

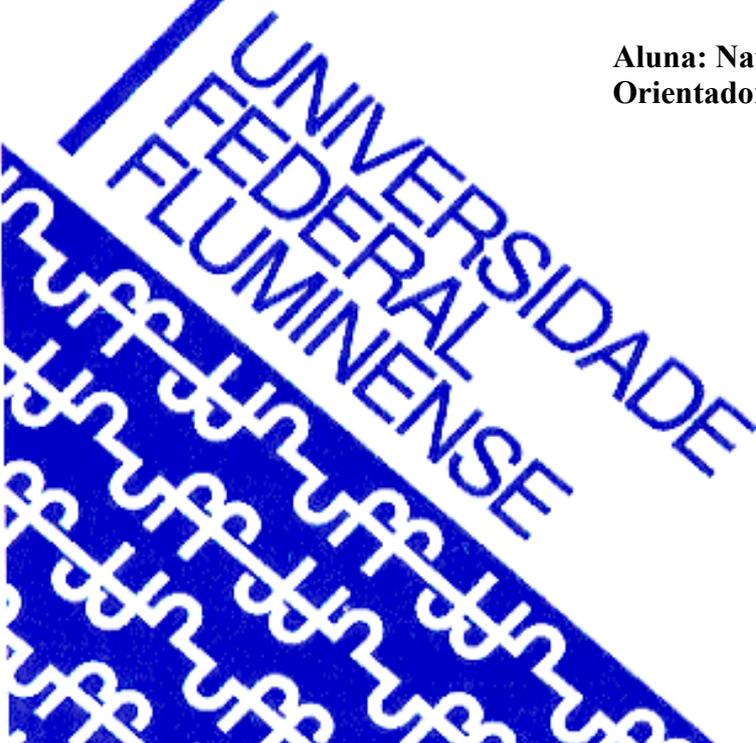


UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
CENTRO TECNOLÓGICO  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**Dissertação de Mestrado**

**Avaliação da Resistência à Oxidação de  
Revestimentos zinco-níquel obtidos por  
Eletrodeposição a partir de Banhos com Adição  
de Óxido de Grafeno**

**Aluna: Nathália Cristina Leôncio Neves  
Orientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira**



**Volta Redonda  
2024**

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS ZINCO-NÍQUEL OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO A PARTIR DE BANHOS COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

NATHÁLIA CRISTINA LEÔNICIO NEVES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador:  
Prof. Dr. ELIVELTON ALVES FERREIRA

Volta Redonda, RJ  
2024

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

N511a Neves, Nathália Cristina Leôncio  
Avaliação da Resistência à Oxidação de Revestimentos zinco-níquel obtidos por Eletrodeposição a partir de Banhos com Adição de Óxido de Grafeno / Nathália Cristina Leôncio Neves. - 2024.  
117 f. : il.

Orientador: Elivelton Alves Ferreira.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.

1. Eletrodeposição. 2. Oxidação. 3. Prevenção da Corrosão. 4. Produção intelectual. I. Ferreira, Elivelton Alves, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD - XXX

NATHÁLIA CRISTINA LEÔNCIO NEVES

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS ZINCO-NÍQUEL OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO A PARTIR DE BANHOS COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 22 de agosto de 2024.

Documento assinado digitalmente  
 **ELIVELTON ALVES FERREIRA**  
Data: 22/08/2024 18:59:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira (Orientador)  
EEIMVR - UFF (Universidade Federal Fluminense)

Documento assinado digitalmente  
 **GLAUCIO SOARES DA FONSECA**  
Data: 27/08/2024 17:48:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca  
EEIMVR – UFF (Universidade Federal Fluminense)

Documento assinado digitalmente  
 **RODRIGO DELLA NOCE**  
Data: 23/08/2024 10:43:19-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Rodrigo Della Noce  
Campus Belém – UFPA (Universidade Federal do Pará)

Volta Redonda, RJ  
2024

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Priscila Beatriz da Silva Leôncio e  
Luís Cláudio Ribeiro Neves.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus, por me fortalecer nos momentos de dificuldade e por iluminar meus pensamentos.

Aos meus pais, Priscila Beatriz da Silva Leôncio e Luís Cláudio Ribeiro Neves, por me estimularem na busca por conhecimento e por todo o suporte concedido.

Aos amigos, pelos momentos de descontração e pelo apoio nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Elivelton Alves Ferreira, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos e por estar sempre disposto a me auxiliar.

Aos técnicos da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda e do Instituto de Ciências Exatas, pelo apoio técnico.

Ao Centro Universitário de Volta Redonda e ao Instituto Militar de Engenharia, pela infraestrutura. À pós-doutoranda Talita Gama e aos Professores Sandro Rosa Corrêa, Gláucio Soares da Fonseca e Letícia Vitorazi, pelo suporte na realização de alguns ensaios presentes neste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de óxido de grafeno (OG) no banho eletrolítico na morfologia, composição e resistência à corrosão e oxidação a altas temperaturas de revestimentos de Zn-Ni obtidos sobre diferentes tipos de substrato. Para isto, substratos de aço SAE 1020 e ímãs NdFeB N35 magnetizados e desmagnetizados foram revestidos por eletrodeposição e a caracterização dos revestimentos foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios-X. A resistência à corrosão dos revestimentos em meio salino foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica. Para avaliar a resistência a oxidação em alta temperatura, substratos de aço carbono foram revestidos e submetidos ao tratamento térmico de normalização a 900°C e as películas de oxidação formadas foram analisadas pelas técnicas de caracterização supracitadas. Além disso, o comportamento térmico dos revestimentos durante o tratamento térmico foi avaliado por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Os resultados mostraram que, para todos os substratos analisados, o aumento da concentração de OG no banho favoreceu a codeposição anômala e a obtenção de depósitos mais finos. Para o aço, com o aumento da concentração de OG, os revestimentos se tornaram mais compactos, uniformes e menos porosos. O revestimento obtido a partir do banho com adição de 75 mgL<sup>-1</sup> de OG (G4) inibiu a oxidação do aço em altas temperaturas. Em relação à resistência à corrosão em meio salino, o revestimento obtido a partir do banho com adição de 10 mgL<sup>-1</sup> de OG (G1) apresentou melhor desempenho anticorrosivo. Para o ímã NdFeB magnetizado, o aumento da concentração de OG produziu depósitos menos homogêneos e com presença de poros. Além disso, o OG reduziu a agressividade do banho, minimizando a degradação da superfície do ímã e melhorando a aderência do eletrodepósito. O revestimento obtido a partir de G1 apresentou melhor resistência à corrosão em solução de NaCl 0,1 molL<sup>-1</sup>. Já para o ímã desmagnetizado, a melhor resistência à corrosão em meio salino ocorreu para o revestimento obtido a partir de G4.

Palavras-chave: eletrodeposição; revestimentos Zn-Ni; óxido de grafeno; corrosão.

## ABSTRACT

This work aims to evaluate the effect of adding graphene oxide (GO) to the electrolytic bath on the morphology, composition, and corrosion and oxidation resistances at high temperatures of Zn-Ni coatings obtained on different substrates. For this, SAE 1020 steel and magnetized and demagnetized NdFeB N35 magnets were coated by electrodeposition. The characterization of the coatings was carried out using scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction. The corrosion resistance of the coatings in saline environment was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. To evaluate the oxidation resistance at high temperatures, carbon steel substrates were coated and subjected to heat treatment at 900°C. The oxidation films formed were analyzed using the aforementioned characterization techniques. Furthermore, the thermal behavior of the coatings during heat treatment was evaluated by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The results showed that, for all substrates, increasing the concentration of GO in the bath favored anomalous co-deposition and the obtaining of thinner deposits. For steel substrate, with increasing GO concentration, the coatings became more compact, uniform and less porous. The coating obtained from the bath with the addition of 75 mgL<sup>-1</sup> of GO (G4) inhibited steel oxidation at high temperatures. Concerning corrosion resistance in saline environment, the coating obtained from the bath with GO addition of 10 mgL<sup>-1</sup> (G1) showed better anticorrosive performance. For magnetized NdFeB magnet, increasing the GO concentration produced porous and less homogeneous deposits. Furthermore, GO reduced the bath aggressiveness, minimizing degradation of the magnet surface and improving the electrodeposit adhesion. The coating obtained from G1 showed better corrosion resistance in 0.1 molL<sup>-1</sup> NaCl solution. As for demagnetized magnet, the best corrosion resistance in saline environment occurred for the coating obtained from G4.

Keywords: electrodeposition; Zn-Ni coatings; graphene oxide; corrosion.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	OBJETIVOS.....	19
	2.1 Objetivos Gerais .....	19
	2.2 Objetivos Específicos .....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
	3.1 Aço SAE-AISI 1020.....	20
	3.2 Aços ao Boro .....	21
	3.3 Ímãs NdFeB .....	22
	3.4 Corrosão e Oxidação em Temperaturas Elevadas .....	24
	3.5 Corrosão em Ímãs NdFeB .....	27
	3.6 Eletrodeposição.....	29
	3.6.1 Fragilização por Hidrogênio durante a Eletrodeposição .....	35
	3.6.1.1 Técnica de Permeação de Hidrogênio .....	37
	3.6.2 Eletrodeposição de Ligas .....	39
	3.6.2.1 Eletrodeposição de Ligas Zn-Ni.....	41
	3.6.2.1.1 Fases nos Revestimentos Zn-Ni.....	43
	3.6.2.1.2 Influência dos Parâmetros de Eletrodeposição nas Características do Depósito.....	44
	3.6.3 Eletrodeposição de Revestimentos Metal-Grafeno/Óxido de Grafeno .....	47
	3.6.4 Eletrodeposição de Zinco e Níquel sobre Ímãs NdFeB .....	50
	3.7 Efeito do Tratamento Térmico em Aços Revestidos com Ligas Zn-Ni.....	53
	3.8.1 Potencial em Circuito Aberto .....	56
	3.10 Técnicas de Caracterização .....	63
	3.10.1 Microscopia Óptica .....	63
	3.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	63
	3.10.3 Espectrometria de Energia Dispersiva .....	64
	3.10.4 Difração de Raios-X.....	65
	3.11 Ensaio de Molhabilidade.....	66
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
	4.1 Eletrodeposição.....	68
	4.2 Caracterização Eletroquímica dos Banhos.....	70
	4.3 Caracterização Microestrutural do Aço SAE 1020.....	70
	4.4 Tratamento Térmico do Aço Revestido .....	70
	4.5 Análise Térmica dos Revestimentos .....	70

4.6	Permeação de Hidrogênio em Ímãs NdFeB.....	71
4.7	Caracterização das Amostras Revestidas .....	71
4.8	Avaliação da Resistência à Corrosão dos Revestimentos .....	72
4.9	Molhabilidade dos Revestimentos .....	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
5.1	Eletr deposição sobre Aço.....	73
5.1.1	Caracterização do Aço SAE 1020 .....	73
5.1.2	Caracterização Eletroquímica dos Banhos .....	74
5.1.3	Caracterização dos Revestimentos .....	75
5.1.4	Efeito do Tratamento Térmico nos Revestimentos.....	78
5.1.4.1	Caracterização dos Revestimentos após o Tratamento Térmico .....	78
5.1.4.2	Análise Térmica dos Revestimentos .....	81
5.1.5	Análise da Corrosão dos Revestimentos .....	83
5.2	Efeito da Decapagem ácida na Permeação de Hidrogênio em Ímãs NdFeB .....	87
5.3	Eletr deposição sobre Ímãs NdFeB.....	93
5.3.1	Caracterização Eletroquímica dos Banhos.....	93
5.3.2	Caracterização dos Revestimentos .....	94
5.3.3	Análise da Resistência à Corrosão dos Revestimentos .....	99
6	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	107
6.1	Conclusão.....	107
6.2	Recomendação para Trabalhos Futuros .....	108
	REFERÊNCIAS .....	109

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre as curvas de ensaio Jominy para um aço SAE 1020 sem (em azul) e com (em laranja) adição de 0,003% B. ....	21
Figura 2 – Microestrutura de um ímã NdFeB utilizado em (a) laptop e (b) desktop. ....	23
Figura 3 – Comportamento de oxidação de um aço baixo carbono em ar a 430°C, 540°C, 650°C e 760°C. ....	25
Figura 4 – Constituintes da película de oxidação do ferro aquecido a 700°C. ....	26
Figura 5 – Potencial de corrosão em função do pH das fases presentes nos ímãs NdFeB em soluções de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Onde: N= Nd <sub>4</sub> Fe, F= Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B e B= NdFe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> . ....	28
Figura 6 – Célula eletrolítica para a eletrodeposição do metal M, a partir de uma solução aquosa contendo o sal metálico MA. ....	30
Figura 7 – Imperfeições na superfície do eletrodo: (a) dobras e degraus, (b) vazios e (c) vacâncias em degraus. ....	31
Figura 8 – Formação dos centros de crescimento no processo de eletrodeposição. ....	32
Figura 9 – Variação de Energia de Gibbs em função do raio do núcleo. ....	33
Figura 10 – Sequência de crescimento na eletrodeposição de ouro em uma superfície de prata. Espessura do depósito: (a) 20 Å, (b) 25 Å e (c) 40 Å. ....	34
Figura 11 – Representação esquemática de um sistema para permeação de hidrogênio, composto pelo eletrodo de trabalho (ET), por um eletrodo de referência (RE), um contra-eletrodo (CE), um termômetro (TE) e um computador (PC). ....	37
Figura 12 – Curva típica de um transiente de permeação de hidrogênio. ....	38
Figura 13 – Diagrama de Fases do Sistema Zn-Ni. ....	43
Figura 14 – Efeito da densidade de corrente e temperatura no teor de Zn do depósito. Onde a curva 1 foi obtida a 75°C e a curva 2 a 50°C. ....	45
Figura 15 – Efeito da densidade de corrente no teor de níquel do depósito para três composições de banho (Banho A: baixa razão Zn <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> ; Banho B: Média razão Zn <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> e Banho C: alta razão Zn <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> ). ....	46
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de revestimentos Zn-Ni-Fe obtidos a partir de banhos (a) sem adição de grafeno e (b) com adição de 0,025 gL <sup>-1</sup> de grafeno. Aumento: 5000x. ....	48
Figura 17 – Microscopia eletrônica de um revestimento compósito Zn-Ni-Óxido de grafeno, obtido a partir de um banho a base de sulfato, com concentração de óxido de grafeno de 0,125 g/L. Aumento: 5000X. ....	49

Figura 18 – Seção transversal de um ímã de neodímio niquelado, revestido por eletrodeposição com corrente pulsada.....	50
Figura 19 – Trinca de fragilização por hidrogênio em um ímã de neodímio niquelado, revestido a partir de um banho de pH= 4,16. ....	51
Figura 20 – Mapa de composição do revestimento Zn-Ni após têmpera a 880°C.....	54
Figura 21 – Seção transversal de um aço 22MnB5 revestido com Zn-Ni e estampado à quente. ....	55
Figura 22 – Sistema de (a) dois eletrodos e (b) três eletrodos para medida de OCP. Onde WE é o eletrodo de trabalho, RE é o eletrodo de referência e CE é o contra-eletrodo. ....	56
Figura 23 – (a) Formato de onda para um ensaio cronoamperométrico. (b) Curva típica de um ensaio cronoamperométrico.....	57
Figura 24 – Circuito Elétrico Equivalente de uma interface metal-eletrólito.....	59
Figura 25 – Representação de (a) Nyquist e (b) e (c) Bode dos valores da impedância de um processo corrosivo cujo CEE é mostrado na Figura 26.....	61
Figura 26 – Curva esquemática de uma análise de DSC.....	62
Figura 27 – Desenho esquemático de um microscópio óptico. ....	63
Figura 28 – (a) Imagem de MEV de precipitados em lâminas de GaSb. (b) Mapa Composicional em relação ao gálio, obtido por análise de EDS.....	65
Figura 29 – Representação esquemática de um ângulo de contato ( $\theta$ ) (a) $> 90^\circ$ , (b) $< 90^\circ$ e (c) $0^\circ$ .....	67
Figura 30 – Representação esquemática do sistema utilizado para a eletrodeposição das amostras de aço.....	69
Figura 31 – Microscopia óptica inicial da superfície do substrato. Ampliação: 200X.....	73
Figura 32: Voltamogramas cíclicos de banhos contendo diferentes concentrações de OG sobre substrato de aço. ....	74
Figura 33 – Micrografia das seções transversais dos depósitos obtidos a partir dos banhos (a) G1 e (b) G4, com $i=40 \text{ mAcm}^{-2}$ . Aumento:1000X.....	75
Figura 34 – Micrografia transversal do revestimento obtido a partir do banho G4, a $10 \text{ mAcm}^{-2}$ . Ampliação: 1000X. ....	76
Figura 35 – Mapa de EDS transversal de elementos do revestimento obtido a partir do banho G1, a $40 \text{ mAcm}^{-2}$ . Ampliação: 1000X. ....	76
Figura 36 – Mapa de EDS transversal de elementos do revestimento obtido a partir do banho G4, a $40 \text{ mAcm}^{-2}$ . Ampliação: 1000X. ....	77

Figura 37 – Difrátogramas das amostras de aço revestidas a partir do banho G4, utilizando diferentes densidades de corrente. ....	77
Figura 38 – Micrografia das seções transversais das amostras tratadas termicamente obtidas a partir dos banhos (a) G1 e (b) G4, com $i=40 \text{ mAcm}^{-2}$ . Aumento:1000X.....	78
Figura 39 – Mapa de EDS transversal de elementos da amostra revestida a partir do banho G1, a $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , após normalização. Ampliação: 1000X. ....	79
Figura 40 – Mapa de EDS transversal de elementos da amostra revestida a partir do banho G4, a $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , após normalização. Ampliação: 1000X. ....	79
Figura 41 – Difrátogramas das amostras revestidas a partir do banho G4, a diferentes densidades de corrente, após tratamento térmico.....	80
Figura 42 – Análise termogravimétrica de um arame de aço revestido a partir do banho G0, a diferentes densidades de corrente. ....	81
Figura 43 – Análise termogravimétrica das amostras revestidas a partir de diferentes banhos, com $i=40\text{mAcm}^{-2}$ .....	82
Figura 44 – Análise de DSC das amostras revestidas a partir de diferentes banhos, com $i=40\text{mAcm}^{-2}$ .....	83
Figura 45 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para amostra de aço revestida a partir do banho G1, a $40 \text{ mAcm}^{-2}$ .....	84
Figura 46 – Aspecto visual da amostra de aço revestida a partir do banho G1 em função do tempo. ....	84
Figura 47 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para amostra de aço revestida a partir do banho G4, a $40 \text{ mAcm}^{-2}$ .....	85
Figura 48 – Aspecto visual da amostra de aço revestida a partir de G4 em função do tempo. ....	86
Figura 49 – Variação do OCP (A) e da impedância (B) em função do tempo para as amostras de aço revestidas a partir de G1 e G4, a $40 \text{ mAcm}^{-2}$ . ....	86
Figura 50 – Curva de polarização no lado da detecção de hidrogênio atômico. ....	88
Figura 51 – Transientes de permeação de hidrogênio de (a) A1 e (b) A2. ....	88
Figura 52 – Cronoamperograma do lado de detecção das amostras A1 e A2, após a permeação de hidrogênio. ....	90
Figura 53 – Diagrama de Nyquist do lado de detecção das amostras A1 e A2 após a permeação de hidrogênio. ....	91
Figura 54 – Diagrama de Bode do lado de detecção das amostras A1 e A2 após a permeação de hidrogênio.....	91
Figura 55 – Circuito equivalente usado para o ajuste dos dados de EIS. ....	92

Figura 56 – Voltamogramas cíclicos de banhos com diferentes concentrações de OG sobre ímã magnetizado.....	93
Figura 57 – Voltamogramas cíclicos de banhos com diferentes concentrações de OG sobre ímã desmagnetizado. ....	94
Figura 58 – Micrografia da seção transversal do ímã comercial no estado como recebido. Aumento: 1000X. ....	95
Figura 59 – Micrografia da seção transversal dos ímãs magnetizados revestidos a partir dos banhos (a) G1 e (b) G4, com $i=10\text{mAcm}^{-2}$ . Aumento: 1000X. ....	95
Figura 60 – Micrografia da seção transversal do ímã NdFeB comercial em seu estado como recebido. Aumento: 2000X.....	96
Figura 61 – Micrografia da seção transversal do ímã magnetizado revestido a partir dos banhos G1 (a) e G4 (b), com $i=10\text{mAcm}^{-2}$ . Aumento: 2000X. ....	97
Figura 62 – Difratoograma dos revestimentos obtidos sobre ímã magnetizado, a partir dos banhos G1 e G4, com $i=10\text{mAcm}^{-2}$ . ....	98
Figura 63 – Difratoograma dos revestimentos obtidos sobre ímã desmagnetizado, a partir dos banhos G1 e G4, com $i=10\text{mAcm}^{-2}$ .....	98
Figura 64 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã magnetizado revestido a partir do banho G1, a $10\text{mAcm}^{-2}$ .....	99
Figura 65 – Aspecto do ímã magnetizado revestido a partir o banho G1 em função do tempo. ....	100
Figura 66 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã magnetizado revestido a partir do banho G4, a $10\text{mAcm}^{-2}$ .....	100
Figura 67 – Aspecto do ímã magnetizado revestido a partir o banho G4 em função do tempo. ....	101
Figura 68 – Variação do OCP (A) e da impedância (B) em função do tempo para os ímãs magnetizados revestidos a partir de G1 e G4. ....	102
Figura 69 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã desmagnetizado revestida a partir do banho G1.....	103
Figura 70 – Aspecto do ímã desmagnetizado revestido a partir o banho G1 em função do tempo. ....	104
Figura 71 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã desmagnetizado revestido a partir do banho G4.....	104
Figura 72 – Aspecto do ímã desmagnetizado revestido a partir o banho G4 em função do tempo. ....	105

Figura 73 – Variação do OCP (A) e da impedância (B) em função do tempo para os ímãs  
desmagnetizados revestidos a partir de G1 e G4..... 105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química padrão do aço SAE-AISI 1020.....	20
Tabela 2 – Propriedades Mecânicas do aço SAE-AISI 1020. ....	20
Tabela 3 – Produtos de energia típicos de alguns materiais magnéticos duros. ....	22
Tabela 4 – Reações que ocorrem em cada interface na formação da película de oxidação do ferro submetido a temperaturas superiores a 570°C. (*) Onde n=2 ou 3, correspondendo a Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> , respectivamente. (**) Reação de formação da hematita na interface magnetita-hematita. ....	26
Tabela 5 – Densidades de corrente de corrosão das fases presentes nos ímãs NdFeB em solução ácida de 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	27
Tabela 6 – Possíveis reações para o hidrogênio adsorvido na superfície metálica.....	35
Tabela 7 – Etapas de migração do H <sub>2</sub> para o interior do metal. ....	36
Tabela 8 – Teor de carbono em revestimentos Zn-Ni-Fe-Grafeno obtidos em banhos eletrolíticos com diferentes concentrações de grafeno. ....	49
Tabela 9 – Impedâncias associadas a cada elemento de um CEE. ....	60
Tabela 10 – Dimensões das amostras utilizadas para eletrodeposição. ....	68
Tabela 11 – Composição dos banhos eletrolíticos. ....	69
Tabela 12 – Parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. Os erros percentuais associados a cada parâmetro se encontram entre parêntesis. ....	92

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema inerente aos materiais metálicos, uma vez que, com exceção do ouro e da platina, são materiais que possuem baixos valores de potenciais de redução (GENTIL, 2017). Dependendo da natureza do metal e das condições às quais ele está submetido, este problema pode ser agravado, como ocorre no caso dos ímãs NdFeB, que são altamente suscetíveis à corrosão, e dos metais expostos à altas temperaturas, condição na qual o processo corrosivo é acelerado (MAIZELIS e BAIRACHNYI, 2019; GENTIL, 2017). Desta forma, o desenvolvimento de soluções para melhorar a resistência à oxidação dos metais é um tema de elevada importância.

Um dos artifícios comumente utilizados para retardar a corrosão metálica, é a aplicação de revestimentos anticorrosivos sobre a superfície do metal. Os revestimentos podem ser obtidos por processos de imersão a quente, aspersão térmica ou eletrodeposição. Dentre estes, a eletrodeposição possui algumas vantagens, permitindo um melhor controle da composição, microestrutura e espessura do depósito, através do ajuste dos parâmetros de deposição (ORDINE, 2004; GENTIL, 2017).

Por muitos anos, os revestimentos de zinco foram amplamente empregados como uma alternativa econômica para a prevenção da corrosão de ligas ferrosas (MÜLLER *et al.*, 2002). No entanto, o zinco puro é facilmente corroído, e gerou-se a necessidade de desenvolver revestimentos com melhor resistência à corrosão. Neste contexto as ligas de Zn-Ni surgiram e, atualmente, por apresentarem melhor desempenho anticorrosivo e melhores propriedades mecânicas, essas ligas vêm substituindo o uso dos revestimentos de zinco convencionais (ANWAR *et al.*, 2018; DE OLIVEIRA, 2008).

Dentre as ligas de zinco, as ligas de Zn-Ni se destacam por sua melhor performance, possuindo boas propriedades anticorrosivas, boa ductilidade e baixa tendência à fragilização por hidrogênio (MÜLLER *et al.*, 2002; QIAO *et al.*, 2013). Além disso, por apresentarem boa estabilidade térmica, essas ligas têm se mostrado adequadas para a proteção do aço em altas temperaturas (CHAKRABORTY *et al.*, 2019; KONDRATIUK *et al.*, 2011).

Uma aplicação muito estudada para as ligas de Zn-Ni é a da proteção contra oxidação em temperaturas elevadas, durante o processo de estampagem a quente do aço ao boro, utilizado na indústria automotiva (CHAKRABORTY *et al.*, 2019; KONDRATIUK *et al.*, 2011). Com as altas temperaturas da estampagem a quente, o aço não revestido forma uma camada de oxidação não aderente, que pode causar danos ao molde durante o processo de estampagem, diminuindo

a qualidade superficial da peça e prejudicando seu processamento posterior (soldagem e pintura). Para que esse problema não ocorra, o aço precisa ter certa resistência a oxidação e a camada de óxido formada deve ter uma estrutura compacta e ser aderente ao substrato (DU *et al.*, 2022). Estudos indicam que os revestimentos de Zn-Ni promovem a melhora na resistência a oxidação do aço e a formação de uma camada de óxidos com as características desejadas (CHAKRABORTY *et al.*, 2019; KONDRATIUK *et al.*, 2011).

Outra possível aplicação desses revestimentos é na proteção contra a corrosão de ímãs NdFeB. Estas ligas são muito suscetíveis à corrosão e à fragilização por hidrogênio, e são comercializadas revestidas, para possibilitar sua aplicação. Os revestimentos são obtidos por eletrodeposição, processo no qual ocorre a evolução de hidrogênio como reação secundária, e o hidrogênio gerado pode ser absorvido pelo ímã, levando-o à fragilização (SRIRAMAN *et al.*, 2013). Os revestimentos de níquel e zinco puros não se mostraram capazes de inibir a fragilização por hidrogênio nestes ímãs e, uma vez que as ligas Zn-Ni possuem baixa permeabilidade ao hidrogênio, acredita-se que elas possam ser uma alternativa viável para a substituição dos revestimentos tradicionais de zinco e níquel puros (MICHLER e NAUMANN, 2009; QIAO *et al.*, 2013).

A resistência à corrosão dos revestimentos metálicos pode ser melhorada significativamente através da incorporação de óxido de grafeno na matriz desses revestimentos. O óxido de grafeno (OG) é adicionado ao banho eletrolítico para promover obtenção de revestimentos compósitos metal-OG. A adição de OG no banho favorece obtenção de depósitos compactos, uniformes, livres de defeitos e com estrutura refinada, melhorando as propriedades anticorrosivas do revestimento (AZAR *et al.*, 2020; REKHA e SRIVASTAVA, 2019).

Dessa forma, espera-se que os revestimentos Zn-Ni obtidos a partir de banhos com a adição de OG possuam melhores propriedades anticorrosivas e sejam relativamente impermeáveis ao hidrogênio, podendo ser utilizados como revestimento protetivo para ligas à base de ferro. Este trabalho visa avaliar o efeito da adição de OG em um banho eletrolítico de Zn-Ni na morfologia e na resistência à corrosão dos revestimentos obtidos sobre diferentes tipos de substrato. Para isto, foram realizadas eletrodeposições sobre aço SAE 1020, uma vez que essa liga apresenta composição química similar à dos aços ao boro, e ímãs NdFeB N35, nos estados magnetizado e desmagnetizado. Os eletrodepósitos foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios-X, e a resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada por espectroscopia de impedância eletroquímica. Além disso, uma vez que não há relatos na literatura sobre uso desses revestimentos para aplicações envolvendo altas temperaturas, as amostras de aço SAE 1020

revestidas foram submetidas ao tratamento térmico de normalização e as películas de oxidação formadas foram caracterizadas, utilizando as técnicas de caracterização supracitadas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Avaliar o efeito da adição de óxido de grafeno em um banho eletrolítico na morfologia, composição e resistências à corrosão e à oxidação a altas temperaturas de revestimentos Zn-Ni obtidos por eletrodeposição sobre substratos de aço SAE 1020 e ímã NdFeB N35.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Avaliar o comportamento eletroquímico de banhos com diferentes concentrações de OG sobre substratos de aço SAE 1020 e ímãs NdFeB N35 magnetizados e desmagnetizados, através da técnica de voltametria cíclica;

Avaliar a morfologia e composição dos revestimentos obtidos sobre os diferentes tipos de substrato, através de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios-X;

Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos sobre os diferentes tipos de substrato, através de espectroscopia de impedância eletroquímica;

Avaliar o comportamento de oxidação em altas temperaturas de substratos de aço carbono revestidos, através das técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial;

Avaliar a película de oxidação formada durante o tratamento térmico do aço revestido através de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios-X.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aço SAE-AISI 1020

O aço SAE-AISI 1020 é um aço baixo carbono, cujo teor de carbono é de, aproximadamente, 0,2%, não contendo adição de elementos de liga. A composição química padrão da liga está descrita na Tabela 1. Por ser hipoeutetóide, sua microestrutura típica é composta por ferrita e perlita, o que confere ao material uma boa tenacidade e ductilidade, bem como um baixo limite de resistência à tração (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). A Tabela 2 apresenta algumas de suas propriedades mecânicas.

Tabela 1 – Composição química padrão do aço SAE-AISI 1020.

Elemento	%p
C	0,17 – 0,23
Mn	0,30 – 0,60
P	0,040 (máximo)
S	0,050 (máximo)

Fonte: TOTTEN, 2006.

Devido ao seu baixo teor de carbono, este aço apresenta baixa temperabilidade, tendo pouca capacidade de endurecimento através de têmpera. No entanto, a literatura relata um aumento de dureza considerável, por meio da têmpera em água (ÇALIK, 2009). Observou-se que a têmpera ocasionou uma diminuição na fração volumétrica de ferrita e um aumento nas frações de perlita e martensita, provocando uma elevação no valor de dureza. A fração de martensita obtida foi de 5%, o que confirma a pouca capacidade de formar martensita deste aço.

Tabela 2 – Propriedades Mecânicas do aço SAE-AISI 1020.

Limite de Escoamento (MPa)	210
Limite de Resistência à Tração (MPa)	380
Alongamento em 50 mm (%)	25

Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2014.

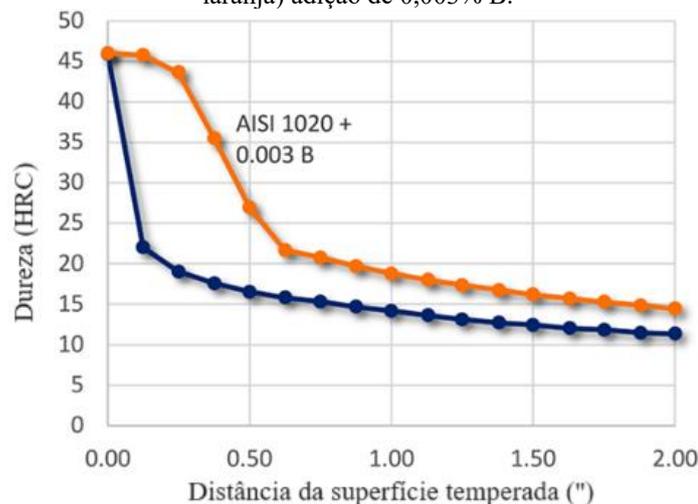
O aço SAE-AISI 1020 é uma liga muito versátil, devido a sua elevada soldabilidade e conformabilidade e a seu baixo custo. Uma de suas principais aplicações é como aço estrutural, sendo muito utilizado no setor de construção civil e nas indústrias automotivas. Também é utilizado em aplicações que envolvem altas temperaturas, como em sistemas de troca de calor, vasos de pressão e tubulações (CHOWWANONTHAPUNYA e PEERATATSUWAN, 2016).

Nesses casos, em razão da exposição a temperaturas elevadas, o processo de oxidação do aço é acelerado e sua vida útil tende a diminuir.

### 3.2 Aços ao Boro

O boro é um elemento de liga muito utilizado no aumento da temperabilidade dos aços. A adição de teores muito baixos (de 0,0005% a 0,0035%) de boro promove um aumento significativo na temperabilidade dos aços carbono e dos aços baixa liga, como exemplifica a Figura 1. Além disso, os aços com adição de boro apresentam boa soldabilidade. Já a adição de grandes quantidades de boro torna o aço extremamente frágil (TOTTEN, 2006).

Figura 1 – Comparação entre as curvas de ensaio Jominy para um aço SAE 1020 sem (em azul) e com (em laranja) adição de 0,003% B.



Adaptado de: MACKENZIE, 2022.

Para promover o aumento de temperabilidade, o boro precisa estar em solução sólida com o ferro. Dessa forma, a adição de grandes teores de boro não promove esse efeito. Isto ocorre porque o boro, quando em baixos teores, segrega nos contornos de grão da austenita, impedindo a nucleação da ferrita, enquanto altos teores deste elemento provoca a formação de boretos nos contornos de grão, revertendo seu efeito sobre a temperabilidade (TOTTEN, 2006).

Uma vez que o boro possui grande afinidade por oxigênio e nitrogênio, para obter o aumento da temperabilidade, o aço precisa ser bem desoxidado e desnitrificado, a fim de evitar a precipitação de óxidos e nitretos. Assim, antes da adição de boro, os processos de desoxidação e desnitrificação devem ser realizados, através da adição de alumínio, titânio ou zircônio (TOTTEN, 2006).

O efeito do boro na temperabilidade diminui com o aumento do teor de carbono do aço. Em aços com mais de 0,6% de carbono, o boro não promove nenhuma mudança considerável de temperabilidade (ROSS, 1992). Assim, o boro só é utilizado para este fim em aços baixo carbono. Vale ressaltar que o efeito positivo do boro na temperabilidade só é possível se a temperatura de têmpera for suficientemente alta, em torno de 850 °C e 900°C (TOTTEN, 2006).

Uma aplicação importante para o aço ao boro é na indústria automotiva, sendo utilizado na fabricação de peças de alta resistência e baixo peso (KONDRATIUK *et al.*, 2011). A alta temperabilidade promovida pela adição de boro permite a obtenção de peças com elevado limite de resistência, através da estampagem a quente seguida de têmpera. O aço é austenitizado, conformado em alta temperatura, o que facilita sua deformação, e então, resfriado rapidamente, gerando uma peça com microestrutura martensítica, de elevada dureza e resistência. Por meio desse processo, consegue-se obter limites de resistência de até 1900 MPa (NEUGEBAUER *et al.*, 2006).

### 3.3 Ímãs NdFeB

A liga NdFeB é classificada como um material magnético duro de alta energia, sendo empregada na fabricação de ímãs permanentes, cuja principal característica é a elevada resistência à desmagnetização. A energia necessária para desmagnetizar um ímã permanente é representada pelo produto de energia ( $BH_{m\acute{a}x}$ ), que corresponde à área do maior retângulo que pode ser desenhado na região de desmagnetização da curva de histerese (indução magnética (B) vs. campo magnético aplicado (H)) do ímã. Quanto maior  $BH_{m\acute{a}x}$ , mais difícil é a desmagnetização do ímã. Dentre os materiais magnéticos duros, as ligas NdFeB apresentam produtos de energia superiores, como mostra a Tabela 3 (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

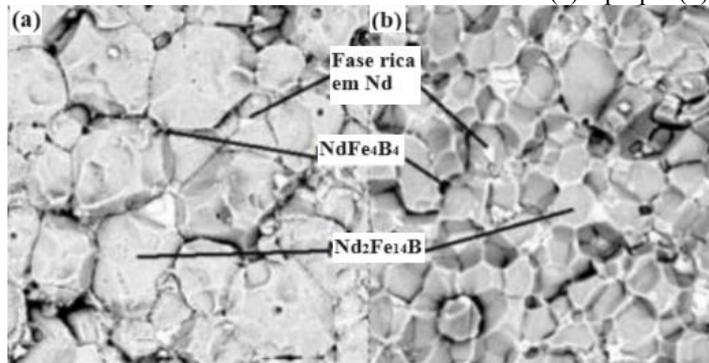
Tabela 3 – Produtos de energia típicos de alguns materiais magnéticos duros.

Material	$BH_{m\acute{a}x}$ (kJm <sup>-3</sup> )
Cunife	12
Alnico 8 sinterizado	36
Ferrita 3 sinterizada	20
Terra rara de cobalto 1	170
Neodímio-ferro-boro sinterizado	255

Adaptado de: CALLISTER e RETHWISCH, 2014.

A microestrutura típica dos ímãs NdFeB, apresentada na Figura 2, é constituída por três fases: uma fase ferromagnética, rica em ferro ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), uma fase não magnética, rica em boro ( $\text{NdFe}_4\text{B}_4$ ), e uma fase rica em neodímio ( $\text{Nd}_4\text{Fe}$ ), localizada nos contornos de grão. A presença de três fases distintas, com diferentes potenciais de corrosão, proporciona ao ímã uma baixa resistência à corrosão, sendo a fase rica em neodímio a mais suscetível ao processo corrosivo. Devido à baixa resistência à corrosão, esses ímãs são fornecidos revestidos, geralmente, com revestimentos de níquel ou Ni-Cu (DOS SANTOS e PANOSSIAN, 2019).

Figura 2 – Microestrutura de um ímã NdFeB utilizado em (a) laptop e (b) desktop.



Adaptado de: MÜNCHEN *et al.*, 2016.

Além de neodímio, ferro e boro, os ímãs podem apresentar outros elementos em sua composição, como manganês, cromo, níquel, carbono, oxigênio e nitrogênio. Esses elementos podem ser provenientes da matéria prima e da contaminação durante o processo de fabricação ou, ainda, podem ser adicionados propositalmente (TENAUD *et al.*, 1991). A adição de elementos de liga é realizada para promover a melhora de algumas propriedades. Adições de cobre, praseodímio e disprósio aumentam a coercividade (KIM e CAMP, 1995; LI *et al.*, 2009; SAGAWA *et al.*, 1987). A resistência à corrosão pode ser melhorada através da adição de cobalto, cobre, nióbio e disprósio (YU *et al.*, 2004). O disprósio também melhora a resistência à altas temperaturas, uma vez que aumenta a temperatura de Curie do ímã, que é tipicamente baixa, em torno de  $312^{\circ}\text{C}$  (MÜNCHEN *et al.*, 2016). Para reduzir o custo dos ímãs sem provocar grandes perdas de propriedades magnéticas, pode-se substituir parte do neodímio por cério (SHI *et al.*, 2020). Além disso, a adição de cério se mostrou benéfica para a resistência à corrosão da liga em solução de 3,5% NaCl (DAI *et al.*, 2020).

As ligas NdFeB podem ser obtidas por metalurgia do pó, através do processo de sinterização. Neste processo, é feita a moagem do material com os elementos de liga desejados, formando um pó fino. Em seguida, as partículas pulverizadas são alinhadas através da aplicação de um campo magnético externo, e prensadas no formato desejado. Então a peça é sinterizada

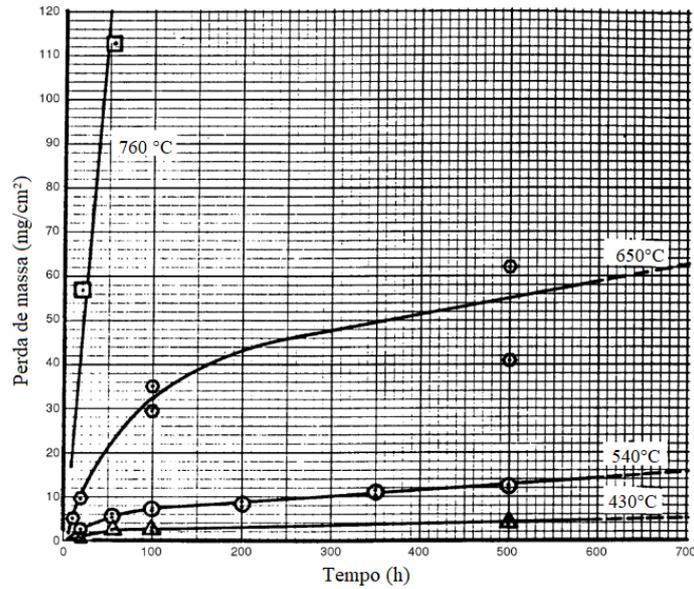
em temperatura elevada, entre 1000 e 1100°C, e submetida a um tratamento térmico a 600° para melhorar suas propriedades magnéticas (BROWN *et al.*, 2002; CALLISTER e RETHWISCH, 2014). A sinterização é realizada em atmosfera de gás inerte ou vácuo e a temperatura do processo é definida de modo a evitar a obtenção de ímãs muito porosos, uma vez que os poros facilitam sua oxidação. Para isto, os ímãs devem possuir uma densidade maior que 98% de sua densidade teórica. Após a sinterização, os ímãs são usinados, revestidos e, finalmente, magnetizados (CUI *et al.*, 2022).

Os ímãs NdFeB são empregados em diversas aplicações, como aviação, metrologia, eletrônica e equipamentos médicos, sendo usados em motores, sensores, computadores, dispositivos de ressonância magnética, etc. No entanto, os principais desafios para o uso desses materiais são sua fragilidade e baixa resistência à corrosão. Esta última pode ser melhorada através da adição de elementos de liga ou do uso de revestimentos anticorrosivos (MAIZELIS e BAIRACHNYI, 2019). Os revestimentos mais amplamente utilizados são os à base de níquel, para ímãs de valor mais elevado, e à base de zinco, em ímãs de baixo custo (BROWN *et al.*, 2002).

### **3.4 Corrosão e Oxidação em Temperaturas Elevadas**

O processo de oxidação metálica em temperaturas elevadas se dá a uma velocidade consideravelmente maior do que em condições ambientes. Quanto maior a temperatura e o tempo de exposição, mais intensa é a oxidação do metal. Este fato pode ser observado na Figura 3, que apresenta o comportamento de oxidação de um aço baixo carbono para diferentes temperaturas. Observa-se que até 540°C, o aço apresentou uma perda de massa muito baixa, mesmo após longos tempos de exposição. Já para 650°C, a taxa de oxidação aumentou significativamente. A 760°C, o aço sofreu uma oxidação extremamente rápida, exibindo uma taxa de oxidação linear (LAI, 2007).

Figura 3 – Comportamento de oxidação de um aço baixo carbono em ar a 430°C, 540°C, 650°C e 760°C.



Adaptado de: LAI, 2007.

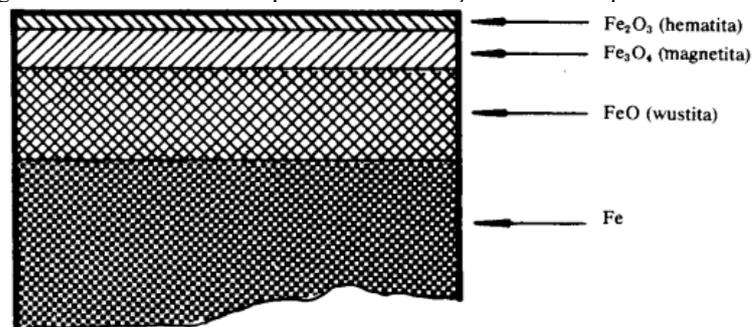
Quando um metal é submetido a altas temperaturas, devido ao acelerado processo de oxidação, forma-se uma película de óxido visível em sua superfície. Quanto maior o tempo de aquecimento, mais espessa essa película se torna, podendo vir a se destacar do metal. O desprendimento da película pode ocorrer enquanto o metal está aquecido ou durante seu resfriamento, devido à diferença entre os coeficientes de dilatação do metal e do óxido formado. O crescimento da camada de óxido ocorre através de difusão. Os óxidos metálicos são substâncias iônicas nas quais os íons do metal e do oxigênio estão distribuídos regularmente em uma rede cristalina. Essas redes não são perfeitas e possuem defeitos cristalinos, cuja presença facilita o processo de difusão. Portanto, quanto maior o número de imperfeições, maior é a difusão de íons e, conseqüentemente, maior é a espessura da película formada. Temperaturas elevadas também favorecem a difusão, pois provocam um aumento da mobilidade iônica, contribuindo para a formação de uma película mais espessa (GENTIL, 2017).

Três mecanismos de difusão podem ocorrer na formação da película: difusão de um ânion, difusão de um cátion e difusão simultânea de ânions e cátions. No primeiro caso, ocorre a difusão de  $O^{2-}$  através do óxido no sentido do metal. No segundo caso, os cátions metálicos se difundem pelo óxido no sentido do oxigênio. Já na difusão simultânea, ocorre a difusão de ânions e cátions concomitantemente. Quando a formação da película ocorre por difusão catiônica, os íons metálicos se difundem através da camada de oxidação e reagem com o oxigênio na interface óxido-ar. Essa difusão de íons metálicos em direção ao oxigênio pode gerar vazios na interface metal-óxido. Conforme a camada de oxidação cresce, sua tendência é

fraturar e quando isso acontece, os vazios permitem que o metal continue a se oxidar, acelerando seu processo corrosivo (GENTIL, 2017).

Os metais podem apresentar diferentes estados de oxidação. Dessa forma, a película formada durante a exposição a alta temperatura será composta por camadas de óxidos de diferentes composições. No caso do ferro, para temperaturas abaixo de 570°C, a película é formada por magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e hematita ( $Fe_2O_3$ ). Para temperaturas maiores que 570°C, a película é composta por wustita ( $FeO$ ), magnetita e hematita (LAI, 2007). A Figura 4 ilustra a película de oxidação formada para o ferro aquecido a 700°C.

Figura 4 – Constituintes da película de oxidação do ferro aquecido a 700°C.



Fonte: GENTIL, 2017.

O mecanismo de oxidação do ferro submetido a temperaturas superiores a 570°C envolve as reações descritas na Tabela 4. A formação da hematita pode ocorrer na interface óxido-ar ou na interface magnetita-hematita (KIM, 2003).

Tabela 4 – Reações que ocorrem em cada interface na formação da película de oxidação do ferro submetido a temperaturas superiores a 570°C. (\*) Onde  $n=2$  ou  $3$ , correspondendo a  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , respectivamente. (\*\*)  
Reação de formação da hematita na interface magnetita-hematita.

Interface	Reação
Ferro-Wustita	$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$
Wustita-Magnetita	$Fe^{2+} + Fe_3O_4(s) + 2e^{-} \rightarrow 4FeO(s)$
Magnetita-Hematita	$Fe^{n+} + 4Fe_2O_3(s) + ne^{-} \rightarrow 3Fe_3O_4(s)$ (*) $2Fe^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Fe_2O_3(s)$ (**)
Hematita-Ar	$2Fe^{3+} + 3O_2(g) + 6e^{-} \rightarrow Fe_2O_3(s)$ $O_2(g) + 4e^{-} \rightarrow 2O^{2-}$

Adaptado de: KIM, 2003.

As películas de oxidação podem ter ação protetora, dependendo de suas propriedades. Películas com alta resistividade elétrica dificultam a difusão de elétrons, retardando a oxidação. Se a camada de óxido formada apresentar elevada plasticidade, sua tendência à fratura é menor, promovendo também uma maior resistência à corrosão. Quanto mais porosa a camada de

oxidação, menor é sua ação protetora. Películas solúveis em meios corrosivos não promovem proteção. A aderência da película também é um fator importante, quanto mais aderente, maior a proteção. A aderência depende da natureza da superfície do metal e da semelhança entre as redes cristalinas do metal e da camada de oxidação. Se película e o metal apresentarem coeficientes de expansão térmica semelhantes, a ação protetora será maior, uma vez que diminui sua tendência ao destacamento (GENTIL, 2017).

### 3.5 Corrosão em Ímãs NdFeB

Os ímãs NdFeB apresentam baixa resistência à corrosão, devido à sua composição rica em neodímio, um elemento de elevada atividade eletroquímica, com potencial padrão de redução de -2,431 V. Além disso, as ligas NdFeB são suscetíveis à absorção de hidrogênio e sua microestrutura multifásica favorece a formação de pares galvânicos (BALA *et al.*, 1998; MAIZELIS e BAIRACHNYI, 2019).

As três fases tipicamente presentes nas ligas NdFeB apresentam comportamentos de corrosão distintos. Em meio ácido, a fase com maior taxa de dissolução é a rica em neodímio (Nd<sub>4</sub>Fe), presente nos contornos de grão, seguida pela matriz (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) e pela fase rica em boro (NdFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>). A Tabela 5 apresenta as densidades de corrente de corrosão para cada fase em meio ácido (BALA *et al.*, 1998).

Tabela 5 – Densidades de corrente de corrosão das fases presentes nos ímãs NdFeB em solução ácida de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fase	$i_{\text{corr}}$ (mAcm <sup>-2</sup> )
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	110
Nd <sub>4</sub> Fe	546
NdFe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	29

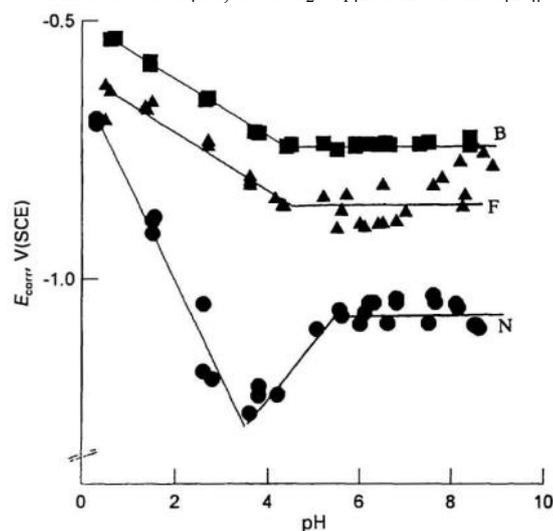
Adaptado de: BALA *et al.*, 1998.

O processo corrosivo se inicia com a difusão de oxigênio, vapor de água e hidrogênio nos contornos de grão do material, onde a fase rica em neodímio está localizada. Dessa forma, a reação química inicial da corrosão do ímã é a oxidação desta fase. O oxigênio e o vapor de água estão presentes no ar atmosférico, já o hidrogênio se forma como um produto da corrosão, quando o oxigênio presente no vapor de água reage com a fase rica em neodímio. Outra possível fonte de hidrogênio é o tratamento ácido usado na preparação da superfície do ímã, nos casos em que o mesmo será revestido por eletrodeposição. Nesses casos, o próprio processo de eletrodeposição pode gerar hidrogênio através da eletrólise (TROUT, 2004). A absorção do

hidrogênio ocorre primeiramente na fase rica em neodímio e então, na fase matriz, formando os hidretos  $\text{NdH}_{2-2.8}$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.3}$ , respectivamente. Quando há a formação de hidrogênio atômico na superfície do ímã, sua absorção ocorre rapidamente, causando a rápida corrosão da liga NdFeB (BALA *et al.*, 1998).

BALA *et al.* (1998) estudaram o comportamento corrosivo de cada fase presente nos ímãs NdFeB, como mostra a Figura 5. A fase rica em neodímio apresentou rápida dissolução ( $\text{Nd} \rightarrow \text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^-$ ) em pHs inferiores a 3,5. Para pHs entre 3,5 e 5, observou-se o início da formação de hidróxido de neodímio ( $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ). Já para pHs superiores a 5 houve a formação da camada protetora de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ . Em meios ácidos, por razões cinéticas, primeiramente se forma o hidreto de neodímio ( $\text{NdH}_2$ ), que se transforma através das reações:  $\text{NdH}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Nd}^{3+} + 5/2 \text{H}_2$ , para pHs menores que 3,5, e  $\text{NdH}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{OH})_3 + 5/2 \text{H}_2$ , para pHs entre 3,5 e 5. A fase matriz e a fase rica em boro também apresentaram a formação de filmes de passivação em pHs maiores que 4, no entanto, esses filmes foram menos compactos e aderentes, quando comparados com o formado sobre a fase rica em neodímio. Dessa forma, para pHs maiores que 5, a fase rica em neodímio apresentou melhor resistência à corrosão.

Figura 5 – Potencial de corrosão em função do pH das fases presentes nos ímãs NdFeB em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Onde: N=  $\text{Nd}_4\text{Fe}$ , F=  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e B=  $\text{NdFe}_4\text{B}_4$ .



Fonte: BALA *et al.*, 1998.

SONG *et al.* (2008) avaliaram a resistência à corrosão de ímãs NdFeB sinterizados em diferentes meios corrosivos. Soluções de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) se mostraram muito agressivas e, com o aumento da concentração de  $\text{HNO}_3$ , a corrosão do ímã foi acelerada. Eletrólitos de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) foram menos agressivos do que os de  $\text{HNO}_3$ . Em soluções de hidróxido

de sódio (NaOH) e ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) ocorreu a formação de filme de passivação sobre a superfície do ímã.

A corrosão do ímã promove a diminuição e perda de sua integridade, podendo levar à deterioração de suas propriedades magnéticas (ZHANG *et al.*, 2021). Desta forma, é importante buscar alternativas para evitá-la ou retardá-la. A proteção contra corrosão pode ser feita através da modificação da composição da liga ou através do uso de revestimentos anticorrosivos (MAIZELIS e BAIRACHNYI, 2019).

Uma vez que a fase intergranular rica em neodímio é preferencialmente atacada, a diminuição do teor de neodímio no ímã é benéfica à sua resistência à corrosão (DAI *et al.*, 2020). A adição de 29,6% de cério melhorou a resistência à corrosão do ímã em solução de NaOH (BI *et al.*, 2017), formando um filme de passivação estável, enquanto a adição de 5% melhorou a resistência à corrosão em solução de NaCl (DAI *et al.*, 2020). Outros elementos de liga utilizados para este fim são o cobre, gálio, cobalto, nióbio e disprósio (YU *et al.*, 2004).

Em relação ao uso de revestimentos, podem ser utilizados revestimentos metálicos, orgânicos, poliméricos e compósitos. Os revestimentos de níquel, Ni-Cu e Ni-Cu-Ni são muito utilizados comercialmente (DOS SANTOS e PANOSSIAN, 2019). De maneira geral, revestimentos com boa aderência, refinados e livres de defeitos, como poros e trincas, possuem melhores propriedades anticorrosivas (CHENG *et al.*, 1998).

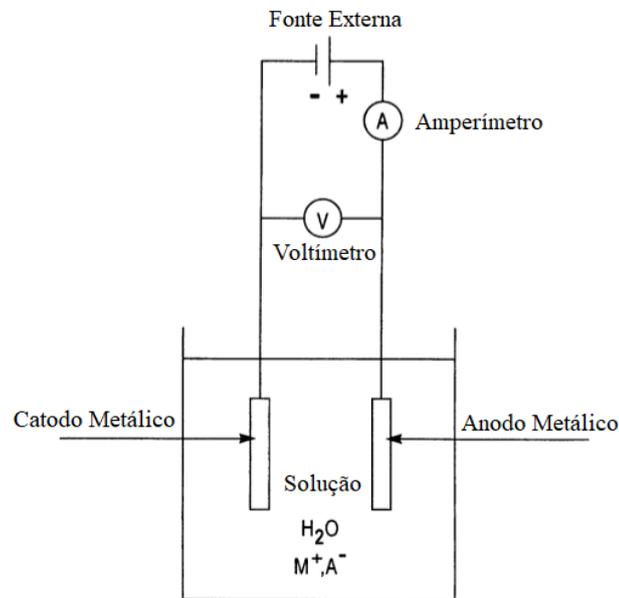
### 3.6 Eletrodeposição

A corrosão metálica é um processo espontâneo, que precisa ser contido, a fim de se prolongar a vida útil do material. Uma das maneiras de melhorar a resistência à corrosão de um metal é recobri-lo com um outro metal ou liga metálica, através da realização de uma deposição catódica, processo conhecido como eletrodeposição. A deposição pode ser realizada de modo galvanostático, potenciostático ou potenciodinâmico. No modo galvanostático, utiliza-se uma corrente fixa, enquanto no modo potenciostático, utiliza-se um potencial fixo (BOIADJIEVA *et al.*, 2009). Já no modo potenciodinâmico, varia-se o potencial aplicado durante o processo (SAYYED *et al.*, 2023).

Para realizar uma eletrodeposição, utiliza-se uma fonte externa, uma célula eletrolítica, contendo um eletrólito com íons do metal a ser depositado, um catodo, que é o metal a ser revestido, e um anodo, que pode ser um metal inerte ou o metal que será depositado. Nos casos em que o anodo é um metal inerte, a concentração de íons metálicos no banho diminui ao longo do tempo. A Figura 6 mostra esquematicamente uma célula eletrolítica para a eletrodeposição

de um metal hipotético M sobre um catodo metálico, a partir de uma solução aquosa do sal metálico MA, de cátions  $M^+$  e ânions  $A^-$ .

Figura 6 – Célula eletrolítica para a eletrodeposição do metal M, a partir de uma solução aquosa contendo o sal metálico MA.



Adaptado de: PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006.

Além dos sais dos metais a serem depositados, é comum a adição de outros componentes no banho eletrolítico, a fim de melhorar suas características e a qualidade do depósito. Para o controle do pH, adiciona-se ácidos ou tampões. Para aumentar a viscosidade, utiliza-se espessantes. A adição de agentes complexantes é feita para diminuir a proporção de íons metálicos livres. Abrilhantadores são usados para aumentar o brilho do eletrodepósito. Para tornar o metal mais hidrofílico, adiciona-se agentes umectantes. Pode-se adicionar diminuidores de tensão para diminuir a probabilidade de descascamento do depósito e refinadores de grão para refinar a estrutura de seus cristais (OLDHAM *et al.*, 2011).

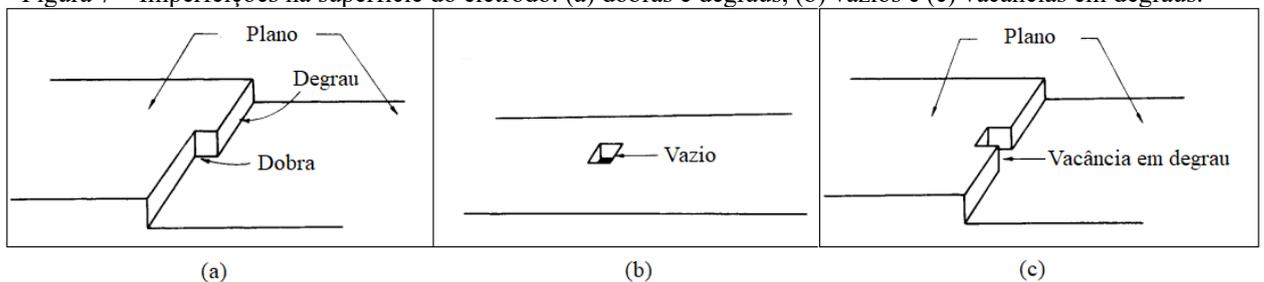
O contato do eletrodo com o banho eletrolítico gera uma interface, região entre o metal e a solução que possui composição própria, distinta das duas fases que a limitam. A interface é formada devido à troca de íons metálicos entre o metal e a solução, os íons passam tanto do metal para a solução quanto da solução para o metal. Quando essa troca não ocorre com a mesma intensidade nas duas direções, gera-se um carregamento nas fronteiras da interface. Por exemplo, no caso em que mais íons  $M^+$  saem do que entram na rede cristalina do eletrodo, ocorre um excesso de elétrons no metal, que fica carregado negativamente. O carregamento do lado metálico da interface provoca um rearranjo de cargas no lado da interface próximo a

solução. A carga negativa na superfície do metal atrai íons  $M^+$  do eletrólito, resultando em um excesso de  $M^+$  na solução vizinha à superfície metálica. Assim, a região da interface limitada pela solução adquire uma carga igual e oposta à da limitada pela superfície do metal, formando a chamada dupla camada elétrica. No equilíbrio, a região da interface é neutra (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

Para que a eletrodeposição ocorra, é necessário que o íon metálico presente no lado da solução da interface se mova até a superfície do catodo e se incorpore em sua rede cristalina. Ressalta-se que os íons do eletrólito possuem carga e se encontram em sua forma hidratada e os átomos da superfície metálica são neutros e livres de moléculas de água. Dessa forma, para que a incorporação ocorra, o íon precisa ganhar elétrons e perder as moléculas de água associadas a ele. Portanto, o processo de deposição consiste de duas etapas: ganho de elétrons e desidratação. Após o ganho de elétrons, o íon pode se tornar diretamente um átomo do metal, com carga neutra, ou pode se tornar um ádion (íon adsorvido parcialmente carregado). No primeiro caso, o íon perde todas as moléculas de água em uma única etapa. Já no segundo caso, a perda da camada de hidratação ocorre em várias etapas (BOCKRIS *et al.*, 2000).

A superfície do eletrodo não é totalmente plana, possuindo imperfeições, como vazios, degraus, vacâncias em degraus e dobras, como ilustra a Figura 7. Logo, existem diferentes tipos de sítios para a incorporação de um íon na superfície catódica e cada sítio comporta íons com diferentes graus de hidratação. Em ordem decrescente, os sítios que comportam maior número de moléculas de água são: planos, degraus, dobras, vacâncias em degraus e vazios. Assim, se um íon se move de um plano para outro tipo de sítio, ele tende a perder moléculas de água e adquirir átomos de metal vizinhos (BOCKRIS *et al.*, 2000).

Figura 7 – Imperfeições na superfície do eletrodo: (a) dobras e degraus, (b) vazios e (c) vacâncias em degraus.



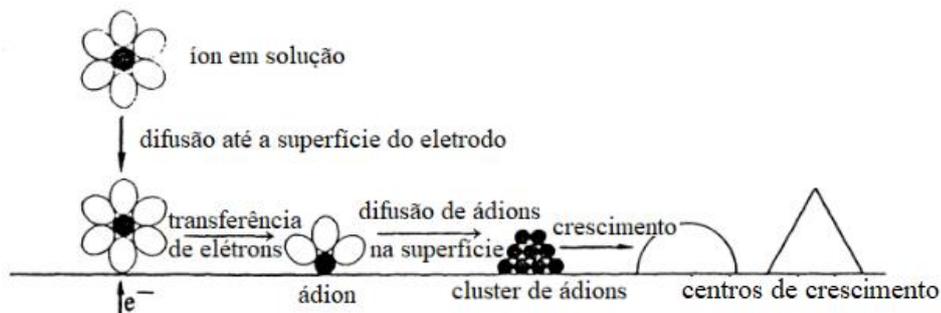
Adaptado de: BOCKRIS *et al.*, 2000.

O caso mais simples de deposição, denominado deposição direta, ocorre quando o íon da solução se adsorve em um vazio da superfície metálica. Nesse caso, em uma única etapa, o íon consegue receber elétrons e perder moléculas de água, se incorporando na rede cristalina do

metal. Porém, é mais provável que o íon se adsorva em um plano, pois, dentre os sítios existentes, os planos existem em maior número e, além disso, são os sítios que requerem menor energia para a adsorção do íon. Uma vez que o íon chega ao plano, ele se torna um ádion de superfície, que ainda possui carga e algumas moléculas de água associadas a ele. Por difusão, o ádion se move pela superfície do eletrodo, passando para outros sítios. Em cada movimento, ele substitui moléculas de água por átomos do metal vizinhos. Este processo se sucede até que o íon seja incorporado à rede cristalina metálica, concluindo o processo de deposição (BOCKRIS *et al.*, 2000).

A formação do depósito se dá por nucleação e crescimento. Após a chegada dos ádions na superfície do eletrodo, eles se difundem pela superfície e se agrupam, formando clusters. Os clusters crescem, formando os centros de crescimento. A geometria dos centros de crescimento depende da interação entre os materiais do substrato e do depósito. A taxa de crescimento desses centros depende da corrente aplicada, quanto maior a corrente, maior a taxa de crescimento (PLETCHER *et al.*, 2011). A Figura 8 ilustra o processo de formação dos centros de crescimento.

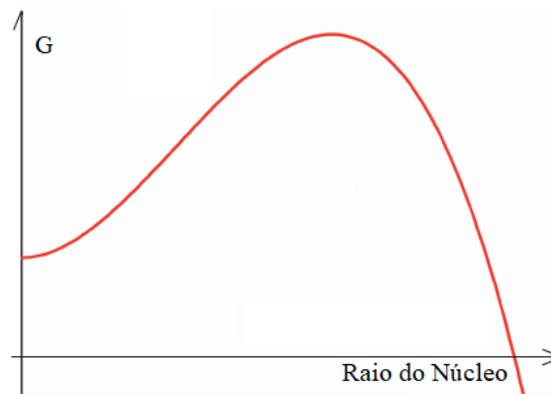
Figura 8 – Formação dos centros de crescimento no processo de eletrodeposição.



Adaptado de: PLETCHER *et al.*, 2011.

Os locais onde os núcleos são gerados são chamados sítios de nucleação e, geralmente, são locais da superfície do eletrodo onde há falhas no empacotamento atômico. Como os núcleos se formam em locais preferenciais, a nucleação envolvida no processo de eletrodeposição é chamada heterogênea. A Figura 9 mostra graficamente a relação entre a energia livre de Gibbs ( $G$ ) e o raio do núcleo formado. Observa-se que a curva apresenta um ponto máximo, que corresponde ao raio crítico, que é o raio mínimo a ser atingido para que o núcleo seja estável e cresça, formando uma nova fase. Nota-se também que, para atingir o raio crítico, é necessário ultrapassar determinada quantidade de energia, denominada energia de ativação (OLDHAM *et al.*, 2011; PLETCHER *et al.*, 2011).

Figura 9 – Variação de Energia de Gibbs em função do raio do núcleo.



Adaptado de: OLDHAM *et al.*, 2011.

Quando a taxa de nucleação é maior do que a taxa de crescimento, os depósitos se tornam mais compactos e com grãos mais refinados (BARCELÓ *et al.*, 1994). Depósitos uniformes, compactos e com alguma dureza são desejados (PLETCHER *et al.*, 2011), pois essas características promovem uma maior resistência à corrosão (ALBALAT *et al.*, 1990; PUNITH KUMAR *et al.*, 2019). Aditivos podem ser adicionados ao banho para a obtenção de eletrodepósitos com essas propriedades.

A formação de depósitos não compactos ocorre quando a etapa de transferência de massa controla o processo. Os aditivos são adsorvidos na superfície do catodo, inibindo as taxas de transferência de carga e incorporação na rede cristalina, o que faz com que essas etapas se tornem mais lentas do que a transferência de massa (PLETCHER *et al.*, 2011). ALBALAT *et al.* (1990) observaram que a adição de um derivado fenólico ao banho proporcionou um depósito mais homogêneo e com menor tamanho de grão.

O CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) é um surfactante que pode ser adicionado ao banho eletrolítico para controlar a forma e tamanho do cristal depositado, através de sua adsorção na superfície do eletrodo (SHIVAKUMARA *et al.*, 2007). O ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) é comumente utilizado para o controle do pH do banho, no entanto, sua adição também influencia na morfologia e composição do depósito. Acredita-se que o  $H_3BO_3$  complexe com os íons  $Ni^{2+}$ , atuando como um catalisador homogêneo, ou se adsorve na superfície do eletrodo, influenciando nas características do depósito. Por meio de interações adsortivas, o  $H_3BO_3$  aumenta a eficiência da corrente, o teor de zinco no depósito e a taxa de nucleação (HALL, 1983).

O mecanismo de crescimento de um metal M sobre um substrato metálico de diferente natureza S depende da energia de ligação ( $\psi$ ) entre M/M e M/S, e do desajuste cristalográfico

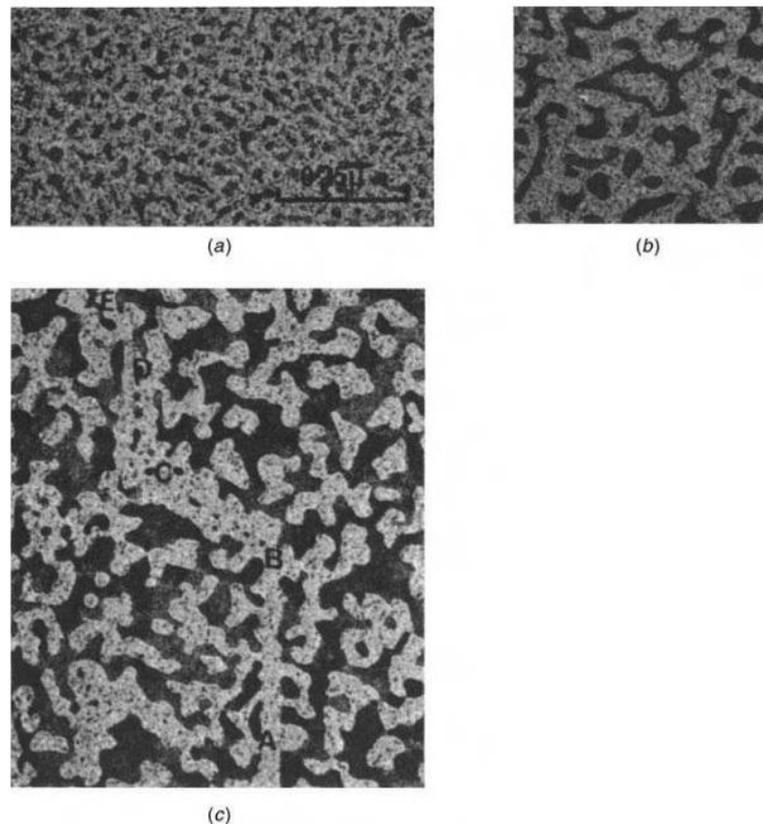
entre M/S (dc), definido pela Equação 1, que representa o grau de distinção entre as redes cristalinas de M e S. Três mecanismos são possíveis: mecanismo de Volmer-Weber, de Frank-Van der Merv e de Stranski-Krastanov (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

$$dc = \frac{a_S - a_M}{a_M} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde dc é o desajuste cristalográfico e  $a_S$  e  $a_M$  são os parâmetros de rede de S e M, respectivamente.

O Mecanismo de Volmer-Weber consiste na nucleação, crescimento e coalescência de cristalitos 3D, até a formação de um depósito contínuo. Ocorre quando a energia de ligação entre os ádions de M e o metal M é maior do que a energia de ligação entre os ádions de M e o substrato S:  $\psi(M_{\text{ádion}} - M) \gg \psi(M_{\text{ádion}} - S)$ . Nesse caso, não há efeito do desajuste cristalográfico. A Figura 10 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a seqüência de crescimento do depósito de ouro sobre prata, através do mecanismo de Volmer-Weber (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

Figura 10 – Sequência de crescimento na eletrodeposição de ouro em uma superfície de prata. Espessura do depósito: (a) 20 Å, (b) 25 Å e (c) 40 Å.



Fonte: PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006.

No mecanismo de Frank-Van der Merve, a formação do depósito se dá camada a camada. Ocorre quando a energia de ligação entre os ádions de M e o substrato S é maior do que a energia de ligação entre os ádions de M e o metal M:  $\psi(M_{\text{ádion}} - S) \gg \psi(M_{\text{ádion}} - M)$  e quando os parâmetros de rede de M e S tem valores muito próximos, ou seja, quando o desajuste cristalográfico é nulo (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

O mecanismo de Stranski-Krastanov é composto por duas etapas. Na primeira etapa ocorre a formação de uma camada 2D de ádions de M sobre o substrato S e, na segunda etapa, ocorre o crescimento de cristalitos 3D sobre a camada depositada inicialmente. Também acontece para a relação  $\psi(M_{\text{ádion}} - S) \gg \psi(M_{\text{ádion}} - M)$ , porém, nesse caso, há o desajuste cristalográfico, pois os parâmetros de rede de M e S são distintos (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

### 3.6.1 Fragilização por Hidrogênio durante a Eletrodeposição

A interação do hidrogênio com materiais metálicos provoca a perda de sua ductilidade, podendo levá-lo a sofrer fratura frágil. O hidrogênio tende a se segregar nos defeitos presentes no metal, como discordâncias, vacâncias, contornos de grão e inclusões, criando regiões de alta concentração de hidrogênio, com grande tendência à fragilização. Este problema é denominado fragilização por hidrogênio e é importante evitá-lo, para manter a integridade e vida útil do material (GARCIA, 2012; MAMANI, 2005; SIQUARA, 2006).

Para que o hidrogênio penetre no metal, é necessário que ele se mova até sua superfície, onde será adsorvido e, então, difundido para o interior do material. Uma vez que o hidrogênio é adsorvido, podem ocorrer as seguintes reações: reação de Tafel, reações de Heyrovsky e reação de absorção, apresentadas na Tabela 6 (MAMANI, 2005). As reações de Tafel e Heyrovsky diminuem a adsorção de hidrogênio, pois promovem a transformação do  $H_{\text{ads}}$  em  $H_2$  (VIANNA, 2005).

Tabela 6 – Possíveis reações para o hidrogênio adsorvido na superfície metálica.

Reação de Tafel	$2MH_{(ads)} \rightarrow 2M + H_2$
Reações de Heyrovsky	$MH_{(ads)} + H_2O + e^- \rightarrow M + H_2 + OH^-$ $MH_{(ads)} + H_3O^+ + e^- \rightarrow M + H_2 + H_2O$
Reação de absorção	$H_{(ads)} \rightarrow H_{(abs)}$

Adaptado de: MAMANI, 2005.

As fontes de hidrogênio para a fragilização podem ser de origem externa (ambiental), ou inerentes ao processamento do material, como em processos de eletrodeposição de revestimentos (ORIANI, 1978). Durante a eletrodeposição, ocorre a reação de evolução de hidrogênio (REH) na superfície do eletrodo. O H<sub>2</sub> formado pela REH pode se difundir e ficar preso na interface substrato/revestimento ou migrar para a rede cristalina do aço, causando a fragilização por hidrogênio (SRIRAMAN *et al.*, 2013). As etapas da migração do H<sub>2</sub> para o interior do metal estão descritas na Tabela 7 (SIQUARA, 2006).

Tabela 7 – Etapas de migração do H<sub>2</sub> para o interior do metal.

Etapa	Reação
1 – Adsorção física de H <sub>2</sub> na superfície do metal	$H_{2(g)} \rightarrow H_{2(ads)}$
2 – Adsorção química e Dissociação do H <sub>2</sub> na superfície do metal	$H_{2(ads)} \rightarrow 2H_{(ads)}$
3 – Penetração através da superfície do metal	$H_{(ads)} \rightarrow H_{(abs)}$
4 – Difusão para o interior do metal	$H_{(abs)} \rightarrow H_{(Metal)}$

Adaptado de: SIQUARA, 2006.

A maneira mais simples de prevenir a fragilização por hidrogênio é minimizar a exposição do material ao hidrogênio durante seu processo de fabricação e armazenamento (JAYASHREE *et al.*, 2023). Dessa forma, é importante reduzir a ocorrência da REH durante a eletrodeposição. Uma outra maneira é realizar a seleção adequada dos materiais, uma vez que cada material possui uma suscetibilidade à absorção de hidrogênio. Por exemplo, os revestimentos de Zn-Ni têm se mostrado menos propensos à fragilização por hidrogênio, uma vez que sua permeabilidade ao hidrogênio é cerca de 80% menor do que a do aço não revestido (Coleman *et al.*, 1998). No entanto, a morfologia desses revestimentos interfere em sua suscetibilidade à fragilização. A presença de defeitos, como trincas intergranulares e poros, facilitam a difusão do hidrogênio, aumentando a tendência à fragilização da liga (FIGUEROA e ROBINSON, 2008; SRIRAMAN *et al.*, 2013).

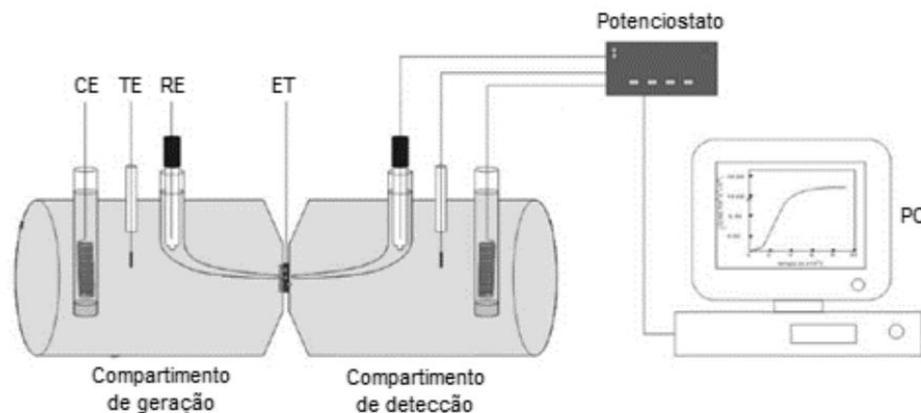
A tendência à fragilização por hidrogênio de um metal pode ser avaliada através das propriedades de difusividade, permeabilidade e solubilidade de hidrogênio neste metal. A difusividade é o coeficiente de difusão e representa a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal. A permeabilidade é a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa um metal de espessura conhecida em um determinado tempo. Já a solubilidade é a concentração máxima de hidrogênio que o metal pode reter (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015). Essas propriedades podem ser determinadas através da técnica de permeação de hidrogênio.

### 3.6.1.1 Técnica de Permeação de Hidrogênio

A técnica de permeação de hidrogênio permite o registro do fluxo de hidrogênio que permeia por uma amostra metálica, sendo utilizada para avaliar a difusão de hidrogênio em metais. Para a realização da técnica, utiliza-se o método de Devanathan-Stachurski (DS) e através dela, é possível determinar a difusividade, permeabilidade e solubilidade de hidrogênio no metal analisado (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015; DE QUEIROZ, 2016; GARCIA, 2012).

O método DS utiliza uma célula dupla, denominada célula de permeação ou célula DS, constituída por um compartimento catódico, onde ocorre a geração de  $H_2$ , e um compartimento anódico, onde ocorre a detecção de hidrogênio. Os dois compartimentos são separados por uma amostra metálica, que atua como eletrodo de trabalho. Cada um dos compartimentos é equipado com um eletrodo de referência e um contra-eleto (DE QUEIROZ, 2016; DEVANATHAN e STACHURSKI, 1962; GARCIA, 2012). A Figura 11 apresenta uma representação esquemática de um sistema para permeação de hidrogênio.

Figura 11 – Representação esquemática de um sistema para permeação de hidrogênio, composto pelo eletrodo de trabalho (ET), por um eletrodo de referência (RE), um contra-eleto (CE), um termômetro (TE) e um computador (PC).



Fonte: DE QUEIROZ, 2016.

No lado da amostra localizado no compartimento de geração, aplica-se uma corrente catódica constante, gerando um fluxo de hidrogênio constante na superfície do metal. O hidrogênio é, então, adsorvido na superfície e absorvido pelo metal, se difundindo através do mesmo até alcançar o outro lado da amostra, localizado no compartimento de detecção. Neste compartimento, é aplicada uma corrente anódica, promovendo a oxidação do hidrogênio que atravessou o metal e mantendo a concentração de hidrogênio nula neste lado da superfície. Com a chegada de hidrogênio no lado de detecção, produz-se uma corrente anódica que aumenta

com o aumento do fluxo de hidrogênio ao longo do tempo, até que o estado estacionário seja atingido. O fluxo de hidrogênio ( $i_A$ ), definido pela Equação 2, é proporcional à corrente de oxidação (DE QUEIROZ, 2016).

$$i_A = \frac{I_{ox}}{FA} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:  $I_{ox}$  é a corrente de oxidação,  $F$  é a constante de Faraday e  $A$  é a área da amostra.

Com os dados obtidos na técnica de permeação, gera-se uma curva transiente, representada pela variação do fluxo de hidrogênio ao longo do tempo. Quando o fluxo de hidrogênio se torna constante, o estado estacionário é alcançado e é possível calcular a difusividade aparente ( $D_{ap}$ ), permeabilidade ( $P$ ) e solubilidade ( $S$ ), definidas pelas Equações 3, 4 e 5, respectivamente (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015). A Figura 12 apresenta uma curva típica de um transiente de permeação de hidrogênio.

$$D_{ap} = \frac{L^2}{6t_l} \quad (\text{Equação 3})$$

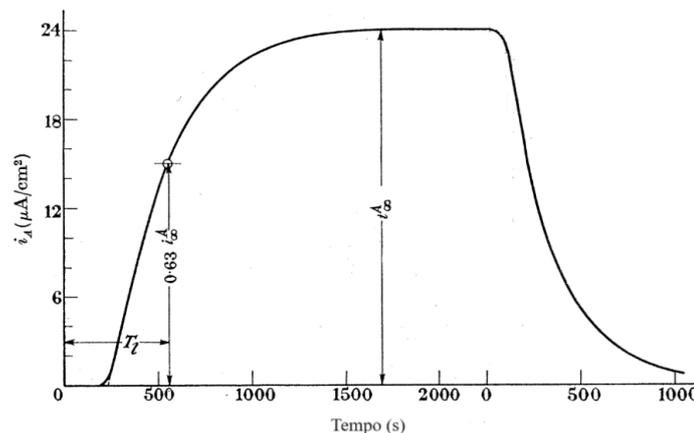
Onde:  $L$  é a espessura da amostra e  $t_l$  é o time-lag (tempo necessário para se atingir 63% do fluxo de estado estacionário).

$$P = i_{A\infty} \cdot L \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $i_{A\infty}$  é o fluxo de estado estacionário.

$$S = \frac{P}{D_{ap}} \quad (\text{Equação 5})$$

Figura 12 – Curva típica de um transiente de permeação de hidrogênio.



Adaptado de: DEVANATHAN e STACHURSKI, 1962.

### 3.6.2 Eletrodeposição de Ligas

A eletrodeposição de ligas consiste na deposição simultânea de dois ou mais metais e é utilizada para obter depósitos com propriedades que não podem ser alcançadas através da eletrodeposição de um único metal. Além disso, é possível obter depósitos com propriedades variadas, modificando a composição da liga depositada (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

A equação de Nernst, definida pela Equação 6, fornece o potencial reversível de um eletrodo metálico em equilíbrio com seus íons. A deposição ocorre como um processo irreversível e se dá pela aplicação de uma corrente externa (I). O potencial de deposição ( $E^d$ ), obtido pela Equação 7, corresponde ao potencial do eletrodo durante a passagem da corrente externa. O sobrepotencial é o potencial extra necessário para manter a deposição a uma taxa desejada e corresponde à diferença entre o potencial de deposição e o potencial reversível, que é o potencial na ausência de corrente externa (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{vF} \ln a^{v+} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:  $E^\circ$  é o potencial padrão do eletrodo, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, v é o número de elétrons, F é a constante de Faraday e  $a^{v+}$  é a atividade dos íons.

$$E^d = E^\circ + \frac{RT}{vF} \ln a^{v+} + \eta \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $\eta$  é o sobrepotencial.

Para que a codeposição seja possível é necessário que os potenciais de deposição de cada metal envolvido no processo sejam próximos. Não existe um valor típico para a diferença máxima admitida entre esses potenciais (DE OLIVEIRA, 2008). As Equações 6 e 7 mostram que os potenciais podem ser modificados com a alteração da atividade dos íons metálicos. Logo, uma codeposição improvável pode ser tornada possível, com o ajuste adequado da atividade. Uma das formas de alterar a atividade iônica é através da adição de agentes complexantes ao banho eletrolítico (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006). O composto é adicionado para complexar apenas íons de uma única espécie, alterando sua atividade e modificando seu potencial de deposição, tornando-o próximo ao potencial da outra espécie, possibilitando, assim, a eletrodeposição da liga (DE OLIVEIRA, 2008).

A densidade de corrente ( $i$ ), definida pela Equação 8, fornece a taxa de reação. Logo, quanto maior a densidade de corrente, maior é a taxa de deposição (BOCKRIS *et al.*, 2000). A relação entre o sobrepotencial e a densidade de corrente é linear e está descrita na Equação 9, onde  $a$  e  $b$  são constantes (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

$$i = \frac{I}{A} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde  $A$  é a área do eletrodo.

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Equação 9})$$

O eletrodo sujeito a um sobrepotencial é dito polarizado. Deposições a baixas polarizações promovem a deposição preferencial do metal mais nobre. Já deposições a altas polarizações promovem deposição preferencial do metal menos nobre. Todos os fatores que aumentam a polarização durante o processo de eletrodeposição, como alta densidade de corrente e baixa temperatura, favorecem a deposição do metal menos nobre (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

O sobrepotencial é aplicado para compensar as quedas de potencial que ocorrem durante o processo de eletrodeposição. Existem três fontes de queda de potencial: ôhmica, cinética e de transporte. A queda ôhmica está associada a resistência a movimentação de íons na solução. A cinética está relacionada a velocidade das reações no eletrodo. Já a de transporte está relacionada ao suprimento de reagentes e remoção dos produtos na superfície do eletrodo (OLDHAM *et al.*, 2011).

A carga ( $Q$ ) que passa pelo eletrodo durante um período de tempo ( $t$ ), descrita pela Equação 10, fornece a quantidade total de reação química e, conseqüentemente, a quantidade da liga depositada (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006). Dessa forma, a espessura do depósito pode ser controlada ajustando-se o tempo do processo e a densidade de corrente utilizada. Para eletrodeposições a corrente constante, a carga é obtida pela Equação 11.

$$Q = \int_0^t I dt \quad (\text{Equação 10})$$

$$Q = It \quad (\text{Equação 11})$$

A codeposição pode ocorrer de forma normal, anômala ou induzida. Na codeposição normal, ocorre a deposição preferencial do metal mais nobre, enquanto na codeposição anômala o metal menos nobre se deposita preferencialmente. Já a codeposição induzida ocorre para ligas contendo molibdênio, tungstênio ou germânio, que não se depositam isoladamente, codepositando com elementos do grupo do ferro (ferro, cobalto e níquel) (DE OLIVEIRA, 2008).

A deposição de ligas metálicas pode ser acompanhada da evolução de hidrogênio, o que afeta consideravelmente a polarização e a composição do depósito (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006). Como a reação de desprendimento de hidrogênio compete com as reações de redução dos íons metálicos, quanto maior a evolução de hidrogênio, menor é a eficiência da eletrodeposição. Isso ocorre, pois nem toda a corrente aplicada é utilizada para a redução dos íons metálicos, parte dela é utilizada para a redução do hidrogênio, diminuindo a eficiência do processo.

### **3.6.2.1 Eletrodeposição de Ligas Zn-Ni**

Os revestimentos de zinco são comumente utilizados para proteger substratos a base de ferro contra a corrosão, por meio da promoção de uma proteção catódica. Por apresentar um potencial de redução menor que o do ferro, o zinco atua como um anodo de sacrifício. No entanto, o zinco puro apresenta um baixo valor de potencial padrão de redução (-0,760 V), sendo corroído facilmente. O desenvolvimento das ligas de zinco surgiu da necessidade de se melhorar a resistência a corrosão do zinco puro (DE OLIVEIRA, 2008). Dentre as ligas de zinco, as ligas de Zn-Ni se destacam por apresentarem boa resistência à corrosão, boa ductilidade e pouca fragilização por hidrogênio (QIAO *et al.*, 2013).

As ligas de Zn-Ni vêm sendo estudadas para serem aplicadas na proteção contra a oxidação em alta temperatura de aços submetidos a conformação a quente. Quando submetidos a altas temperaturas, os revestimentos convencionais de zinco têm tendência ao aparecimento de microtrincas, uma vez que as fases presentes nesses revestimentos possuem baixo ponto de fusão (CHAKRABORTY *et al.*, 2019). De acordo com KONDRATIUK *et al.* (2011), por apresentarem boa estabilidade térmica, eletrodepósitos de Zn-Ni se apresentaram mais adequados para a conformação a quente de aços do que revestimentos de zinco obtidos por imersão.

Para a maioria das condições de deposição, a codeposição de zinco e níquel se dá de forma anômala (BRENNER, 1963), ou seja, apesar de apresentar um potencial padrão de

redução menor que o do níquel, o zinco tende a se depositar preferencialmente. Porém, para baixas densidades de corrente e baixos potenciais de deposição (baixa polarização catódica), ocorre a codeposição normal, na qual a eficiência de deposição é muito baixa, devido a ocorrência de desprendimento de hidrogênio (FABRI MIRANDA *et al.*, 1996). ELKHATABI *et al.* (1999) relataram a obtenção de uma liga com praticamente níquel puro para densidades de corrente muito baixas.

Existe uma densidade de corrente associada a mudança do modo de codeposição, denominada densidade de corrente de transição, na qual a deposição deixa de ser normal e passa a ser anômala. Quando a densidade de corrente de transição é baixa, a obtenção de ligas ricas em níquel só é possível para valores de polarização muito baixos. Já para altas densidades de corrente de transição, é possível obter ligas com alto teor de níquel mesmo utilizando altas polarizações (BRENNER, 1963).

Alguns modelos foram elaborados na tentativa de explicar a deposição anômala, sendo o mais antigo deles o do mecanismo de supressão de hidróxidos, no qual a deposição preferencial de zinco é atribuída a um aumento de pH na superfície do catodo, devido a ocorrência de desprendimento de hidrogênio durante o processo. A formação de hidrogênio aumenta o pH na superfície do eletrodo, promovendo a formação de um filme de  $Zn(OH)_2$ , que atua como uma membrana seletiva e impede a movimentação dos íons de níquel da solução para a superfície do catodo (QIAO *et al.*, 2013). Para esse modelo ser considerado válido, todo aumento de pH deveria promover a deposição preferencial de zinco, porém, há estudos, como o de CHASSAING e WIART (1992), em que o teor de zinco no revestimento diminuiu com o aumento do pH do banho. Dessa forma, o modelo de mecanismo de supressão de hidróxidos é atualmente descartado.

Outro modelo é o de deposição de zinco a subpotencial, segundo o qual o zinco se deposita preferencialmente sobre os metais do grupo do ferro devido a seu potencial de deposição sobre a superfície desses metais ser muito maior do que em outras superfícies metálicas. No entanto, essa hipótese não explica o porquê de a deposição de zinco continuar quando a superfície do catodo está inteiramente ocupada por átomos de zinco (QIAO *et al.*, 2013).

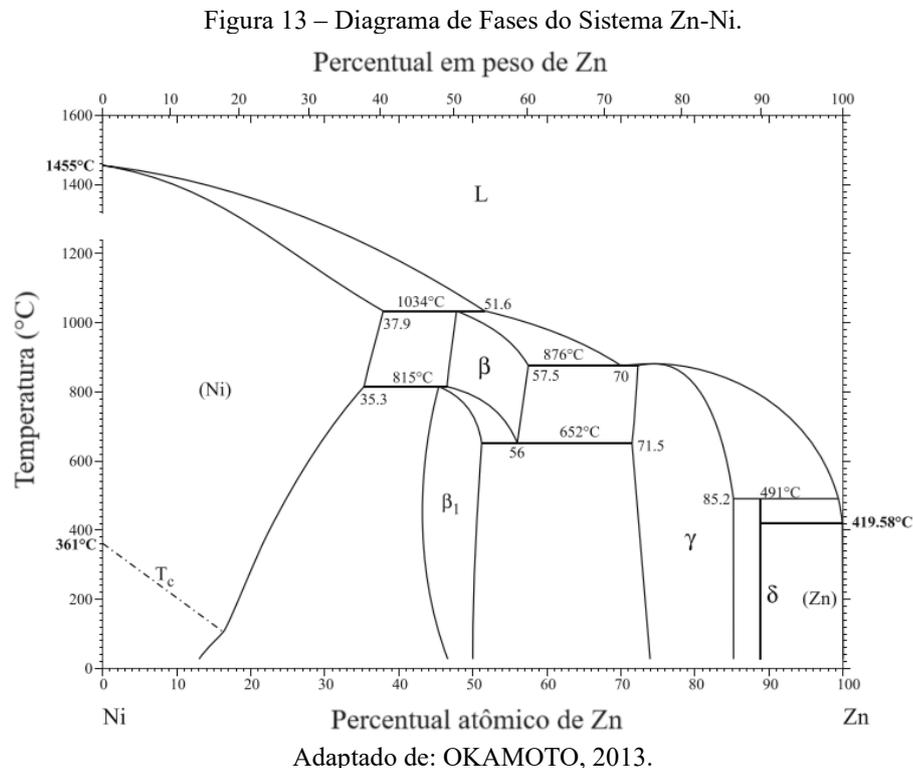
FRATESI e ROVENTI (1992) atribuíram o comportamento anômalo na eletrodeposição das ligas Zn-Ni a fatores cinéticos. A densidade de corrente de troca dos metais do grupo do ferro é, tipicamente, muito baixa, enquanto a do zinco é elevada. Dessa forma, a cinética de redução do zinco é mais acelerada do que a do níquel, fazendo com que ele se deposite preferencialmente. Vale ressaltar que esse modelo é apropriado para eletrodeposições

em condições galvanostáticas, na qual ocorre um alto consumo de corrente por um elemento em detrimento do outro, porém não é apropriado para eletrodeposições em condições potencioestáticas (HEGDE *et al.*, 2010).

Os eletrodepósitos da liga Zn-Ni podem ser obtidos a partir de banhos contendo cloretos, sulfatos ou hidróxidos. O pH do eletrólito pode ser ácido ou alcalino, sendo os banhos ácidos os mais utilizados (ORDINE, 2004). Em banhos ácidos, a codeposição ocorre de modo anômalo, enquanto em banhos alcalinos, a codeposição se dá de maneira normal, com deposição preferencial de níquel (MÜLLER *et al.*, 2002).

### 3.6.2.1.1 Fases nos Revestimentos Zn-Ni

A eletrodeposição de ligas binárias pode ou não fornecer depósitos com as mesmas fases das ligas obtidas por processos metalúrgicos (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006). Sabe-se que, geralmente, os eletrodepósitos apresentam fases metaestáveis ou fases deficientes ou supersaturadas, quando comparadas com os limites de solubilidade apresentados no diagrama de equilíbrio (BRUET-HOTELLAZ *et al.*, 1999; HEGDE *et al.*, 2010). A Figura 13 apresenta o diagrama de fases para o sistema Zn-Ni (OKAMOTO, 2013).



Os revestimentos da liga Zn-Ni são cristalinos e podem apresentar as seguintes fases:  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  e  $\eta$ . Dentre essas fases, as mais comumente observadas em eletrodepósitos são  $\alpha$ , uma solução sólida de zinco no níquel de estrutura CFC,  $\gamma$ , um composto intermetálico ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ) de estrutura CCC, e  $\eta$ , uma solução sólida de níquel no zinco de estrutura hexagonal compacta (HC), que admite no máximo 1% de solubilidade (ORDINE, 2004). As fases  $\beta_1$  ( $\text{ZnNi}$ ) e  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ ) são compostos intermetálicos de estrutura tetragonal (TS) e monoclínica de base centrada (MBC), respectivamente.

A composição química da liga depositada determina sua microestrutura. Ligas obtidas a partir de banhos à base de cloreto e pH 4,5 apresentaram como microestrutura a fase  $\eta$ , para composições de até 7,4%p Ni, e microestrutura bifásica, composta pelas fases  $\eta$  e  $\gamma$ , para ligas com mais de 7,4%p Ni (BRUET-HOTELLAZ *et al.*, 1999). Em banhos à base de sulfato, foi observado a formação da fase  $\eta$  até 6%p Ni e a fase  $\gamma$  foi obtida para teores de níquel entre 6 e 10%p (SEKI e KAMEI, 1992).

Os processos de eletrodeposição industriais são realizados a altos potenciais de deposição e altas densidades de corrente, condições que favorecem a deposição anômala (ELKHATABI *et al.*, 1999). Nessas condições, foi observado por ELKHATABI *et al.* (1996) que, no início do processo, ocorreu a deposição da fase  $\alpha$ , simultaneamente à reação de desprendimento de hidrogênio. Com o aumento do tempo de deposição, a fase  $\gamma$  e pequenas quantidades da fase  $\eta$  foram depositadas.

De maneira geral, a codeposição a baixos valores de polarização resulta na formação de soluções sólidas ou soluções sólidas supersaturadas, mesmo para metais que não são mutuamente solúveis pelo diagrama de fases. Já a codeposição a altos valores de polarização promove a formação de uma liga bifásica, mesmo para sistemas capazes de formar solução sólida (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

### **3.6.2.1.2 Influência dos Parâmetros de Eletrodeposição nas Características do Depósito**

Na eletrodeposição de ligas, o processo de codeposição é afetado por diversos fatores, como composição do banho, temperatura, densidade de corrente, potencial de deposição e pH do banho (QIAO *et al.*, 2013). Dessa forma, os parâmetros de eletrodeposição influenciam na composição, morfologia e estrutura dos depósitos formados (ORDINE, 2004).

Em relação à composição do banho, quanto maior a concentração de íons metálicos, maior é a densidade de corrente de transição, que é a densidade de corrente na qual a deposição

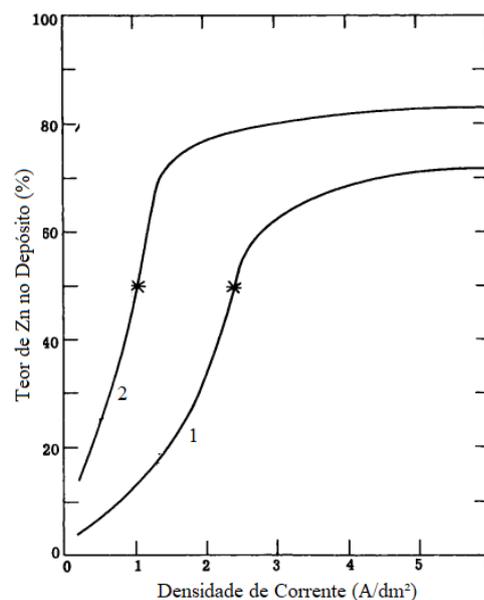
deixa de ser normal e passa a ser anômala. Dessa forma, eletrólitos concentrados em íons metálicos tendem a fornecer depósitos com maior teor de níquel. Banhos com concentrações de íons metálicos muito baixas não apresentam uma densidade de corrente de transição perceptível, sendo apenas possível a codeposição no modo normal (BRENNER, 1963).

A relação entre os íons de zinco e níquel no eletrólito ( $Zn^{2+}/Ni^{2+}$ ) também influencia no tipo de codeposição. Foi observado que, em banhos com alta  $Zn^{2+}/Ni^{2+}$ , a codeposição ocorreu de forma normal. Para valores intermediários de  $Zn^{2+}/Ni^{2+}$ , a deposição anômala se iniciou em potenciais mais negativos. Já para baixos valores de  $Zn^{2+}/Ni^{2+}$ , a deposição anômala se iniciou em potenciais intermediários (ELKHATABI *et al.*, 1999).

A temperatura de deposição é um parâmetro muito importante na eletrodeposição de ligas, pois influencia diretamente a composição, estrutura e propriedade dos revestimentos obtidos. Além disso, afeta a taxa de deposição, uma vez que a difusão do íon metálico do eletrólito para a superfície do catodo é acelerada com o aumento da temperatura, na maioria dos casos (QIAO *et al.*, 2013).

O aumento da temperatura na eletrodeposição de ligas Zn-Ni provoca, até certo ponto, uma diminuição na natureza anômala da codeposição, pois provoca um aumento na densidade de corrente de transição, diminuindo o teor de zinco no depósito, como pode ser observado na Figura 14 (BRENNER, 1963). ALBALAT *et al.* (1990) observaram que, com o aumento da temperatura, houve um aumento significativo no teor de níquel depositado.

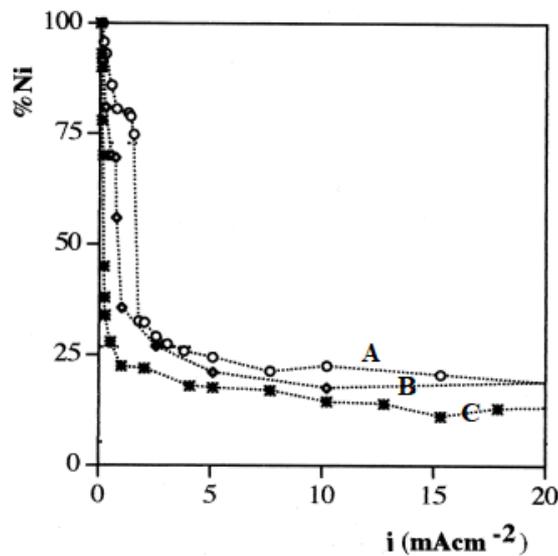
Figura 14 – Efeito da densidade de corrente e temperatura no teor de Zn do depósito. Onde a curva 1 foi obtida a 75°C e a curva 2 a 50°C.



Adaptado de: BRENNER, 1963.

O aumento na densidade de corrente provoca um aumento no teor de zinco do depósito (BRENNER, 1963), como pode ser visto na Figura 14, provocando também uma diminuição no teor de níquel, como mostra a Figura 15. LUSTMAN (1943) observou que, a baixas densidades de corrente, a microestrutura do eletrodepósito obtido foi composta pela fase  $\alpha$ , uma solução sólida de zinco no níquel. Já a altas densidades de corrente, o depósito apresentou a fase  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ) como composição.

Figura 15 – Efeito da densidade de corrente no teor de níquel do depósito para três composições de banho (Banho A: baixa razão  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ; Banho B: Média razão  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  e Banho C: alta razão  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ).



Adaptado de: ELKHATABI et al., 1999.

Vale ressaltar que, para banhos com concentração de zinco extremamente baixa, o aumento da densidade de corrente provoca a diminuição no teor de zinco do revestimento. Isso ocorre porque, a altas densidades de corrente, a camada difusa do catodo fica rapidamente pobre em zinco, uma vez que este metal tem alta velocidade de deposição. Assim, a deposição passa a ser controlada por difusão e passa a ocorrer uma deposição normal. Nesses casos de baixa concentração iônica de zinco, a agitação do banho provoca o aumento no teor de zinco do depósito (BRENNER, 1963).

Baixos potenciais de deposição promovem um depósito com maior teor de níquel. Para potenciais na faixa de  $-0,80$  a  $-0,70$  V, foi obtido um revestimento com apenas 5% de zinco. Com o aumento do potencial, o teor de níquel da liga diminui. Em potenciais intermediários, houve um aumento no desprendimento de hidrogênio, diminuindo a eficiência da corrente. Para potenciais mais negativos que  $-1,045$  V, obteve-se um depósito com teores de níquel menores que 15% (ELKHATABI *et al.*, 1999). Além disso, como mencionado anteriormente, baixos potenciais de deposição promovem depósitos constituídos por solução sólida. Foi observado

que potenciais de deposição muito baixos promoveram um depósito constituído pela fase  $\alpha$ , uma solução sólida de zinco no níquel (ELKHATABI *et al.*, 1996).

Banhos ácidos favorecem a codeposição anômala e banhos alcalinos favorecem a codeposição normal (MÜLLER *et al.*, 2002). Como consequência, pHs mais baixos tendem a fornecer depósitos com menor teor de níquel e maior teor de zinco, e pHs mais altos tendem a fornecer depósitos ricos em níquel.

Os banhos ácidos são mais utilizados e, na ausência de agentes complexantes, o pH deve ser mantido entre 2 e 6, para evitar o desprendimento de hidrogênio e a precipitação de hidróxidos de níquel e zinco, o que prejudicaria a eficiência da eletrodeposição (DE OLIVEIRA, 2008; ORDINE, 2004). BARCELÓ *et al.* (1994) obtiveram depósitos uniformes e compactos utilizando banhos com pH entre 5,5 e 5,7, com 90% de eficiência da corrente de deposição. Para o controle do pH é comum a adição de ácidos ou tampões no banho eletrolítico. Uma substância muito utilizada para o regular a acidez do banho é o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), cuja adição de  $30 \text{ gL}^{-1}$  previne a precipitação de hidróxidos no catodo (BRENNER, 1963).

### 3.6.3 Eletrodeposição de Revestimentos Metal-Grafeno/Óxido de Grafeno

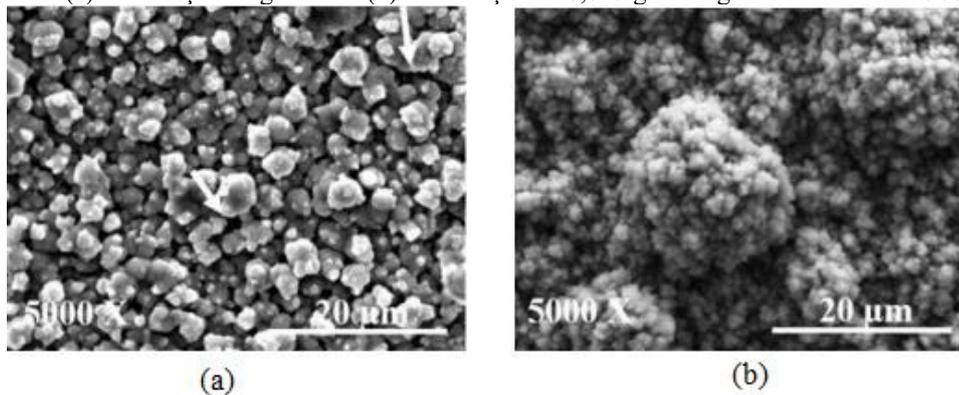
O grafeno e o óxido de grafeno vêm sendo estudados para serem utilizados na fabricação de revestimentos compósitos anticorrosivos. A obtenção dos revestimentos compósitos metal-grafeno/óxido de grafeno é realizada através da incorporação desses materiais na matriz metálica dos revestimentos, melhorando suas propriedades anticorrosivas (PUNITH KUMAR *et al.*, 2020; REKHA e SRIVASTAVA, 2019).

Nos revestimentos obtidos por eletrodeposição, a incorporação do grafeno ocorre devido ao mesmo possuir carga superficial positiva. Assim, o grafeno se move para a superfície do catodo, eletrodo carregado negativamente, junto com os íons metálicos em solução, produzindo um depósito composto (PUNITH KUMAR *et al.*, 2020). Já o óxido de grafeno possui carga superficial negativa, e sua incorporação no revestimento é atribuída à aglomeração do óxido no banho. A aglomeração ocorre devido a interação entre o óxido, com carga superficial negativa, e os cátions da solução (REKHA e SRIVASTAVA, 2019).

Uma vez que esses materiais possuem alta estabilidade química, sua incorporação no revestimento funciona como uma camada inerte, atuando como uma barreira entre o substrato e o meio corrosivo e promovendo um aumento significativo na resistência à corrosão (PUNITH KUMAR *et al.*, 2019). Além disso, estudos mostram que a presença de grafeno e óxido de grafeno no banho promove mudanças na morfologia e microestrutura do revestimento,

reduzindo a presença de defeitos, como poros e trincas, e tornando-o mais compacto, uniforme e refinado (AZAR *et al.*, 2020; REKHA e SRIVASTAVA, 2019). A Figura 16 mostra o efeito da adição de grafeno em um banho eletrolítico Zn-Ni-Fe na morfologia do revestimento. Observa-se que, com a adição do grafeno, o revestimento se tornou mais compacto e com menor presença de poros.

Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de revestimentos Zn-Ni-Fe obtidos a partir de banhos (a) sem adição de grafeno e (b) com adição de  $0,025 \text{ gL}^{-1}$  de grafeno. Aumento: 5000x.



Fonte: PUNITH KUMAR *et al.*, 2020.

Para banhos de Zn-Ni-Fe, a adição de grafeno no banho atenuou a natureza anômala da codeposição, aumentando os teores de níquel e ferro no revestimento (PUNITH KUMAR *et al.*, 2020). Em banhos de Zn-Ni, a adição de óxido de grafeno favoreceu a codeposição anômala, aumentando o teor de zinco no depósito. Este aumento foi atribuído à interação do zinco com o óxido de grafeno. O zinco nucleia e cresce sobre a superfície do óxido, antes de sua incorporação na matriz do revestimento. Dessa forma, o óxido é preferencialmente recoberto por zinco antes de sua incorporação (REKHA e SRIVASTAVA, 2019).

A incorporação do grafeno e óxido de grafeno na matriz metálica do depósito pode ser observada por microscopia eletrônica de varredura, como mostra a Figura 17 (REKHA e SRIVASTAVA, 2019). Além disso, através de espectroscopia de energia dispersiva, obtém-se o teor de carbono presente no revestimento, que representa um indício da incorporação desses materiais, quanto maior o teor de carbono, maior é a incorporação.

Figura 17 – Microscopia eletrônica de um revestimento composto Zn-Ni-Óxido de grafeno, obtido a partir de um banho a base de sulfato, com concentração de óxido de grafeno de 0,125 g/L. Aumento: 5000X.



Adaptado de: REKHA e SRIVASTAVA, 2019.

Ressalta-se que a concentração de grafeno e óxido de grafeno no banho eletrolítico não está diretamente associada com a sua incorporação no revestimento. PUNITH KUMAR *et al.* (2020) observaram que, para adições de até 0,025 gL<sup>-1</sup> de grafeno, o teor de carbono no depósito aumentou. Já para adições superiores a 0,050 gL<sup>-1</sup>, o teor de carbono diminuiu, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Teor de carbono em revestimentos Zn-Ni-Fe-Grafeno obtidos em banhos eletrolíticos com diferentes concentrações de grafeno.

Concentração de Grafeno no Banho (g/L)	%p C no Revestimento
0,010	2,41 ± 0,16
0,025	3,45 ± 0,67
0,050	2,66 ± 0,23
0,075	2,53 ± 0,82

Adaptado de: PUNITH KUMAR *et al.*, 2020.

Os revestimentos de Zn-Ni-óxido de grafeno obtidos por REKHA e SRIVASTAVA (2019) apresentaram morfologia uniforme e livre de trincas. Com o aumento da concentração de óxido de grafeno no banho, ocorreu o refinamento dos grãos e houve um aumento no teor de carbono e zinco do depósito. O revestimento apresentou como microestrutura zinco e fases intermetálicas  $\gamma$ . A incorporação de óxido de grafeno no depósito promoveu uma maior resistência à corrosão ao revestimento, que apresentou potenciais de corrosão mais positivos e menores densidades de corrente de corrosão. A melhora na resistência à corrosão foi atribuída à obtenção de um depósito com morfologia mais uniforme, compacta e livre de defeitos, os quais atuam como sítios ativos durante o processo corrosivo. Além disso, o aumento na fração volumétrica da fase de zinco, que atua como um anodo de sacrifício, também contribuiu para a melhora da resistência à corrosão.

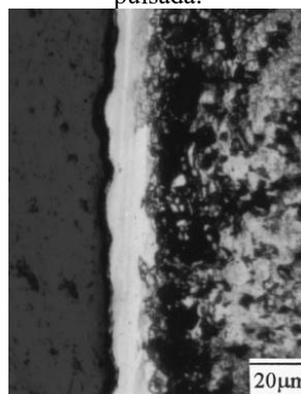
### 3.6.4 Eletrodeposição de Zinco e Níquel sobre Ímãs NdFeB

Para viabilizar a aplicação dos ímãs de neodímio, é necessário promover a melhora de sua resistência à corrosão. Este efeito pode ser alcançado por meio da adição de elementos de liga ou através do uso de revestimentos anticorrosivos, sendo este último o método mais utilizado, uma vez que não promove alterações significativas nas propriedades magnéticas do ímã (CHENG *et al.*, 1998; ISOTAHDON *et al.*, 2014).

Diversos tipos de materiais podem ser usados como revestimento protetivo, como metais e suas ligas, materiais orgânicos, cerâmicos e compósitos. Dentre esses materiais, os metais são os mais usados, devido ao seu baixo custo. Os revestimentos metálicos são, geralmente, obtidos por eletrodeposição, pois é um processo relativamente barato e aplicável à produção em larga escala (CHEN *et al.*, 2022; ISOTAHDON *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2020).

Uma das características que garantem a eficiência anticorrosiva do revestimento é sua aderência ao substrato. A presença de poros, vazios e trincas na região próxima à superfície do ímã ou na interface revestimento/ímã prejudica a aderência do eletrodepósito (CHENG *et al.*, 1998; HENG XIU *et al.*, 2011). As trincas nas áreas próximas à superfície do substrato são formadas pela absorção do hidrogênio gerado durante a eletrodeposição, uma vez que as ligas NdFeB são muito suscetíveis à fragilização por hidrogênio (SHERIDAN *et al.*, 2016). Nesse caso, a aderência dependerá do comprimento e da largura da trinca (HENG XIU *et al.*, 2011). Já a presença de poros e vazios na interface revestimento/ímã é comum nas eletrodeposições com banhos ácidos. O contato do banho com a superfície do ímã pode provocar a desintegração de seus grãos nessa região, formando uma camada de vazios e poros entre o substrato e o revestimento, como mostra a Figura 18 (CHENG *et al.*, 1998).

Figura 18 – Seção transversal de um ímã de neodímio niquelado, revestido por eletrodeposição com corrente pulsada.



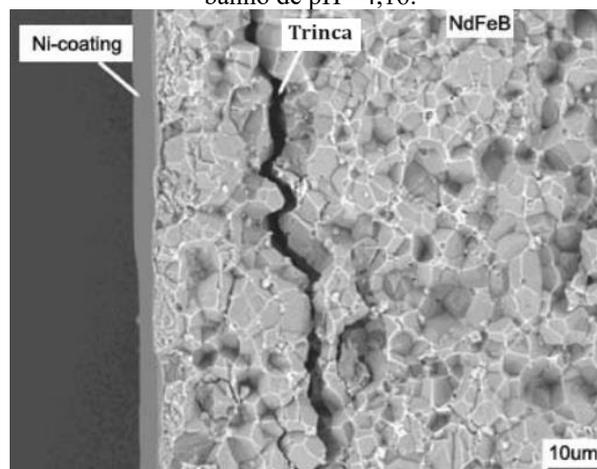
Fonte: CHENG *et al.*, 1998.

O aspecto superficial do substrato influencia na aderência do revestimento. Superfícies compactas e com certa rugosidade levam à obtenção de depósitos mais aderentes. Isso ocorre, pois, substratos rugosos possuem uma maior área superficial e, por consequência, maior contato com o revestimento. A superfície do substrato pode ser tratada, afim de obter as características desejadas. Foi observado que ímãs NdFeB submetidos ao pré-tratamento de jateamento, seguido de ataque em solução de 5% de ácido nítrico tiveram revestimentos com maior aderência e resistência à corrosão do que os submetidos ao lixamento, técnica comumente utilizada à nível laboratorial (ZHANG *et al.*, 2016).

As propriedades mecânicas do metal depositado também exercem influência na adesão entre revestimento e substrato. Revestimentos de baixa dureza e boa ductilidade possuem menor tendência à formação de trincas e ao destacamento, minimizando a possibilidade de exposição do substrato ao meio corrosivo e dificultando a absorção de hidrogênio pelo mesmo (MICHLER e NAUMANN, 2009).

O níquel é um metal muito utilizado para a proteção das ligas NdFeB. A eletrodeposição de níquel a partir de banhos ácidos promove a obtenção de depósitos com melhores propriedades anticorrosivas (BLACKWOOD *et al.*, 2001). No entanto, em processos utilizando este tipo de banho, foi relatada a presença de trincas de fragilização por hidrogênio, como mostra a Figura 19 (HENG XIU; *et al.*, 2011).

Figura 19 – Trinca de fragilização por hidrogênio em um ímã de neodímio niquelado, revestido a partir de um banho de pH= 4,16.



Fonte: HENG XIU *et al.*, 2011.

Como o potencial de redução do níquel é maior que o do ferro, caso ocorra o rompimento do revestimento, haverá a formação de um par galvânico, levando à corrosão do

ímã (ISOTAHDON *et al.*, 2014). Neste contexto, é interessante a utilização de revestimentos metálicos menos nobres que o ferro, afim de promover a proteção catódica do substrato.

Os revestimentos de zinco são muito usados como anodo de sacrifício em substratos à base de ferro, especialmente em aços (AZAR *et al.*, 2020). Em ímãs NdFeB, a proteção catódica pode não ser tão efetiva, pois sua microestrutura típica apresenta uma fase intergranular rica em neodímio, que corrói preferencialmente, em relação ao zinco (ZHANG *et al.*, 2016). Ainda assim, há estudos mostrando que os revestimentos de zinco funcionaram como anodo de sacrifício para ligas NdFeB, tendo inibido a dissolução do substrato (ATTANASIO e LATANISION, 1995; LIU *et al.*, 2011).

Além de funcionar como anodo de sacrifício, o zinco apresenta algumas propriedades importantes, como baixa permeabilidade ao hidrogênio e boa ductilidade. MICHLER e NAUMANN (2009) compararam a dureza de revestimentos de níquel e zinco e observaram que, para uma mesma espessura de depósito, o zinco apresentou dureza muito inferior (92 HV 0,002) em relação ao níquel (510 HV 0,01).

As propriedades anticorrosivas dos revestimentos metálicos podem ser melhoradas significativamente através da incorporação de nanomateriais bidimensionais na matriz desses revestimentos (AZAR *et al.*, 2020; KUMAR e VENKATESHA, 2012). Por ser um material hidrofílico, tendo boa dispersão em soluções aquosas, o óxido de grafeno (OG) pode ser adicionado ao banho eletrolítico para a obtenção de revestimentos compósitos metal-OG (AZAR *et al.*, 2020). Estudos mostram que a adição de OG ao banho favorece a obtenção de revestimentos compactos, uniformes, livres de defeitos e com estrutura refinada, características que proporcionam excelentes propriedades anticorrosivas (AZAR *et al.*, 2020; REKHA e SRIVASTAVA, 2019).

AZAR *et al.* (2020) relataram que a adição do OG ao banho promoveu um aumento da resistência à corrosão do eletrodepósito de zinco, tendo promovido a obtenção de um revestimento com estrutura refinada e com uma distribuição uniforme de placas de OG. Além disso, foi observado que existe uma concentração ótima de OG, acima da qual a resistência à corrosão diminui. Essa diminuição foi atribuída à distribuição não uniforme das partículas de OG em banhos com concentrações superiores a 200 mgL<sup>-1</sup>.

Em banhos eletrolíticos de níquel, foi observado que a adição de OG promoveu a incorporação de grafeno na matriz metálica do depósito, por meio de eletrodeposição pulsada. Os depósitos reforçados com grafeno apresentaram estrutura refinada e livre de poros e, ainda se mostraram impermeáveis ao hidrogênio (ZHOU *et al.*, 2016).

Durante a eletrodeposição, além das reações de redução metálica, também ocorre a reação de evolução de hidrogênio (SRIRAMAN *et al.*, 2013). Dessa forma, a fragilização por hidrogênio é um problema inerente ao processo, que pode ser minimizado através da seleção adequada do revestimento. MICHLER e NAUMANN (2009) relataram que tanto os revestimentos de Ni quanto os de Zn puro não inibiram a fragilização por hidrogênio no substrato, devido à presença de imperfeições no eletrodepósito. No entanto, é possível obter depósitos livres de imperfeições através da adição de OG no banho eletrolítico (REKHA e SRIVASTAVA, 2019).

Uma vez que, as ligas Zn-Ni são conhecidas por possuírem boa resistência à corrosão, boa ductilidade e baixa permeabilidade ao hidrogênio (QIAO *et al.*, 2013), acredita-se que os revestimentos Zn-Ni podem ser uma alternativa viável para a substituição dos revestimentos tradicionais de Zn e Ni em ímãs NdFeB. Além disso, a adição de OG ao banho pode melhorar ainda mais a resistência à corrosão e a permeabilidade ao hidrogênio, através da alteração da morfologia do depósito (LI *et al.*, 2021).

### **3.7 Efeito do Tratamento Térmico em Aços Revestidos com Ligas Zn-Ni**

Através da estampagem à quente é possível obter peças de elevada resistência mecânica e boa tenacidade (FAN *et al.*, 2007). No entanto, como o processo é realizado em altas temperaturas, a oxidação da superfície é severa, formando uma camada de oxidação não aderente, que pode prejudicar o processamento posterior da peça. Dessa forma, é comum utilizar revestimentos no aço a ser estampado, afim de promover a formação de uma camada de oxidação com as características desejadas, com uma estrutura compacta e boa aderência (DU *et al.*, 2022).

Estudos indicam que o uso das ligas Zn-Ni como revestimento protetivo em aços para estampagem a quente é adequado, devido à sua boa estabilidade térmica (CHAKRABORTY *et al.*, 2019; KONDRATIUK *et al.*, 2011). As fases Zn-Ni possuem pontos de fusão mais elevados e, por isso, esses revestimentos são menos propensos a provocar fragilização a quente durante o processo de conformação (KONDRATIUK *et al.*, 2011).

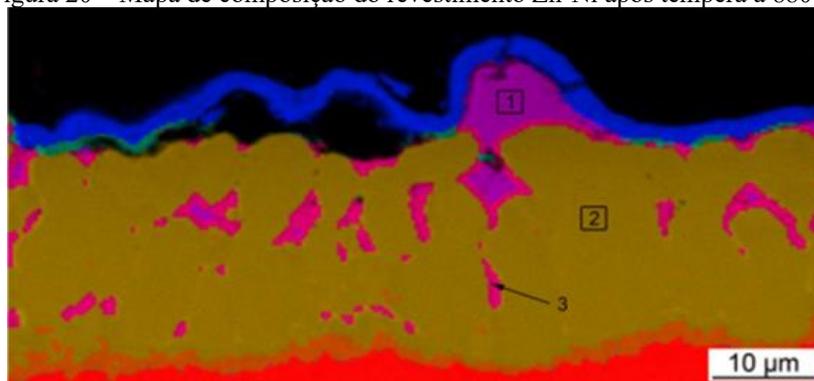
Segundo o diagrama de equilíbrio do sistema Zn-Ni (OKAMOTO, 2013), as fases estáveis a temperatura ambiente são:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\eta$ . Cada uma dessas fases possui um ponto de fusão específico. A fase  $\alpha$ , solução sólida de zinco no níquel, é a de maior ponto de fusão, sendo este dependente do teor de zinco dissolvido. Quanto maior o teor de zinco, mais baixo é ponto de fusão de  $\alpha$ . Para a solubilidade máxima, em torno de 29%p Zn, a fusão se inicia em torno de

1200°C. Como a estampagem à quente é realizada entre 850-950°C revestimentos com esta fase não se fundem durante o processo. Os pontos de fusão de  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\eta$  são, respectivamente, 881°C, 491°C e 420°C (CHAKRABORTY *et al.*, 2019).

Com as altas temperaturas aplicadas na estampagem à quente, o processo de difusão é facilitado, provocando mudanças microestruturais e de composição química no revestimento. Para um revestimento monofásico, composto pela fase  $\gamma$ , foi observado que, a partir de 550°C, ocorreu um enriquecimento de ferro, devido à sua difusão do substrato para a superfície. Além disso, em 700°C, houve um aumento brusco no teor de oxigênio na superfície, indicando que a oxidação do revestimento se iniciou nesta temperatura. Em 800°C pôde-se notar que o enriquecimento de ferro não foi homogêneo ao longo da espessura do revestimento, uma vez que não houve a presença de ferro em sua superfície, cuja composição foi de apenas zinco e oxigênio (KONDRATIUK *et al.*, 2011).

Este mesmo revestimento monofásico, quando submetido à têmpera a 880°C e tempo de encharque de 5 minutos, tratamento térmico típico utilizado na indústria, apresentou aumento de espessura, devido ao processo difusivo, e grandes alterações na distribuição dos elementos ao longo de sua seção transversal. A camada superficial foi composta majoritariamente de óxido de zinco (ZnO). A Figura 20 mostra a seção transversal após o tratamento térmico, a região azul corresponde à camada de ZnO, as regiões 1 e 3 à fase  $\gamma$ , e a região 2 à ferrita enriquecida com zinco. Observa-se que, após a têmpera, praticamente toda a fase  $\gamma$  foi consumida e a ferrita rica em zinco foi formada (KONDRATIUK *et al.*, 2011).

Figura 20 – Mapa de composição do revestimento Zn-Ni após têmpera a 880°C.



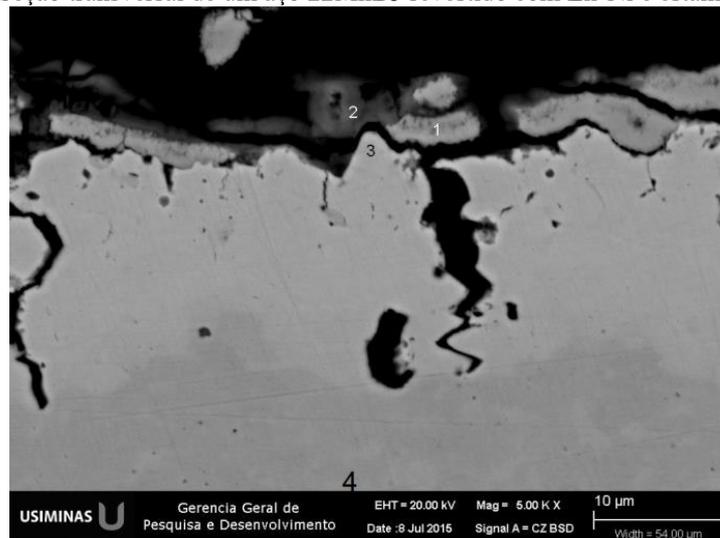
Fonte: KONDRATIUK *et al.*, 2011.

Segundo CHAKRABORTY *et al.* (2019), a diminuição do teor de zinco no revestimento pode ocorrer tanto pela formação de óxido quanto por vaporização. Esta última pode ocorrer em tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 907°C, que é o ponto de evaporação do zinco. Neste caso, durante o tratamento térmico, ocorre a formação de vazios

nas regiões do revestimento onde inicialmente havia zinco. Vale ressaltar que a formação da camada de óxidos é benéfica, pois reduz a perda de zinco por evaporação (KONDRATIUK *et al.*, 2011).

COUTO *et al.* (2018) avaliaram um aço ao boro 22MnB5 revestido com Zn-Ni e estampado à quente, cuja seção transversal é mostrada na Figura 21. Observa-se que, durante a estampagem à quente, houve a formação de uma camada de óxidos, indicada pela região 1, com composição de zinco e oxigênio. Foi observado que, da superfície para o substrato, houve um aumento no teor de ferro, que ocorreu devido à difusão provocada pela alta temperatura do processo. A região 3 da figura foi composta por ferro e zinco, indicando que a estampagem promoveu a formação de fases FeZn no revestimento. A região 4 corresponde ao substrato. Pode-se observar também que a estampagem provocou trincas no revestimento, no entanto, as trincas não atingiram o substrato.

Figura 21 – Seção transversal de um aço 22MnB5 revestido com Zn-Ni e estampado à quente.



Fonte: COUTO *et al.*, 2018.

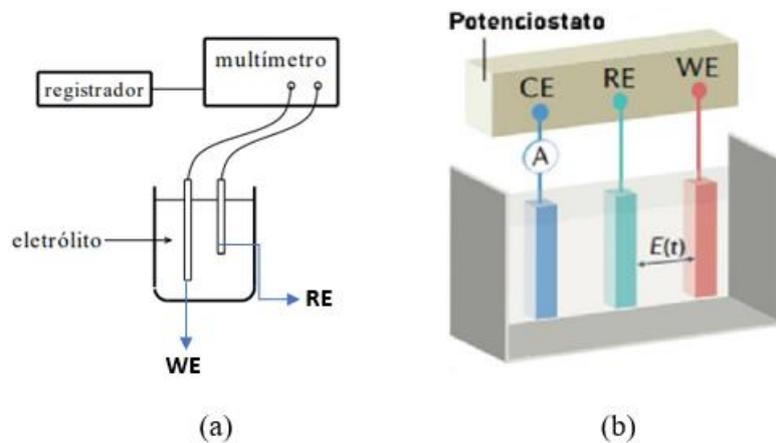
As alterações na composição química e na microestrutura provocadas pela estampagem à quente levam a uma mudança no mecanismo de proteção contra a corrosão. Antes da estampagem, o revestimento Zn-Ni exerce uma proteção por barreira. Após o tratamento termomecânico, o revestimento promove uma proteção catódica, uma vez que ocorre o empobrecimento de níquel no revestimento e o substrato se encontra exposto, devido à difusão de ferro para a superfície (COUTO *et al.*, 2019).

### 3.8 Técnicas Eletroquímicas

#### 3.8.1 Potencial em Circuito Aberto

Um metal corroendo em uma solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, denominado potencial de corrosão, também chamado de potencial em circuito aberto (OCP). Uma vez que se trata de um potencial assumido pelo metal, a obtenção deste parâmetro eletroquímico pode ser realizada medindo-se diretamente o potencial do metal (eletrodo de trabalho) em relação a um eletrodo de referência, através do sistema mostrado na Figura 22 (a) (WOLYNEC, 2003). A medida do OCP também pode ser realizada em um sistema de três eletrodos, com o metal atuando como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo, como mostra a Figura 24 (b). Como não há passagem de corrente durante a medida, a técnica de OCP é não destrutiva (GHAMSARIZADE *et al.*, 2023).

Figura 22 – Sistema de (a) dois eletrodos e (b) três eletrodos para medida de OCP. Onde WE é o eletrodo de trabalho, RE é o eletrodo de referência e CE é o contra-eletrodo.



Adaptado de: WANG *et al.*, 2021; WOLYNEC, 2003.

Os eletrodos de referência mais utilizados para a realização de medidas eletroquímicas são os de calomelano e de prata-cloreto de prata. O eletrodo de calomelano quase sempre exige a utilização de ponte salina. Para o eletrodo de prata-cloreto de prata, pode-se dispensar a ponte salina, nos casos em que a solução contém traços de íons cloreto (WOLYNEC, 2003).

O valor do OCP é obtido medindo-se o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência em função do tempo, até que sua estabilização ocorra. Dessa forma, obtém-se uma curva potencial ( $E$ ) x tempo ( $t$ ), na qual o potencial de estabilização corresponde ao OCP. O comportamento da curva de OCP fornece informações sobre os processos eletroquímicos que

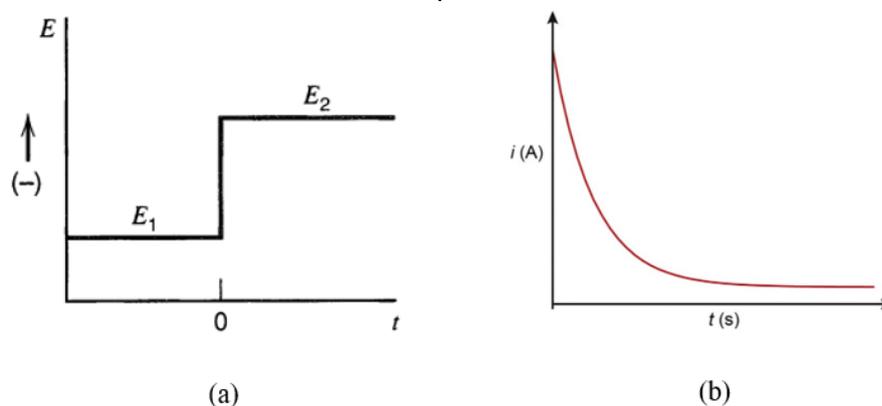
ocorrem na superfície do metal. O aumento do potencial em função do tempo (curva ascendente) indica a passivação do eletrodo de trabalho, enquanto a diminuição do potencial em função do tempo (curva descendente) indica a ocorrência de processos corrosivos (GHAMSARIZADE *et al.*, 2023).

Medidas de OCP podem ser utilizadas para analisar revestimentos anticorrosivos, por exemplo, em revestimentos de sacrifício, o OCP aumenta em função do tempo, até que a dissolução do revestimento termine. Além disso, o OCP também pode ser usado como potencial de referência para outras técnicas, como curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (GHAMSARIZADE *et al.*, 2023).

### 3.8.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica que consiste na aplicação de um potencial constante a um eletrodo de trabalho, registrando como resposta a corrente que flui por este eletrodo em função do tempo (ISLAM e CHANNON, 2020). Para a realização da técnica, são aplicados dois potenciais, como mostra a Figura 23(a). Inicialmente aplica-se um potencial ( $E_1$ ) no qual não ocorrem reações faradaicas, em seguida, aplica-se o potencial final ( $E_2$ ), no qual ocorrem reações com as espécies eletroativas (ISLAM e CHANNON, 2020; PINTO *et al.*, 2018). O resultado da cronoamperometria é uma curva corrente ( $I$ ) x tempo ( $t$ ), cujo comportamento típico é apresentado na Figura 23(b).

Figura 23 – (a) Formato de onda para um ensaio cronoamperométrico. (b) Curva típica de um ensaio cronoamperométrico.



Adaptado de: BARD e FAULKNER, 2001; ISLAM e CHANNON, 2020.

### 3.8.3 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica é utilizada para obter informações qualitativas sobre processos eletroquímicos, podendo ser usada no estudo de reações de oxirredução e no acompanhamento das reações envolvendo produtos formados em eletrodos. Nessa técnica são realizadas varreduras em determinadas faixas de potencial e mede-se a corrente resultante que surge no eletrodo de trabalho durante a aplicação dos potenciais (PACHECO *et al.*, 2013; SKOOG *et al.*, 2009).

Os potenciais aplicados fornecem a força motriz para a ocorrência das reações de oxirredução. Conforme potencial se torna mais negativo, o eletrodo funciona como um doador de elétrons, favorecendo a redução das espécies na interface metal-eletrólito. Já quando o potencial se torna mais positivo, a oxidação das espécies é favorecida. Dessa forma, a varredura no sentido negativo é denominada varredura catódica ou direta, e no sentido positivo é denominada varredura anódica ou inversa (SKOOG *et al.*, 2009).

Na voltametria cíclica, primeiramente, realiza-se a varredura em uma direção e, em seguida, na outra. A direção de varredura inicial pode ser tanto direta quanto inversa, dependendo da composição da amostra. Os potenciais nos quais ocorre a troca da direção de varredura são denominados potenciais de inversão. Dessa forma, os parâmetros a serem definidos para a realização da técnica, são os potenciais inicial e de inversão e a velocidade de varredura. Como resultado, obtém-se uma curva corrente (I) x tempo (t), denominada voltamograma (PACHECO *et al.*, 2013; SKOOG *et al.*, 2009).

### 3.8.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que consiste na aplicação de um potencial de corrente alternada, com diferentes valores de frequência, em um eletrodo de trabalho (WOLYNEC, 2003). O resultado da EIS é o espectro de impedância, que é usualmente representado pelo diagrama de Nyquist ou pelo diagrama de Bode (PINTO *et al.*, 2018).

Para um circuito de corrente alternada, a relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa pela Equação 12, onde  $E(t)$  é o potencial,  $I(t)$  é a corrente e  $Z$  é a impedância. A impedância é um número complexo, composto por uma parcela real e uma parcela imaginária, como mostra a Equação 13, onde  $Z_r$  corresponde à parte real,  $Z_i$  à parte imaginária e  $j$  à unidade

imaginária ( $j^2 = -1$ ). Também pode-se expressar a impedância através da Equação 14, onde  $\phi$  é o ângulo de defasagem, também chamado de ângulo de fase (WOLYNEC, 2003).

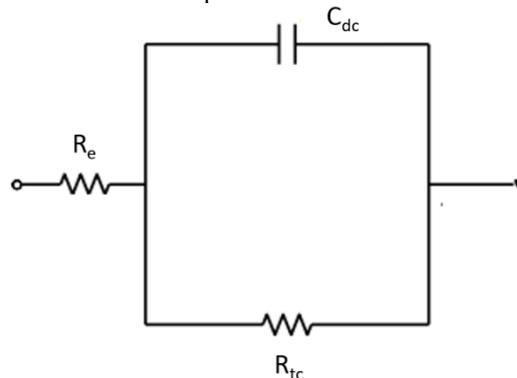
$$E(t) = ZI(t) \quad (\text{Equação 12})$$

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (\text{Equação 13})$$

$$Z = |Z|\exp(j\phi) \quad (\text{Equação 14})$$

A interface metal-eletrólito pode ser representada por um circuito equivalente, como mostra a Figura 24, onde  $R_e$  é a resistência do eletrólito,  $C_{dc}$  é a capacitância da dupla camada elétrica e  $R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga. A impedância deste circuito é dada por  $[Z_r - (R_e + 0,5R_{tc})]^2 + Z_i^2 = (0,5R_{tc})^2$ , que é a equação de uma circunferência de raio  $0,5R_{tc}$ , centrada no eixo  $Z_r$ , no ponto  $(0, R_e + 0,5R_{tc})$  (WOLYNEC, 2003).

Figura 24 – Circuito Elétrico Equivalente de uma interface metal-eletrólito.



Adaptado de: WOLYNEC, 2003.

Portanto, os resultados da EIS podem ser analisados através do ajuste do espectro de impedância a um circuito elétrico equivalente (CEE). Os CEEs podem apresentar diversos elementos, dependendo das características e formato do espectro. Os elementos que podem ser encontrados nos CEEs são: resistores, indutores, capacitores e elementos de Warburg. Os resistores (R) representam resistências elétricas, que são independentes do tempo e da frequência e, por isso, sua impedância possui apenas parte real. A impedância dos indutores (L) apresenta apenas a componente imaginária e seu valor aumenta com o aumento da frequência. A impedância dos capacitores (C) diminui com o aumento da frequência. Podem ser utilizados elementos de fase constante (CPE) para representar capacitores não ideais. O elemento de

Warburg (W) é utilizado para descrever processos difusivos e representam a resistência relacionada à transferência de massa em um processo eletroquímico (PINTO *et al.*, 2018).

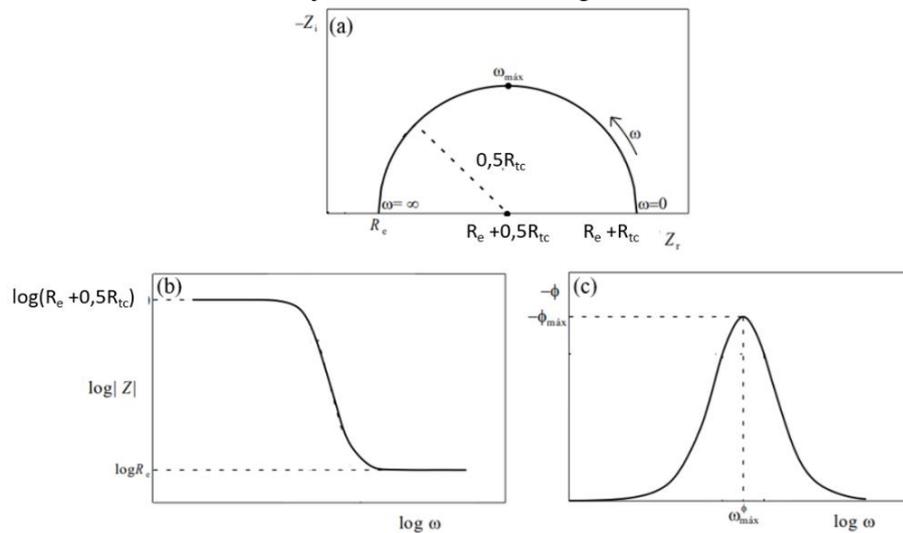
A Tabela 9 apresenta as impedâncias de cada elemento de um CEE, onde  $\omega$  é a frequência angular, Q é o valor do CPE, com unidade  $F/s^{(1-\alpha)} cm^2$ ,  $\alpha$  é o coeficiente de ajuste do CPE, com valores entre 0,5 e 1, e  $\sigma_i$  é o coeficiente de Warburg da espécie i. O coeficiente de Warburg é definido por  $\sigma_i = \frac{2RT}{n^2 F^2 \sqrt{2} \sqrt{D_i C_i}}$ , onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, F é a constante de Faraday, n é o número de elétrons,  $C_i$  é a concentração da espécie i e  $D_i$  é o coeficiente de difusão da espécie i (LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023; VIVIER e ORAZEM, 2022).

Tabela 9 – Impedâncias associadas a cada elemento de um CEE.	
Elemento do CEE	Impedância
Resistor	$Z_R = R$
Indutor	$Z_L = j\omega L$
Capacitor Ideal	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$
Elemento de fase constante	$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$
Elemento de Warburg	$Z_W = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}}(1 - j)$

Adaptado de: LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023; VIVIER e ORAZEM, 2022.

Como mencionado anteriormente, os espectros de impedância podem ser representados pelo diagrama de Nyquist e pelos diagramas de Bode. O diagrama de Nyquist consiste em um gráfico  $-Z_i \times Z_r$ , como mostra a Figura 25 (a). Os pontos correspondentes à baixas frequências estão no lado direito do gráfico, e os correspondentes à altas frequências estão no lado esquerdo. Os diagramas de Bode consistem em gráficos  $\log|Z| \times \log\omega$  e  $-\phi \times \log\omega$ , como mostram as Figuras 25 (b) e (c), respectivamente (WOLYNEC, 2003).

Figura 25 – Representação de (a) Nyquist e (b) e (c) Bode dos valores da impedância de um processo corrosivo cujo CEE é mostrado na Figura 26.



Adaptado de: WOLYNEC, 2003.

### 3.9 Técnicas de Análise Térmica

#### 3.9.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) é uma técnica quantitativa, que permite o registro da variação da massa de uma amostra submetida a um determinado programa de aquecimento, em função da temperatura e do tempo (RATNA, 2022). A TGA fornece informações sobre fenômenos físicos, como transformações de fase; absorção e dessorção, e fenômenos químicos, como quimissorção; decomposição térmica e reações sólido-gás (oxidação e redução) (TANZI *et al.*, 2019).

A estabilidade térmica da amostra pode ser avaliada em atmosfera inerte ou oxidante (RATNA, 2022). Dessa forma, para a realização da técnica, define-se a programação térmica e a atmosfera desejada. Como resultado da análise, obtém-se uma curva de variação de massa *vs.* temperatura ou de variação de massa *vs.* tempo.

#### 3.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

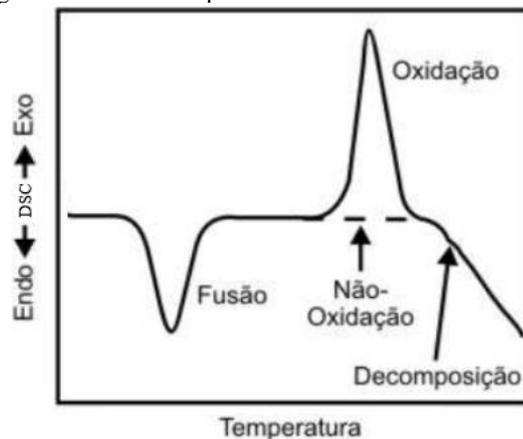
A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede a variação do fluxo de calor e da entalpia de uma determinada amostra, em relação a uma amostra de referência. As medidas podem ser realizadas em função da temperatura ou em função do tempo.

Através da DSC, obtém-se informações sobre os diferentes eventos térmicos que ocorrem no material analisado (LEMOS, 2003; MACHADO e SENCADAS, 2017).

Os equipamentos de DSC podem ser de dois tipos: de compensação de potência ou de fluxo de calor. Nos equipamentos de compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas em compartimentos separados. Já nos equipamentos de fluxo de calor, a amostra e a referência, inseridas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal e a troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco (LEMOS, 2003).

A Figura 26 apresenta uma curva esquemática de DSC, mostrando o comportamento típico de alguns eventos térmicos que podem ser observados. Observa-se a presença de picos indicando eventos endotérmicos e exotérmicos. A orientação dos picos depende da convenção empregada, que é determinada pelo equipamento utilizado nas análises. Equipamentos de DSC de compensação de potência utilizam a convenção termodinâmica, na qual eventos endotérmicos possuem entalpia positiva e eventos exotérmicos possuem entalpia negativa. Já os equipamentos de fluxo de calor são programados para representar os picos endotérmicos no sentido negativo e os picos exotérmicos no sentido positivo do fluxo de calor. Por isso, usualmente, a convenção adotada é indicada no gráfico (LEMOS, 2003).

Figura 26 – Curva esquemática de uma análise de DSC.



Adaptado de: LEMOS, 2003.

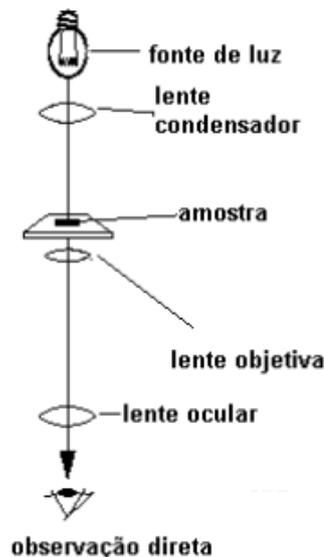
### 3.10 Técnicas de Caracterização

#### 3.10.1 Microscopia Óptica

A obtenção de imagens por microscopia óptica se dá a partir da iluminação do objeto a ser analisado com luz visível ou luz ultravioleta. A resolução máxima de um microscópio óptico está relacionada com o comprimento de onda da radiação incidente e seus efeitos de difração, sendo 2000X o aumento máximo em microscópios ópticos convencionais. O aumento da resolução é possível através da utilização de uma fonte de iluminação cuja radiação tenha comprimento de onda menor que a luz visível (DEDAVID *et al.*, 2007).

A superfície a ser observada precisa estar bem polida, uma vez que profundidade do campo é inversamente proporcional ao aumento (KESTENBACH e BOTTA FILHO, 1994). As imagens obtidas em microscopia óptica são bidimensionais. A Figura 27 apresenta um desenho esquemático do funcionamento de um microscópio óptico.

Figura 27 – Desenho esquemático de um microscópio óptico.



Adaptado de: DEDAVID *et al.*, 2007.

#### 3.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) utilizam um feixe de elétrons para varrer, ponto a ponto, a superfície da amostra a ser analisada. Elétrons com comprimento de onda muito pequenos são produzidos a partir da aplicação de tensões suficientemente altas. Como o comprimento de onda é muito pequeno, os MEVs possuem alto poder de resolução. A

interação do feixe com a superfície da amostra produz elétrons e fótons, que são coletados por detectores e convertidos em um sinal de vídeo. As imagens obtidas por MEV são tridimensionais, devido à grande profundidade de campo (DEDAVID *et al.*, 2007).

A profundidade máxima de detecção depende da energia com a qual os elétrons e fótons atingem os detectores: elétrons retroespalhados possuem maior energia (>50 eV) do que os elétrons secundários (<50 eV). Dessa forma, os elétrons secundários são usados para obter informações topográficas, onde o contraste da imagem é dado pelo relevo da amostra. Já os elétrons retroespalhados são utilizados na obtenção de informações de composição, onde o contraste da imagem é dado em função do número atômico dos elementos presentes na amostra, além das informações topográficas (contraste em função do relevo) (DEDAVID, 2007; DE OLIVEIRA, 2008).

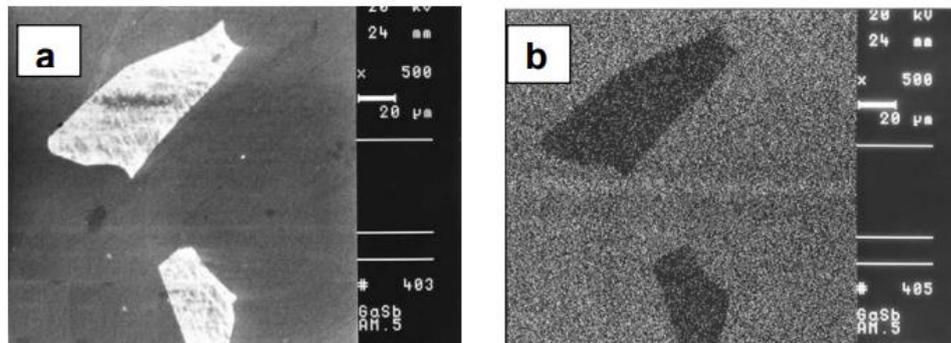
### 3.10.3 Espectrometria de Energia Dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma ferramenta do MEV de grande importância para a caracterização de materiais metálicos. A técnica permite a identificação da composição da amostra em pontos específicos da imagem e consiste em uma microanálise de raios-X (CRUZ *et al.*, 2006). A análise química no MEV é feita através da medição da distribuição de energia e intensidade do sinal de raios-X gerado por um feixe de elétrons focalizado (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

A amostra bombardeada por um feixe de elétrons emite raios-X característicos, específicos de seu número atômico. Os comprimentos de onda dos raios-X são usados para identificar os elementos que estão emitindo a radiação. Os raios-X emitidos são identificados pelo espectrômetro. A análise dos picos obtidos no espectro determina os elementos presentes na amostra. Na técnica de EDS, é utilizado um detector por dispersão de energia para a captação dos raios-X. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Dessa forma, é possível obter um gráfico energia dos fótons (keV) vs. número de fótons recebidos (DEDAVID *et al.*, 2007).

Os raios-X característicos podem ser usados para realizar um mapeamento por elementos, que consiste na formação de imagens em função da composição química. A Figura 28 apresenta um exemplo dessa aplicação, na qual são analisados precipitados em lâminas de GaSb, sendo mostrado pelo mapeamento um maior teor de gálio nas regiões fora dos precipitados (parte clara na imagem b) (DEDAVID *et al.*, 2007).

Figura 28 – (a) Imagem de MEV de precipitados em lâminas de GaSb. (b) Mapa Composicional em relação ao gálio, obtido por análise de EDS.



Fonte: DEDAVID *et al.*, 2007.

Ressalta-se que nas análises de composição química as condições superficiais da amostra podem interferir nas quantificações. Superfícies rugosas podem promover um erro maior na quantificação. No entanto, no caso do EDS, a rugosidade superficial não é tão crítica quanto no caso do espectrômetro de comprimento de onda dispersivo, que é um outro tipo de detector utilizado na captação de raios-X no MEV (DEDAVID *et al.*, 2007).

### 3.10.4 Difração de Raios-X

Os materiais cristalinos são capazes de difratar radiações com comprimentos de onda similares ao espaçamento interatômico (de 2 a 3 Å). Os ensaios de difração são empregados no estudo da estrutura interna desses materiais, podendo ser utilizados três tipos de radiação: raios-X, elétrons e nêutrons. Dentre esses tipos, a radiação de raios-X (uma radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 1 Å) é a mais utilizada. A técnica de difração de raios-X (DRX) permite a determinação da estrutura cristalina e dos parâmetros de rede da célula unitária do material analisado (DE OLIVEIRA e DE JESUS, 2005; DE OLIVEIRA, 2008; WEST, 1999).

Os raios-X são produzidos quando partículas carregadas com alta energia colidem com a matéria. Para a produção dos raios-X utilizados nos ensaios de difração, provoca-se a colisão de um feixe de elétrons acelerados com um alvo metálico, geralmente de cobre. Os elétrons incidentes têm energia suficiente para ionizar alguns elétrons de Cu do subnível 1s (camada K). Para que a ionização ocorra, a voltagem requerida para a aceleração dos elétrons é de no mínimo 10 kV. Um elétron de um orbital mais externo (2p ou 3p) ocupa o vazio deixado no orbital 1s, liberando energia nesse processo, produzindo a radiação X. A energia de transição tem valores fixos, resultando em um espectro característico de raios-X. Para o cobre, a transição de 2p para

1s, chamada  $K_{\alpha}$ , tem comprimento de onda de 1,5418 Å e a transição de 3p para 1s, chamada  $K_{\beta}$  tem comprimento de onda de 1,3922 Å. A transição  $K_{\alpha}$  ocorre com mais frequência e é a radiação utilizada nos ensaios de difração (WEST, 1999).

Para a maioria dos ensaios de difração, utiliza-se um feixe monocromático, e não um espectro contínuo. No espectro de raios-X emitidos por um metal, a radiação  $K_{\alpha}$  é a mais intensa, sendo a radiação desejada para os testes de difração. No caso do cobre, uma folha de níquel é utilizada como filtro, pois absorve a radiação  $K_{\beta}$  e deixa um feixe monocromático de radiação  $K_{\alpha}$  (WEST, 1999).

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, parte desse feixe é disperso em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que está no caminho do feixe. A lei de Bragg, descrita pela Equação 15, fornece a condição para que a difração ocorra. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, a interferência é de natureza não construtiva e produz um feixe difratado de intensidade muito baixa (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 15})$$

Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $d$  é o espaçamento interatômico,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $n$  é a ordem da reflexão.

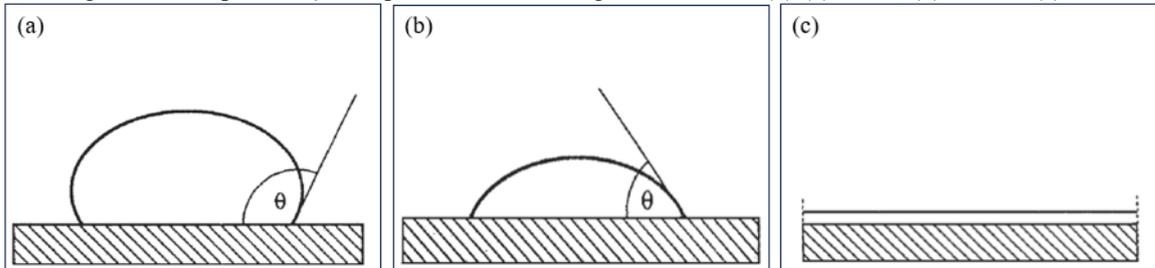
Na técnica de difração de raios-X, a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente e o ângulo  $2\theta$  é varrido até que a Equação 15 seja satisfeita. Os picos do espectro são organizados de acordo com o conjunto de planos que os geram. Dessa forma, informações sobre a estrutura interna, como distância interplanar e parâmetros de rede, podem ser obtidas (DE OLIVEIRA e DE JESUS, 2005). As intensidades dos feixes difratados são plotadas em função do ângulo de difração ( $2\theta$ ), gerando um difratograma, no qual os picos de alta intensidade indicam que a condição de difração de Bragg foi satisfeita.

### 3.11 Ensaio de Molhabilidade

A molhabilidade da superfície de um sólido corresponde à interação entre este sólido e um determinado líquido, podendo ser definida através da medição do ângulo de contato entre essas duas fases. Por definição, para ângulos de contato maiores que  $90^\circ$ , não ocorre o molhamento da superfície e quando o ângulo é aproximadamente  $0^\circ$ , o molhamento é total, com

o líquido se espalhando indefinidamente sobre o sólido (RAHAMAN, 1995). A Figura 29 mostra uma representação esquemática das diferentes possibilidades de ângulos de contato.

Figura 29 – Representação esquemática de um ângulo de contato ( $\theta$ ) (a)  $> 90^\circ$ , (b)  $< 90^\circ$  e (c)  $0^\circ$ .



Adaptado de: RAHAMAN, 1995.

O ensaio de molhabilidade consiste na aplicação de uma gota, com uma determinada quantidade de líquido, sobre a superfície da amostra sólida. O líquido se espalha sobre o sólido, até atingir o ângulo de contato de equilíbrio, o qual é medido com o auxílio de um goniômetro. Quanto maior o ângulo de contato, menor é a molhabilidade. Quando o líquido utilizado no ensaio é a água, pode-se classificar o sólido como hidrofílico, para ângulos de contato menores que  $90^\circ$ , e hidrofóbico para ângulos maiores que  $90^\circ$  (LAZGHAB *et al.*, 2005).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Eletrodeposição

Para a eletrodeposição, foram utilizados quatro tipos de substrato: chapas de aço SAE 1020, arames de aço carbono de seção circular e discos de ímãs NdFeB comerciais N35, nos estados magnetizado e desmagnetizado. As dimensões das amostras utilizadas estão descritas na Tabela 10. Os ímãs foram fornecidos magnetizados e sua desmagnetização foi feita através de um tratamento térmico, com aquecimento das amostras no forno até 400°C, manutenção nesta temperatura por 20 minutos e resfriamento no forno (KIM *et al.*, 2023).

Tabela 10 – Dimensões das amostras utilizadas para eletrodeposição.

Amostra	Dimensões (mm)
Chapa de Aço SAE 1020	25 x 25 x 2
Arame de Aço Carbono	27,1 x 1,2
Ímã NdFeB Magnetizado	20 x 1
Ímã NdFeB Desmagnetizado	

Fonte: Próprio Autor.

A preparação das superfícies para a eletrodeposição foi feita através do lixamento, utilizando lixas de granulometria P220 a P2000, seguido de lavagem com água deionizada. Nos ímãs, foi necessária uma etapa prévia de preparação, com uma lixa P100, para facilitar a retirada do revestimento anticorrosivo, com o qual é comercializado.

A composição base dos banhos eletrolíticos ( $G_0$ ) e as diferentes adições de óxido de grafeno, com suas respectivas denominações, estão descritas na Tabela 11 (PUNITH KUMAR *et al.*, 2020). As soluções foram preparadas com água deionizada e, para facilitar a dissolução dos reagentes, foi utilizado banho ultrassônico. O pH de cada solução foi medido com o auxílio de um pHmetro modelo W3B, da marca BEL Engineering, e todos os banhos apresentaram, em média, um pH de 4,6.

Tabela 11 – Composição dos banhos eletrolíticos.

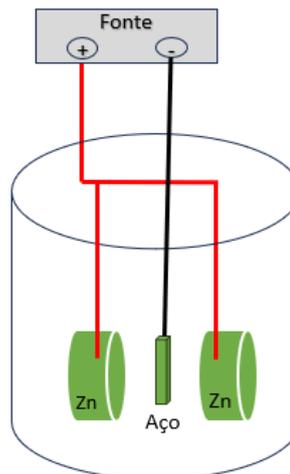
Banho	Reagente	Concentração (gL <sup>-1</sup> )
G <sub>0</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	160
	NiSO <sub>4</sub>	140
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30
	CTAB	0,2
G1		0,01
G2	Óxido de Grafeno	0,02
G3		0,05
G4		0,075

Fonte: Próprio Autor.

Para as eletrodeposições foi utilizada uma fonte externa MQFTE55A, da marca Microquímica Equipamentos, sendo realizadas em um sistema de dois eletrodos (anodo e catodo), sem a utilização de eletrodo de referência. O processo foi realizado galvanostaticamente, por um tempo de 45 minutos (PUNITH KUMAR *et al.*, 2020).

As chapas e os arames de aço foram totalmente revestidos, posicionando o aço (catodo) entre duas placas de zinco (anodo), como mostra a Figura 30. Diferentes densidades de corrente (10, 20, 30 e 40 mAcm<sup>-2</sup>) foram utilizadas. As amostras de ímã foram revestidas em uma célula tipo Tait, com área de deposição de 0,96 cm<sup>2</sup>. No caso dos ímãs, utilizou-se um eletrodo de platina como anodo e as eletrodeposições foram feitas com densidade de corrente de 10 mAcm<sup>-2</sup>.

Figura 30 – Representação esquemática do sistema utilizado para a eletrodeposição das amostras de aço.



Fonte: Próprio Autor.

## 4.2 Caracterização Eletroquímica dos Banhos

A caracterização eletroquímica dos banhos foi realizada por meio de voltametria cíclica, em um potenciostato Sensit BT, da marca PalmSens, utilizando eletrodos Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> como referência e Pt como contra-eletródo. Os voltamogramas foram obtidos na faixa de potencial  $-0,65\text{ V} \rightarrow -1,4\text{ V} \rightarrow -0,1\text{ V} \rightarrow -0,65\text{ V}$ , com velocidade de varredura de  $10\text{ mVs}^{-1}$ . As voltametrias foram realizadas nas chapas de aço e nos discos de ímã magnetizado e desmagnetizado, em uma célula de Tait, com área de  $0,96\text{ cm}^2$ .

## 4.3 Caracterização Microestrutural do Aço SAE 1020

A caracterização microestrutural da superfície e seção transversal do aço SAE 1020 foi realizada através de microscopia óptica. O corte da amostra foi realizado em uma máquina de corte, modelo MESOTOM, da Panambra (Struers). Após o corte, as amostras foram embutidas. O lixamento foi feito em uma lixadeira manual Struers, utilizando lixas de granulometria P320 a P2500. O polimento foi feito em duas etapas, com alumina  $1,0\text{ }\mu\text{m}$  e  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ , em uma politriz Teclago PL 02 ED. O ataque foi feito com Nital (ácido nítrico e álcool etílico) 1%, por 5 segundos. As imagens foram obtidas em um microscópio óptico Nikon LV150, utilizando um aumento de 200X.

## 4.4 Tratamento Térmico do Aço Revestido

Para avaliar a eficácia do revestimento e o efeito da adição de óxido de grafeno na melhora da resistência à oxidação em alta temperatura, foi realizado o tratamento térmico de normalização nas chapas de aço revestidas. A normalização foi realizada a  $900^\circ\text{C}$  e o tempo de encharque foi de 5 minutos. O forno utilizado foi o da marca JUNG, modelo LF0091003.

## 4.5 Análise Térmica dos Revestimentos

Para avaliar o comportamento do aço revestido em altas temperaturas, foram realizadas análises de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) nos arames de aço carbono revestidos. Os parâmetros da análise térmica foram selecionados de modo a reproduzir as condições do tratamento térmico de normalização. Assim, as amostras foram aquecidas até  $900^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  e mantidas nessa temperatura por 5 minutos,

em atmosfera oxidante (ar sintético). Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização Macroscópica de Fluidos e Sistemas Multifásicos, na EEIMVR (UFF).

#### 4.6 Permeação de Hidrogênio em Ímãs NdFeB

Para avaliar o efeito da decapagem ácida na permeação de hidrogênio nos ímãs NdFeB, foi realizado o ensaio de permeação de hidrogênio nas amostras de ímã magnetizadas, no laboratório de Materiais e Eletroquímica do ICex (UFF). Os testes de permeação foram realizados em uma célula DS, contendo uma solução de NaOH  $0,2 \text{ molL}^{-1}$  no lado de detecção e uma solução de HCl  $5,4 \text{ molL}^{-1}$  no lado de geração de hidrogênio. O lado de detecção foi equipado com um eletrodo de referência de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$  e com um eletrodo auxiliar de Pt.

Antes do ensaio de permeação, foi realizada a polarização potenciodinâmica da liga, para determinar o potencial anódico ideal para a detecção do hidrogênio. Para a obtenção da curva de polarização, a liga foi imersa por 30 minutos em OCP na solução de NaOH, varrendo-se o potencial de  $-0,15 \text{ V}$  (*vs* OCP) a  $2 \text{ V}$  (*vs*  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ ), com velocidade de varredura de  $0,166 \text{ mVs}^{-1}$ . Estes ensaios foram realizados em um potenciostato EmStat4S, da marca PalmSens.

Após o ensaio de permeação, o lado de detecção foi analisado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando a solução de NaOH e aplicando um potencial ac de  $10 \text{ mV}$  e potencial dc de  $0,12 \text{ V}$  (*vs*  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ ). A faixa de frequência utilizada foi de  $50 \text{ kHz}$  a  $10 \text{ mHz}$ , com aquisição de 10 pontos por década. Para o ajuste dos circuitos elétricos equivalentes, foi utilizada a função Circuit Fitting do software PSTrace, mesmo software do potenciostato utilizado nas medidas.

#### 4.7 Caracterização das Amostras Revestidas

A seção transversal das amostras de aço SAE 1020 e de ímã magnetizado revestidas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEG Mira, da marca Tescan. As amostras de aço SAE 1020 revestidas que foram submetidas à normalização também foram caracterizadas por essas técnicas.

A análise das fases presentes nos revestimentos obtidos sobre aço SAE 1020 e ímãs magnetizados e desmagnetizados foi feita através da técnica de difração de raios-X (DRX), em

um difratômetro XRD-6100, da marca Shimadzu, com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , faixa angular de 5 a  $120^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ . A camada de oxidação formada nas amostras de aço SAE 1020 revestidas e tratadas termicamente também foi analisada por esta técnica. As análises de DRX foram realizadas no Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA.

#### **4.8 Avaliação da Resistência à Corrosão dos Revestimentos**

Para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos, as amostras revestidas a partir dos banhos G1 e G4 foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em solução de  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . No primeiro dia de medida, antes da EIS, as amostras foram submetidas a 1 hora em OCP. As medidas de EIS foram acompanhadas ao longo do tempo, até que ocorresse a corrosão do substrato. Para os ensaios de EIS foram utilizados um potenciostato EmStat4S, da marca PalmSens, um eletrodo de  $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$  como eletrodo de referência e um eletrodo de Pt como contra-eletrodo. O potencial ac aplicado foi de 10 mV e potencial de foi o potencial de OCP (*vs*  $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$ ). A faixa de frequência utilizada foi de 50 kHz a 10 mHz, com aquisição de 10 pontos por década.

#### **4.9 Molhabilidade dos Revestimentos**

As amostras de aço SAE 1020 e de ímã magnetizado revestidas foram submetidas ao ensaio de molhabilidade, realizado em um goniômetro da First Angstrom, modelo FTA100, utilizando gotas de 1 mL de água destilada. Foram realizadas 5 medidas de ângulo de contato para cada amostra analisada. Este ensaio foi realizado no Instituto Militar de Engenharia (IME).

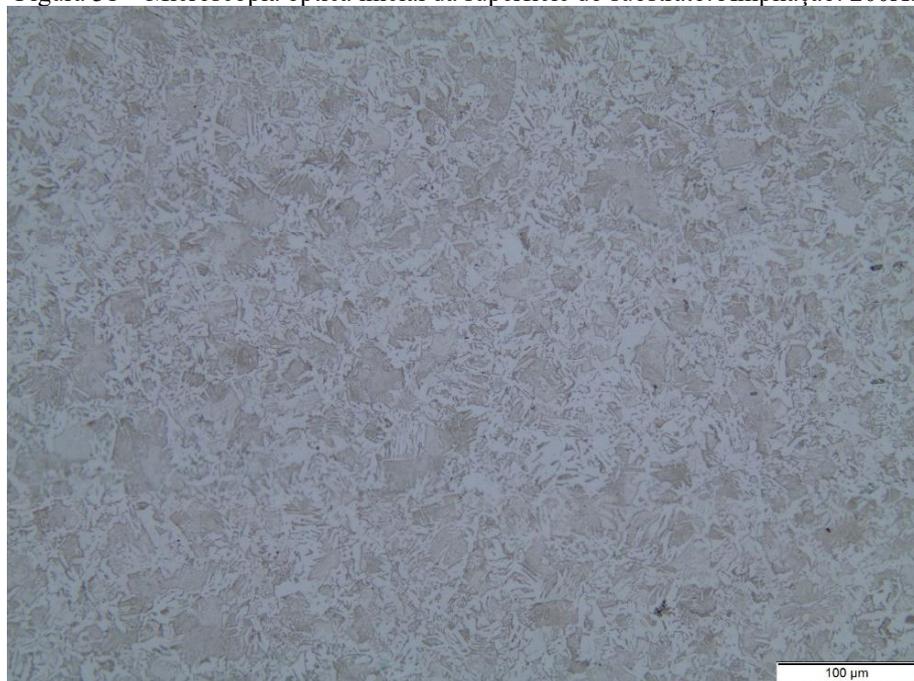
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Eletrodeposição sobre Aço

#### 5.1.1 Caracterização do Aço SAE 1020

O substrato apresentou microestrutura similar tanto na seção transversal, quanto na superfície, sendo composta por ferrita no contorno de grão (fase clara) e perlita (fase escura), como mostra a Figura 31. Observa-se que a fração de perlita foi elevada, quando comparada com a micrografia de um aço SAE 1020 apresentada por ÇALIK (2009). Pela grande fração de perlita, pode-se supor que o substrato ou se trata de um aço 1020 temperado, uma vez que foi observado que a têmpera nesse aço promove um aumento da fração volumétrica de perlita (ÇALIK, 2009), ou não se trata de um AISI 1020, possuindo um teor de carbono maior que 0,2%. Para fins de eletrodeposição, a microestrutura e composição do aço não interfere no processo, uma vez que a natureza do substrato é a mesma (uma liga Fe-C, com microestrutura típica de um aço hipoeutetóide).

Figura 31 – Microscopia óptica inicial da superfície do substrato. Ampliação: 200X.

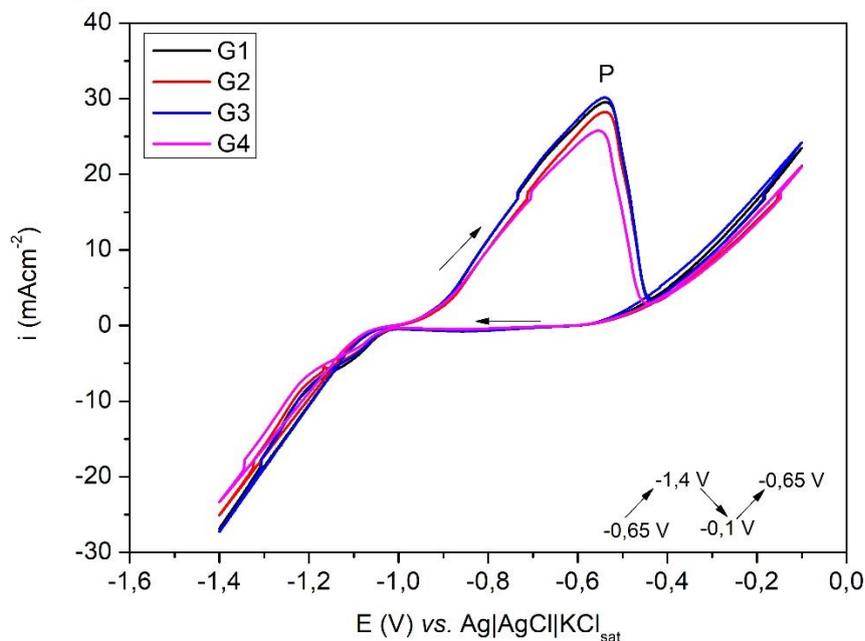


Fonte: Próprio Autor.

### 5.1.2 Caracterização Eletroquímica dos Banhos

A Figura 32 apresenta os voltamogramas cíclicos de banhos com diferentes concentrações de óxido de grafeno (OG) sobre substrato de aço SAE 1020. As curvas apresentaram região de redução dos íons metálicos em solução, em potenciais mais negativos que -1,0V, um pico de oxidação da liga Zn-Ni depositada (P), em torno de -0,6V, e um aumento da corrente anódica em torno de -0,4V, que indica a dissolução do substrato. Em torno de -1,15V houve um cruzamento das curvas, o que pode indicar a nucleação da liga Zn-Ni na superfície do aço.

Figura 32: Voltamogramas cíclicos de banhos contendo diferentes concentrações de OG sobre substrato de aço.



Fonte: Próprio Autor.

Analisando a região catódica das curvas, nota-se que na curva referente ao banho G4, esta região está deslocada para potenciais mais negativos, o que denota a redução do tamanho de grão do depósito (KUMAR *et al.*, 2021). Dessa forma, o comportamento observado indica que o OG favorece a obtenção de revestimentos com estrutura refinada. Este resultado está de acordo com o relatado na literatura (REKHA e SRIVASTAVA, 2019).

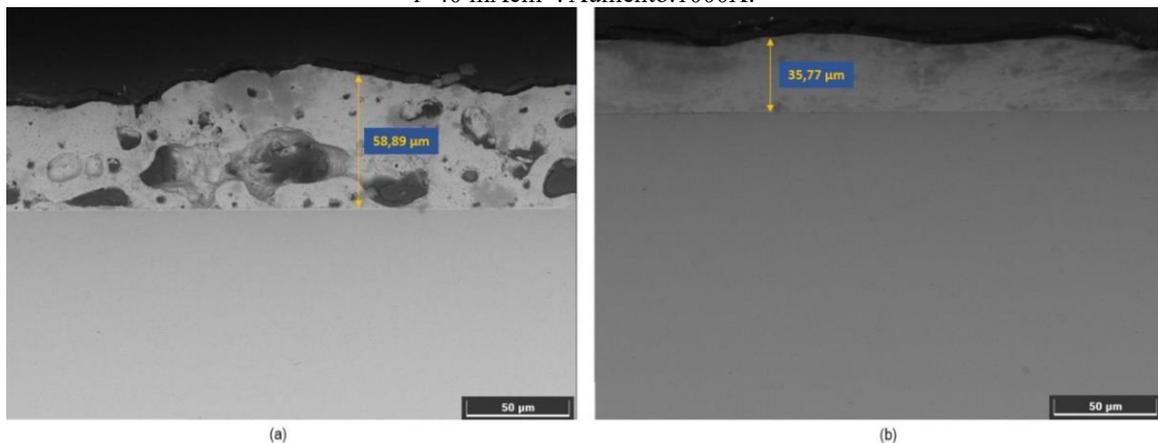
As curvas de G1 e G3 estão praticamente sobrepostas, tendo apresentado o maior pico. O banho que apresentou o menor pico foi G1. Quanto maior o pico de oxidação, maior é a massa depositada (BAPTISTA, 2011). Dessa forma, comparando-se as curvas de G1 e G4, nota-se que G1 apresentou maior deposição do que G4, indicando que o OG dificulta a deposição metálica. Além disso, quanto menor a corrente de pico anódico, mais difícil é a dissolução da

liga depositada (KUMAR *et al.*, 2021), indicando que o OG melhora a resistência à corrosão do revestimento.

### 5.1.3 Caracterização dos Revestimentos

As imagens de MEV das seções transversais das amostras revestidas mostraram que o aumento da concentração de OG no banho alterou a morfologia e espessura do depósito. O revestimento obtido a partir do banho G4 se mostrou mais homogêneo, uniforme e livre de poros do que o obtido a partir de G1, como mostra a Figura 33. Este resultado está de acordo com a literatura (REKHA e SRIVASTAVA, 2019), que indica que o OG promove a obtenção de depósitos mais uniformes e livre de defeitos, como poros e trincas. Em relação a espessura do revestimento, com o aumento da concentração de OG, obteve-se um revestimento de menor espessura, reforçando a ideia de que o OG dificulta a deposição metálica.

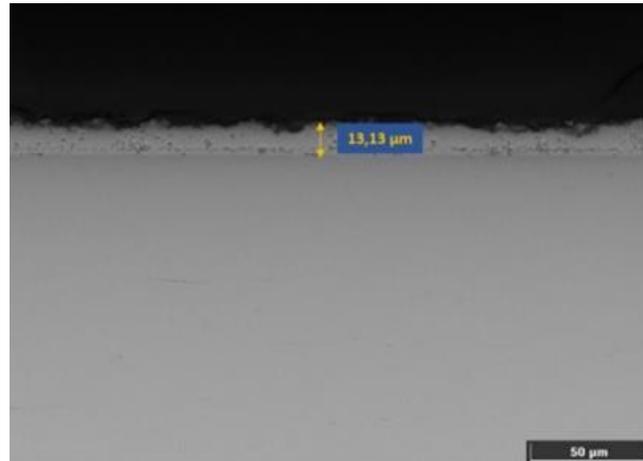
Figura 33 – Micrografia das seções transversais dos depósitos obtidos a partir dos banhos (a) G1 e (b) G4, com  $i=40 \text{ mAcm}^{-2}$ . Aumento:1000X.



Fonte: Próprio Autor.

Para uma mesma concentração de OG, observa-se que o aumento da densidade de corrente produz revestimentos de maior espessura. O revestimento obtido a partir de G4 teve espessura média de  $13,13 \pm 1,05 \mu\text{m}$ , para  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ , e de  $35,77 \pm 2,46 \mu\text{m}$ , para  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , como mostra a Figura 34. Este resultado é esperado, uma vez que quanto maior a densidade de corrente, maior é a massa depositada (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006). Além disso, observa-se que o revestimento obtido a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$  apresentou maior uniformidade do que o obtido a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ .

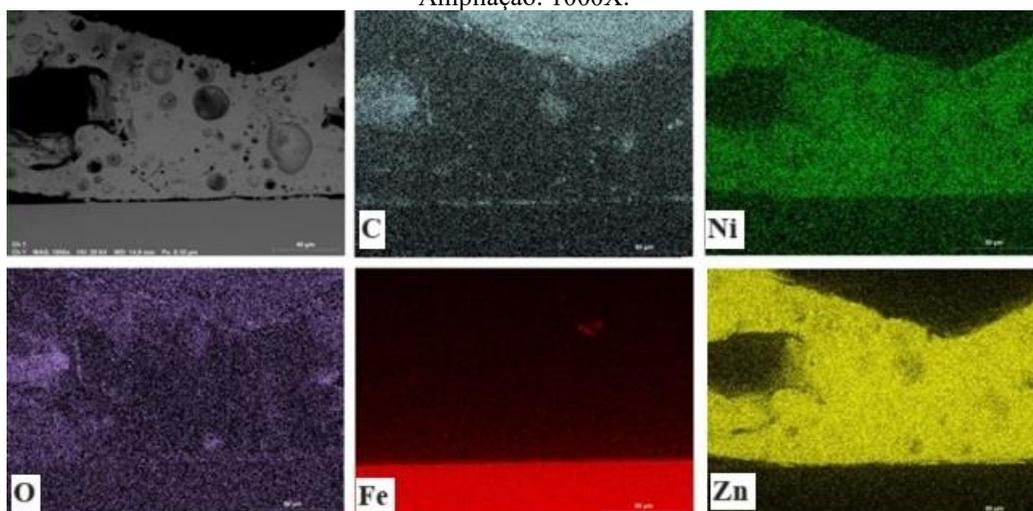
Figura 34 – Micrografia transversal do revestimento obtido a partir do banho G4, a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ . Ampliação: 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

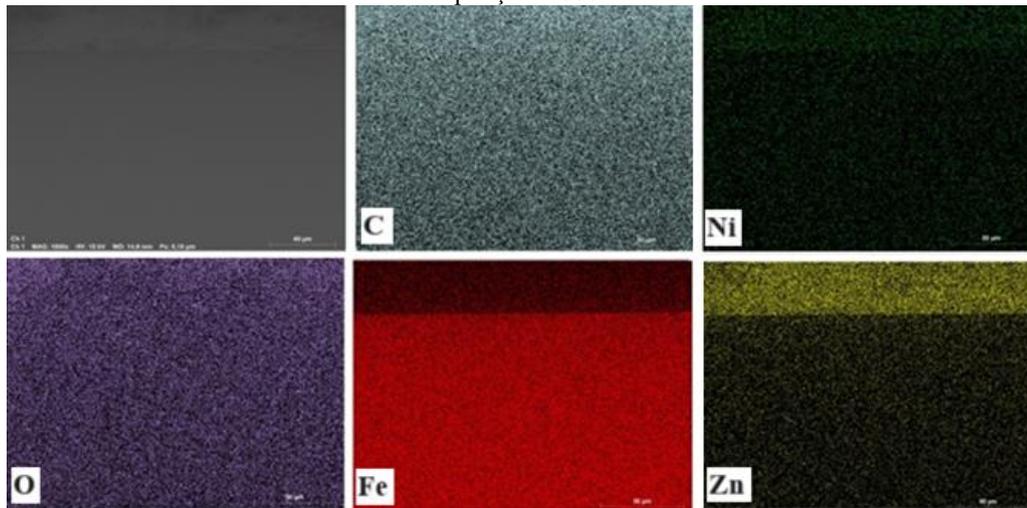
Os mapas de EDS das seções transversais dos revestimentos obtidos a partir dos banhos G1 e G4, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , são mostrados nas Figuras 35 e 36, respectivamente. Pode-se observar que os depósitos foram majoritariamente constituídos por zinco, indicando a ocorrência de deposição anômala no processo de eletrodeposição utilizado. Observa-se também que os sinais de zinco e níquel foram mais fortes no depósito obtido a partir de G1, reforçando a ideia de que o óxido de grafeno dificulta a deposição desses metais. Além disso, nota-se que o sinal de níquel em G4 foi mais bem mais fraco do que o de G1, indicando que o OG favorece a codeposição anômala.

Figura 35 – Mapa de EDS transversal de elementos do revestimento obtido a partir do banho G1, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ . Ampliação: 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

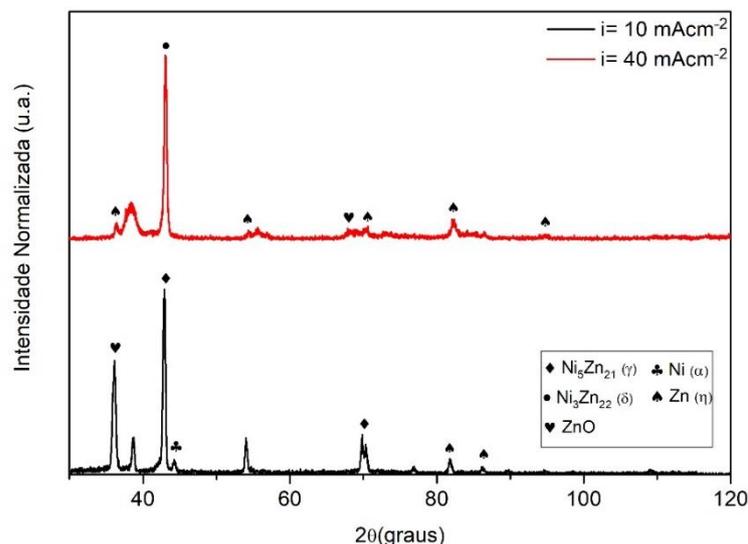
Figura 36 – Mapa de EDS transversal de elementos do revestimento obtido a partir do banho G4, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ .  
Ampliação: 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 37 apresenta os difratogramas das amostras de aço revestidas a partir do banho G4, com densidades de corrente de  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  e  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ . O revestimento obtido a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  foi composto pelas fases  $\alpha$ ,  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ) e  $\eta$ , enquanto o obtido a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$  teve como composição as fases  $\eta$  e  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ ). Além disso, ambos os revestimentos apresentaram óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ). Observa-se que as fases presentes no revestimento obtido a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$  são mais ricas em zinco do que as presentes no revestimento obtido a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ , indicando que o aumento da densidade de corrente promove a deposição preferencial de zinco, em relação ao níquel. Este resultado está de acordo com a literatura, uma vez que altas polarizações favorecem a deposição anômala (PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

Figura 37 – Difratogramas das amostras de aço revestidas a partir do banho G4, utilizando diferentes densidades de corrente.



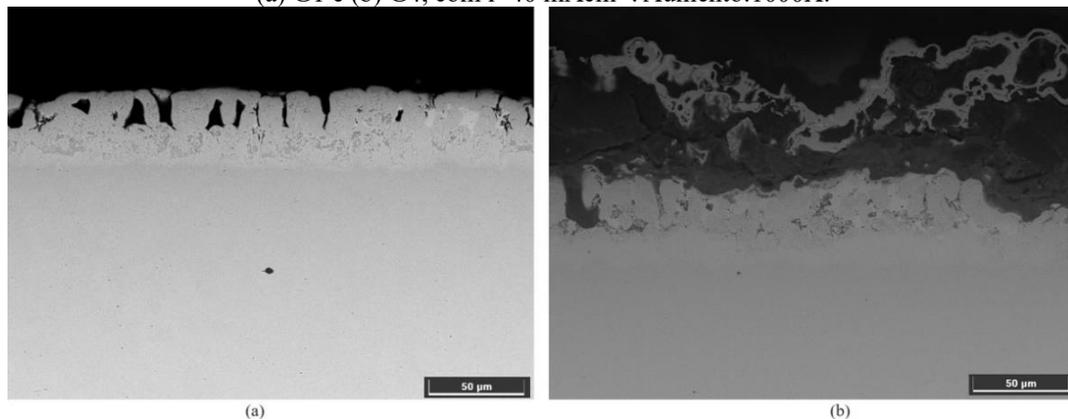
Fonte: Próprio Autor.

## 5.1.4 Efeito do Tratamento Térmico nos Revestimentos

### 5.1.4.1 Caracterização dos Revestimentos após o Tratamento Térmico

As micrografias transversais das amostras tratadas termicamente mostraram que, com o aumento da concentração de OG no banho, houve um aumento na oxidação em alta temperatura do revestimento. A superfície das amostras revestidas a partir do banho G4 se apresentou extremamente oxidada, quando comparada com a das revestidas a partir do banho G1, como mostra a Figura 38.

Figura 38 – Micrografia das seções transversais das amostras tratadas termicamente obtidas a partir dos banhos (a) G1 e (b) G4, com  $i=40 \text{ mAcm}^{-2}$ . Aumento:1000X.

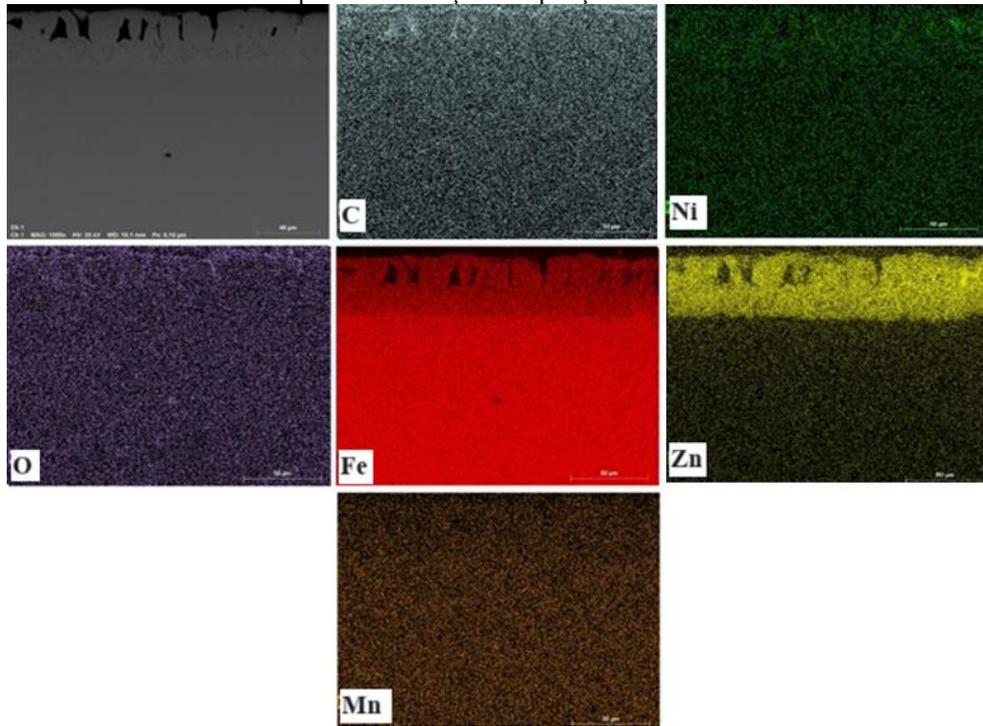


Fonte: Próprio Autor.

As Figuras 39 e 40 apresentam os mapas de EDS transversais dos revestimentos obtidos a partir de G1 e G4, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , tratados termicamente. Para ambas as amostras é possível observar o sinal de ferro nas regiões mais próximas da superfície, o que não foi observado nas amostras não tratadas termicamente. A presença de ferro nessas regiões é atribuída ao processo de difusão, facilitado pelo aumento de temperatura durante o tratamento térmico.

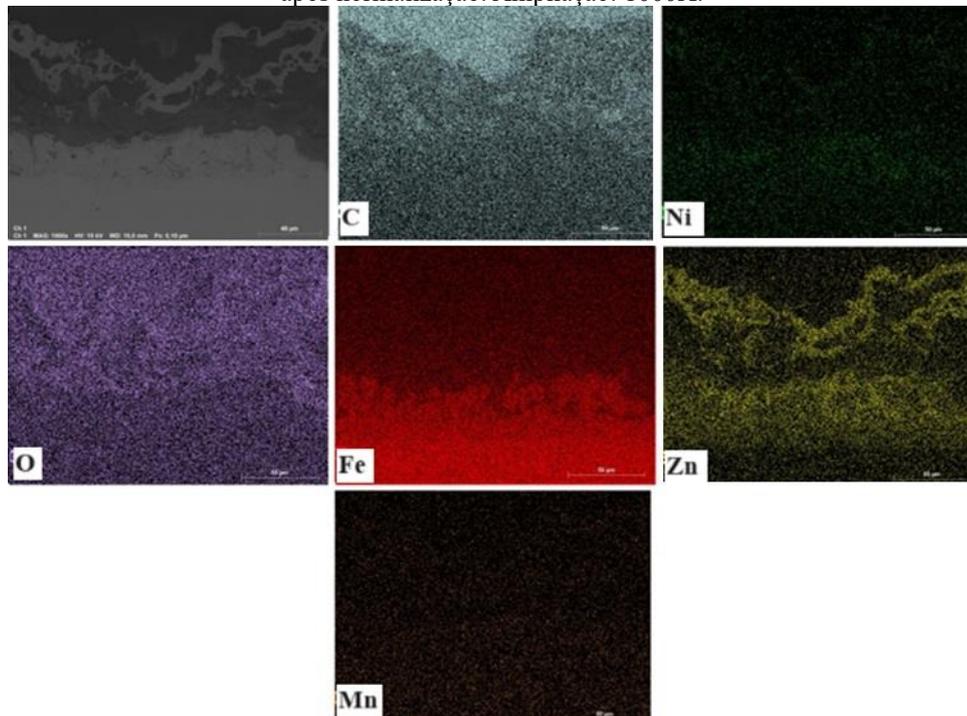
O sinal de oxigênio foi mais evidente na camada de oxidação de G4, indicando uma maior oxidação desse revestimento, em relação a G1. Pode-se notar que a camada de oxidação de G1 foi homogênea e composta de, principalmente, zinco, ferro e oxigênio, enquanto a de G4 foi não homogênea, apresentando duas regiões distintas: uma camada superficial rica em zinco e oxigênio, e uma camada mais interna, composta por ferro e zinco. A camada superficial corresponde, possivelmente, ao óxido de zinco (ZnO), cuja formação na superfície é benéfica, pois previne a evaporação de zinco durante o tratamento térmico (KONDRATIUK *et al.*, 2011).

Figura 39 – Mapa de EDS transversal de elementos da amostra revestida a partir do banho G1, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , após normalização. Ampliação: 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 40 – Mapa de EDS transversal de elementos da amostra revestida a partir do banho G4, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , após normalização. Ampliação: 1000X.

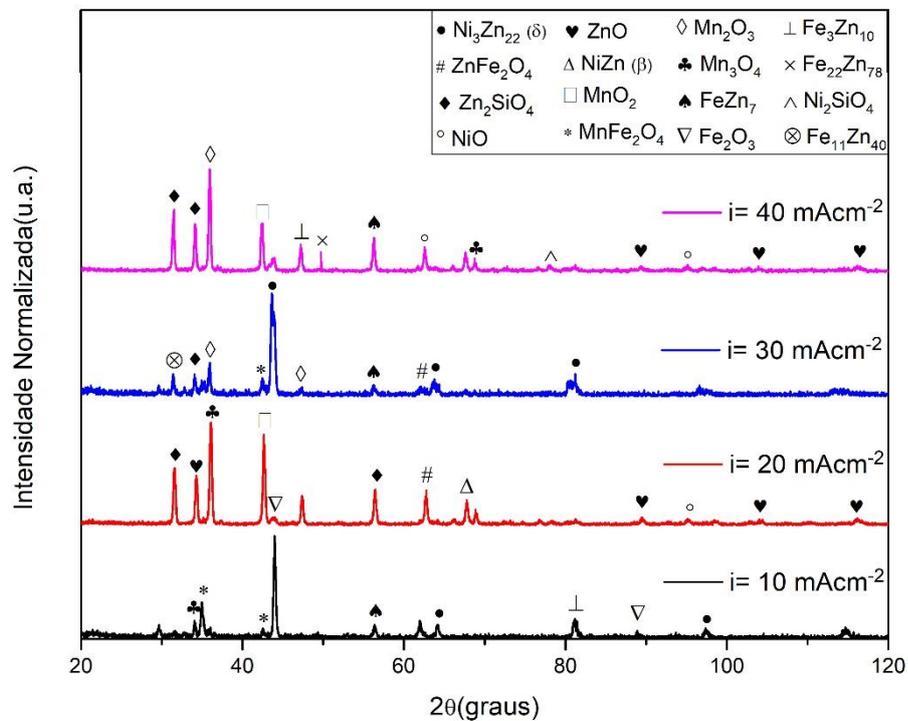


Fonte: Próprio Autor.

Na amostra revestida a partir do banho G1 (Figura 39) não houve a formação da camada superficial de ZnO e sua camada de oxidação apresentou vazios, que podem estar associados à perda de zinco por evaporação (KONDRATIUK *et al.*, 2011), uma vez que o tratamento térmico foi realizado em temperatura próxima à temperatura de evaporação do zinco, que é em torno de 907°C.

A Figura 41 apresenta os difratogramas das amostras de aço revestidas a partir do banho G4, a diferentes densidades de corrente, após o tratamento térmico. Observa-se que a única densidade de corrente que não apresentou a formação de óxidos com ferro na composição foi a de 40mAcm<sup>-2</sup>, tendo apresentado apenas óxidos de manganês (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), de níquel (NiO e Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e de zinco (ZnO e Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Dessa forma, apesar deste revestimento ter apresentado uma maior oxidação nas análises de MEV, pode-se afirmar que o mesmo inibiu a oxidação do substrato em altas temperaturas. Além dos óxidos, houve a formação de fases FeZn, como Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>, Fe<sub>22</sub>Zn<sub>78</sub> e FeZn<sub>7</sub>. A formação das fases FeZn e dos óxidos compostos por manganês e silício ocorreram devido à difusão de Fe, Mn e Si do substrato para a superfície, que foi facilitada pelo aumento de temperatura do tratamento térmico.

Figura 41 – Difratogramas das amostras revestidas a partir do banho G4, a diferentes densidades de corrente, após tratamento térmico.

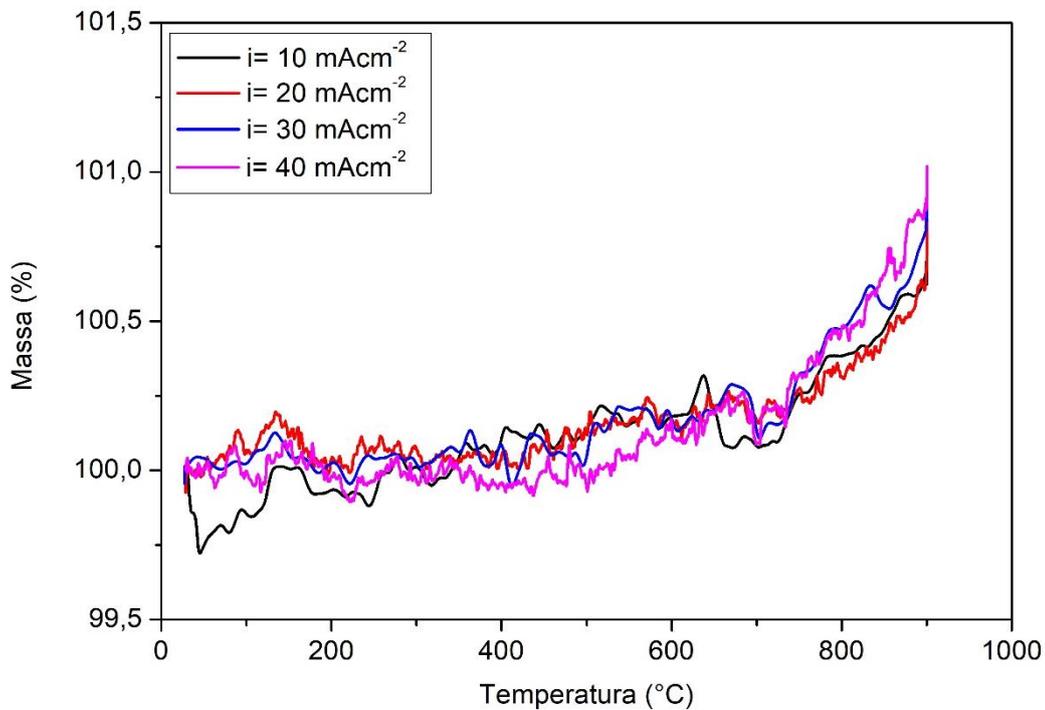


Fonte: Próprio Autor.

### 5.1.4.2 Análise Térmica dos Revestimentos

A Figura 42 apresenta a análise termogravimétrica de um arame de aço carbono revestido a partir do banho G0 (sem adição de OG), a diferentes densidades de corrente. Observa-se que, quanto maior a densidade de corrente, maior foi o ganho de massa das amostras. A variação percentual da massa está associada ao processo de oxidação. Dessa forma, a utilização de densidades de corrente mais altas provocaram o aumento da oxidação das amostras analisadas.

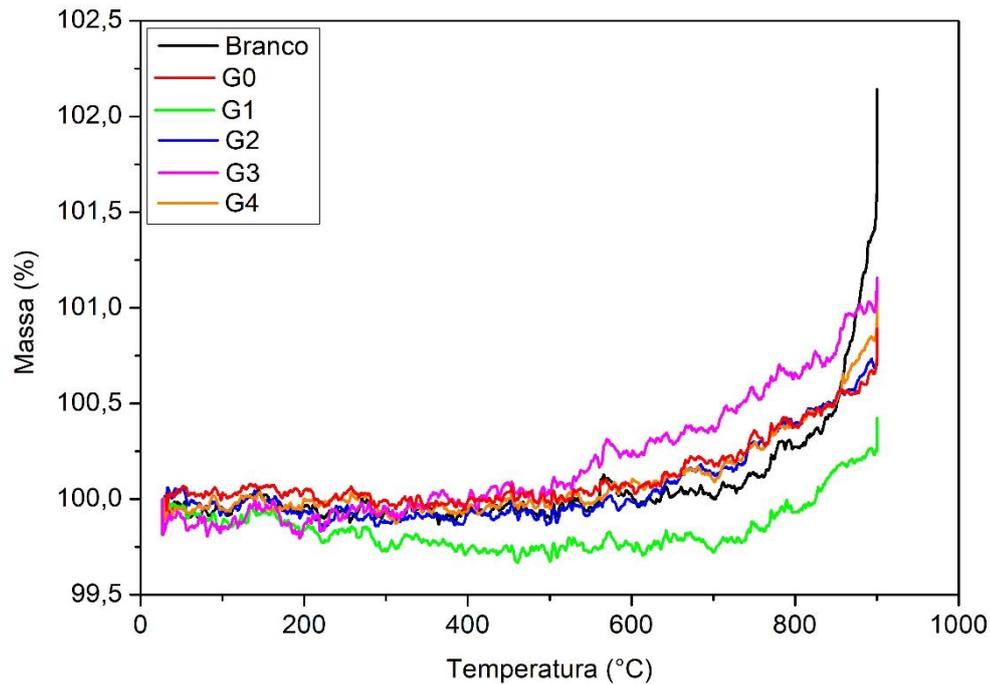
Figura 42 – Análise termogravimétrica de um arame de aço revestido a partir do banho G0, a diferentes densidades de corrente.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 43 mostra a análise termogravimétrica de um arame de aço revestido a partir de diferentes banhos, com densidade de corrente de  $40\text{mAcm}^{-2}$ . Observa-se que todas as amostras revestidas apresentaram menor oxidação do que a amostra não revestida (branco). O revestimento que apresentou menor oxidação foi o obtido a partir do banho G1 e o que apresentou maior oxidação foi o obtido a partir do banho G3.

Figura 43 – Análise termogravimétrica das amostras revestidas a partir de diferentes banhos, com  $i=40\text{mAcm}^{-2}$ .

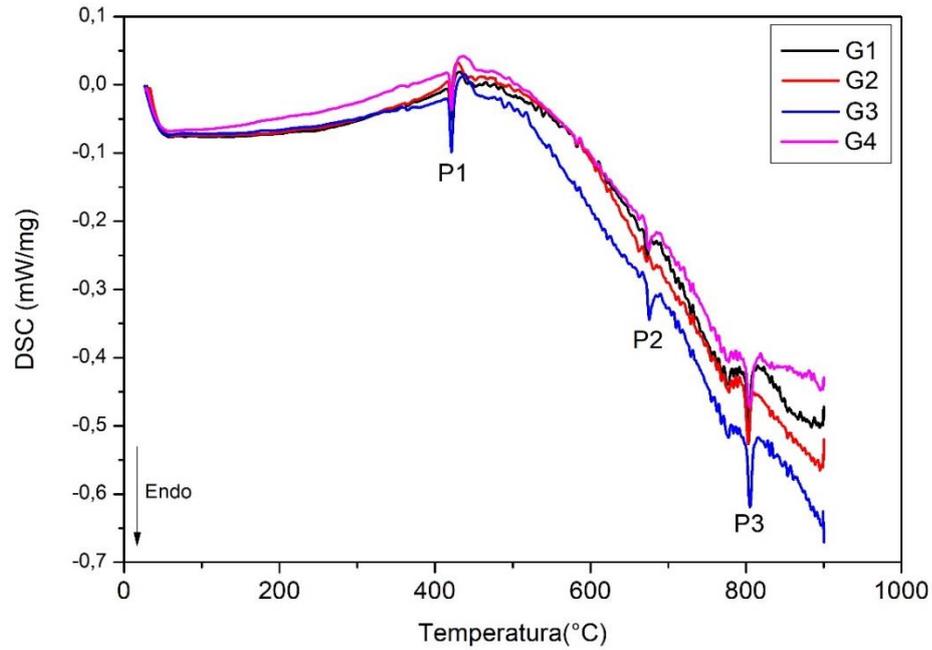


Fonte: Próprio Autor.

Analisando as curvas de G1 e G4 (Figura 43), observa-se que o revestimento obtido a partir de G4 apresentou maior oxidação do que o obtido a partir de G1. Este resultado está de acordo com as imagens de MEV apresentadas na Figura 38. No entanto, apesar de G4 ter apresentado maior ganho de massa, os resultados de DRX, mostrados na Figura 41, indicam que este revestimento inibiu a oxidação do substrato. Dessa forma, para avaliar o desempenho do revestimento na proteção do substrato em altas temperaturas, além do ganho de massa, é importante avaliar a natureza dos óxidos formados durante o tratamento térmico.

A Figura 44 apresenta a análise de DSC dos arames revestidos a partir de diferentes banhos, com uma densidade de corrente de  $40\text{mAcm}^{-2}$ . Observa-se que todos os banhos apresentaram os mesmos três picos endotérmicos, em torno de  $420^{\circ}\text{C}$ ,  $670^{\circ}\text{C}$  e  $800^{\circ}\text{C}$ , sendo o primeiro (P1) e o último (P3) pico bem definidos. Pelo diagrama de equilíbrio Ni-Zn (OKAMOTO, 2013), a  $815^{\circ}\text{C}$ , ocorre a transformação  $\alpha + \beta_1 \rightarrow \alpha + \beta$ , que pode estar associada à P3 e, a  $420^{\circ}\text{C}$ , ocorre a fusão do zinco, através das reações  $\eta \rightarrow L$  ou  $\delta + \eta \rightarrow \delta + L$ , que podem estar associadas à P1.

Figura 44 – Análise de DSC das amostras revestidas a partir de diferentes banhos, com  $i=40\text{mAcm}^{-2}$ .

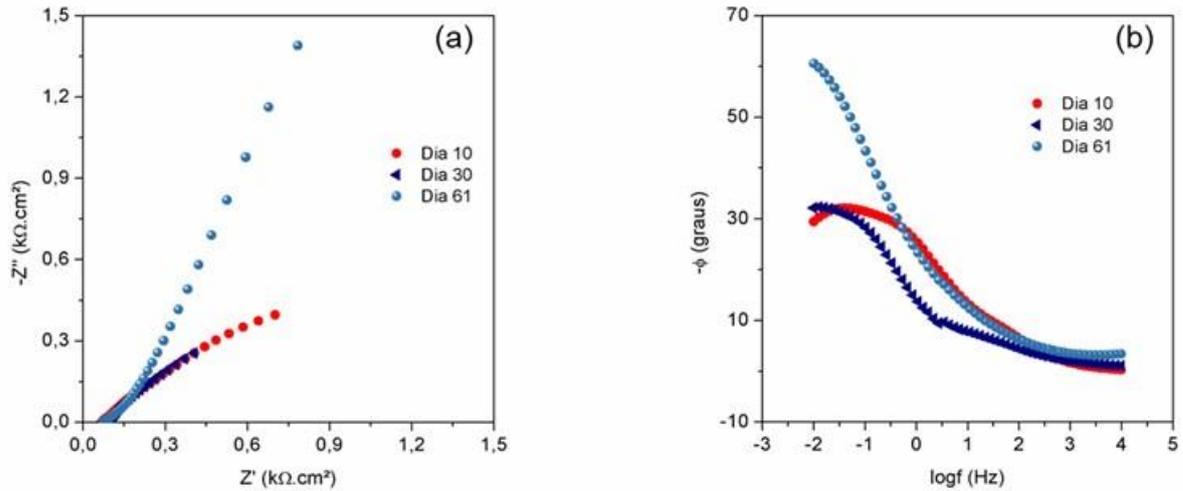


Fonte: Próprio Autor.

### 5.1.5 Análise da Corrosão dos Revestimentos

Na Figura 45 são apresentados nos diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b), os resultados de EIS do revestimento obtido a partir de G1 para alguns tempos de imersão do aço revestido em solução salina na fase inicial (10 dias), intermediária (30 dias) e final (61 dias) dos ensaios de resistência à corrosão. No diagrama de Nyquist, para os diferentes tempos de imersão, foi observado um arco capacitivo-resistivo associado com a capacitância dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) em paralelo com a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ). A presença de uma única constante de tempo para cada tempo de imersão foi coerente com os resultados apresentados no diagrama de Bode. Pode ser observado também, no diagrama de Nyquist um aumento do diâmetro do arco em função do tempo.

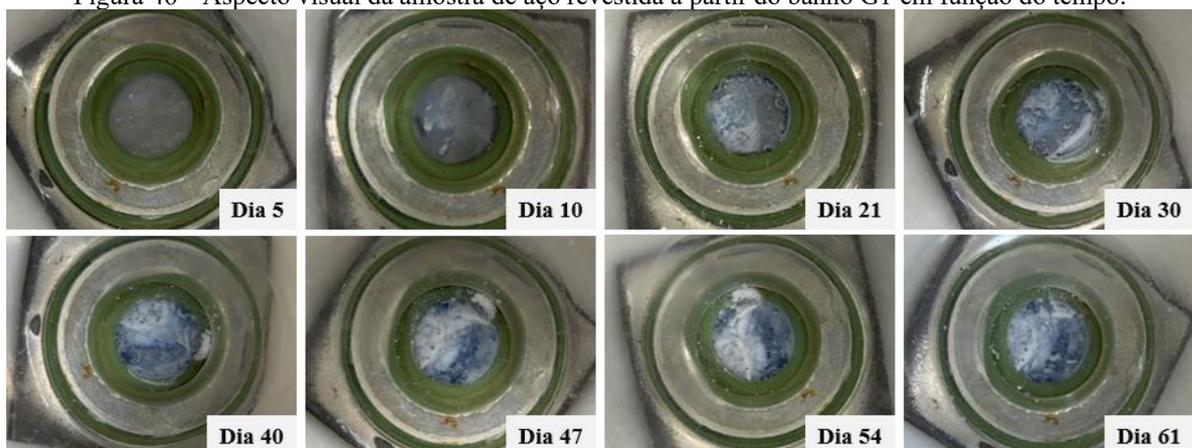
Figura 45 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para amostra de aço revestida a partir do banho G1, a  $40 \text{ mAcM}^{-2}$ .



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 46 apresenta o aspecto visual da amostra revestida a partir de G1 em função do tempo de realização das medidas de EIS. Observa-se que, a partir do dia 10, houve o aparecimento de bolhas na solução, podendo indicar a ocorrência de desprendimento de hidrogênio. Ao longo dos 61 dias, não houve o aparecimento de corrosão vermelha, indicando que o processo corrosivo se limitou ao revestimento e não atingiu o substrato. O produto de corrosão gerado apresentou coloração branca, podendo ser constituído de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ , ou de uma mistura destes compostos (KARTISONAKIS *et al.*, 2016).

Figura 46 – Aspecto visual da amostra de aço revestida a partir do banho G1 em função do tempo.

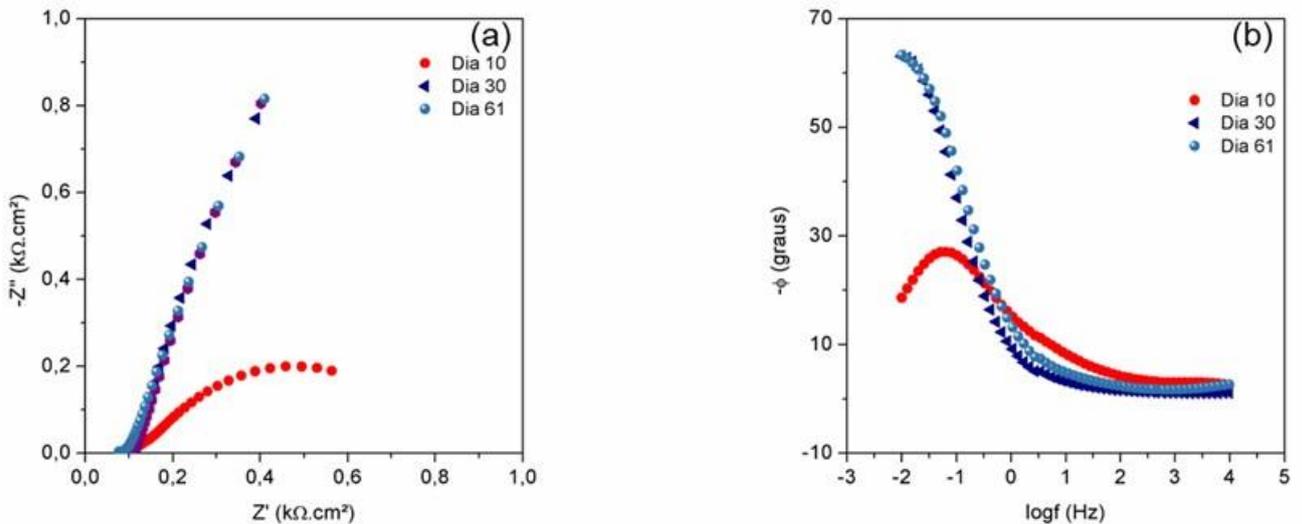


Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 47 são apresentados os Diagrama de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) da amostra de aço revestida a partir do banho G4, a  $40 \text{ mAcM}^{-2}$ . Assim como foi observado para o revestimento a partir do banho G1, no diagrama de Nyquist, para os diferentes tempos de

imersão, foi observado um arco capacitivo-resistivo associado com a capacitância dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) em paralelo com a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ). Novamente, a presença de uma única constante de tempo para cada ensaio foi coerente com os resultados apresentados no diagrama de Bode. Pode ser observado também, no diagrama de Nyquist um aumento do diâmetro do arco em função do tempo de 10 dias a 30 dias. De 30 dias a 61 dias a resistência se manteve praticamente constante.

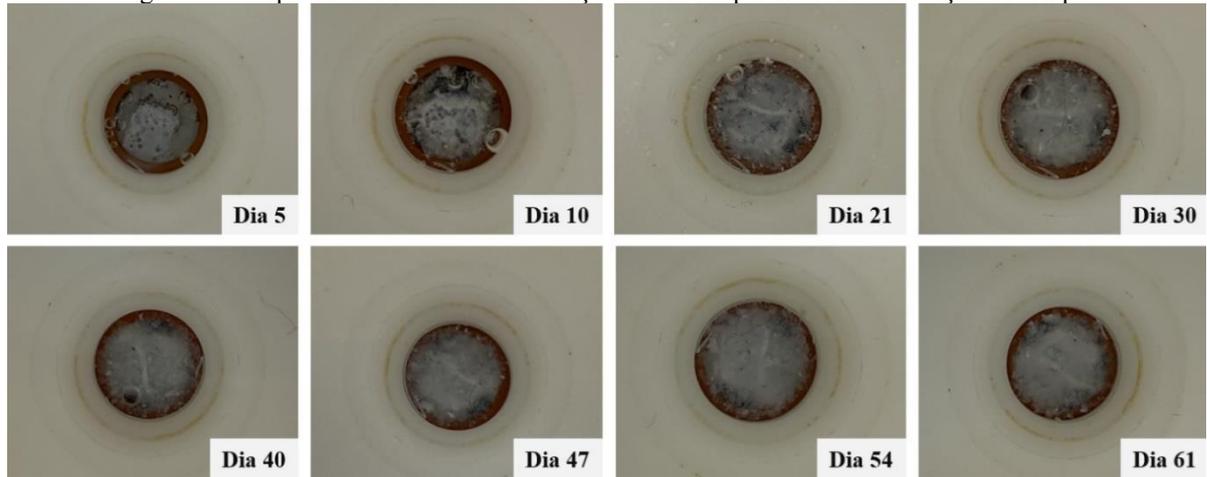
Figura 47 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para amostra de aço revestida a partir do banho G4, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ .



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 48 apresenta o aspecto visual das amostras revestidas a partir de G4 ao longo da realização das medidas de EIS. Observa-se que não houve formação de corrosão vermelha durante os 61 dias, indicando que a corrosão só ocorreu no revestimento, não tendo atingido o substrato. Nota-se a presença de bolhas na solução, que podem indicar o despreendimento de hidrogênio. A formação do produto de corrosão ocorreu, inicialmente, na região central da amostra, tendo coberto toda a sua superfície no 30º dia.

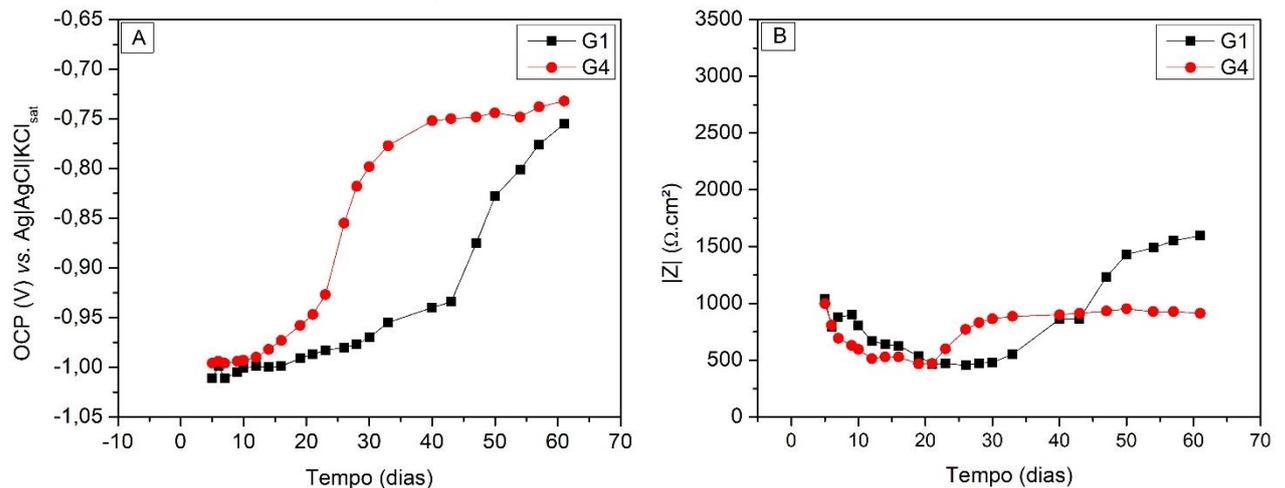
Figura 48 – Aspecto visual da amostra de aço revestida a partir de G4 em função do tempo.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 49 mostra a variação do OCP e do módulo da impedância a 10 mHz em função do tempo para ambas as amostras. O valor do módulo de  $Z$ ,  $|Z|$ , determinado em uma frequência fixa e na faixa de frequências mais baixas se relaciona com a soma da resistência da solução ( $R_s$ ) com a resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ), e, por consequência, com a resistência à corrosão do revestimento (ECCO *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2016). Portanto este parâmetro foi medido para determinar a resistência à corrosão dos revestimentos.

Figura 49 – Variação do OCP (A) e da impedância (B) em função do tempo para as amostras de aço revestidas a partir de G1 e G4, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ .



Fonte: Próprio Autor.

Na variação do OCP em função do tempo, Figura 49 (A), é possível notar que, até o 10º dia, o comportamento das duas amostras foi muito similar. Além disso, o processo corrosivo de G4 se iniciou primeiro, em relação ao de G1, uma vez que seus valores de OCP aumentaram mais rapidamente. Na Figura 49 (B) pode-se observar que, inicialmente (entre os dias 5 e 20),

os valores de impedância são similares para ambas as amostras. Em seguida, até o dia 43, a impedância de G4 foi superior à de G1. Finalmente, a partir do dia 43, a impedância de G1 foi maior que a de G4, tendo tendência ao aumento, enquanto a de G4 teve tendência a se manter constante.

Comparando os resultados das duas amostras, nota-se que o revestimento G1 apresentou melhor desempenho anticorrosivo. Nenhuma das amostras apresentou corrosão vermelha. No entanto, o produto de corrosão branco não cobriu toda a superfície da amostra revestida a partir de G1, enquanto na revestida a partir de G4, toda a superfície da amostra foi recoberta no 30º dia. Além disso, analisando o diagrama de Nyquist das duas amostras no último dia de ensaio, as resistências de G1 foram muito superiores às de G4. Este resultado pode estar associado à uma maior presença de níquel e à maior espessura do revestimento obtido a partir de G1, como visto nas análises de MEV e EDS (Figuras 33, 35 e 36).

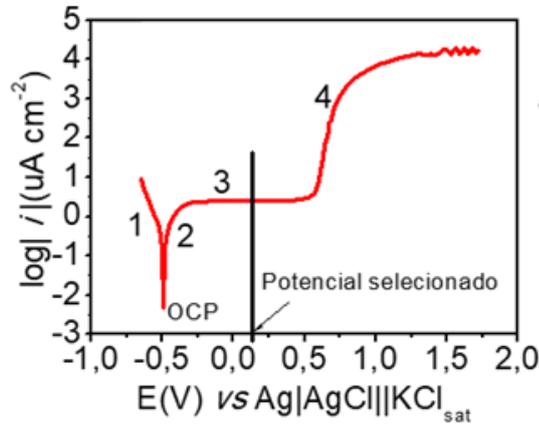
Os revestimentos obtidos a partir dos banhos G1 e G4, a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$  foram submetidos ao ensaio de molhabilidade. O ângulo de contato entre o revestimento e a gota de água foi de  $93,04^\circ \pm 3,20$  para o revestimento obtido a partir de G1 e de  $88,15^\circ \pm 2,02$  para o obtido a partir de G4. Portanto, o aumento da concentração de OG no banho reduziu o ângulo de contato entre o revestimento e a água, tornando o revestimento mais hidrofílico. Este resultado pode explicar a melhor resistência à corrosão do revestimento G1, em relação ao G4, uma vez que, quanto mais hidrofóbico o revestimento, menor o contato do meio corrosivo com a amostra analisada (XIANG *et al.*, 2016).

## 5.2 Efeito da Decapagem ácida na Permeação de Hidrogênio em Ímãs NdFeB

A determinação do potencial anódico ideal para a detecção do hidrogênio atômico foi realizada através da caracterização potenciodinâmica da liga, apresentada na Figura 50. Observa-se que a curva apresentou 4 regiões distintas. Para potenciais abaixo do OCP (região 1) há um comportamento catódico, enquanto para potenciais acima do OCP (região 2) há um aumento na densidade de corrente em função do potencial aplicado, que está associado com a injeção de íons metálicos no filme de óxidos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) previamente formado no OCP (CHITRADA *et al.*, 2014). Na faixa de potencial entre, aproximadamente,  $-0,3\text{V}$  e  $0,5\text{V}$  (região 3), a densidade de corrente se mantém constante, indicando a passivação da liga. Para potenciais maiores que  $0,5\text{V}$  (região 4), há um aumento de corrente em função do potencial aplicado, indicando a possível transpassivação da liga. Assim, foi selecionado o potencial de  $0,12\text{V}$  para a realização dos ensaios de permeação de hidrogênio, pois neste potencial a liga se encontra

passivada, tendo sua dissolução inibida pelo filme passivo e, dessa forma, todo aumento de corrente que ocorrer está associado à oxidação do hidrogênio atômico.

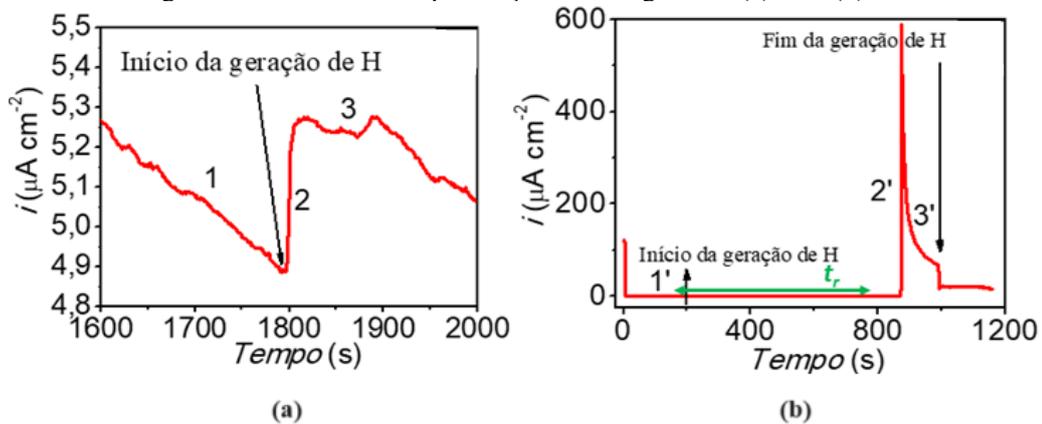
Figura 50 – Curva de polarização no lado da detecção de hidrogênio atômico.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 51 apresenta os transientes de permeação de hidrogênio das amostras 1 (A1) e 2 (A2). Os transientes apresentaram três regiões distintas, sendo as regiões 1 e 1' associadas à corrente de passivação da liga NdFeB e as regiões 2 e 2' associadas à detecção do hidrogênio atômico, que foi gerado no compartimento de geração da célula DS, a 1800s para A1 e a 200s para A2, e oxidado no lado de detecção, gerando um aumento brusco na corrente anódica. Para A1, na região 3, a densidade de corrente tende a atingir o estado estacionário, enquanto para A2, na região 3', o estado estacionário não foi observado.

Figura 51 – Transientes de permeação de hidrogênio de (a) A1 e (b) A2.



Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que A1 apresentou sinal de permeação instantaneamente à adição da solução ácida e que A2 apresentou sinal tardio, tendo um tempo de resposta ( $t_R$ ) de,

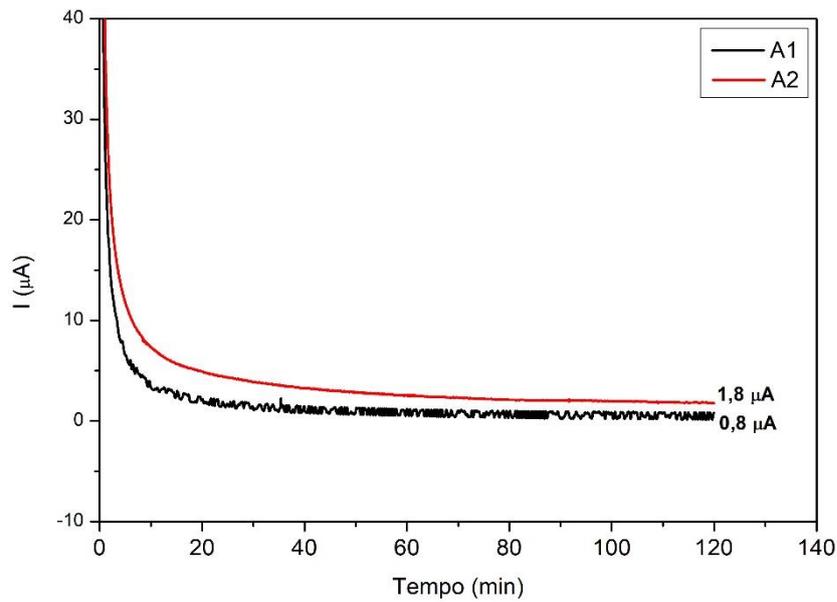
aproximadamente, 10 minutos, para que o sinal fosse detectado. Além disso, a densidade de corrente de permeação de A1 foi muito inferior à apresentada por A2. A corrente de permeação está associada ao fluxo de hidrogênio atômico que se difundiu pelo metal (DE QUEIROZ, 2016), indicando que em A2 houve maior difusão hidrogênio.

Para comprovar que o sinal detectado foi realmente referente à permeação de hidrogênio através da liga NdFeB, em A2 (Figura 51 (b)), a solução ácida foi retirada do compartimento de geração, no tempo de 1000s. Observa-se que, ao retirar a solução ácida houve uma queda brusca na densidade de corrente, comprovando que o sinal detectado estava associado à oxidação de hidrogênio atômico.

As amostras analisadas não apresentaram comportamento similar. O fato de amostras com as mesmas especificações comerciais terem apresentado comportamentos distintos pode estar associado a razões microestruturais, uma vez que o hidrogênio ataca preferencialmente algumas regiões da microestrutura, como contornos de grão e pontos triplos (SHERIDAN *et al*, 2016). Outras possíveis razões são diferenças cristalográficas, visto que defeitos cristalinos, como vacâncias e discordâncias, facilitam o processo difusivo e a anisotropia magnética da fase matriz  $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (DE CAMPOS e DA SILVA, 2015), o que pode facilitar a difusão em determinadas direções.

Após a permeação de hidrogênio, o lado de detecção das amostras foi caracterizado por cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A análise cronoamperométrica é mostrada na Figura 52. Pode-se observar que as curvas possuem uma região de estabilização da corrente anódica, indicando a formação da camada de óxidos na superfície do ímã. A corrente de estabilização para A2, amostra com elevado sinal de permeação, foi cerca de duas vezes maior do que a de A1, indicando uma maior oxidação de A2. Este resultado mostra que a permeação de hidrogênio no ímã provoca a diminuição de sua resistência à corrosão.

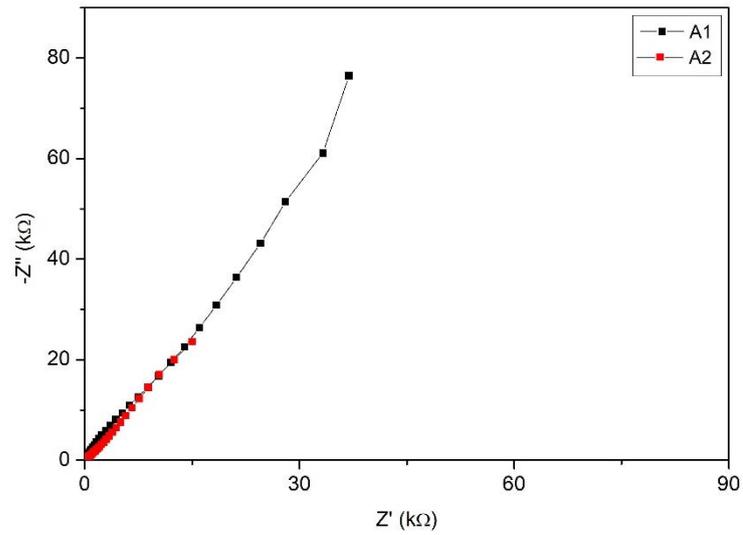
Figura 52 – Cronoamperograma do lado de detecção das amostras A1 e A2, após a permeação de hidrogênio.



Fonte: Próprio Autor.

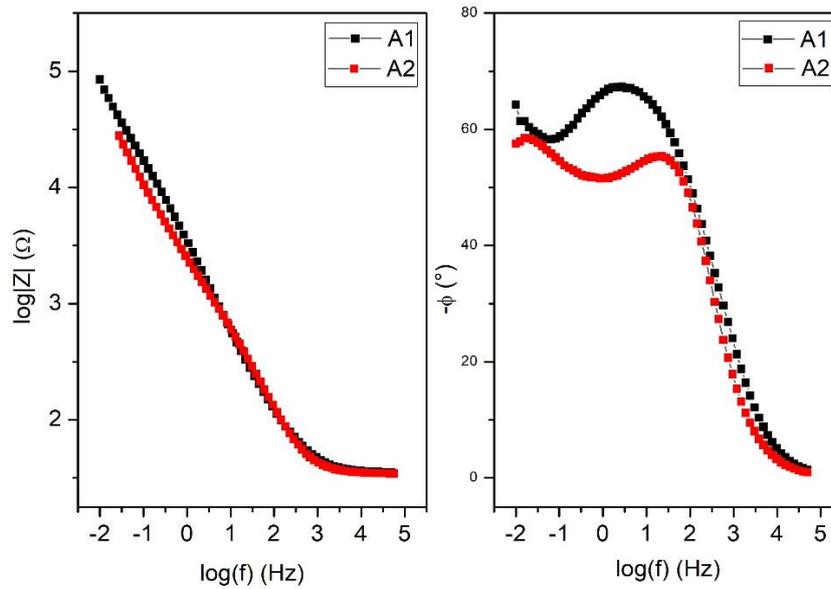
As análises de EIS do lado de detecção das amostras estão apresentadas nas Figuras 53 e 54. No diagrama de Nyquist (Figura 53), observa-se o comportamento quase vertical das curvas, indicando o predomínio da capacitância, associada ao filme de passivação. A amostra A1, que apresentou uma baixa corrente de permeação (Figura 51 (a)), apresentou maior resistência do que A2. Este resultado sugere que, quanto maior a difusão de hidrogênio através do ímã, maior é a diminuição de sua resistência. No diagrama de Bode (Figura 54) observa-se que, para baixas frequências, A1 apresentou módulos de impedância e ângulos de fase maiores do que A2. Sabe-se que o módulo de impedância à baixas frequências indica a resistência à corrosão do material (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005), portanto, os resultados mostraram que A1 apresentou maior resistência à corrosão do que A2.

Figura 53 – Diagrama de Nyquist do lado de detecção das amostras A1 e A2 após a permeação de hidrogênio.



Fonte: Próprio Autor.

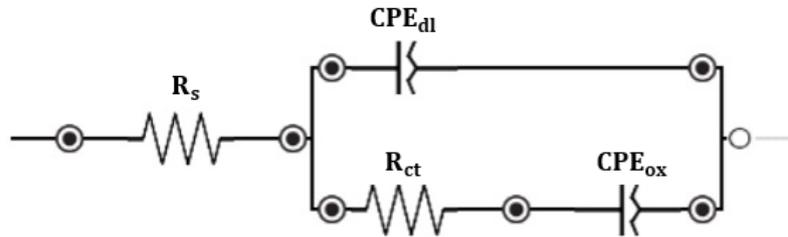
Figura 54 – Diagrama de Bode do lado de detecção das amostras A1 e A2 após a permeação de hidrogênio.



Fonte: Próprio Autor.

O circuito equivalente usado para ajustar os dados obtidos por EIS é mostrado na Figura 55, onde  $R_s$  corresponde à resistência do eletrólito;  $CPE_{dl}$  à capacitância da dupla camada elétrica;  $R_{ct}$  à resistência à transferência de carga; e  $CPE_{ox}$  à capacitância do filme de passivação. Os CPEs são elementos de fase constante e são utilizados para representar capacitores não ideais.

Figura 55 – Circuito equivalente usado para o ajuste dos dados de EIS.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos a partir dos dados experimentais das amostras A1 e A2. A qualidade do ajuste foi avaliada através do teste qui-quadrado. Observa-se que os  $\chi^2$  obtidos foi da ordem de  $10^{-3}$ , indicando um bom ajuste dos dados experimentais. Os valores de  $n_{dl}$  e  $n_{ox}$  se encontram entre 0,5 e 1,0, indicando uma distribuição não homogênea de corrente ou uma distribuição heterogênea das propriedades do filme de passivação (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005). Além disso, observa-se que a resistência à transferência de carga de A1 foi muito superior à de A2, indicando a maior resistência à polarização de A1.

Tabela 12 – Parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. Os erros percentuais associados a cada parâmetro se encontram entre parêntesis.

Amostra	$R_s$ ( $\Omega$ )	$CPE_{dl}$ ( $\mu F s^{\alpha-1}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $k\Omega$ )	$CPE_{ox}$ ( $\mu F s^{\alpha-1}$ )	$n_{ox}$	$\chi^2$ ( $10^{-3}$ )
A1	35,52 (0,80)	71,71 (1,37)	0,76 (0,37)	87,48 (16,20)	43,36 (15,66)	0,81 (7,92)	1,0
A2	34,18 (0,40)	89,38 (2,36)	0,77 (0,47)	1,615 (4,98)	157,5 (1,26)	0,62 (0,63)	0,2

Fonte: Próprio autor.

Portanto, os resultados indicam que o processo de decapagem ácida realizado antes da eletrodeposição pode provocar a absorção de hidrogênio pelo ímã. A intensidade dessa absorção pode variar, uma vez que o ímã apresentou comportamentos distintos nos testes de permeação de hidrogênio. Além disso, com o aumento da absorção de hidrogênio pela liga NdFeB, houve uma maior diminuição de sua resistência à corrosão.

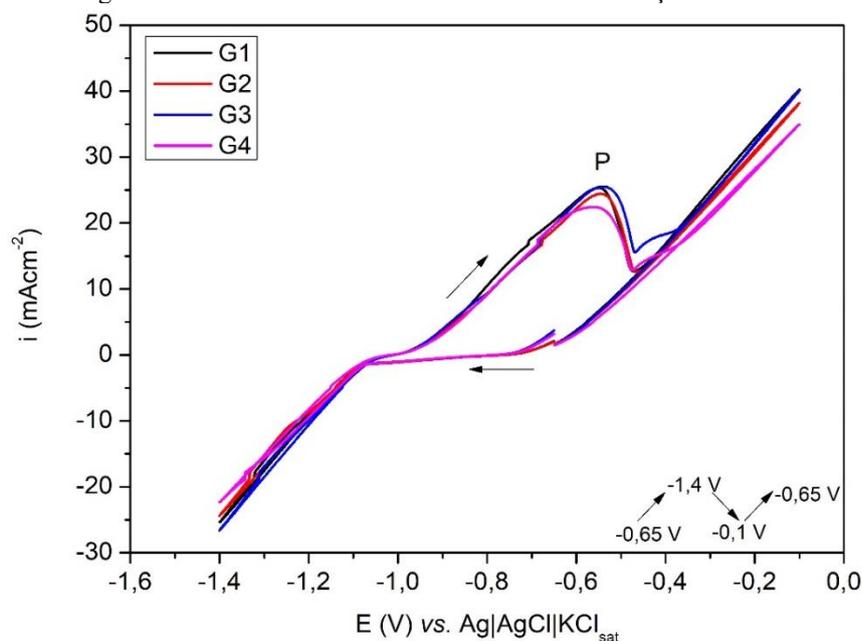
### 5.3 Eletrodeposição sobre Ímãs NdFeB

#### 5.3.1 Caracterização Eletroquímica dos Banhos

As Figuras 56 e 57 apresentam as voltametrias cíclicas para banhos contendo diferentes concentrações de OG sobre substrato de ímã NdFeB magnetizado e desmagnetizado, respectivamente. Observa-se que neste substrato, os comportamentos eletroquímicos nos diferentes banhos foram similares aos sobre o substrato de aço (Figura 32). A deposição metálica ocorreu para potenciais menores do que  $-1,1\text{V}$  e o pico de oxidação (P) da liga depositada foi em torno de  $-0,6\text{V}$ . Os banhos G1 e G3 apresentaram curvas praticamente sobrepostas, apresentando uma pequena diferença para o ímã desmagnetizado, no qual a corrente de oxidação do substrato foi ligeiramente maior no banho G1 do que no G3. Os banhos G1 e G4 tiveram o maior e o menor pico de oxidação, respectivamente, indicando uma maior deposição para o banho G1 e uma menor deposição para G4. Em torno de  $-0,45\text{V}$  houve um aumento da corrente anódica, indicando a dissolução do ímã.

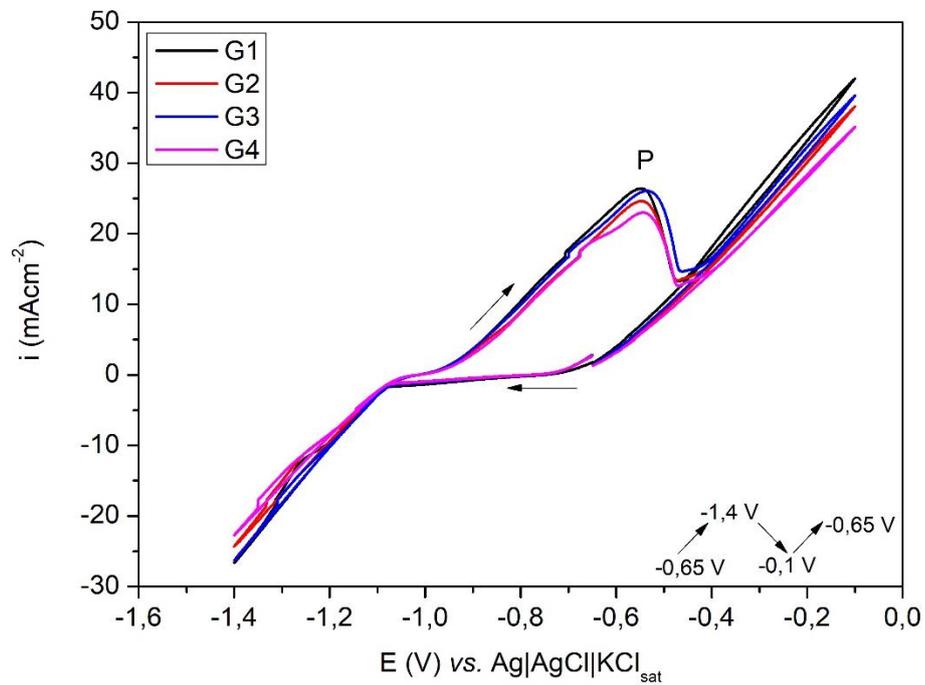
Comparando os voltamogramas sobre aço (Figura 32) e sobre ímã magnetizado (Figuras 56), nota-se que a corrente de dissolução do ímã é superior ao do aço, indicando a baixa resistência à corrosão do ímã NdFeB. Além disso, os picos de oxidação da liga Zn-Ni sobre o aço são ligeiramente maiores do que sobre o ímã, indicando uma maior deposição no aço.

Figura 56 – Voltamogramas cíclicos de banhos com diferentes concentrações de OG sobre ímã magnetizado.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 57 – Voltamogramas cíclicos de banhos com diferentes concentrações de OG sobre ímã desmagnetizado.

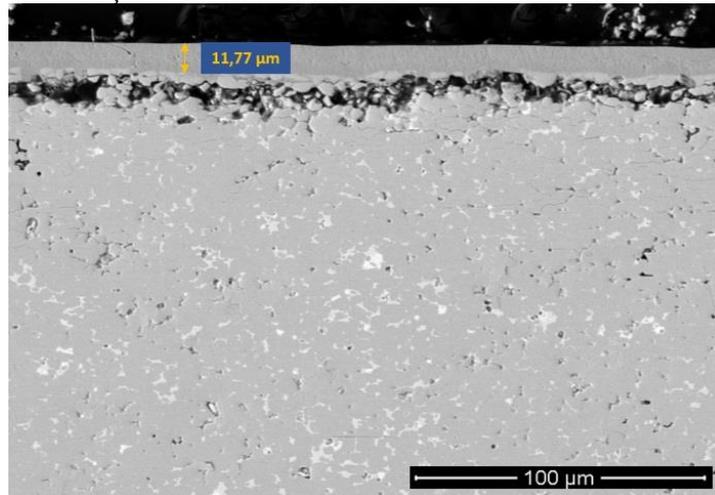


Fonte: Próprio Autor.

### 5.3.2 Caracterização dos Revestimentos

A Figura 58 apresenta a micrografia da seção transversal do ímã comercial NdFeB em seu estado como recebido. Na região superior da imagem, observa-se o revestimento anticorrosivo do ímã, com morfologia uniforme e espessura média de  $11,77 \pm 1,37 \mu\text{m}$ . Também é possível observar a presença de uma camada de poros e vazios entre o revestimento e o substrato. A formação dessa camada ocorre tipicamente em eletrodeposições a partir de banhos ácidos e é prejudicial à aderência do eletrodepósito (CHENG *et al.*, 1998). Quanto menor o pH do banho, mais intenso é este efeito, uma vez que mais íons de hidrogênio são reduzidos a hidrogênio atômico na superfície do substrato durante a eletrodeposição. O hidrogênio atômico é absorvido pelo ímã, deteriorando sua superfície ou migrando para o seu interior, causando a fragilização por hidrogênio (HENG XIU *et al.*, 2011).

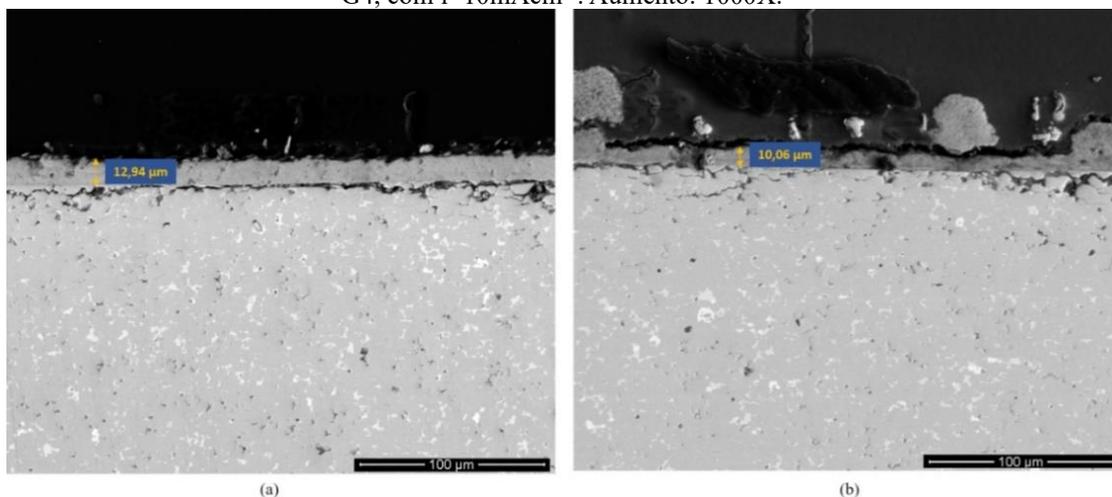
Figura 58 – Micrografia da seção transversal do ímã comercial no estado como recebido. Aumento: 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 59 mostra o corte transversal dos ímãs magnetizados revestidos a partir dos banhos G1 (a) e G4 (b), utilizando uma densidade de corrente de  $10\text{mAcm}^{-2}$ . Pode-se observar que o revestimento obtido a partir de G1 apresentou maior uniformidade, além de maior espessura, reforçando a ideia de que o OG dificulta a deposição de Zn e Ni. Além disso, a maior espessura de G1 em relação à G4 está de acordo com os voltamogramas apresentados na Figura 56, que indica uma maior deposição no banho G1 do que no banho G4. Observa-se também que o aumento de OG no banho minimizou a formação da camada de poros e vazios entre o substrato e o revestimento, indicando que o OG protege o substrato do ataque do banho ácido e reduz a absorção de hidrogênio pelo ímã. Este resultado é importante, uma vez que, como mostrado na seção 5.2, quanto maior a absorção de hidrogênio pelo ímã, maior é a diminuição de sua resistência à corrosão.

Figura 59 – Micrografia da seção transversal dos ímãs magnetizados revestidos a partir dos banhos (a) G1 e (b) G4, com  $i=10\text{mAcm}^{-2}$ . Aumento: 1000X.



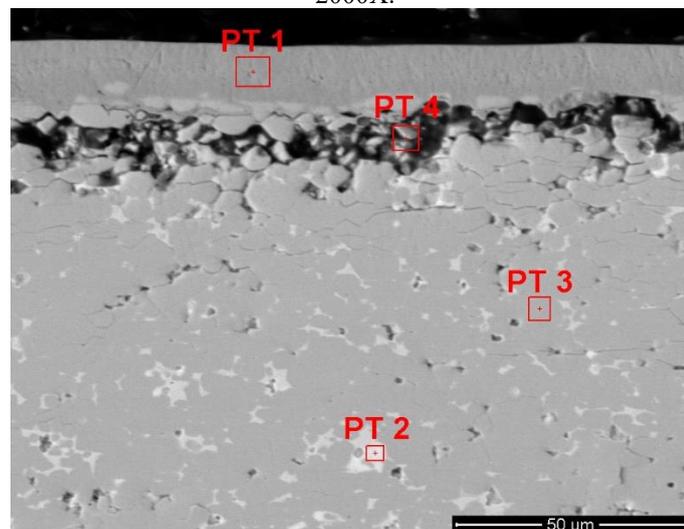
Fonte: Próprio Autor.

Comparando o revestimento comercial (Figura 58) com os revestimentos Zn-Ni obtidos (Figura 59), nota-se que a desintegração dos grãos da superfície do ímã foi mais intensa para o revestimento comercial, o que indica uma menor aderência deste revestimento. No entanto, os eletrodepósitos Zn-Ni apresentaram morfologia menos uniforme e com presença de poros.

Quando comparado com o revestimento obtido sobre o substrato de aço, observa-se que, para um mesmo banho e densidade de corrente, o revestimento obtido sobre o ímã magnetizado apresentou menor espessura. Para o banho G4 e densidade de corrente de  $10\text{mAcm}^{-2}$ , o revestimento sobre aço teve espessura de  $13,13\mu\text{m}$  (Figura 34), enquanto o depósito sobre o ímã magnetizado teve espessura de  $10,06\mu\text{m}$  (Figura 59 (b)). Este resultado está em concordância com os voltamogramas apresentados nas Figuras 32 e 56, nos quais o pico de oxidação no aço foi ligeiramente maior do que no ímã.

A Figura 60 apresenta os pontos analisados na análise de EDS do ímã como recebido. A região do revestimento comercial (PT 1) apresentou como composição níquel e cobre, revestimento tipicamente utilizado na proteção contra a corrosão desses ímãs. Na região do substrato, a fase matriz (PT 3) apresentou como composição mássica 67% Fe; 13,5 % Nd, além de cério e carbono, indicando que essa região corresponde à fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Já a fase intergranular (PT 2), apresentou como composição Fe, Ce, C e O. A camada de poros e vazios (PT 4) foi composta por Fe, Nd, Ce, Si, C e O.

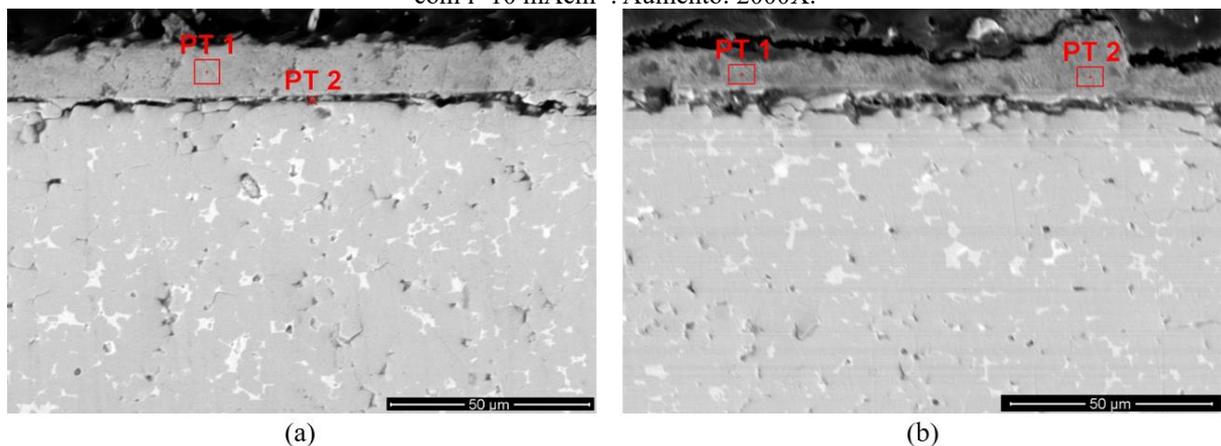
Figura 60 – Micrografia da seção transversal do ímã NdFeB comercial em seu estado como recebido. Aumento: 2000X.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 61 apresenta os pontos analisados por EDS dos revestimentos obtidos a partir de G1 (a) e G4 (b), a  $10\text{mAcm}^{-2}$ . Em relação à Figura 61 (a), o ponto 1 (PT1) teve como composição em massa 64,9% Zn; 1,36% Ni; 21,78% C e 11,95% O, e o ponto referente à camada de defeitos entre o revestimento e o substrato (PT2) foi composto por Zn, Ni, Fe, Nd, Ce, Si, C e O. Já na Figura 61 (b), PT1 foi composto por 65,85% Zn; 18,76% C e 15,39% O, e PT2 por 57,18% Zn; 24,91% C e 17,92% O. Pode-se notar que, em ambos os revestimentos, o teor de zinco foi elevado, indicando a ocorrência de codeposição anômala. Além disso, a presença de carbono e oxigênio podem indicar a presença de OG nos revestimentos. O eletrodepósito obtido a partir do banho G4 não apresentou níquel em nenhum dos dois pontos analisados, indicando a ausência ou menor presença deste elemento em sua composição.

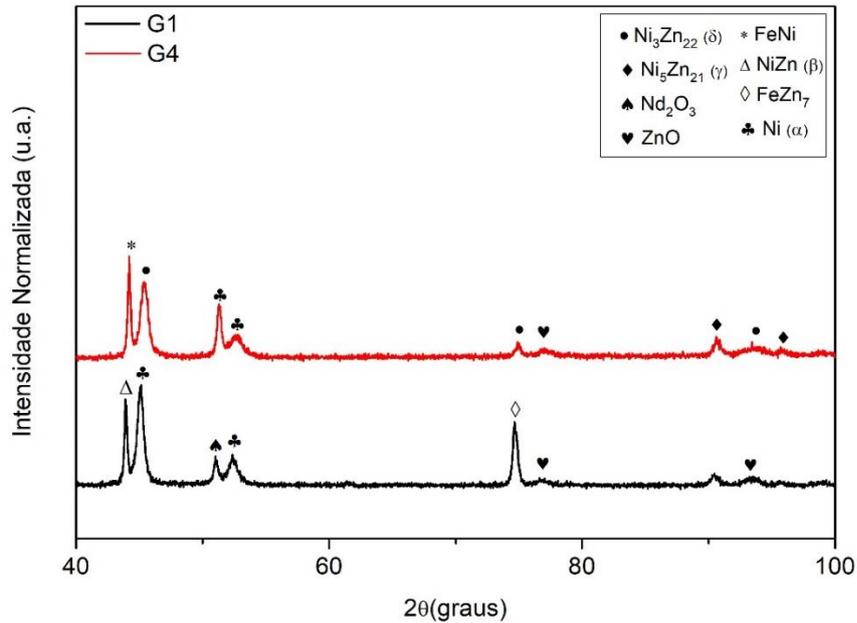
Figura 61 – Micrografia da seção transversal do ímã magnetizado revestido a partir dos banhos G1 (a) e G4 (b), com  $i=10\text{ mAcm}^{-2}$ . Aumento: 2000X.



Fonte: Próprio Autor.

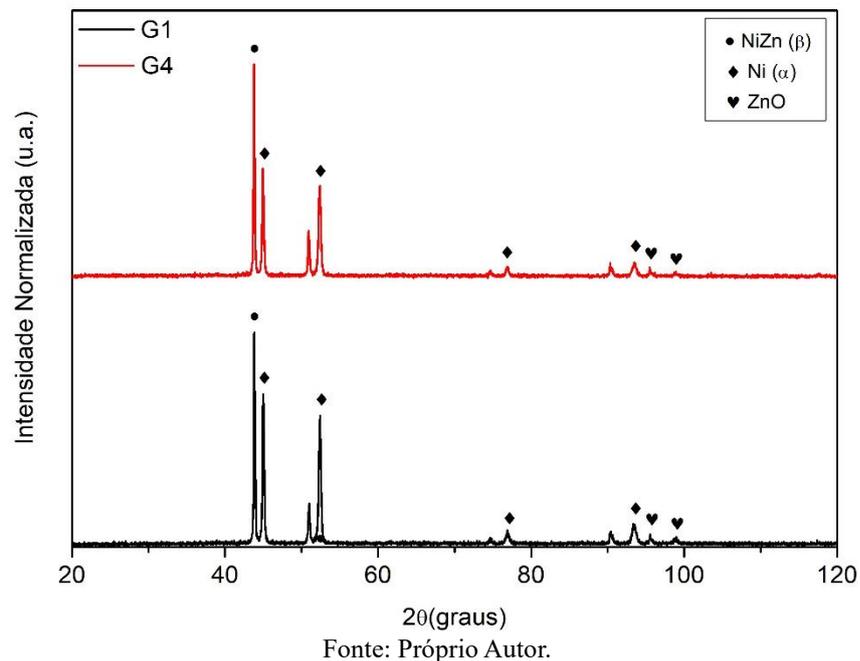
A Figura 62 apresenta os difratogramas dos revestimentos obtidos sobre ímã magnetizado, a partir dos banhos G1 e G4, a  $10\text{mAcm}^{-2}$ . O revestimento G1 foi composto pelas fases  $\alpha$  e  $\beta$  (NiZn), além de ter apresentado a formação de óxido de zinco (ZnO). O revestimento G4 apresentou as fases  $\alpha$ ,  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ ) e  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ), e também apresentou pico característico de ZnO. Este resultado indica que o OG favorece a deposição anômala, uma vez que as fases  $\delta$  e  $\gamma$  são fases mais ricas em zinco, e está de acordo com a literatura, que mostra que o aumento de OG no banho promove a obtenção de revestimentos mais ricos em zinco (REKHA e SRIVASTAVA, 2019). Além disso, a formação dessas fases pode promover uma melhor resistência à corrosão, pois, por possuírem maior teor de zinco, podem funcionar como anodo de sacrifício, caso ocorra algum dano no revestimento.

Figura 62 – Difratoograma dos revestimentos obtidos sobre ímã magnetizado, a partir dos banhos G1 e G4, com  $i=10\text{mAcm}^{-2}$ .



A Figura 63 apresenta os difratogramas dos revestimentos obtidos a partir dos banhos G1 e G4 sobre ímã desmagnetizado, a  $10\text{ mAcm}^{-2}$ . Observa-se que ambos os revestimentos apresentaram a mesma composição de fases: Ni ( $\alpha$ ), NiZn ( $\beta$ ) e ZnO. No entanto, os picos referentes à fase  $\alpha$  foram mais intensos no difratograma referente à G1, indicando sua maior presença neste revestimento.

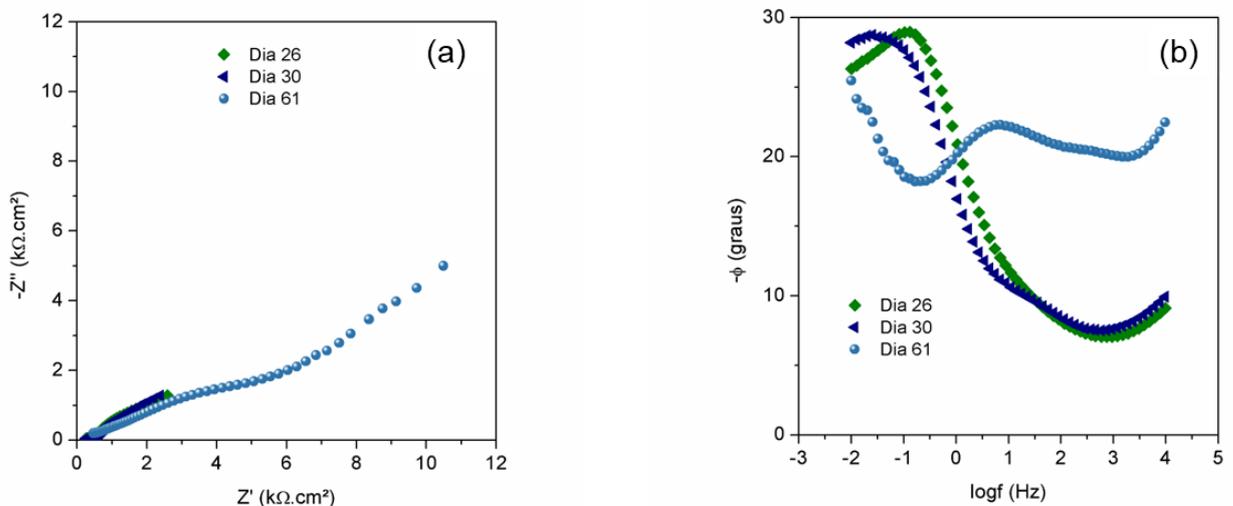
Figura 63 – Difratoograma dos revestimentos obtidos sobre ímã desmagnetizado, a partir dos banhos G1 e G4, com  $i=10\text{mAcm}^{-2}$ .



### 5.3.3 Análise da Resistência à Corrosão dos Revestimentos

Amostras de ímã magnetizado revestidas a partir dos banhos G1 e G4, a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ , foram também analisadas por EIS, em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , por 61 dias. A Figura 64 apresenta os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) do ímã magnetizado revestido a partir do banho G1. Observa-se em 26 dias e 30 dias duas constantes de tempo no diagrama de Bode, sendo a primeira associada a formação de produtos de corrosão (LIU *et al.*, 2011) e a segunda constante de tempo associada com a  $C_{dl}$  em paralelo com o  $R_{ct}$ . Em 61 dias de imersão foi observado também a altas frequências uma constante de tempo associada com os produtos de corrosão do revestimento e, possivelmente do substrato, assim como a constante de tempo, em frequências intermediárias, associada com a  $C_{dl}$  em paralelo com o  $R_{ct}$ . Em frequências baixas foi observado a resposta de um elemento difusivo (Figura 64 (b)).

Figura 64 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã magnetizado revestido a partir do banho G1, a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ .

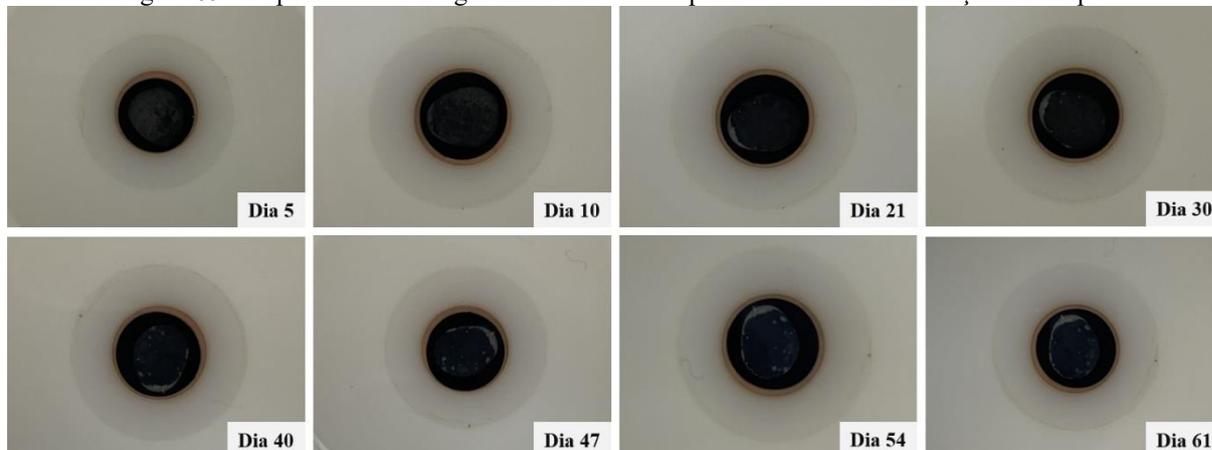


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 65 apresenta o aspecto visual ao longo do tempo de imersão do ímã magnetizado revestido a partir de G1. Observa-se que, no dia 10, se inicia a formação de um produto de corrosão branco na borda da amostra, que pode ser constituído de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ , produtos de corrosão tipicamente formados pelo zinco em solução de NaCl (KARTISONAKIS *et al.*, 2016). Ao longo dos 61 dias, não houve ocorrência de corrosão vermelha e o produto de corrosão branco se limitou à região da borda da amostra, não cobrindo toda sua superfície. Além disso, a solução permaneceu límpida durante todo o tempo de

realização dos ensaios, indicando a boa aderência do produto de corrosão formado. Estes resultados mostram a excelente resistência à corrosão deste revestimento.

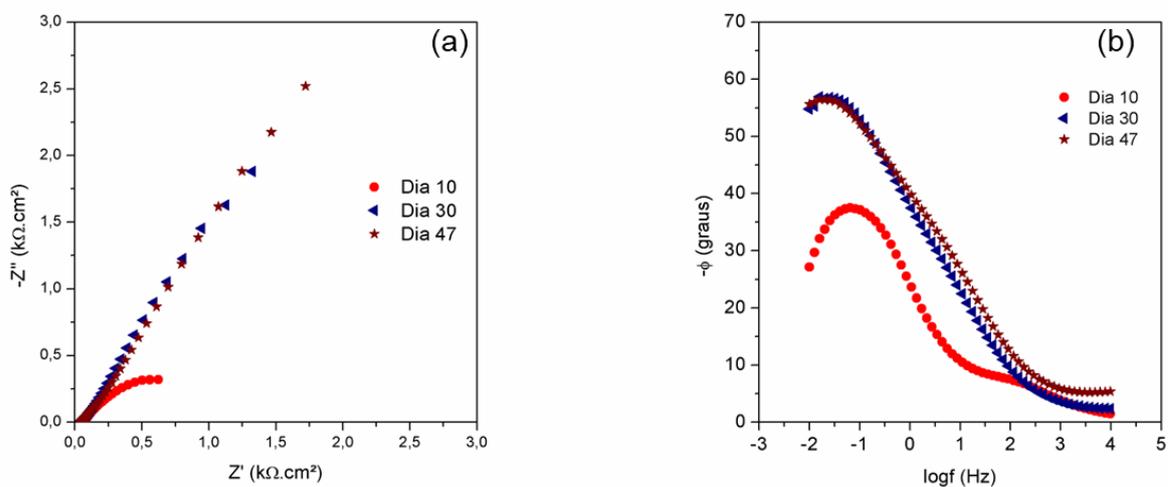
Figura 65 – Aspecto do ímã magnetizado revestido a partir o banho G1 em função do tempo.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 66 apresenta os diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) do ímã revestido a partir de G4. Novamente, neste espectro foi observado também duas constantes de tempo associadas aos produtos de corrosão e a dupla camada elétrica nos diferentes tempos de imersão (Figura 66 (b)). Foi observado também um aumento do diâmetro do arco capacitivo-resistivo associado ao aumento da resistência à corrosão de 10 para 30 dias (Figura 66(a)). De 30 dias para 47 dias a resistência a corrosão se manteve praticamente constante.

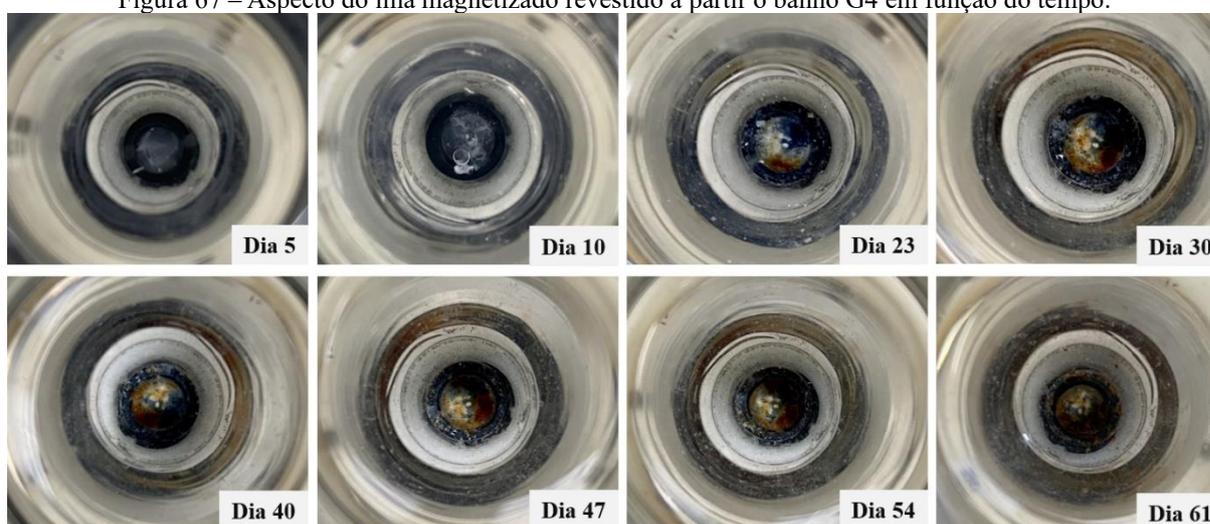
Figura 66 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã magnetizado revestido a partir do banho G4, a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ .



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 67 apresenta o aspecto visual em função do tempo de imersão para o ímã revestido a partir de G4. Observa-se a formação de bolhas na solução no 10º dia, podendo indicar o desprendimento de hidrogênio. Além disso, houve o aparecimento de um produto de corrosão esbranquiçado, podendo corresponder a  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$  e  $Zn_5(OH)_8Cl_2$ . No dia 23, houve o aparecimento de um ponto de corrosão vermelha, indicando a corrosão do substrato. Ao longo dos dias, a corrosão vermelha cresceu pela superfície da amostra, porém, no último dia de ensaio (dia 61), a corrosão vermelha não cobriu toda a superfície, que ainda apresentou regiões com produto de corrosão branco.

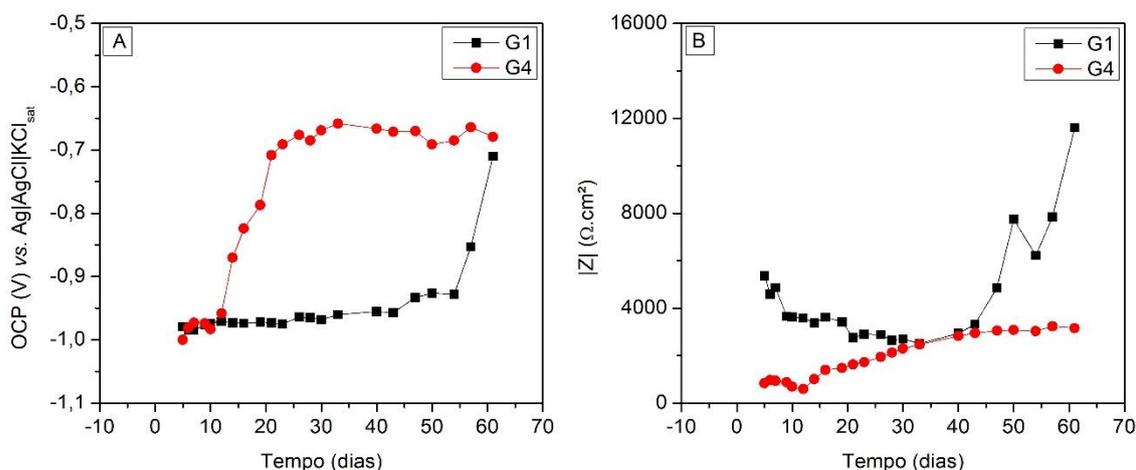
Figura 67 – Aspecto do ímã magnetizado revestido a partir o banho G4 em função do tempo.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 68 apresenta a variação do OCP e do módulo da impedância (em 10 mHz) em função do tempo para os ímãs magnetizados revestidos a partir de G1 e G4. Na análise de OCP, Figura 68 (A), observa-se que o OCP da amostra G1 se mantém quase constante por um longo período de tempo (entre os dias 5 e 43), e seu processo corrosivo se inicia muito mais tarde do que o da amostra revestida a partir de G4, apresentando aumento brusco de OCP apenas a partir do dia 55. A amostra revestida a partir de G4 apresentou aumento brusco de OCP a partir do dia 12. Na Figura 68 (B), nota-se que as impedâncias de G1 foram superiores às de G4 durante, praticamente, toda duração dos ensaios.

Figura 68 – Variação do OCP (A) e da impedância (B) em função do tempo para os ímãs magnetizados revestidos a partir de G1 e G4.



Fonte: Próprio Autor.

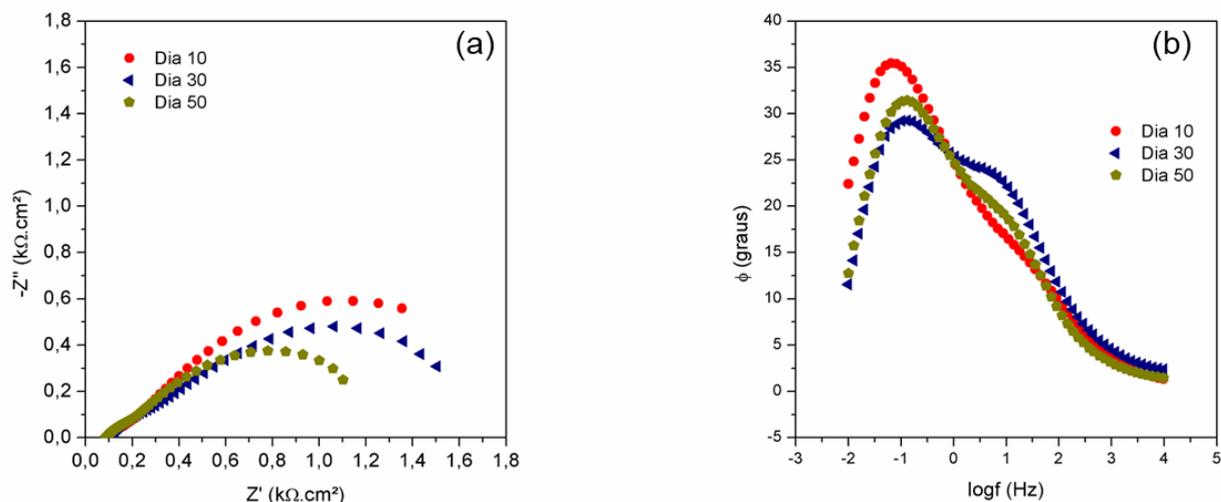
Comparando os resultados obtidos para os ímãs magnetizados revestidos a partir dos banhos G1 e G4, nota-se que o revestimento G1 apresentou melhor desempenho anticorrosivo. O revestimento G1 não apresentou corrosão vermelha durante os 61 dias de ensaio, enquanto o revestimento G4 apresentou no 23º dia. Além disso, comparando os espectros de EIS das duas amostras, G1 apresentou resistências muito superiores às de G4. O melhor desempenho anticorrosivo de G1 pode estar associado à sua maior espessura, uniformidade e menor presença de defeitos, como observado nas análises de MEV (Figura 59). Além disso, G1 apresentou fases mais ricas em níquel nas análises de DRX (Figura 62), melhorando a proteção por barreira do revestimento, uma vez que o níquel é o metal mais nobre da liga Zn-Ni.

Os revestimentos obtidos a partir dos banhos G<sub>0</sub>, G1 e G4 sobre ímã magnetizado, a 10 mAcm<sup>-2</sup> foram submetidos ao ensaio de molhabilidade com água destilada. Os ângulos de contato obtidos para as amostras revestidas a partir de G<sub>0</sub>, G1 e G4 foram de 91,1° ± 1,43°, 108,47° ± 7,22° e 101,46° ± 2,26°, respectivamente. Observa-se que a adição de OG no banho promoveu o aumento do ângulo de contato, diminuindo a molhabilidade e aumentando o caráter hidrofóbico dos revestimentos. O revestimento obtido a partir do banho G1 se apresentou mais hidrofóbico do que o obtido a partir de G4. Este resultado está em concordância com as análises de resistência à corrosão dos eletrodépósitos, uma vez que, quanto mais hidrofóbico o revestimento, menor é seu contato com o meio corrosivo, melhorando sua resistência à corrosão.

Amostras de ímã desmagnetizado revestidas a partir dos banhos G1 e G4 foram analisadas por EIS, em solução de NaCl 0,1 M, por 50 dias. A Figura 69 apresenta os digramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras revestidas a partir do banho G1. Nestes diagramas foram

observados também duas constantes de tempo (Figura 69 (b)) e diâmetro do arco capacitivo (Figura 69 (a)) da amostra diminui de 10 dias para 50 dias.

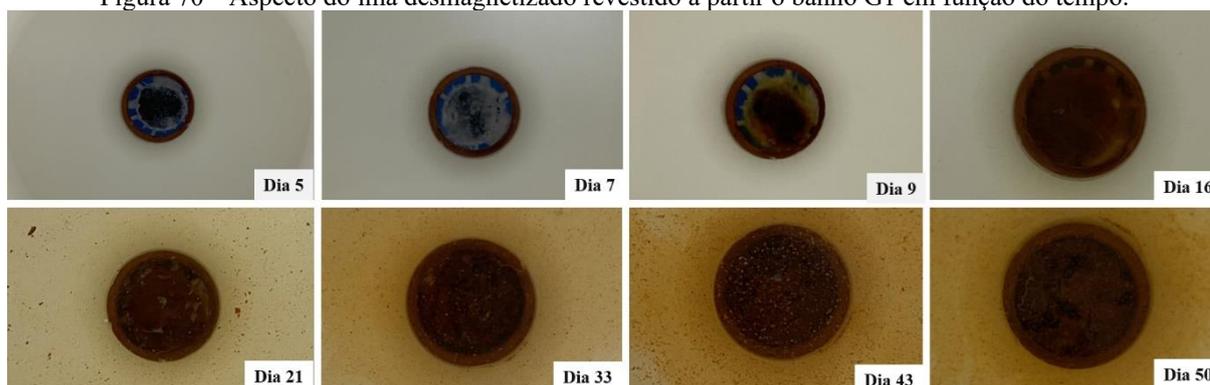
Figura 69 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã desmagnetizado revestida a partir do banho G1.



Fonte: Próprio Autor.

Ao longo dos ensaios de EIS, foi realizada a inspeção visual da amostra, como mostra a Figura 70. No 5 $^{\circ}$  dia houve a formação de bolhas na solução, que podem indicar a ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio. Além disso, houve a formação de um produto de corrosão esbranquiçado nas bordas da amostra que, com o passar do tempo, se forma por toda a sua superfície (dia 7). Os produtos de corrosão tipicamente formados pelo zinco em solução de NaCl são o hidróxido de zinco ( $Zn(OH)_2$ ), o óxido de zinco ( $ZnO$ ) e o simonkolleite ( $Zn_5(OH)_8Cl_2$ ) (KARTISONAKIS *et al.*, 2016). Uma vez que o revestimento é composto majoritariamente por zinco, o produto de corrosão de cor branca formado nos estágios iniciais do ensaio pode ser constituído por um ou mais desses compostos. No 9 $^{\circ}$  dia, ocorreu o aparecimento de corrosão vermelha, indicando a oxidação do substrato. Esta corrosão foi homoganeamente distribuída na região central da amostra, com a presença do produto de corrosão esbranquiçado nas bordas. No 16 $^{\circ}$  dia, houve a formação homogênea de corrosão vermelha em toda a superfície. No 21 $^{\circ}$  dia, houve a dispersão do produto de corrosão vermelha na solução, indicando seu desprendimento do substrato.

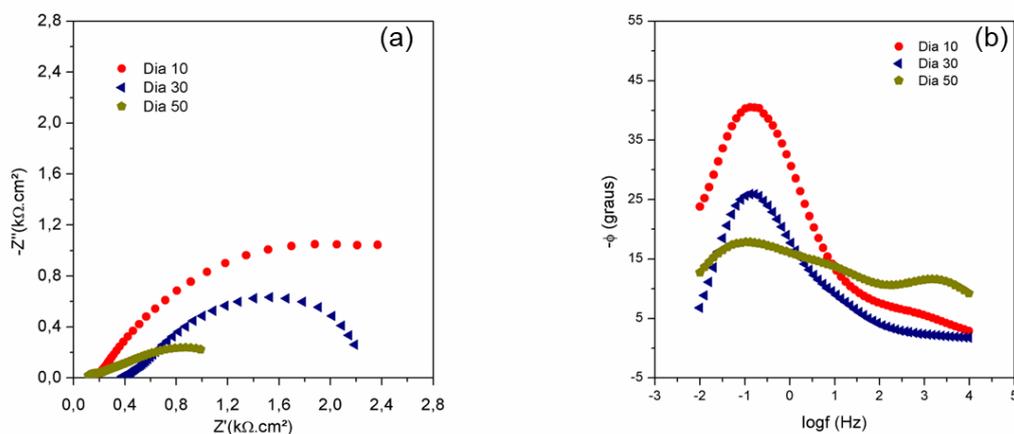
Figura 70 – Aspecto do ímã desmagnetizado revestido a partir o banho G1 em função do tempo.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 71 apresenta os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para os ímãs desmagnetizados revestidos a partir de G4. Assim como os resultados mostrados para os revestimentos anteriores sobre a liga NdFeB, nestes diagramas (Figura 71) foram observados também duas constantes de tempo (Figura 71(b)) e diâmetro do arco capacitivo (Figura 71(a)) da amostra diminui de 10 dias para 50 dias.

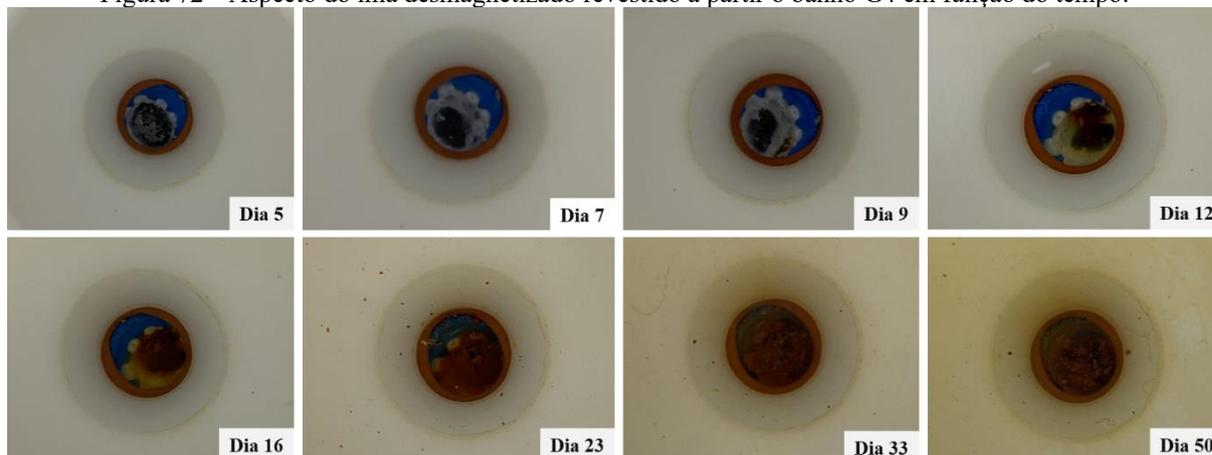
Figura 71 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o ímã desmagnetizado revestido a partir do banho G4.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 72 apresenta o aspecto visual do ímã desmagnetizado revestido a partir de G4 durante os ensaios de EIS. Observa-se que, inicialmente, houve a formação de um produto de corrosão esbranquiçado, concentrado na região das bordas da amostra. Este produto de corrosão cresceu sobre a superfície do ímã ao longo do tempo e pode corresponder a  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnO$  ou  $Zn_5(OH)_8Cl_2$ . No 9º dia houve o aparecimento de um ponto de corrosão vermelha, que cresceu ao longo dos dias, cobrindo totalmente a superfície da amostra no dia 33. No 23º dia se iniciou o desprendimento do produto de corrosão vermelha, alterando o aspecto límpido da solução.

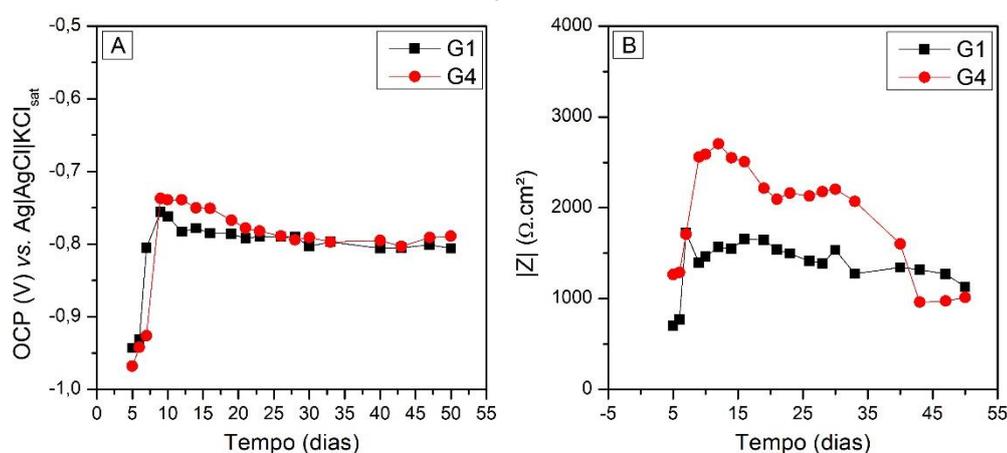
Figura 72 – Aspecto do ímã desmagnetizado revestido a partir o banho G4 em função do tempo.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 73 apresenta a variação do OCP e da impedância ( $|Z|$  em 10 mHz) em função do tempo, para os ímãs desmagnetizados revestidos a partir de G1 e G4. Pela análise do OCP, Figura 73 (A), observa-se que a corrosão de G1 se iniciou primeiro do que a de G4, tendo aumentado bruscamente o OCP no 7º dia. A partir do dia 21, o OCP de ambas as amostras assumiu valores muito próximos. Pela Figura 73 (B), observa-se que a impedância de G4 foi superior à de G1 durante a maior parte da realização dos ensaios, com exceção dos dias 7 e 50, no qual as impedâncias foram iguais, e nos dias 43 e 47, no qual a impedância de G1 foi superior à de G4.

Figura 73 – Variação do OCP (A) e da impedância (B) em função do tempo para os ímãs desmagnetizados revestidos a partir de G1 e G4.



Fonte: Próprio Autor.

Comparando os resultados obtidos para os ímãs desmagnetizados revestidos a partir dos banhos G1 e G4, nota-se que o revestimento G4 apresentou melhor desempenho

anticorrosivo. Ambas as amostras apresentaram corrosão vermelha no 9º dia. No entanto, a corrosão de G1 ocorreu sobre toda a superfície do ímã, enquanto a de G4 se iniciou pontualmente e só cobriu toda a superfície no 33º dia. O desprendimento do produto de corrosão vermelha se iniciou mais tarde (dia 23) para a amostra G4 do que para a amostra G1 (dia 21). No dia 50, último dia de ensaio, a solução de G4 se apresentou mais límpida que a de G1.

## 6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

### 6.1 Conclusão

A adição de OG no banho eletrolítico Zn-Ni favoreceu a codeposição anômala em todos os substratos analisados, uma vez que, com o aumento da concentração de OG no banho, os revestimentos apresentaram fases mais ricas em zinco nas análises de DRX e menor presença de níquel nas análises de EDS. Além disso, os voltamogramas cíclicos mostraram que o OG atrasa a deposição metálica, promovendo a obtenção de depósitos mais finos. Os ensaios de molhabilidade mostraram que o OG aumenta o ângulo de contato entre o revestimento e a água, tornando-o mais hidrofóbico.

Para o substrato de aço SAE 1020, revestido a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ , o aumento da concentração de OG no banho eletrolítico promoveu a obtenção de um revestimento mais uniforme, homogêneo e livre de poros. A resistência à corrosão dos revestimentos obtidos a partir dos banhos G1 e G4 foi avaliada por EIS ao longo de 61 dias. Ambos os revestimentos apresentaram bom desempenho anticorrosivo, uma vez que não ocorreu corrosão vermelha durante os 61 dias de ensaio. No entanto, o revestimento obtido a partir de G1 ( $10 \text{ mgL}^{-1}$  de OG) apresentou melhor desempenho anticorrosivo, o que pode estar associado à uma maior presença de níquel e à maior espessura deste revestimento.

Em relação à resistência à oxidação a altas temperaturas, o revestimento obtido a partir do banho G4 ( $75 \text{ mgL}^{-1}$  de OG), a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$  inibiu a oxidação do aço. Este revestimento apresentou maior oxidação nas análises de TGA, no entanto, as análises de DRX mostraram que não houve formação de óxidos com ferro na composição durante o tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$ . Dessa forma, este revestimento se mostrou adequado para a proteção do aço em altas temperaturas.

Para o ímã NdFeB magnetizado, revestido a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ , o aumento da concentração de OG no banho promoveu a obtenção de um depósito menos uniforme e com presença de poros. A avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos obtidos a partir dos banhos G1 e G4 mostrou que o revestimento G1 apresentou excelente desempenho anticorrosivo, não tendo ocorrido corrosão vermelha ao longo dos 61 dias de ensaios. Já o revestimento obtido a partir de G4 apresentou corrosão vermelha no 23º dia. O melhor desempenho anticorrosivo de G1 foi atribuído à presença de fases ricas em níquel, à sua morfologia uniforme e com menor presença de defeitos, à maior espessura do revestimento e à sua característica hidrofóbica.

Nos ímãs NdFeB magnetizados, foi observado que a adição de OG no banho eletrolítico protegeu a superfície do substrato do ataque do banho ácido, reduzindo a absorção de hidrogênio pelo ímã durante a eletrodeposição. Este efeito reduz a possibilidade de fragilização por hidrogênio e promove uma melhor aderência entre o revestimento e o substrato.

Nos ímãs NdFeB desmagnetizados, revestidos a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ , o aumento da concentração de OG no banho não alterou a composição de fases do revestimento, uma vez que, nas análises de DRX, os eletrodepósitos obtidos a partir de G1 e G4 apresentam as mesmas fases. No entanto, no depósito obtido a partir de G1, os picos referentes à fase  $\alpha$  (solução sólida de zinco no níquel) foram mais intensos, indicando a maior presença desta fase nesse revestimento. Em relação à resistência à corrosão, o revestimento obtido a partir de G4 apresentou melhor desempenho anticorrosivo, quando comparado com o obtido a partir de G1.

## **6.2 Recomendação para Trabalhos Futuros**

Recomenda-se para trabalhos futuros realizar a caracterização dos revestimentos obtidos sobre ímã desmagnetizado, através das técnicas de MEV e EDS, e determinar os produtos de corrosão formados durante a imersão das amostras em meio salino através das técnicas de MEV, EDS e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X).

Sugere-se estudar o efeito da densidade de corrente na morfologia e composição dos revestimentos obtidos sobre ímãs NdFeB magnetizados e desmagnetizados, além de avaliar se a polaridade do ímã magnetizado exerce influência nas características morfológicas, composição de fases e resistência à corrosão dos revestimentos.

## REFERÊNCIAS

- ALBALAT, R. *et al.* **Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: influence of a phenolic derivative.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 20, n. 4, p. 635–639, 1990.
- ANWAR, S.; ZHANG, Y.; KAHN, F. **Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths.** *RSC Advances*, v. 8, n. 51, p. 28861–28873, 2018.
- ATTANASIO, S. A.; LATANISION, R. M. **Corrosion of rapidly solidified neodymium-iron-boron (NdFeB) permanent magnets and protection via sacrificial zinc coatings.** *Materials Science and Engineering: A*, v. 198, n. 1–2, p. 25–34, 1995.
- AZAR, M.M.K.; GUGTAPEH, H.S.; REZAEI, M. **Evaluation of corrosion protection performance of electroplated zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt. % NaCl solution.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 601, p. 125051, 2020.
- BALA, H. *et al.* **Electrochemical corrosion characterisation of intermetallic phases occurring in Nd–Fe–B type magnets.** *British Corrosion Journal*, v. 33, n. 1, p. 37–41, 1998.
- BAPTISTA, J. A. A. **Preparação e Estudo Eletroquímico de Zinco sobre Aço CFF e Efeito de Hidrogênio Gerado In Situ.** Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2011.
- BARCELÓ, G. *et al.* **Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 24, n. 12, p. 1249–1255, 1994.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.** 2. ed. New York: Wiley, 2001.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy.** 1. ed. Wiley, 2005.
- BI, M. *et al.* **Corrosion behavior of sintered CeNdFeB magnets in different solutions.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 703, p. 232–241, 2017.
- BLACKWOOD, D. J. *et al.* **Influence of the chemical composition of the plating solution on the ability of nickel coatings against to protect corrosion NdFeB magnets.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001.
- BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. E. **Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodeposition.** 2 ed. Nova Iorque: Plenum Press, 2000.
- BOIADJIEVA, T. *et al.* **Electrochemical studies on Zn deposition and dissolution in sulphate electrolyte.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 13, n. 5, p. 671–677, 2009.
- BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice.** Nova Iorque: Academic Press, 1963.

- BROWN, D.; MA, B.-M.; CHEN, Z. **Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 248, p. 432–440, 2002.
- BRUET-HOTELLAZ, J. P.; BONINO, A. R.; MAROLLEAU, E. C. **Structure of zinc–nickel alloy electrodeposits.** *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 881–886, 1999.
- ÇALIK, A. **Effect of cooling rate on hardness and microstructure of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 1060 Steels.** *International Journal of Physical Sciences*, v. 4, p. 514–518, 2009.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 9. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2014.
- CHAKRABORTY, A. *et al.* **Evolution of microstructure of zinc-nickel alloy coating during hot stamping of boron added steels.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 794, p. 672–682, 2019.
- CHASSAING, E.; WIART, R. **Electrocrystallization Mechanism of Zn-Ni Alloys in Chloride Electrolytes.** *Electrochimica Acta*, v. 37, p. 546–553, 1992.
- CHEN, J. *et al.* **Rare earth passivation and corrosion resistance of zinc coated NdFeB magnets.** *Journal of Rare Earths*, v. 40, n. 2, p. 302–308, 2022.
- CHENG, C W; CHENG, F. T.; MAN, H. C. **Improvement of protective coating on Nd–Fe–B magnet by pulse nickel plating.** *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 11, 1998.
- CHITRADA, K. *et al.* **Corrosion Behavior of Surface Modified NdFeB Permanent Magnet in Dilute Chloride Environments.** *Electrochimica Acta*, v. 123, p. 23–32, 2014.
- CHOWWANONTHAPUNYA, T.; PEERATATSUWAN, C. **The Study on High Temperature Degradation of AISI 1020 Low Carbon Steel in the Carburization State.** *RMUTP Research Journal*, v. 10, n. 2, 2016.
- COLEMAN, D. H.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E. **Hydrogen permeation inhibition by thin layer Zn-Ni alloy electrodeposition.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 28, p. 889–894, 1998.
- COUTO, C. P. *et al.* **Diffusion Analyses Using GDOES Technique of the 22MnB5 Press Hardened Steel with Al-Si and Zn-Ni Coatings.** *Materials Science Forum*, v. 930, p. 472–477, 2018.
- COUTO, C. P. *et al.* **The use of Scanning Vibrating Electrode Technique to Evaluate the Effect of Hot Stamping on the Corrosion Resistance of 22MnB5 press-hardened Steel Electroplated with Zn-Ni.** *Materials Research*, v. 22, n. 1, 2019.

- CRUZ, H. *et al.* **Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method.** *Journal of Materials Processing Technology*, v. 178, n. 1–3, p. 128–134, 2006.
- CUI, J. *et al.* **Manufacturing Processes for Permanent Magnets: Part I—Sintering and Casting.** *JOM*, v. 74, n. 4, p. 1279–1295, 2022.
- DAI, J.; YANG, Z.; LIU, Q. **Rare Earth Cerium Increases the Corrosion Resistance of NdFeB Magnets.** *Materials*, v. 13, n. 19, p. 4360, 2020.
- DE CAMPOS, M. F.; SAMPAIO DA SILVA, F. A. **Application of Micromagnetic Models for Barium Ferrite Magnets.** *Materials Science Forum*, v. 820, p. 199–204, 2015.
- DE OLIVEIRA, M. S. *et al.* **Avaliação da permeação por hidrogênio em corpos de prova tracionados do aço API 5L X60 utilizado no setor de petróleo e gás.** *Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB*, v. 1, n. 27, p. 104, 2015.
- DE OLIVEIRA, E. M. **Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni.** Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2008.
- DE OLIVEIRA, I. S. **Introdução À Física Do Estado Sólido.** São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- DE QUEIROZ, V. F. M. **Estudo dos Efeitos da Permeação do Hidrogênio em Aços 9Ni.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- DEDAVID, B. A. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores.** Porto Alegre, RS, Brasil: ediPUCRS, 2007.
- DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. **The adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium.** *Mathematical and Physical Sciences*, v. 270, n. 1340, p. 90–102, 1962.
- DU, W.; LIU, C.; YUE, Y. **Effect of passivation on the high-temperature oxidation behavior of hot-formed steel.** *Corrosion Science*, v. 202, p. 110318, 2022.
- ECCO, L. G. *et al.* **Waterborne acrylic paint system based on nanoceria for corrosion protection of steel.** *Progress in Organic Coatings*, v. 96, p. 19–25, 2016.
- ELKHATABI, F. *et al.* **Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys.** *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 10, p. 1645–1653, 1999.

- ELKHATABI, F.; SARRET, M.; MÜLLER, C. **Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 404, n. 1, p. 45–53, 1996.
- FABRI MIRANDA, F. J. *et al.* **Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in Sulfate Electrolytes**. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 1041–1049, 1996.
- FAN, D. W. **Critical review of hot stamping technology for automotive steels**. Proc. from the Materials Science & Technology Conference, Michigan, 2007.
- FERREIRA, J. M. *et al.* **Electrochemical and chemical characterization of electrodeposited zinc surface exposed to new surface treatments**. *Surface and Coatings Technology*, v. 294, p. 36–46, 2016.
- FIGUEROA, D.; ROBINSON, M. J. **The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels**. *Corrosion Science*, v. 50, n. 4, p. 1066–1079, 2008.
- FRATESI, R.; ROVENTI, G. **Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH<sub>4</sub>Cl**. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 22, p. 657–662, 1992.
- GARCIA, D. C. S. **Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H<sub>2</sub>S no aço utilizado**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2017.
- GHAMSARIZADE, R.; RAMEZANZADEH, B.; MOHAMMADLOO, H. E. **Corrosion measurements in coatings and paintings**. In: *ELECTROCHEMICAL AND ANALYTICAL TECHNIQUES FOR SUSTAINABLE CORROSION MONITORING*. Elsevier, p. 217-264, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780443157837000086>. Acesso em: 4 jul. 2024.
- GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. Boston, MA: Springer US, 2003.
- HALL, D.E. **Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coating - A Review**. *Plating and Surface Finishing*, v. 70, p. 59–65, 1983.
- HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. **Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys**. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 2010.
- HENG XIU, Y.; YONG, D.; ZHEN LUN, S. **The analysis of adhesion failure between Ni-coating and sintered NdFeB substrate**. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 266, 2011.

- ISLAM, M. N.; CHANNON, R. B. **Electrochemical sensors**. *In: BIOENGINEERING INNOVATIVE SOLUTIONS FOR CANCER*. Elsevier, p. 47-71, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128138861000048>. Acesso em: 5 jul. 2024.
- ISOTAHDON, E. *et al.* **Corrosion protection provided by electrolytic nickel and tin coatings for Nd–Fe–B magnets**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 585, p. 203–213, 2014.
- JAYASHREE, R.; JASWANTHI, D. K.; SHARMILA, S. **Analysis of hydrogen embrittlement in zinc electroplating**. *International Journal of Science and Research Archive*, v. 9, n. 1, p. 208–212, 2023.
- KARTISONAKIS, I. A. *et al.* **A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel**. *Corrosion Science*, v. 112, p. 289–307, 2016.
- KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura**. São Paulo: ABM, 1994.
- KIM, B.-K. **High Temperature Oxidation of Low Carbon Steel**. McGill University, Montreal, Canadá, 2003.
- KIM, A. S.; CAMP, F. E. **Effect of minor grain boundary additives on the magnetic properties of NdFeB magnets**. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 31, n. 6, p. 3620–3622, 1995.
- KIM, B.; LEE, Y.; KIM, Y. **A study on demagnetization heat treatment of waste neodymium iron boron (NdFeB) magnets by using computer simulation**. *PeerJ Materials Science*, v. 5, 2023.
- KONDRATIUK, J. *et al.* **Zinc coatings for hot sheet metal forming: Comparison of phase evolution and microstructure during heat treatment**. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 17–18, p. 4141–4153, 2011.
- KUMAR, C. M. P. *et al.* **Electrodeposition Based Preparation of Zn–Ni Alloy and Zn–Ni–WC Nano-Composite Coatings for Corrosion-Resistant Applications**. *Coatings*, v. 11, n. 6, p. 712, 2021.
- KUMAR, C. M. P.; VENKATESHA, T. V. **Characterization and Corrosion Behavior of Electrodeposited Zn and Zn-BN Coatings**. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, v. 42, n. 3, p. 351–359, 2012.
- LAI, G. Y. **High-Temperature Corrosion and Materials Applications**. ASM International, 2007.
- LAZANAS, A. C.; PRODRMIDIS, M. I. **Electrochemical Impedance Spectroscopy – A Tutorial**, *ACS Measurement Science Au*, v. 3, n. 3, p. 162–193, 2023.

- LAZGHAB, M. *et al.* **Wettability assessment of finely divided solids.** Powder Technology, v. 157, n. 1–3, p. 79–91, 2005.
- LEMOS, A. B. **Generalidades da Análise Térmica.** Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens, v. 15, 2003.
- LI, S. *et al.* **Graphene-Reinforced Zn–Ni Alloy Composite Coating on Iron Substrates by Pulsed Reverse Electrodeposition and Its High Corrosion Resistance.** ACS Omega, v. 6, n. 21, p. 13728–13741, 2021.
- LI, W. F. *et al.* **The role of Cu addition in the coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B permanent magnets.** Journal of Materials Research, v. 24, n. 2, p. 413–420, 2009.
- LIU, F. *et al.* **Corrosion resistance of environment-friendly sealing layer for Zn-coated sintered NdFeB magnet.** Materials and Corrosion, v. 62, n. 12, p. 1141–1148, 2011.
- LUSTMAN, B. **Study of the Deposition Potentials and Microstructures of Electrodeposited Nickel-Zinc Alloys.** Transactions of The Electrochemical Society, v. 84, p. 363–375, 1943.
- MACHADO, R.; SENCADAS, V. **Advanced techniques for characterizing bioinspired materials.** In: BIOINSPIRED MATERIALS FOR MEDICAL APPLICATIONS. Elsevier, p. 177-214, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081007419000073>. Acesso em: 7 jul. 2024.
- MACKENZIE, D. S. **Understanding the effect of boron in steels.** Thermal Processing Magazine. Disponível em: <https://thermalprocessing.com/understanding-the-effect-of-boron-in-steels/>. Acesso em: 16 maio 2024.
- MAIZELIS, A. O.; BAIACHNYI, B. I. **Corrosion of Neodymium Magnets in Polyligand Solutions.** Materials Science, v. 54, n. 4, p. 519–525, 2019.
- MAMANI, S. C. **Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration.** University of Puerto Rico, 2005.
- MICHLER, T.; NAUMANN, J. **Coatings to reduce hydrogen environment embrittlement of 304 austenitic stainless steel.** Surface and Coatings Technology, v. 203, n. 13, p. 1819–1828, 2009.
- MÜLLER, C.; SARRET, M.; BENBALLA, M. **Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 519, p. 85–92, 2002.
- MÜNCHEN, D. D.; VEIT, H. M.; RUSCHEL, G. B. **Caracterização de ímãs neodímio-ferroboro de discos rígidos (HDs).** 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves - RS, Brasil, 2016. Disponível em:

[https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=47&ano=\\_quinto](https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=47&ano=_quinto). Acesso em: 29 maio 2024.

NEUGEBAUER, R. *et al.* **Sheet Metal Forming at Elevated Temperatures**. CIRP Annals, v. 55, n. 2, p. 793–816, 2006.

OKAMOTO, H. **Supplemental Literature Review: Section III - Ni-Zn (Nickel-Zinc)**. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, v. 34, n. 2, p. 153–153, 2013.

OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. **Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Wiley, 2011.

ORDINE, A. P. **Eletrodeposição de Zn-Ni-P e Zn-Fe-P**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

ORIANI, R. A. **Hydrogen Embrittlement of Steels**. Annual Review of Materials Science, v. 8, p. 327–357, 1978.

PACHECO, W. F. *et al.* **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos**. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 2. ed. Hoboken, NJ, Estados Unidos: John Wiley & Sons, 2006.

PINTO, A. M. F. R.; OLIVEIRA, V. B.; FALCÃO, D. S. **Experimental methods of characterization**. *In: DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS FOR PORTABLE APPLICATIONS*, p. 113-155, 2018.

PLETCHER, D. *et al.* **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Woodhead Publishing, 2011.

PUNITH KUMAR, M. K. *et al.* **Microstructure, morphology and electrochemical properties of ZnFe-Graphene composite coatings**. Journal of Alloys and Compounds, v. 783, p. 820–827, 2019.

PUNITH KUMAR, M. K.; RAY, S.; SRIVASTAVA, C. **Effect of graphene addition on composition, morphology and corrosion behavior of ZnNiFe-graphene composite coatings**. Diamond and Related Materials, v. 107, p. 107904, 2020.

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

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**, v. 10. 2. ed. New York: Dekker, 1995.

RATNA, D. **Characterization, performance evaluation and lifetime analysis of thermoset resin**. *In: RECENT ADVANCES AND APPLICATIONS OF THERMOSET RESINS*, 2. ed, p. 503-582. Elsevier, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323856645000041>. Acesso em: 7 jul. 2024.

- REKHA, M. Y.; SRIVASTAVA, C. **Microstructural Evolution and Corrosion Behavior of ZnNi-Graphene Oxide Composite Coatings**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 50, n. 12, p. 5896–5913, 2019.
- ROSS, R. B. **Metallic Materials Specification Handbook**. 4. ed. Springer, 1992.
- SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; MATSUURA, Y. **Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials**. Japanese Journal of Applied Physics, v. 26, n. 6, p. 785–800, 1987.
- SAYYED, S. G. *et al.* **Copper oxide-based high-performance symmetric flexible supercapacitor: potentiodynamic deposition**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 34, n. 17, p. 1361, 2023.
- SEKI, A.; KAMEI, K. **Epitaxial Growth of Zn and Zn-Ni Electrodeposits on Steel Sheets**. ISIJ International, v. 32, n. 12, p. 1306–1310, 1992.
- SHERIDAN, R. S.; HARRIS, I. R.; WALTON, A. **The development of microstructure during hydrogenation–disproportionation–desorption–recombination treatment of sintered neodymium-iron-boron-type magnets**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 401, p. 455–462, 2016.
- SHI, X. *et al.* **Abnormal corrosion behavior of dual-main phase sintered (Ce,Nd)-Fe-B magnets in different sodium solutions**. Journal of Rare Earths, v. 38, n. 7, p. 735–741, 2020.
- SHIVAKUMARA, S. *et al.* **Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath**. Bulletin of Materials Science, v. 30, n. 5, p. 455–462, 2007.
- SQUARA, P. C. **Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2009.
- SONG, Y. W. *et al.* **A comparative study on the corrosion behavior of NdFeB magnets in different electrolyte solutions**. Materials and Corrosion, v. 59, n. 10, p. 794–801, 2008.
- SRIRAMAN, K. R. *et al.* **Hydrogen embrittlement of Zn-, Zn-Ni-, and Cd-coated high strength steel**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 43, n. 4, p. 441–451, 2013.
- TANZI, M. C.; FARÈ, S.; CANDIANI, G. **Techniques of Analysis**. In: FOUNDATIONS OF BIOMATERIALS ENGINEERING, p. 393-469. Elsevier, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081010341000074>. Acesso em: 7 jul. 2024.
- TENAUD, P.H.; LEMAIRE, H.; VIAL, F. **Recent improvements in NdFeB sintered magnets**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 101, n. 1–3, p. 328–332, 1991.

- TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies**. 2. ed. CRC Press, 2006.
- VIANNA, C. S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- VIVIER, V.; ORAZEM, M. E. **Impedance Analysis of Electrochemical Systems**. Chemical Reviews, v. 122, n. 12, p. 11131–11168, 2022.
- WANG, F. *et al.* **Corrosion Resistance of Electroplating of Cu-Ni/P Coatings on NdFeB Magnet Materials**. International Journal of Electrochemical Science, v. 15, n. 10, p. 10476–10487, 2020.
- WANG, S. *et al.* **Electrochemical impedance spectroscopy**. Nature Reviews Methods Primers, v. 1, n. 1, p. 41, 2021.
- WEST, A. R. **Basic Solid State Chemistry**. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1999.
- WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**. Edusp, 2003.
- XIANG, T. *et al.* **Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low carbon steel**. Materials and Design, v. 114, p. 65–72, 2016.
- YU, L. Q.; WEN, Y. H.; YAN, M. **Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 283, n. 2–3, p. 353–356, 2004.
- ZHANG, P. *et al.* **Effect of pretreating technologies on the adhesive strength and anticorrosion property of Zn coated NdFeB specimens**. Applied Surface Science, v. 363, p. 499–506, 2016.
- ZHANG, K. *et al.* **Long-term effects of electrochemical corrosion on magnetic properties of sintered NdFeB magnets**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 538, p. 168309, 2021.
- ZHOU, P. *et al.* **Graphene Containing Composite Coatings as a Protective Coatings against Hydrogen Embrittlement in Quenching & Partitioning High Strength Steel**. Journal of The Electrochemical Society, v. 163, n. 5, p. D160–D166, 2016.