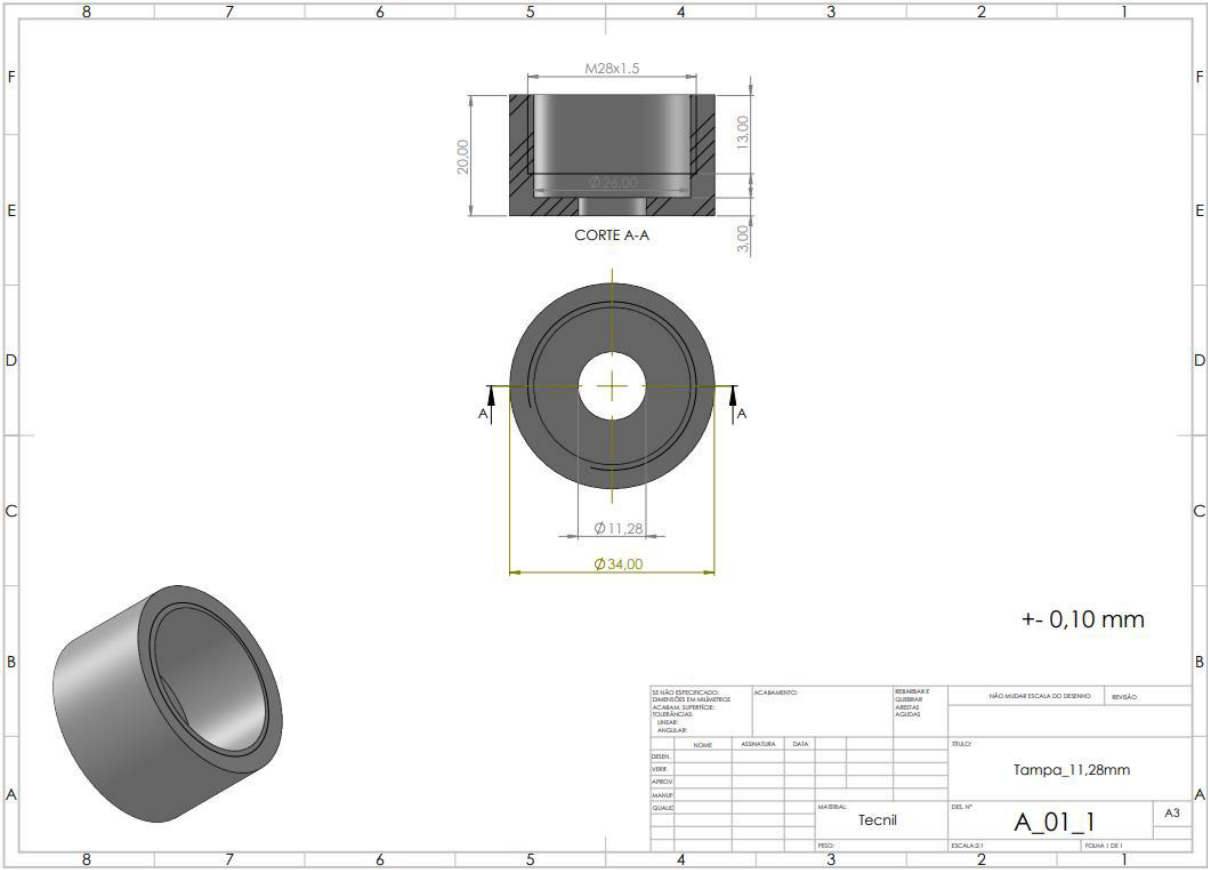
APÊNDICE D – DESENHO DA HASTE DA BASE DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS



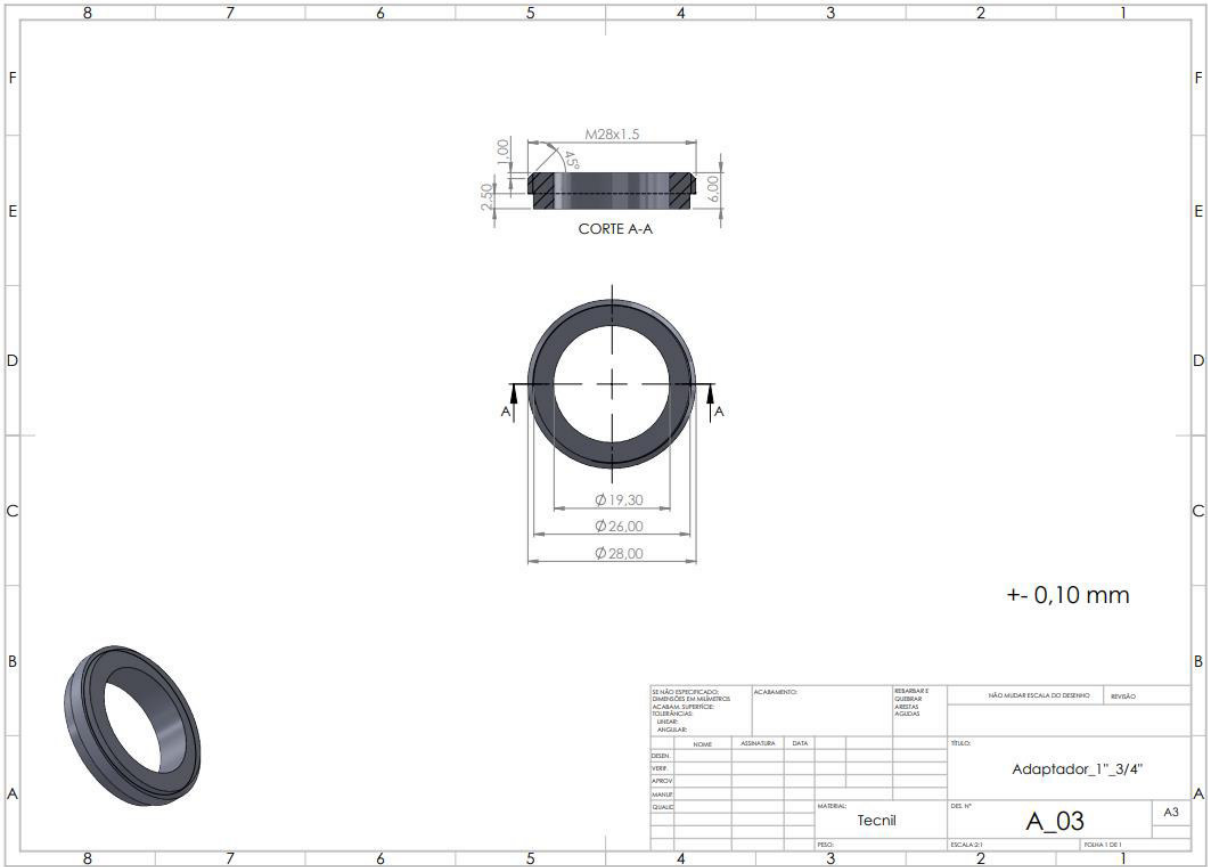
APÊNDICE E – DESENHO DA TAMPA DE ELETRODEPOSIÇÃO DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS



APÊNDICE F – DESENHO DA TAMPA DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

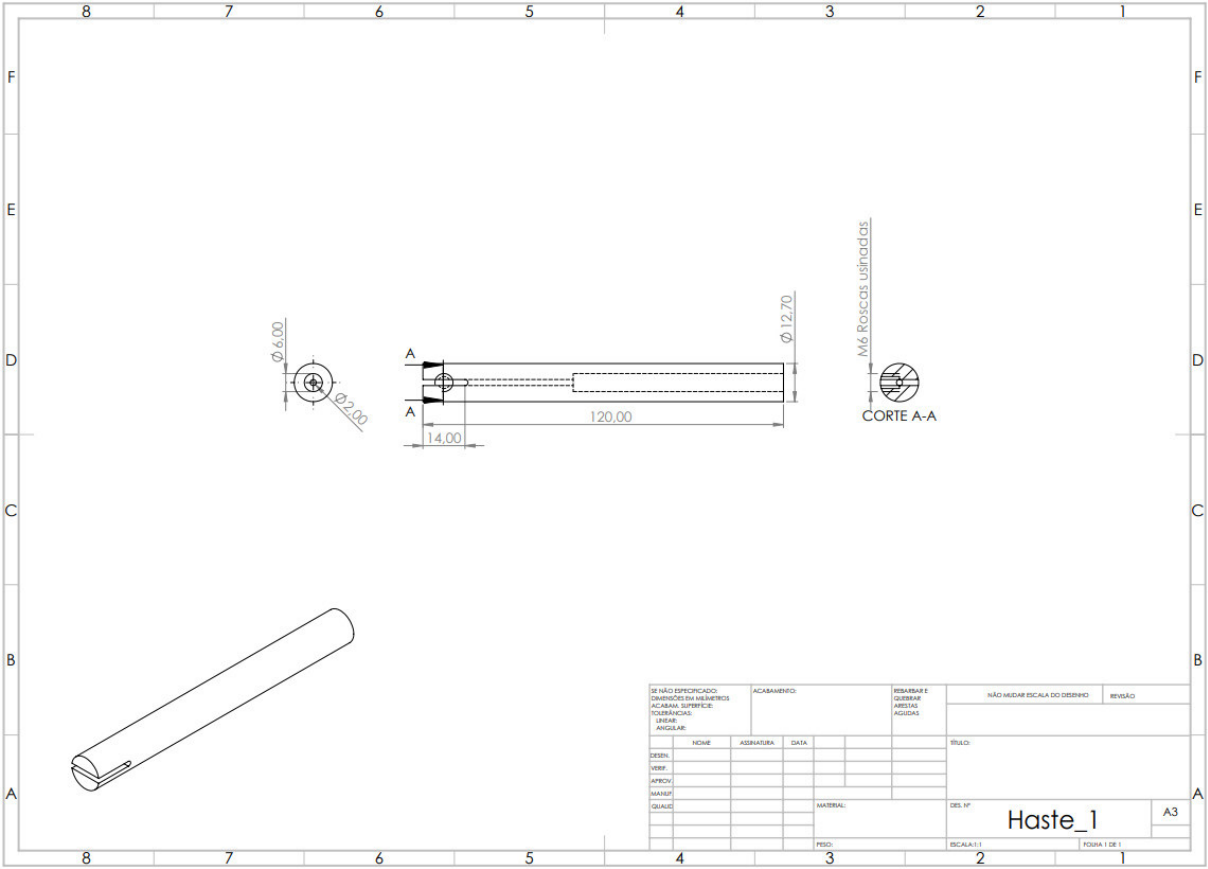


APÊNDICE G – DESENHO DO ADAPTADOR DE 3/4" DAS TAMPAS DO SUPORTE DE FIXAÇÃO DE AMOSTRAS

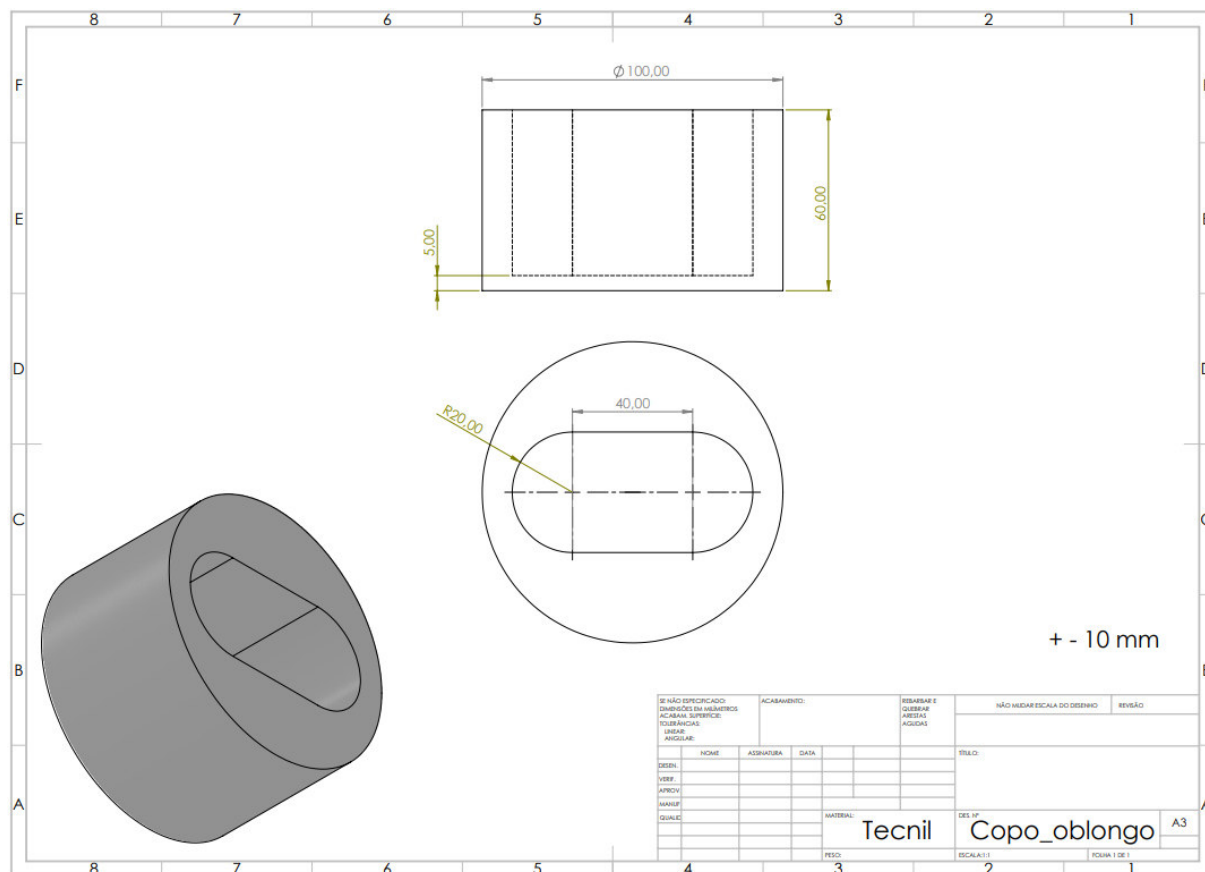


Observação: 3/4" equivale à medida de 19,05 mm.

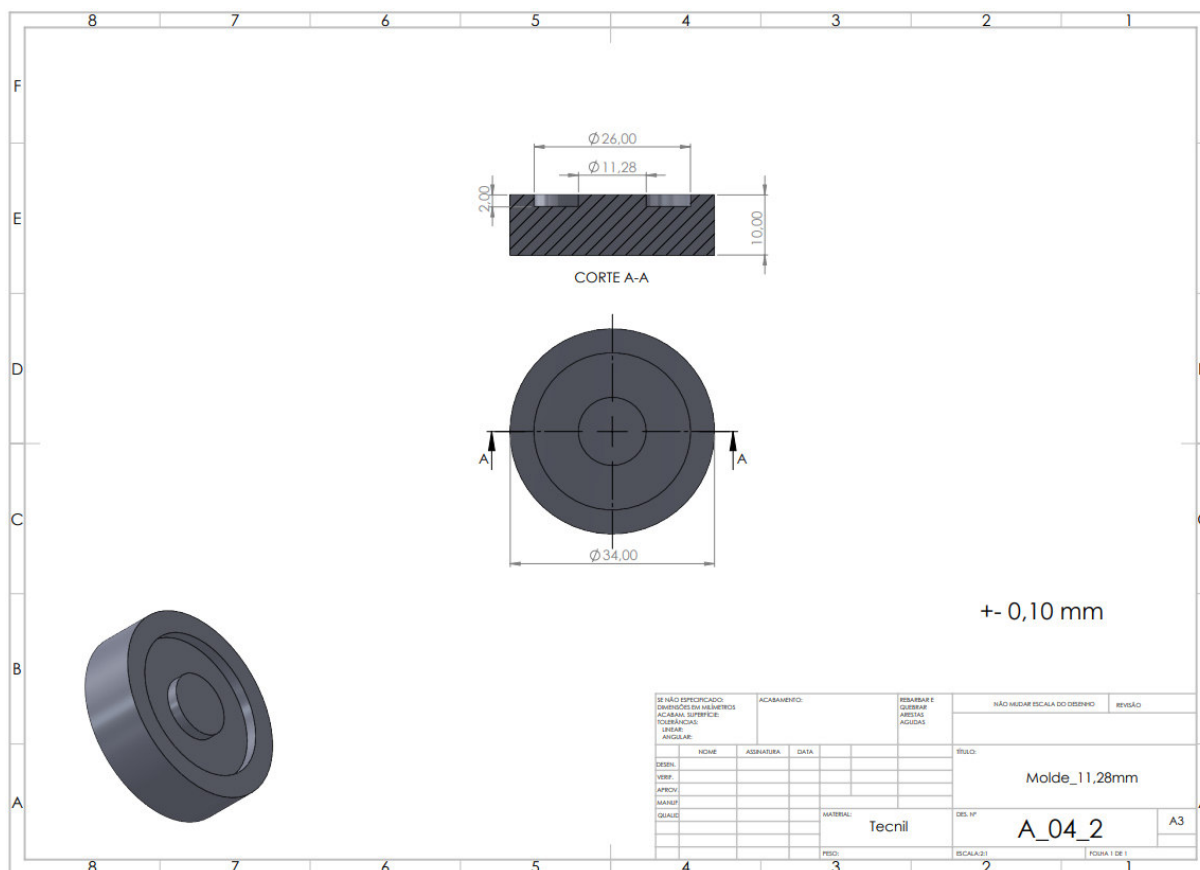
APÊNDICE H – DESENHO DA HASTE DE FIXAÇÃO DO CONTRA ELETRODO



APÊNDICE I – DESENHO DO RESERVATÓRIO PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE AMOSTRAS



APÊNDICE J – DESENHO DO MOLDE PARA A FABRICAÇÃO DA VEDAÇÃO UTILIZADA NA TAMPA PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS



Material da vedação utilizada na tampa para os ensaios eletroquímicos: Borracha de silicone.