

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO PAULO DANTAS DE CARVALHO

AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA  
LIGA Zn-Ni ELETRODEPOSITADA SOBRE O AÇO SAE 1020

CAMPINA GRANDE  
2021

JOÃO PAULO DANTAS DE CARVALHO

AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA  
LIGA Zn-Ni ELETRODEPOSITADA SOBRE O AÇO SAE 1020

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.  
Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE  
2021

- C331a Carvalho, João Paulo Dantas de.  
Avaliação da permeação do hidrogênio através da liga Zn-Ni eletrodepositada sobre o aço SAE 1020/ João Paulo Dantas de Carvalho. – Campina Grande, 2021.  
121 f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.  
"Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".  
Referências.
1. Fragilização por Hidrogênio. 2. Permeação por Hidrogênio. 3. SAE 1020. 4. Eletrodeposição de Zn-Ni. 5. Corrosão. I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.
- CDU 620.193(043)

JOÃO PAULO DANTAS DE CARVALHO

AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA  
LIGA Zn-Ni ELETRODEPOSITADA SOBRE O AÇO SAE 1020

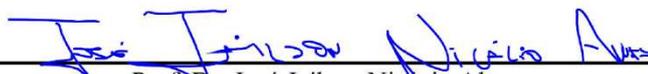
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Campina Grande.

Aprovado em: 23/09/2021, pela banca examinadora constituída pelos seguintes  
membros:



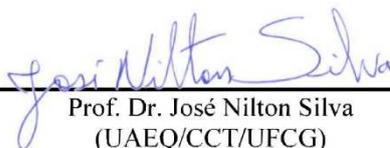
---

Prof Dr Eudésio Oliveira Vilar  
(UAEQ/CCT/UFCG)



---

Prof. Dr. José Jaílson Nicácio Alves  
(UAEQ/CCT/UFCG)



---

Prof. Dr. José Nilton Silva  
(UAEQ/CCT/UFCG)



---

Prof. Dr. Bruno Allison Araujo  
(IFPB – Esperança)



---

Profª Drª. Juliana De Figueiredo Lima  
(UNIFESSPA)

Dedico este trabalho a minha Avó materna  
Maria Ferreira Dantas

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, Teresa e Francisco, por todo apoio e paciência comigo. Sem eles este trabalho não teria sido realizado.

Ao Prof. Eudésio por toda paciência, todas as dúvidas tiradas e conversas formais e informais, agradeço e sou muito grato pelo orientador que tenho.

Gostaria de agradecer a Esdras por disponibilizar o metal de base usado neste trabalho, assim como agradecer pela usinagem das amostras.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Mecânica Danielle e João Victor, por realizarem meus experimentos de MEV e Tração.

Agradeço ao Prof. João Batista por disponibilizar os laboratórios para realização dos meus experimentos fora do LEEQ.

Agradecer a todos colegas do LEEQ por tornarem a experiência do trabalho acadêmico mais agradável, agradeço também por todos os momentos de conversa e descontração.

À Dra Mirtes minha psiquiatra que cuidou de mim no que talvez foi o momento mais difícil da minha vida e por ajudar imensamente na minha recuperação, o que tornou este trabalho ter sido concluído.

À minha namorada Lilianne, por me aguentar durante este tempo todo, por me apoiar e não me deixar desistir, por isto tudo eu sou eternamente grato

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia química da UFCG por viabilizar o desenvolvimento do doutorado e a todo seu corpo docente.

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

Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, eles são a abertura para achar as que estão certas”. (Carl Sagan)

## RESUMO

A fragilização por hidrogênio, de um metal ou liga, é um problema industrial que pode levar a danos estruturais, quando em condições ótimas acontecerá. Com base nesta premissa o presente estudo teve como objetivo estudar o efeito mitigador da permeação do hidrogênio, pela liga Zn-Ni eletrodepositada sobre Aço SAE 1020. Esta liga, com baixo teor de carbono, é um dos aços mais comumente utilizados na indústria de processo, com excelente relação custo benefício comparado com outros aços destinados ao mesmo propósito. Foram escolhidas duas metodologias para galvanizar este aço com a liga Zn-Ni; uma a base de cloretos e outra a base de sulfatos, com intuito de comparar seus efeitos à permeação de hidrogênio. Inicialmente, foi realizada uma caracterização da corrosão eletroquímica destes e sua análise morfológica, onde ficou constatado que estes revestimentos protegem o metal de base tanto à corrosão quanto a difusão de hidrogênio, porém o processo de eletrodeposição do Zn-Ni a base de sulfatos obteve uma maior concentração de níquel e melhor resistência a corrosão de acordo com os dados obtidos e permeação. Os revestimentos de Zn-Ni diminuíram a susceptibilidade do SAE 1020 à permeação por hidrogênio; onde o revestimento a base de sulfatos obteve razão de alongamento de 95%.

Palavras-Chave: Fragilização por hidrogênio; Permeação por hidrogênio; SAE 1020; Eletrodeposição de Zn-Ni; Corrosão.

## ABSTRACT

The embrittlement by hydrogen, of a metal or an alloy, is an industrial problem that can lead to structural damage, when in optimal conditions it will happen. Based on this premise, the present study aimed to study the mitigating effect of hydrogen permeation, by the Zn-Ni alloy electrodeposited on SAE 1020 Steel. This alloy, with low carbon content, is one of the most commonly used steels in the process industry, with an excellent cost-benefit ratio compared to other steels intended for the same purpose. Two methodologies were chosen to galvanize this steel with the Zn-Ni alloy; one based on chlorides and the other based on sulfates, in order to compare their effects to hydrogen permeation. Initially, a characterization of the electrochemical corrosion of these and its morphological analysis was performed, where it was found that these coatings protect the base metal both to corrosion and hydrogen diffusion, but the Zn-Ni electrodeposition process based on sulfates obtained a higher nickel concentration and better corrosion resistance according to the obtained data and permeation. Zn-Ni coatings decreased the susceptibility of SAE 1020 to hydrogen permeation; where the coating based on sulfates obtained an elongation ratio of 95%.

Key words: Hydrogen embrittlement; hydrogen permeation; SAE 1020; Zn-Ni Electrodeposition; Corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aprisionadores de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida	26
Figura 2 - Esquema geral do mecanismo de absorção do hidrogênio com um metal ....	27
Figura 3 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal; 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula de hidrogênio na superfície do metal; 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal; 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido .....	29
Figura 4 - Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal. ....	31
Figura 5 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador. ....	32
Figura 6 - O empolamento induzido pelo hidrogênio numa placa de aço.....	33
Figura 7- Estrutura do aço: Cubo de Face Centrada.....	35
Figura 8 - Estrutura do aço: Cubo de Corpo Centrado .....	35
Figura 9- Curva Típica de permeação de hidrogênio .....	37
Figura 10 - Identificação dos tempos característicos em uma curva de permeação .....	38
Figura 11- Set-up experimental da célula Devanathan-Stachurski .....	41
Figura 12 - 'Permeabilidades' de deutério através de amostras do aço Eurofer nas formas não revestida (bare) e revestida (alumina).....	44
Figura 13 - Efeito de uma fina camada de Cádmio na permeação por hidrogênio .....	45
Figura 14 - Curvas de permeação de H <sub>2</sub> com relação ao tempo para um substrato de aço SAE 1006 (a), revestimento (b) Zn, Zn – Ni e Cd.....	47
Figura 15 - Representação esquemática das etapas de transferência de massa, transferência de carga e eletrocristalização do processo de eletrodeposição de metais em meio aquoso.....	49
Figura 16 - Diagrama de Fases do sistema Zn-Ni .....	53
Figura 17 - Fatores de corrente e tensão em resposta a um sinal aplicado .....	54
Figura 18 - Representação gráfica do diagrama de Nyquist.....	55
Figura 19- Tipos mais comuns de diagrama de impedância de Nyquist e seus .....	57
Figura 20 – Fluxograma da metodologia aplicada: (a) Ensaios Eletroquímicos; (b) Ensaios Mecânicos .....	59
Figura 21 - Amostras do aço SAE 1020, usinadas .....	60
Figura 22 - Geometria dos corpos de prova para ensaio de tração.....	60
Figura 23- Amostras do aço SAE 1020, usinadas e polidas; (a) amostra para análise eletroquímica, (b) amostra para teste de tração .....	61
Figura 24 - Set-up experimental para os ensaios de eletrodeposição .....	63
Figura 25- (a) Fonte de corrente contínua; (b) Ensaio de Eletrodeposição .....	63
Figura 26 - Adaptador para eletrodeposição.....	64
Figura 27 - Set-up para ensaios de polarização potenciodinâmica.....	65
Figura 28- Gráfico típico de polarização potenciodinâmicas.....	66
Figura 29 - (a) Rampa de programação de potencial aplicado; (b) Perfil resultante da voltametria cíclica .....	67
Figura 30 - Exemplo de uma curva de impedância. ....	67

Figura 31 - Variação da corrente aplicada para Amostra Saturada e Virgem (a), Subtração dos efeitos de impureza e tratamentos, comparando as amostras saturadas e virgem (b) .....	69
Figura 32 - Taxa da dessorção do Hidrogênio versus o tempo (adaptado) .....	71
Figura 33 - Set-up experimental para os ensaios de permeação .....	72
Figura 34 - Potenciostato PAR ( <i>Pricenton Applied Research</i> ) – Modelo VMP3 .....	73
Figura 35- Curva típica de permeação de hidrogênio .....	74
Figura 36- Célula eletrolítica para os ensaios de hidrogenação: (a) eletrodo de DSA, (b) Eletrodo de DSA junto com o corpo de prova.....	74
Figura 37 - Gráfico Tensão-Deformação de Engenharia.....	75
Figura 38- Metalografia Aço SAE 1020 (MB) com aumento de 200X. ....	78
Figura 39- Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni a base de uma solução de cloretos (MBDZnCl) com aumentos de: (a) 2.000X; (b) 10.000X.....	79
Figura 40- Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni a base de uma solução de sulfatos (MBDZnSO <sub>4</sub> ) com aumentos de: (a) 200X; (b) 2.000X; (c) 10.000X. ....	79
Figura 41– (a) Polarização Potenciodinâmica de Tafel; (b) Polarização Potenciodinâmica para estimar a corrente de produção de hidrogênio. Ambas realizada com 0.1 mol.L <sup>-1</sup> de NaOH e à 25°C, para o MB, MBDZnCl e MBDZnSO <sub>4</sub> . ....	82
Figura 42 - Gráficos de Voltametria Cíclica (CV) realizada com NaOH 0,1 M à 25°C para: MB (a), MBDZnSO <sub>4</sub> (b) e MBDZnCl (c).....	85
Figura 43- Espectros de Impedância para: (a) MB; (b) MBDZnSO <sub>4</sub> (c) MBDZnCl... ..	89
Figura 44- Circuitos equivalentes usados para ajustar resultados experimentais de impedância eletroquímica: (a) Eletrodeposição Zn-Ni; (b) Metal de Base.....	90
Figura 45- Representação física do circuito elétrico equivalente, para o revestimento de Zn-Ni, à interface eletroquímica estudada.....	91
Figura 46 Cronoamperometria do MB em relação ao (a) MBDZnSO <sub>4</sub> ; (b) MBDZnCl. Realizadas com NaOH 0,1 M à 25°C. ....	93
Figura 47- Taxa de dessorção de hidrogênio das amostras revestidas: (a) MBDZnSO <sub>4</sub> ; (b) MBDZnCl .....	94
Figura 48- Curvas experimentais de Permeação de hidrogênio, realizadas com NaOH 0,1 M à 25°C.....	97
Figura 49 - Representação de diferentes tipos de discontinuidades em revestimentos galvanizados: (A) poro de substrato entalhado, (B) fissuras de espessura, (C) poro de substrato entalhado em U aberto, (D) poros mascarados ou em ponte, (E) poro de espessura, (F) poro fechado, (G) poro sem saída e (H) fissuras fechadas .....	99
Figura 50- Gráficos de Tensão vs Deformação de Engenharia das amostras com e sem hidrogenação.....	100
Figura 51- MEV da fratura do MB com aumentos de (a) 38 vista superior; (b) 38 com visão lateral; (c) 200 vista superior e (d) 2000 vezes; vista superior. ....	103
Figura 52- MEV da fratura do MB saturado com hidrogênio com aumentos de (a) 38 vista superior; (b) 38 com vista lateral; (c) 200 vista superior e (d) 2000 vezes, vista superior. ....	104
Figura 53- MEV da fratura do MBDZnSO <sub>4</sub> hidrogenada com aumentos de (a) 65 vista superior; (b) 65 X com visão lateral; (c) vista superior 200 e (d) 2000 vezes, vista superior. ....	106

Figura 54- MEV da fratura do MBDZNCI hidrogenado com aumentos de (a) 61 vista superior; (b) 90 vista lateral; (c) 200 vista superior e (d) 2000 vezes, vista superior... 107

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Composição Nominal do Aço SAE-1020 (ISHAK et al. 2014).....	23
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do aço SAE 1020 .....	23
Tabela 3 - Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química (GABRIELLI et al. 2006).....	30
Tabela 4- Permeabilidade ao hidrogênio de alguns metais selecionados a 500 °C (NEMANIČ, 2019).....	43
Tabela 5 - Composição e parâmetros operacionais do banho a base de cloretos (CALCIOLARI, 2011) .....	61
Tabela 6 - Composição e parâmetros operacionais do banho ácido (GHAZIOF & GAO, 2014).....	62
Tabela 7 – Composição química das ligas eletropositadas Zn-Ni, por EDX. ....	81
Tabela 8 - Dados da extrapolação da curva de Tafel.....	83
Tabela 9 - Parâmetros do Circuito Equivalente.....	92
Tabela 10 - Teor de Hidrogênio absorvido durante o procedimento de eletrodeposição	95
Tabela 11 - Estimativa dos parâmetros Difusividade Permeabilidade e Solubilidade ...	98
Tabela 12 - Propriedades mecânicas retirados do gráfico tensão vs deformação .....	100

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ARBL – Tipo de aço: Alta Resistência e Baixa Liga
- C – Carbono
- CCC – Cubo de corpo Centrado
- CE – Contra Eletrodo
- CFC – Cubo de Face Centrada
- MBDZNCI – Metal de Base SAE 1020 eletrodepositado com a Liga Zn-Ni a base de cloretos
- MBDZNCI com H - Metal de Base SAE 1020 eletrodepositado com a Liga Zn-Ni a base de cloretos Hidrogenado
- CV – Voltametria Cíclica
- DSA<sup>®</sup> – DE NORA Dimensional Stable Anode
- e<sup>-</sup> - Elétron
- E<sub>AD</sub> – Energia de Ativação Difusional
- E<sub>AT</sub> – Energia de Ativação de Sítio
- EIS – Impedância Eletroquímica
- E<sub>L</sub> – Energia de Ligação com o Sítio
- E<sub>S</sub> – Energia de Ponto de Sela
- M – Sítio aprisionador
- MB – Metal de Base SAE 1020
- MB com H – Metal de base SAE 1020 hidrogenado
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MH<sub>ADS</sub> – Sítio Aprisionador com Hidrogênio adsorvido
- PAR - *Pricenton Applied Research*
- PEH – Plano Externo de Helmholtz
- RE – Eletrodo de Referência
- SAE - *Society of Automotive Engineers*
- SCE – Eletrodo de Referência de Calomelano
- MBDZNSO<sub>4</sub>- Metal de Base SAE 1020 eletrodepositado com a Liga Zn-Ni a base de Sulfatos
- MBDZNSO<sub>4</sub> com H - - Metal de Base SAE 1020 eletrodepositado com a Liga Zn-Ni a base de Sulfatos Hidrogenado
- WE – Eletrodo de Trabalho
- α – Fase da liga zinco-níquel
- γ - Fase da liga zinco-níquel
- η - Fase da liga zinco-níquel

### LISTA DE SÍMBOLOS

$c_0$ – Concentração de hidrogênio de subsuperfície;	[mol.m <sup>-3</sup> ]
$J(t)$ – Fluxo de difusional do Hidrogênio;	[μA.cm <sup>-3</sup> ]
$c$ – Concentração de Hidrogênio;	[mol.m <sup>-3</sup> ]
$x$ – Distância;	[m]
$t$ – tempo	[s]
$D$ – Difusividade	[m .s <sup>-1</sup> ]
$J_{SS}$ – Fluxo difusional do hidrogênio no estado estacionário	[μA.cm <sup>-3</sup> ]
$t_L$ – Time-lag	[s]
$A_2$ – Parâmetro da equação Sigmoidal para estimativa da difusividade	[s]
$[-]$	
$P$ – Permeabilidade	[mol.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$S$ – Solubilidade	[mol.m <sup>-3</sup> ]
$E_{we}$ – Potencial do Eletrodo de Trabalho	[V]
$Z$ – Impedância Eletroquímica	[-]
$R$ – Resistência Elétrica	[Ω]
$R_P$ – Resistência a polarização	[Ω]
$I_{corr}$ – Corrente de corrosão	[A]
$E_{corr}$ – Potencial de Corrosão	[V]
$IF$ – Índice de Fragilização	[-]
$\sigma_{RT}$ - Resistência a Tração	[Pa]
$\sigma_{RTH}$ -Resistência a Tração do material hydrogenado	[Pa]

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
1.1	Justificativa .....	19
2	OBJETIVOS .....	20
2.1	Objetivos Gerais .....	20
2.2	Objetivos Específicos .....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Aço carbono .....	21
3.2	Fragilização por Hidrogênio .....	24
3.2.1	Interação Hidrogênio-Metal .....	26
3.2.2	Mecanismo interno de difusão do hidrogênio .....	31
3.2.3	Tipos de Danos Induzidos Pelo Hidrogênio em Metais e Ligas .....	33
3.2.4	Difusão do Hidrogênio em Metais e Ligas.....	34
3.2.5	Técnica Eletroquímicas de Permeação de Hidrogênio .....	40
3.3	Método de Prevenção da Fragilização por Hidrogênio por Eletrodeposição ..	42
3.4	Eletrodeposição.....	47
3.4.1	Fundamentos teóricos sobre a Eletrodeposição.....	48
3.4.2	Eletrodeposição Zn-Ni.....	50
3.5	Ensaio Eletroquímicos.....	53
3.5.1	Impedância Eletroquímica (EIS) .....	53
4	METODOLOGIA .....	58
4.1	Fluxograma da metodologia aplicada .....	58
4.2	Preparação das amostras .....	60
4.3	Eletrodeposição.....	61
4.4	Ensaio Eletroquímicos.....	64
4.4.1	Ensaio de Resistência a Corrosão (RP) .....	64
4.4.2	Polarização Potenciodinâmica.....	65
4.4.3	Voltametria Cíclica (CV) .....	66
4.4.4	Impedância Eletroquímica.....	67
4.4.5	Hidrogênio retido no processo de eletrodeposição.....	68
4.4.6	Ensaio de Permeação .....	71
4.5	Ensaio de hidrogenação.....	74
4.6	Ensaio de Tração .....	75
4.7	Análise Morfológica .....	76

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
5.1	Caracterização Morfológica.....	78
5.2	Caracterização Eletroquímica .....	81
5.2.1	Polarização Potenciodinâmica.....	81
5.2.2	Voltametria Cíclica (CV). .....	84
5.2.3	Impedância Eletroquímica (EIS) .....	87
5.2.4	Hidrogênio retido no processo de eletrodeposição.....	93
5.2.5	Permeação de Hidrogênio.....	96
5.3	Testes de fragilização por hidrogênio .....	100
6	CONCLUSÕES.....	109
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	110
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111

## 1 INTRODUÇÃO

A combinação de baixo custo, associada à boa resistência mecânica e a fácil manipulação, torna o aço carbono, do tipo AISI 1020, muito atrativo para a construção de estruturas e equipamentos. No entanto, como este aço não tem adição de elementos de liga, como cromo, manganês entre outros, logo possui baixa resistência à corrosão, podendo assim apresentar falhas mecânicas, que são os locais preferidos para a iniciação para o ataque do hidrogênio, onde este é um dos motivos que causam a fragilização e degradação das propriedades mecânicas dos aços (CALLISTER, 2002).

A forma ideal de se prevenir a corrosão, desde que se tenha conhecimento do meio corrosivo e dos esforços mecânicos a que a peça esteja sujeita, é a escolha correta do material a ser utilizado. Porém, muitas vezes o custo elevado e a incapacidade do material de ser útil para determinada atividade são fatores que podem impedir que o determinado aço tenha resistência à corrosão desejada. Nesse sentido, e levando em consideração que a corrosão é comumente um fenômeno superficial, uma forma possível e de mais baixo custo de combatê-la é aplicar um revestimento protetor sobre o material, suscetível à corrosão, na forma de revestimentos metálicos e não metálicos (CALCIOLARI, 2011).

A evolução incessante das exigências ambientais e de resistência à corrosão na indústria de processos conduziu, no final dos anos 90, ao desenvolvimento de revestimentos formados por ligas metálicas de zinco. O zinco (Zn) e seus revestimentos de liga, tem aplicações em diferentes indústrias como automotiva, elétrica, aeroespacial, sendo usado como revestimentos metálicos de sacrifício para a proteção de componentes de aço, como alternativa ecológica ao procedimento mais utilizado: o revestimento tóxico de cádmio. O revestimento com Zn-Ni pode conferir boas propriedades mecânicas, como dureza, resistência ao desgaste etc., em comparação com os revestimentos puros de Zn (CALCIOLARI, 2011).

A absorção do hidrogênio atômico, ocorre comumente, em aços, com o uso de proteção catódica, galvanoplastia, corrosão dentre outros processos eletroquímicos. Em todos os casos os átomos de hidrogênio podem se combinar rapidamente para formar moléculas de H<sub>2</sub> que podem coalescer formando bolhas que se desprendem da superfície do metal, porém uma porção de hidrogênio adsorvido na superfície do metal, permanece na sua forma atômica sendo absorvido, em seguida, pela estrutura cristalina do material. Entretanto esta fração absorvida pode vir a causar danos na estrutura do metal, originando perda das suas propriedades mecânicas como: resistência à tração, tenacidade à fratura, taxa de propagação de trincas necessário para causar falha. O dano a estrutura pode ser

premature e até catastrófico, acarretando o fenômeno conhecido por “fragilização por hidrogênio” (CARVALHO, 2017).

Revestimentos com ligas binárias, como do tipo Zn-Ni, podem diminuir significativamente a difusão do hidrogênio no metal de base. No entanto pelo o que foi pesquisado, este estudo ainda é pouco explorado ou necessita de mais contribuições científicas sobre este efeito. A principal motivação deste trabalho é avaliar o efeito inibidor deste revestimento na permeação do hidrogênio.

### **1.1 Justificativa**

A fragilização por hidrogênio é pouco frequente em certas indústrias como a automobilística, em outras é um problema frequente, como a petrolífera. É um problema insidioso que pode levar a uma falha repentina de componentes de aço. Nas condições favoráveis, a fragilização por hidrogênio, irá ocorrer.

Desta forma o presente trabalho se propõe em testar dois banhos eletrolíticos de revestimento de Zn-Ni, um a base de cloretos e outro a base de sulfatos, gerando assim uma liga metálica com propriedades mecânicas desejáveis, como microdureza, resistência ao desgaste e ductilidade, alta proteção anticorrosiva e potencial de aplicação. Além disso, saber sua susceptibilidade em mitigar a difusão do hidrogênio no metal de base e assim diminuir a fragilização por hidrogênio.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Este trabalho temo como objetivo avaliar, a partir de dois banhos de eletrodeposição (soluções a base de cloreto e sulfato), a influência da camada formada pela liga Zn-Ni, sobre a permeação do Hidrogênio no metal de base constituído pelo aço de baixo carbono SAE 1020.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Efetuar um estudo acerca do comportamento corrosivo da liga de Zn-Ni através das técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica;
- Comparar o processo corrosivo da liga Zn-Ni, obtida em solução a base de sulfatos e cloretos;
- Obter experimentalmente as curvas de permeação de hidrogênio no metal de base e revestido com a liga Zn-Ni;
- Quantificar e analisar os dados de Permeabilidade, Solubilidade e Difusividade no metal de base e galvanizado;
- Caracterizar as propriedades mecânicas do material, com e sem depósito, usando ensaios de tração;
- Caracterização morfológica de superfície a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aço carbono

Na sociedade os aços possuem papel de destaque, sendo importantes por possuírem boa resistência mecânica, ductilidade, possibilidade de serem forjados, laminados, moldados, soldados, rosqueados e modificados em suas propriedades por meio de tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos. Aços formam o grupo mais complexo de ligas de uso comum. O efeito sinérgico de elementos de liga e tratamento térmico pode produzir uma enorme variedade de microestruturas e propriedades. Os efeitos de um único elemento de liga são modificados pela influência de outros elementos. Neste sentido o aço é uma liga de natureza complexa e sua definição não é simples, visto que os aços comerciais não simplesmente ligas binárias e podem, em função da adição de elementos de liga, aliados ou não processamentos térmico e/ou termomecânico adequado assumir formas diferentes, tais como: ARBL (Alta resistência e baixa liga); alto ou baixo teor de carbono, multifásicos ou aços com ultra-baixo teor de carbono livre intersticiais (CHIAVERINI, 1996; CALLISTER, 2002).

A constituição de um aço é composta basicamente de ferro e carbono, porém há sempre em sua constituição elementos secundários, como silício, manganês, fósforo e enxofre. Os elementos de liga de um aço podem modificar as suas características, tanto no processo de obtenção da liga, ainda na aciaria das siderúrgicas, obtendo-se, por exemplo, boa resistência mecânica e dureza combinada com ductilidade e tenacidade, como podem alterar a microestrutura durante uma transformação de fase, em tratamentos térmicos ou isotérmicos (ELISEI, 2008).

Já o aço carbono é uma liga metálica, dispendo de 0,008% a 2,11% de concentração de carbono em sua composição, e sua constituição de liga confere ao aço o seu nível de resistência mecânica. Aço carbono é um material de grande importância na indústria de petróleo e gás assim como na automotiva e construção civil. Pelo menos 80% de todos os componentes na indústria do petróleo e gás são feitos de aço carbono, por ser barato, prontamente disponível e facilmente fabricado. Todo esforço é feito para usá-lo, mesmo que mudanças no processo sejam necessárias para obter um serviço satisfatório. O ferro gusa é a base utilizada para criar diversos tipos de aço, assim sendo produto imediato da redução do minério de ferro pelo coque ou carvão e calcário em altas temperaturas. O aço carbono possui um custo acessível, oferecendo diversos tipos de aplicações, a quantidade

de carbono define sua classificação em: baixo (até 0,30% de carbono), médio (entre 0,3 a 0,6% de carbono) e alto (acima de 0,6% de carbono), neste caso quanto maior a concentração de carbono, mais resistente o aço é. Além de ferro e carbono, este aço possui alguns elementos resultantes do processo de fabricação como o Manganês (0,3 a 0,6%), silício (0,1 a 0,3%), fósforo (até 0,04%), enxofre (até 0,05%). Esses elementos de liga são adicionados para aumentar a resistência, dureza, resistência ao desgaste e tenacidade. As quantidades de elementos de liga podem variar entre 1 e 50%) (CHIAVERINI, 1996).

Esses elementos resultantes do processo são normalmente especificados da seguinte forma e tem os seguintes efeitos (CALLISTER, 2002):

- Carbono (C): responsável pela dureza do material em recozimento e normalização e pela sua temperabilidade. Ocorre o endurecimento do ferro pela têmpera pelo motivo da formação da martensita.
- Silício (Si): n caso de concentração é um elemento desoxidante, neutralizando a ação de óxido de carbono.
- Manganês (Mn): elemento desoxidante e dessulfurante, e ao se combinar com o enxofre, forma sulfeto de manganês, eliminando a fragilidade a quente que pode ocorrer.
- Fósforo (P): junto com o enxofre é considerado elemento nocivo, fragilizando a frio, diminuindo a resistência ao choque à temperatura ambiente do material.
- Enxofre (S): reduz a tenacidade do aço, às vezes causando desintegração devido a formação de fissuras no caso de forjamento ou laminação.

O sistema de classificação mais adotado na prática é o SAE, no qual o aço carbono utiliza o grupo 1xxx, classificado como:

- 10xx: Aço carbono comum
- 11xx: Ressulfurado
- 12xx: Ressulfurado e Refosforado
- 13xx: Contém cerca de 1,75% de Manganês
- 14xx: Contém uma concentração de Nióbio
- 15xx: Aço carbono com alto teor de Manganês

Segundo Callister (2002), o material em estudo (aço SAE 1020) é considerado um aço de baixo teor de carbono, tendo como característica microestrutural os

microconstituintes ferrita e perlita, apresentando, relativamente, baixa dureza e resistência mecânica, possuindo boa ductilidade e tenacidade. Nas Tabelas 1 e 2 abaixo estão descritas a composição nominal e algumas propriedades mecânicas deste aço, respectivamente. Suas principais características mecânicas são sua fácil usinabilidade, alta tenacidade, baixa dureza e de ampla aplicação na indústria mecânica em geral como peças comuns devido seu baixo custo.

Tabela 1 - Composição Nominal do Aço SAE-1020 (ISHAK et al. 2014)

Elemento %	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Co	Cu
	99.5	0.0910	0.005	0.196	0.0493	0.0158	0.0371	0.001	0.001

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do aço SAE 1020

Propriedade Mecânica	Limite de escoamento	de Resistência a tração	Módulo elasticidade
	350 MPa	420 MPa	205 GPa

A combinação de baixo custo, associada à boa resistência mecânica e a fácil manipulação, torna o aço carbono muito atrativo para a construção de estruturas e equipamentos. Estas características permitem ao aço carbono ser o material mais utilizado na engenharia e na indústria. Suas propriedades mecânicas viabilizam o seu uso na maioria das aplicações práticas mesmo na ausência de qualquer tratamento térmico (ALMEIDA, 2012).

É importante considerar que o aço carbono sem adição de elementos de liga possui baixa resistência à corrosão, levando à formação de filmes de óxidos/hidróxidos ou sais pouco aderentes e com mínima capacidade de proteger a superfície contra o ataque dos meios corrosivos. Geralmente apresenta defeitos de superfície, como inclusões, microtrincas e contorno de grãos, que são os locais preferidos para a iniciação à corrosão por pites (GOMES, et al., 2005). Desta forma, existe a necessidade de aplicações de recursos protetores, tais como: revestimento ou pintura capaz de garantir uma proteção contra a corrosão, emprego de inibidores de corrosão, dentre outros recursos (EMERSON et al. 2014).

### 3.2 Fragilização por Hidrogênio

Devido a sua pequena massa e dimensão, o hidrogênio possui elevado coeficiente de difusão (no aço carbono por exemplo, sua difusividade é de  $2,5 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s), podendo assim se difundir facilmente nos sólidos e de forma mais rápida, estando na forma atômica ou protônica. Segundo os autores Makishi et al. 2010; e Haq et al. 2013 nos metais, o hidrogênio atômico, presente na matriz metálica pode provocar danos às propriedades mecânicas do metal como: perda de ductilidade, empolamento, fragilização e outros fenômenos, em casos extremos pode até causar uma fissura no material (GEMELLI, 2001; MAMANI, 2005; ALVARO et al. 2014). Em determinadas condições, átomos de hidrogênio se combinam nas imperfeições passando para a forma molecular (H<sub>2</sub>), conseqüentemente há aumento de volume, provocando fissuras irreversíveis. Ao encontrar a superfície do metal, a molécula de hidrogênio tende a adsorver na superfície, para então dissociar na forma protônica. Uma parte do hidrogênio que dissociou pode se recombinar em moléculas de H<sub>2</sub> ou absorver no metal, atravessando a primeira camada superficial, onde, a partir deste ponto, o hidrogênio se difunde pelo material (DORIGON, 2003; ADDACH et al. 2005; BOIADJIEVA et al. 2013).

Existem vários métodos pelos quais o hidrogênio pode ser difundido no aço, como proteção catódica, reações de corrosão em meios ácidos, galvanoplastia, soldagem etc. A movimentação do hidrogênio por difusão no estado sólido acontece com relativa facilidade, mesmo em baixas temperatura. Existem vários parâmetros que afetam o comportamento mecânico do aço sob a presença de hidrogênio, como composição química, condição de carga de hidrogênio (temperatura, fonte de hidrogênio, condição da superfície, tempo de carga de hidrogênio), microestrutura do aço (tamanho e distribuição de fases diferentes, a dimensão do grão do aço e do grau de trabalho a frio etc) e condição de teste (temperatura, preparação da amostra, dimensão, taxa de deformação). Geralmente, nos aços em geral, com alta resistência são mais suscetíveis à fragilização por hidrogênio, esses aços são bastante utilizados na indústria, como aplicações aeroespaciais, indústrias nucleares, tanques de armazenamento de hidrogênio de alta pressão, indústrias de transporte, automotivas, setor de petróleo e gás etc (DONG et al. 2009; VENEZUELA et al. 2016; DWIVEDI et al. 2018).

Fatores responsáveis pela suscetibilidade da fragilização por hidrogênio (VENEZUELA et al. 2016; DWIVEDI et al. 2018).

- Resistência do material e nível de tensão residual no material;

- Pressão, temperatura e tempo de exposição;
- Taxa de deformação aplicada e condição da superfície de um material;
- Concentração ou quantidade de hidrogênio e quantidade de sítios aprisionadores de hidrogênio;
- Revestimentos metálicos e precipitados específicos;
- Microestrutura de um material;
- Solução que reage com metais (solução ácida);
- Tratamento térmico de um material;

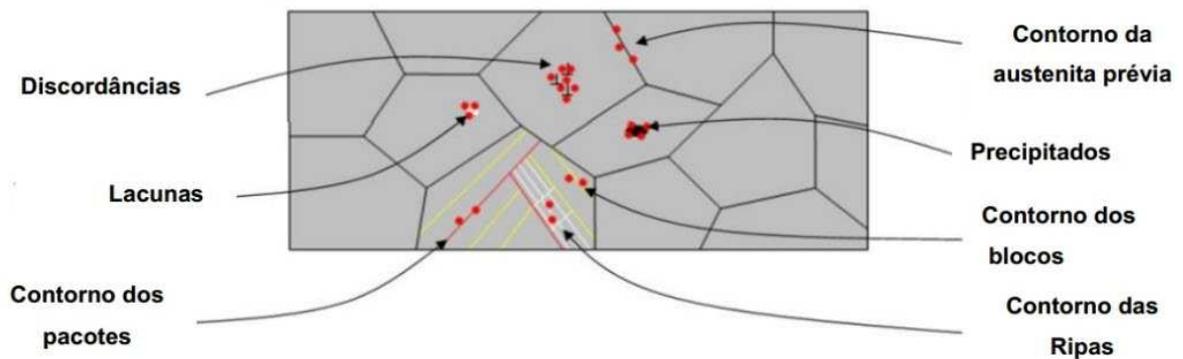
A susceptibilidade da fragilização por hidrogênio em aços, aumentam com o aumento da resistência mecânica, desde que não haja grande diferença na microestrutura. Concentrações crescentes de hidrogênio, tanto internas quanto externas, levam ao aumento da suscetibilidade a fragilização por hidrogênio. No entanto, a quantidade exata de hidrogênio necessária para causar fragilização pode ser afetada por outros fatores. O valor crítico pode depender da tensão aplicada, microestrutura, nível de resistência à tração. A condição da superfície do aço também afeta consideravelmente a suscetibilidade a esta fragilização. Especificamente, a presença de concentradores de tensão, como entalhes, arranhões na superfície e marcas de usinagem, aumenta a sensibilidade ao hidrogênio. A concentração hidrogênio retido é um fator importante que influencia a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio no aço. A captura de hidrogênio se refere ao processo pelo qual o hidrogênio entra no aço e fica preso em certos defeitos na rede (VENEZUELA et al. 2016).

Ao difundir, o hidrogênio não fica homogeneamente distribuído dentro dos materiais. Ele pode ser encontrado em sítios da rede ou segregado em imperfeições atômicas ou microestruturais, tais como lacunas, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grão, vazios, partículas de segundas fases e campos de tensões elásticas, como pode ser visto no esquema da Figura 1. De forma geral, estas discontinuidades da rede cristalina reduzem as tensões induzidas pelo hidrogênio na rede, resultando em um aumento do tempo médio de residência do hidrogênio nessas regiões. Em alguns casos, essas regiões agem como reservatórios que retêm o átomo de hidrogênio (SAN MARCHI et al. 2007; FLAVIEN et al. 2013; SÁ, 2017).

A permeação de hidrogênio em diversos metais, principalmente, nos aços e aços-ligas, vem sendo estudada devido à sua importância no processo de fragilização como em tubulações e no armazenamento de hidrogênio em algumas ligas metálicas. O interesse

está em saber quais são os efeitos causados pela difusão de hidrogênio nos materiais metálicos e também na busca de formas para evitar a permeação e, conseqüentemente, a fragilização pelo hidrogênio. A fragilização por hidrogênio é um fenômeno muito conhecido em materiais de alta resistência. O efeito da fragilidade é que o material falhou catastróficamente abaixo de sua força ou tensão desejável. Portanto, o estudo da mecânica da fratura é necessário para o conhecimento de como a trinca pode crescer no material devido ao efeito do hidrogênio ou da reação de corrosão, porque às vezes a reação de corrosão pode produzir átomo de hidrogênio (DWIVEDI et al. 2018; MCCARTY et al. 1996).

Figura 1 - Aprisionadores de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida



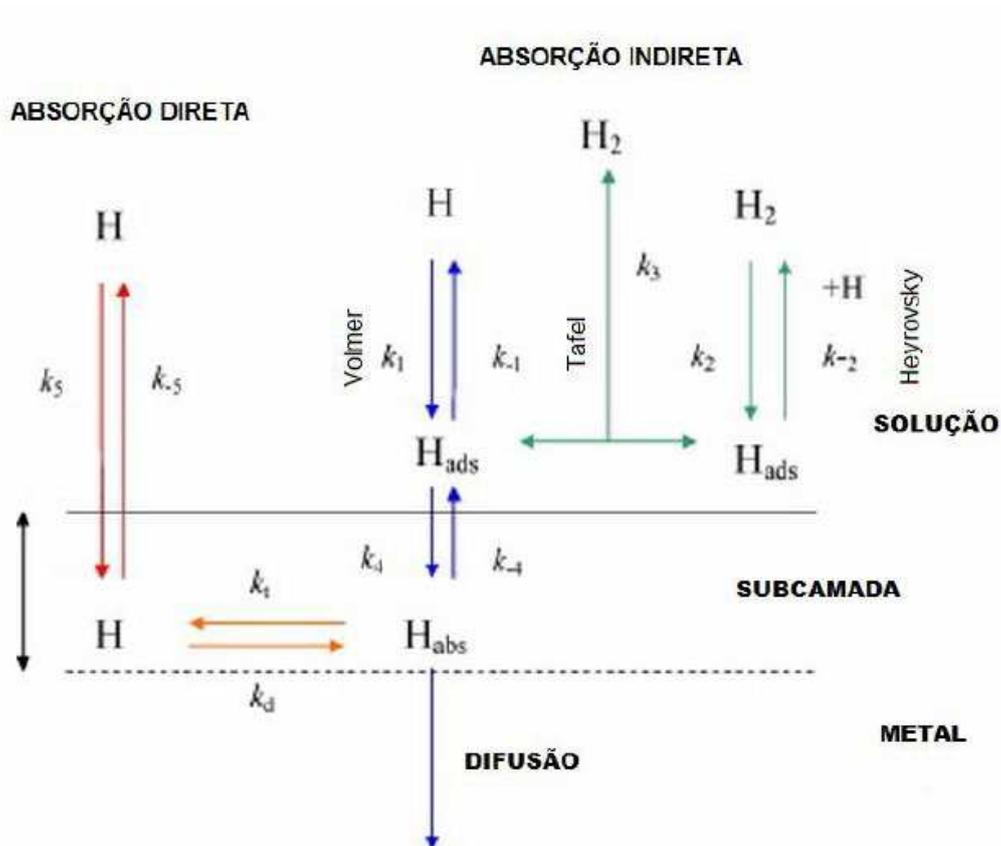
Fonte: (FLAVIEN et al. 2013).

### 3.2.1 Interação Hidrogênio-Metal

A permeação de hidrogênio, que pode dar origem aos danos no metal, compreende duas etapas básicas: adsorção do átomo de hidrogênio à superfície metálica, formando uma camada de recobrimento e a difusão de H absorvido para o interior do metal (JAMBO et al. 2008).

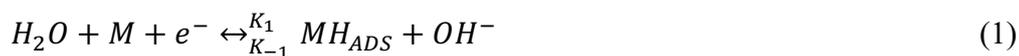
Considera-se que átomos de hidrogênio entram na estrutura cristalina do metal por um mecanismo de dois estágios: indireto onde o hidrogênio é primeiro adsorvido na superfície do material e depois absorvido; ou por um mecanismo de absorção direta. As equações químicas abaixo são descritas assumindo-se que ambos os processos ocorram em paralelo, conforme esquematizado na Figura 2 (AMOKRANE et al. 2007).

Figura 2 - Esquema geral do mecanismo de absorção do hidrogênio com um metal



Fonte: (AMOKRANE et al. 2007) (Modificado).

A reação de interface, no caso de soluções eletrolíticas alcalinas, que contribui para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica, é representada pela equação de Volmer. Esta etapa corresponde à formação do hidrogênio atômico que é adsorvido na superfície do metal, descrito na Equação 1 (GABRIELLI et al. 2006).



Se o meio for ácido a reação de Volmer que contribuirá para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica será:



Como já foi dito anteriormente, o hidrogênio adsorvido pode penetrar no metal, ou se recombinar com outro hidrogênio adsorvido, formando hidrogênio molecular em forma gasosa, isto pode acontecer por dois diferentes processos:

- Dessorção eletroquímica (Reação de Heyrovsky):

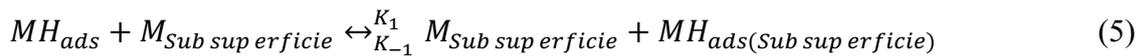


- Recombinação química (Reação de Tafel)



Nestas reações **M** é um sítio de adsorção sobre a superfície metálica e **MH<sub>ads</sub>** o hidrogênio adsorvido sobre a superfície da membrana metálica.

A reação de adsorção é seguida pela absorção do hidrogênio dentro de uma camada subsuperficial:

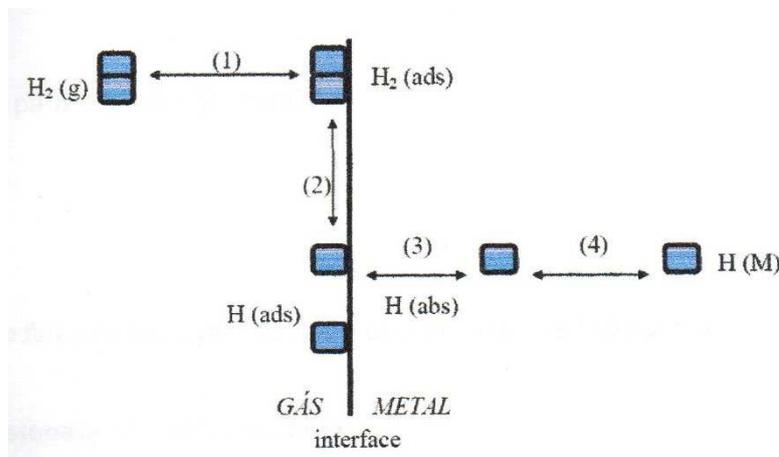


Assim como pela difusão adicional em todo volume do metal



A Figura 3, mostra este mecanismo de uma forma mais simplificada.

Figura 3 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal; 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula de hidrogênio na superfície do metal; 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal; 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido



Fonte: (VIANNA, 2005)

Na adsorção física a molécula de gás, através de forças fracas de Van der Waals, tornam-se fracamente ligadas à superfície. As moléculas neste estado são móveis sobre a superfície e podem formar multicamadas. O calor envolvido neste tipo de adsorção atinge, no máximo, algumas kcal/mol. Na adsorção química ocorrem fortes interações entre as moléculas e os átomos da superfície sólida. Ocorre reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e da superfície. Em geral, esta reação leva à dissociação ou à decomposição da molécula de gás, o que em geral eleva o calor de adsorção química para algumas centenas de kcal/mol. A reação de penetração ou absorção através de uma superfície envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita; para que isto aconteça é preciso que o átomo de hidrogênio supere uma barreira de potencial (VIANNA, 2005).

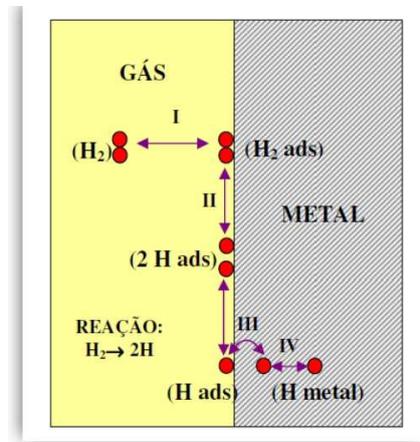
A ligação da molécula com o substrato na quimissorção pode ser de dois tipos; covalente: forma-se quando os elétrons responsáveis pela ligação se movem em orbitais entre o substrato e o adsorvido. O caso mais extremo quando números inteiros de elétrons são transferidos do adsorvido ao próximo átomo da superfície, ou vice-versa, uma ligação iônica se forma. A adsorção química acontece, geralmente, de forma mais rápida que a adsorção física. A interação, neste caso, também é mais forte. Em muitos casos a adsorção é irreversível e difícil de separar adsorvido de substrato (GABRIELLI et al. 2006). Na Tabela 3 mostra as diferenças entre os tipos de adsorção.

Tabela 3 - Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química  
(GABRIELLI et al. 2006)

Fisissorção	Quimissorção
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Causada por forças de Van der waals</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes ou Iônicas</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Não há transferências de elétrons</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Há transferência de elétrons</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Calor de adsorção 2-6 kcal/mol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Calor de adsorção 10-200 kcal/mol</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fenômeno geral para qualquer espécie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fenômeno específico e seletivo</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lenta ou Rápida</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Instantânea</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ O adsorvente quase não é alterado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adsorvente totalmente alterado</li> </ul>

Resumidamente, essas reações e esses fenômenos físico-químicos de interface metal-hidrogênio podem ser divididos em quatro etapas distintas e sucessivas: adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, absorção para o interior do metal e difusão no metal, respectivamente. De forma esquemática, as reações podem ser representadas pela Figura 4 (LIMA, 2018).

Figura 4 - Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal.



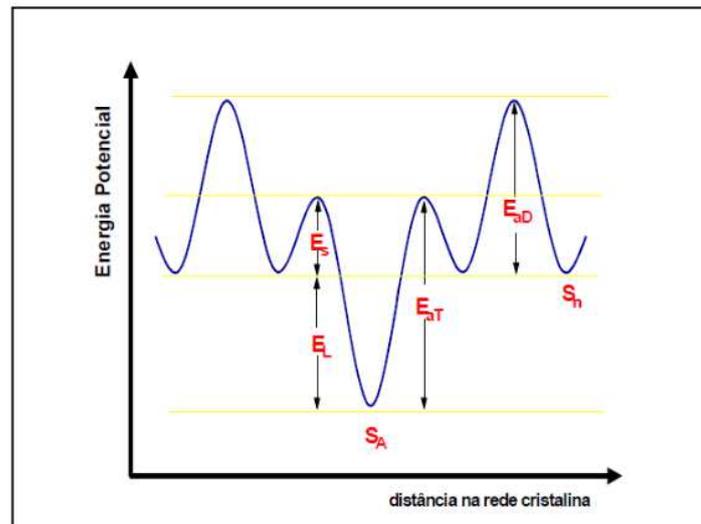
Fonte: (LIMA, 2018).

### 3.2.2 Mecanismo interno de difusão do hidrogênio

Todos os materiais contêm defeitos na sua estrutura (vazios, contornos de grão e discordâncias, por exemplo) que podem servir como aprisionadores de hidrogênio, controlando o processo de difusão deste átomo na rede cristalina uma vez que esses locais específicos podem atuar como fonte ou sumidouro de hidrogênio (LIMA, 2018).

A Figura 5 mostra os níveis de energia relativos a um sítio aprisionador. Ao se difundir na rede cristalina de um metal, o hidrogênio pode ocupar um sítio normal,  $S_n$ . Para continuar o processo de difusão, o átomo precisa vencer a barreira de energia potencial correspondente à energia de ativação para difusão na rede,  $E_{aD}$ . Os sítios aprisionadores,  $S_A$ , estão em um nível de energia potencial mais baixo e caso o átomo de hidrogênio venha a ocupar um sítio como este, só irá continuar o processo de difusão se possuir uma energia superior à energia de ativação do sítio,  $E_{aT}$ , que corresponde à soma da energia do ponto de sela ( $E_s$ ) e da energia de ligação do átomo difusível como o sítio aprisionador ( $E_L$ ). Por este motivo, os aprisionadores de hidrogênio podem ser classificados como reversíveis (fonte) ou irreversíveis (sumidouro) (VIANNA, 2005; ARAÚJO, 2013; LIMA, 2018).

Figura 5 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador.



Fonte: (ARAÚJO, 2013)

A classificação está, diretamente, ligada em como as armadilhas se ligam ao hidrogênio. No estado estacionário, as armadilhas reversíveis apresentam concentração de hidrogênio em equilíbrio com o hidrogênio que está nas localidades circunvizinhas, ao passo que as armadilhas irreversíveis possuem concentração de hidrogênio independente da concentração difusível. Os aprisionadores também podem ser classificados quanto à sua energia de ligação com o hidrogênio  $E_L$ , como reversíveis  $E_L < 60 \text{ KJ.mol}^{-1}$  e irreversíveis  $E_L > 60 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . O aprisionamento dos átomos de hidrogênio nos sítios aprisionadores acarreta a redução do transporte de hidrogênio no material e o subsequente aumento do tempo no qual o hidrogênio passa a residir nestes sítios quando comparado aos sítios normais de difusão (ARAÚJO, 2013).

Há um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma microtrinca (PRONSATO ET AL. 2001; PRESSOUYRE, 1979). A nucleação de uma microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador irreversível, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição de um material a atmosferas ricas neste átomo. Se esta quantidade exceder a concentração crítica, então uma microtrinca será nucleada (PRONSATO ET AL. 2001).

### 3.2.3 Tipos de Danos Induzidos Pelo Hidrogênio em Metais e Ligas

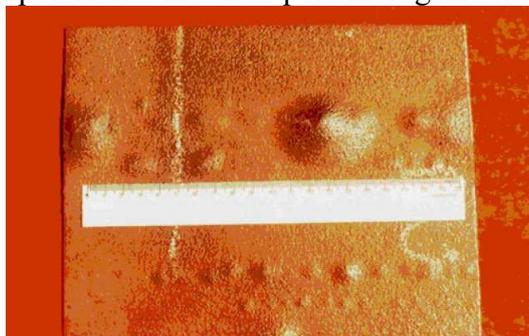
Os tipos e de danos causados pelo hidrogênio, alguns ocorrem somente em ligas específicas sob condições específicas, (DWIVEDI et al. 2018; LIMA, 2018; Araújo, 2009; KIM, 1986) são:

- Fragilização por hidrogênio;
- Empolamento por hidrogênio;
- Trincamento por precipitação de hidrogênio internamente;
- Ataque por hidrogênio;
- Formação de hidreto.

Os três primeiros tipos são, usualmente, observados à temperatura ambiente e estão intimamente ligados um ao outro. O dano, frequentemente, se manifesta como fragilização por hidrogênio em aços de alta resistência e como empolamento em aços de baixa resistência. A precipitação de hidrogênio no interior do metal se dá devido ao decréscimo acentuado da solubilidade e da difusividade do hidrogênio com a diminuição da temperatura (ROBERTSON et al. 2015).

Quando uma seção espessa de um aço contendo hidrogênio a elevada temperatura é rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, o hidrogênio remanescente no aço combina-se para formar molécula de  $H_2$ . A pressão do hidrogênio molecular é geralmente alta o bastante para produzir trincas internas. O empolamento induzido pelo hidrogênio, como pode ser observado na Figura 6, ocorre durante ou após o hidrogênio atômico ter sido absorvido pelo metal, onde este pode ficar preso estrutura cristalina deste metal, se recombinando para formar o hidrogênio molecular ( $H_2$ ), gerando pressões internas no material comprometendo sua integridade (LOUTHAN JR. 2008).

Figura 6 - O empolamento induzido pelo hidrogênio numa placa de aço



Fonte: (COSTA, 2018)

O ataque por hidrogênio é um fenômeno que ocorre em temperaturas elevadas no qual o hidrogênio reage com o substrato metálico ou com os elementos da liga formando, por exemplo, o metano. Um grande número de elementos de transição e terras raras forma hidretos e a formação de hidretos metálicos pode resultar em trincamento da matriz (MENEZES, 2006). O hidrogênio pode formar hidretos frágeis com determinados metais, como: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mg, Th, U e suas ligas. Esta formação ocorre acima de uma concentração crítica de hidrogênio, este tipo de dano causado pelo hidrogênio, não acontece em aços. (STROE, 2006).

Com relação ao efeito da fragilização por hidrogênio sabe-se que os principais efeitos são um decréscimo na ductilidade e tensão de ruptura. De acordo com Tiwari et al. (2000), a fragilização por hidrogênio de aços pode ser classificada em três categorias principais:

- A fragilização dos metais e ligas assistida pelo hidrogênio são em geral provenientes do processo de corrosão ou proteção catódica. O átomo de hidrogênio absorvido pelo metal pode se recombinar para formar bolhas na sub-superfície ou nas microcavidades da matriz metálica provocando tensões e empoamento. Por outro lado, a reação do hidrogênio na forma de hidretos com elementos como zircônio e titânio é outro exemplo no qual a reação química favorece a fragilização da matriz induzida pela presença de hidrogênio;
- A fragilização também pode ocorrer em atmosferas ricas em hidrogênio através de sua adsorção superficial e posterior absorção, podendo provocar trincas e rachaduras;
- A fragilização interna por hidrogênio pode ocorrer na ausência de uma atmosfera hidrogenada provocada pelo processamento ou fabricação do aço. Tendo entrado na estrutura metálica, o hidrogênio fragiliza o aço ao longo de um período de tempo que é uma função da concentração, temperatura e estado de tensão dentro da matriz;

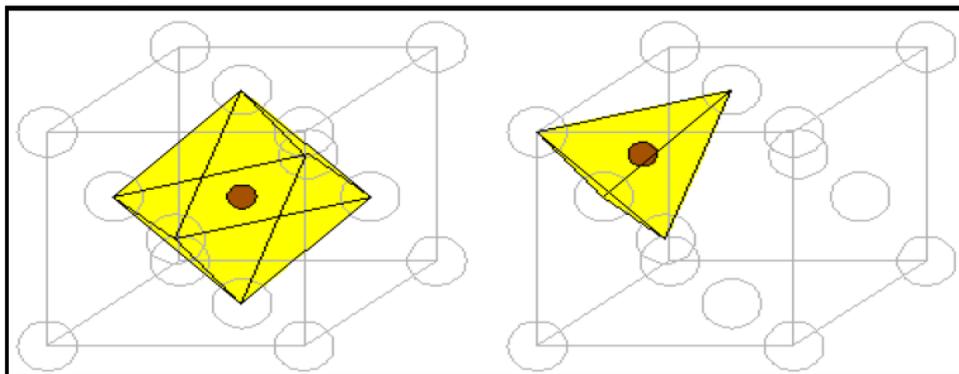
Um caso especial que vale ser mencionado são as trincas causadas por sulfetos, onde este é um caso à parte da fragilização por hidrogênio, onde compostos a base de sulfetos aumentam a entrada de hidrogênio atômico no retículo cristalino do metal (ARAÚJO, 2009).

#### ***3.2.4 Difusão do Hidrogênio em Metais e Ligas***

Devido ao seu pequeno volume, o hidrogênio pode difundir e ocupar espaços intersticiais dentro do material. Em metais os interstícios da rede cristalina CFC e CCC, são descritos abaixo (COSTA, 2018).

- Cubo de Face Centrada (CFC): na região da célula unitária, existe um sítio intersticial octaedro por átomo de metal, e dois tetraedro por átomo de metal, como mostra a Figura 7.

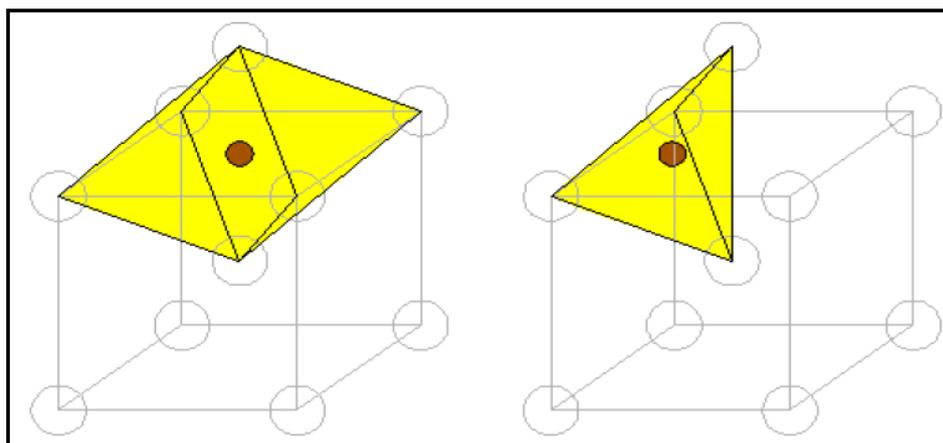
Figura 7- Estrutura do aço: Cubo de Face Centrada



Fonte: (STROE, 2006).

- Cubo de Corpo Centrado (CCC): Na região da célula unitária existem três sítios intersticiais octaédrico por átomo de metal e seis sítios tetraédrico por átomo de metal, como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Estrutura do aço: Cubo de Corpo Centrado



Fonte: (STROE, 2006).

As estruturas CFC são mais compactas com menor quantidade de sítios intersticiais, sendo a difusão intersticial mais difícil, porém estes sítios são maiores do

que uma estrutura CCC, sendo capazes de dissolver uma quantidade maior de átomos de hidrogênio (COSTA, 2018).

A concentração abaixo da superfície ( $C_0$ ), determina um gradiente de concentração, acarretando na força motriz para a difusão. Este fenômeno é descrito pela primeira e segunda lei de Fick, descrita pelas Equações 7 e 8.

- Primeira Lei de Fick.

$$J(t) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

- Segunda Lei de Fick

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (8)$$

Onde:  $c$  é a concentração de hidrogênio atômico,  $x$  a distância,  $t$  o tempo, e  $J(t)$  o Fluxo difusional.

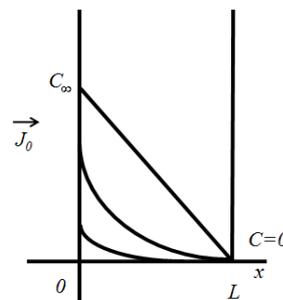
O fenômeno de permeação através de uma membrana sólida é descrito pela Segunda Lei de Fick, que mostra o perfil de concentração da espécie atômica espacialmente e temporalmente sobre a membrana sólida. (ORIANI, 1970; LI et al. 2013).

Segundo Owczarek, et al. (2000), o transporte do hidrogênio em um sistema bifásico e o modelo não-estacionário, ainda não foram completamente resolvidos, mas o modelo de simples difusão para a permeação do H em uma membrana homogênea, pode ser usada para determinar a difusividade aparente (MCBREEN et al. 1966). As Equações (9) e (10) descrita por Boes et al. (1970) válido para uma membrana de espessura  $L$ , difusão constante  $D$ , fluxo de hidrogênio constante, em  $x = 0$ , é estabelecido no lado de entrada por uma corrente catódica, enquanto que no lado de saída, em  $x = L$  e  $t > 0$ , a corrente anódica, necessária para manter  $c = 0$  na superfície, é registrada. Neste caso as condições de contorno para resolver a segunda lei fick são:

$$C(x,0) = 0$$

$$J_0 = \text{cte}; \text{ em } t > 0 \text{ e } x = 0;$$

$$C(L,t) = 0; \text{ em } t > 0.$$



Usando o método de separação de variáveis, o perfil de concentração para este caso é dado por (MAMANI, 2005):

$$c(x,t) = F_0(x-L) + c_L + 2 \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2c_L(-1)^m}{2m+1} + \frac{4F_0L}{[(2m+1)\pi]^2} \right] \cos\left(\frac{(2m+1)\pi x}{2L}\right) \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right] + \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad (9)$$

Onde  $F_0 = J_{SS}/D$

É comprovado experimentalmente que  $C_0$  e  $C_L$  são mantidos constantes, portanto:

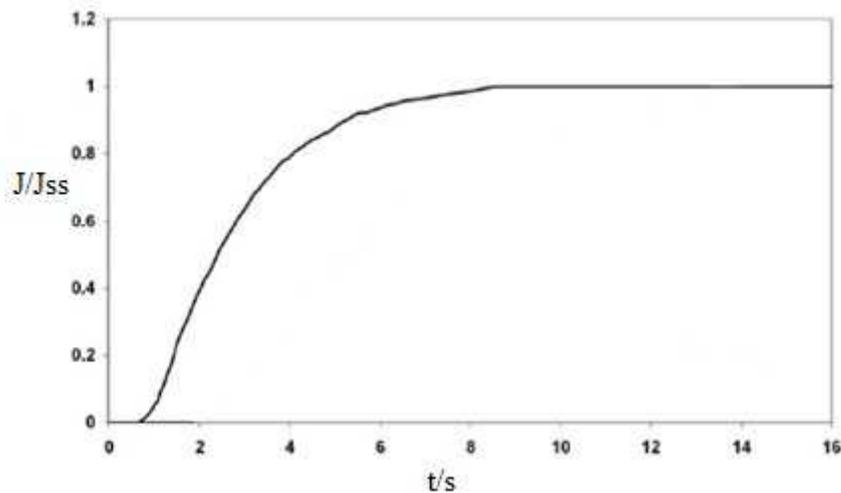
$$c(x,t) = F_0(x-L) + 8F_0L \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{(2n+1)^2 \pi^2} \right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad (10)$$

Aplicando o modelo da Primeira Lei de Fick, a equação se resume:

$$J(L,t) = J_{SS} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (11)$$

Onde  $J_{SS}$  é o fluxo de hidrogênio em estado estacionário e  $L$  a espessura da membrana. Onde  $J(t)$  é a medida da densidade de corrente em um tempo  $t$ , e  $J_{SS}$  é a densidade de corrente em estado estacionário. A Figura 9 mostra uma curva típica de uma permeação por hidrogênio.

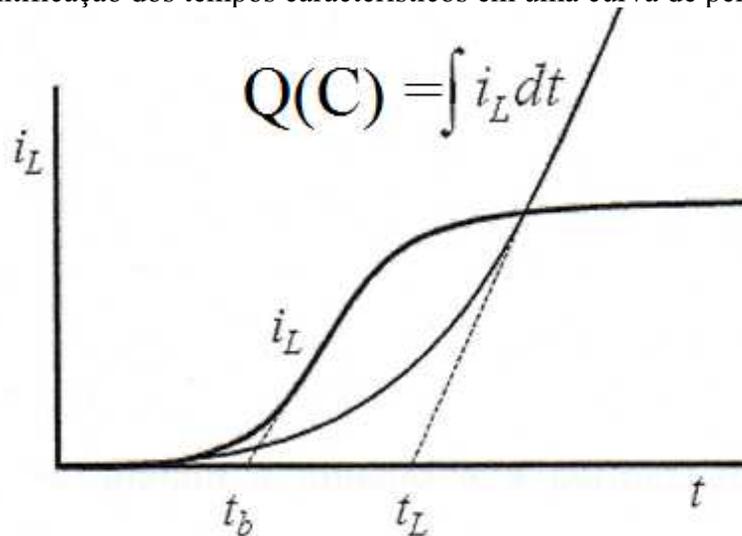
Figura 9- Curva Típica de permeação de hidrogênio



Fonte: (HAQ et al. 2013)

Dos parâmetros característicos obtidos a partir da curva de permeação eletroquímica, o coeficiente de difusão,  $D$ , pode ser encontrado. Estes parâmetros são os tempos de break-through time, e o time lag. A intersecção da tangente no ponto de inflexão da curva sigmoideal, mostrada na Figura 10, fornece o chamado break-through time. Este parâmetro representa o tempo necessário para que as primeiras moléculas de hidrogênio sejam oxidadas (HAQ et al. 2013; CARVALHO et al. 2017).

Figura 10 - Identificação dos tempos característicos em uma curva de permeação



Fonte: (BOES et al. 1970)

Através do cálculo da integral da corrente para um tempo  $t > 0$ , ou seja, determinando-se a quantidade total de carga proveniente da oxidação do hidrogênio, tem-se uma curva ascendente como representada pela Figura 10. A intersecção da linha tangente com o eixo do tempo determina o time lag,  $t_L$ . Esse parâmetro, é o ponto onde começa a ocorrer a saturação da matriz metálica pelo hidrogênio (BOES et al. 1970).

Existem duas normas para se estimar o valor do coeficiente de difusão ( $D$ ), ASTM G148-97 (2003) e a ISO 17081:2004 (2004) (Equação 12), porém Carvalho et al. (2017) propõe um novo método para calcular este parâmetro, pois segundo o autor tais normas subestimam o valor da difusividade. Esta técnica se baseia no fato da curva de permeação ter caráter sigmoideal, aplicando uma regressão sigmoideal Equação (13):

$$t_L = \frac{L^2}{2D} \quad (12)$$

$$\frac{J(t)}{J_{SS}} = \frac{L^2}{D \cdot t_L} \cdot \left( 1 + \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^p} \right) \quad (13)$$

Observando a equação acima, o parâmetro difusivo está relacionado com a inclinação da curva transiente de permeação, ou com o perfil sigmoide. Por outro lado, a magnitude desta inclinação vai estar relacionada com as características físico-químicas do material, como sua difusividade e espessura. Estes determinam a maior ou menor resistência oferecida pela membrana metálica ao fluxo de hidrogênio, além de influenciar no tempo necessário para que seja atingido seu estado estacionário. A Equação (14) mostra a correlação empírica proposta para o cálculo da difusividade D.

$$A_2 = \frac{L^2}{D \cdot t_L} \rightarrow D = \frac{L^2}{A_2 \cdot t_L} \quad (14)$$

Resumidamente para estimar o valor do coeficiente de difusão pelo método descrito por Carvalho et al. (2017): uma vez com a curva experimental de permeação de hidrogênio, faz-se uma adimensionalização relacionando o fluxo de hidrogênio J(t), dividindo-o seu valor em estado estacionário, J<sub>SS</sub>. Em seguida, a curva experimental será ajustada a função sigmoide utilizando-se um software adequado, com intuito de se estimar os parâmetros desta função a saber: A<sub>2</sub>, P e t<sub>1/2</sub>. Com estes parâmetros definidos, usa-se o valor de A<sub>2</sub> para se determinar o valor da difusividade utilizando-se a Equação 13.

Uma vez com o valor da difusividade estimado, pode-se calcular os parâmetros de Permeabilidade (P) e Solubilidade (S). Os parâmetros de difusividade, solubilidade e permeabilidade são definidos da seguinte forma:

- **A difusividade:** também conhecida como coeficiente de difusão. Esta propriedade quantifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais;
- **A solubilidade:** concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, a maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal; e, no volume do material;
- **A permeabilidade:** quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma lâmina metálica de espessura conhecida num tempo determinado.

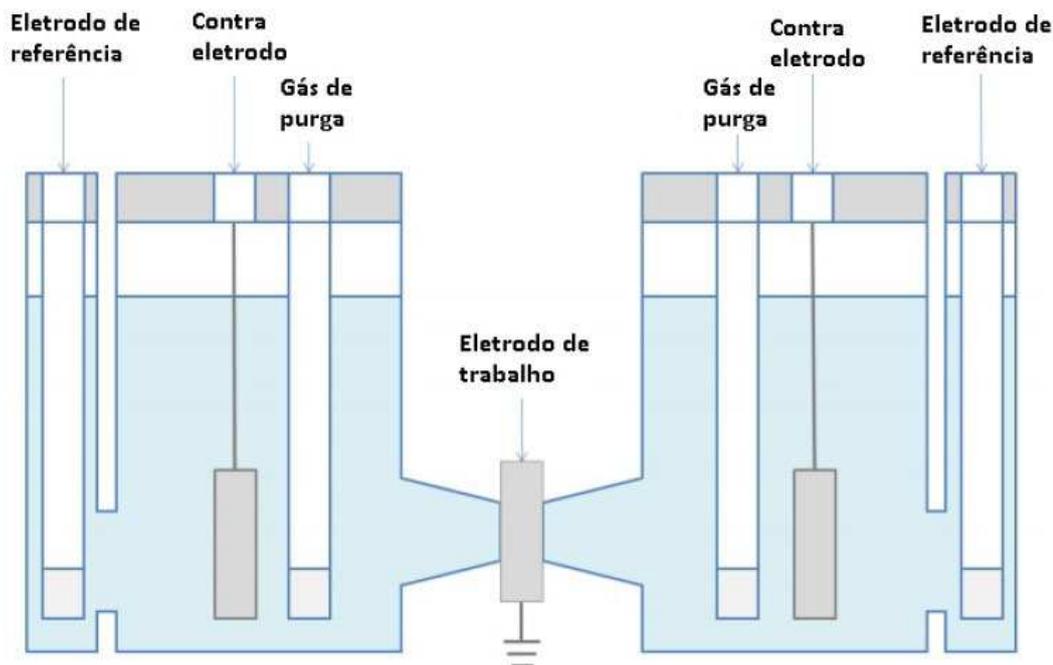
$$P = J_{ss} \cdot L \quad (15)$$

$$S = P / D \quad (16)$$

### 3.2.5 *Técnica Eletroquímicas de Permeação de Hidrogênio*

A determinação da quantidade de hidrogênio que penetra em uma membrana metálica pode ser feita a partir do ensaio de permeação de hidrogênio desenvolvido por Devanathan e Stachurski em 1962, este trabalho permitiu o desenvolvimento de um teste padrão de onde se pode obter parâmetros relativos à susceptibilidade de um material a ação danosa do hidrogênio. Este método constitui-se de duas células adjacentes, uma célula catódica (Célula de Carga) e uma célula anódica (Célula de Detecção), separadas por uma membrana metálica chamada de eletrodo de trabalho Figura 11. Cada um desses compartimentos está composto também por um eletrodo de referência e um contra eletrodo. (HARDIE et al. 2005; KIM et al. 2008; BHADESHIA, 2016; DWIVEDI et al. 2018)

Figura 11- Set-up experimental da célula Devanathan-Stachurski



Fonte: Metrohm AUTOLAB

Segundo descreve a ISO 17081 (2004), que regulamenta a aplicação da técnica eletroquímica de permeação, onde se destaca suas vantagens como:

- Pode ser aplicada, em princípio, a todos os metais e ligas que têm uma elevada solubilidade para o hidrogênio;
- Especifica o método para avaliar a absorção de hidrogênio em metais com base no fluxo de hidrogênio em estado estacionário;
- Descreve o cálculo da difusividade efetiva dos átomos de hidrogênio em metais, para distinguir aprisionadores reversíveis e irreversíveis;
- Pode ser utilizada para classificar a agressividade relativa dos diferentes ambientes em termos de consumo de hidrogênio do metal exposto.

No compartimento catódico, ou de geração, aplica-se uma polarização catódica para produzir hidrogênio na interface metal/solução – célula de carga. Às vezes, somente um meio agressivo que gere um processo corrosivo severo é suficiente. O hidrogênio absorvido difunde-se através do metal até a outra superfície da membrana metálica, onde se aplica uma polarização anódica para oxidar o hidrogênio ( $H^0 \rightarrow H^+ + e^-$ ), célula de detecção, mantendo a praticamente zero sua concentração (STROE, 2006; MAKISHI et

al. 2010; HAQ et al. 2013). Portanto, a intensidade da corrente de oxidação do hidrogênio atômico é uma medida direta do seu fluxo de permeação.

A praticidade desta técnica é devida ao fato de que a corrente anódica medida na célula de extração ou detecção é uma medida direta da permeação de hidrogênio através da membrana. Dividindo-se a corrente de permeação pela constante de Faraday, obtém-se o número de átomos de hidrogênio que difundiram através da membrana num dado instante. Em função de sua grande estabilidade, esta técnica é utilizada para se estudar a presença de hidrogênio em metais suscetíveis à fragilização por este elemento, bem como, a possibilidade de utilização de materiais como matrizes sensores no monitoramento de hidrogênio permeado (MAKISHI, 2010; FALLAHMOHAMMADI et al. 2014).

### **3.3 Método de Prevenção da Fragilização por Hidrogênio por Eletrodeposição**

Para a prevenção da Fragilização por Hidrogênio em materiais de alta resistência, a fonte real de hidrogênio e o mecanismo responsável por ele devem ser considerados, tais como, seleção de um material adequado desempenha um papel importante quando se trabalha em ambiente rico em hidrogênio, o design do material deve ser apropriado, entalhes, variações bruscas e regulares devem ser evitadas e tensões residuais são removidas antes do processamento, a operação de cozimento deve ser realizada no material para dessorver o hidrogênio, onde este pode causar danos ou falhas, o cozimento é, basicamente, um processo de tratamento térmico e a temperatura do cozimento dependerá do material no qual esta operação foi executada (CWIEK, 2010; JO et al 2019; FAN et al. 2019).

O revestimento e a pintura de um metal por uma camada espessa impermeável é uma solução, amplamente, aplicada para a prevenção da corrosão do aço. Essas técnicas são aplicadas com sucesso na indústria que vão desde carros a longos dutos, onde a atmosfera tem um efeito nocivo. O hidrogênio tem um efeito diferente sobre os aços do que o oxigênio e a água, pois causa fragilização por hidrogênio. Os requisitos para barreiras de permeação de hidrogênio são um pouco específicos em comparação com os revestimentos de proteção contra corrosão, devido à alta permeabilidade do hidrogênio através da maioria dos metais, polímeros e até mesmo muitos dielétricos. Os materiais adequados podem ser selecionados apenas entre aqueles com a menor difusividade e solubilidade do hidrogênio bruto, com restrições adicionais para a inércia química e alta temperatura de operação. Além de apenas alguns metais específicos, os candidatos entre

os dielétricos são alguns óxidos, carbonetos e nitretos (NEMANIČ, 2019). Algumas técnicas de revestimento são revestimento depositado a vácuo, revestimento orgânico, revestimento mecânico ou eletrodeposição (galvanoplastia) de algum metal ou liga (DWIVEDI et al. 2018).

Uma revisão dos dados de solubilidade de hidrogênio de metais sólidos na Tabela 4 mostra que existem alguns metais puros com uma solubilidade extremamente baixa que pode representar o primeiro grupo de possíveis candidatos para a barreira de permeação de hidrogênio (NEMANIČ, 2019).

Tabela 4- Permeabilidade ao hidrogênio de alguns metais selecionados a 500 °C (NEMANIČ, 2019).

Metal	Permeabilidade (mol/m/s/Pa <sup>0,5</sup> )
Vanádio	$2,3 \times 10^{-8}$
Titânio	$7,5 \times 10^{-9}$
Níquel	$1,2 \times 10^{-10}$
Aço Ferrítico	$3 \times 10^{-11}$
Aço Austenítico	$1,2 \times 10^{-11}$
Molibidênio	$1,2 \times 10^{-11}$
Tungstênio	$4,3 \times 10^{-15}$
Berílio	$2 \times 10^{-14}$

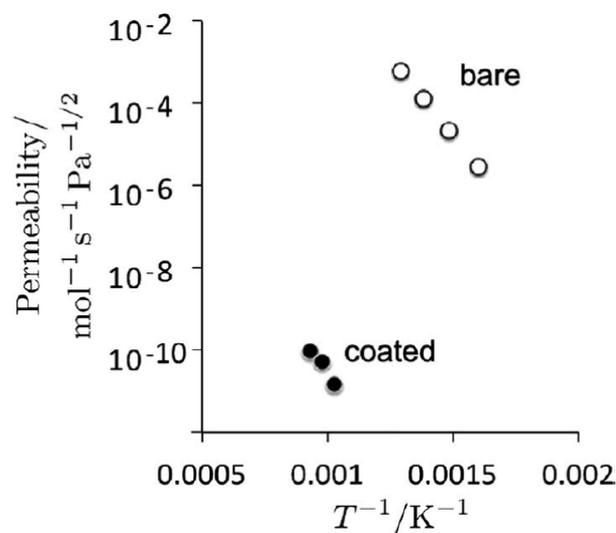
O cádmio é uma alternativa usado como barreira protetora contra a difusão de hidrogênio em aço. O coeficiente de difusão de hidrogênio em cádmio e estanho é menor que a ferrita. O níquel, quando revestido em aço, atua como uma barreira de difusão para o hidrogênio. Os revestimentos Pt, Cu, Cd, Ag, Al e Au podem reduzir a difusão de hidrogênio no interior do aço. A camada superficial dos óxidos e nitretos atua como uma barreira e diminui a difusão do hidrogênio (CWIEK, 2010).

Segundo (DWIVEDI et al. 2018) a liga de alumínio, também, ajuda a reduzir o efeito da fragilização por hidrogênio. Revestimentos de nióbio e grafeno também podem impedir o material deste fenômeno. Vários tipos de revestimentos, como TiC, TiN, TiO<sub>2</sub>, alumina, BN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e WC, usaram uma barreira protetora contra a permeação de hidrogênio, embora o desempenho real dependa da integridade estrutural e da estrutura de defeitos do revestimento e da utilidade prática do o revestimento depende das

condições de serviço. Se as regiões revestidas forem submetidas a tensões localizadas, o revestimento poderá se desgastar ou se soltar (BHADESHIA, 2016).

Neste sentido, a alumina é, particularmente, interessante como barreira ao hidrogênio ou ao deutério porque pode ser depositada usando uma variedade de técnicas bem estabelecidas. Uma camada de 1  $\mu\text{m}$  de espessura de alumina cristalina depositada usando uma técnica de plasma, em um aço martensítico temperado de ativação reduzida, demonstrou reduzir o fluxo de permeação por um fator de  $10^3$ , como mostra a Figura 12.

Figura 12 - 'Permeabilidades' de deutério através de amostras do aço Eurofer nas formas não revestida (bare) e revestida (alumina).



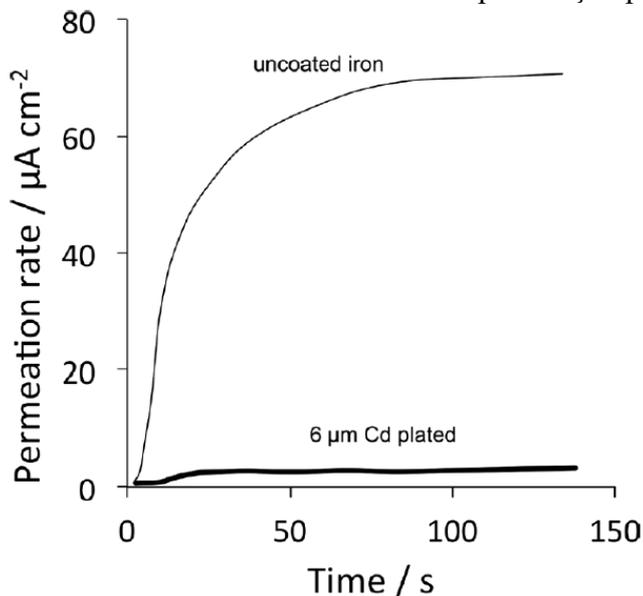
Fonte: (BHADESHIA, 2016)

A liga de zinco com níquel reduz bastante essa penetração de hidrogênio no aço porque o níquel se deposita primeiro e forma uma barreira de difusão. O níquel forma uma barreira de difusão ao hidrogênio quando revestido em aço; a difusividade do hidrogênio no níquel à temperatura ambiente é de cerca de  $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Às vezes, o hidrogênio pode passar pelo revestimento e depende da difusividade do hidrogênio no revestimento. Além disso, em alguns casos, o hidrogênio adsorvido se combina em um local para formar uma molécula e antes de entrar no revestimento, eles escapam formando bolhas. Então o níquel pode, portanto, ser aplicado para impedir a infusão de hidrogênio no aço; obviamente, o revestimento deve ser implementado de maneira a não introduzir hidrogênio no aço (BHADESHIA, 2016).

Vale ressaltar que a passagem de hidrogênio através de um revestimento depende não apenas de sua difusividade, mas também da capacidade do hidrogênio adsorvido de recombinar na forma molecular e escapar como bolhas antes de poder entrar no

revestimento. A entrada de hidrogênio pode ser reduzida pela presença de cádmio no revestimento, pois aumenta essa taxa de recombinação, onde a Figura 13 ilustra este fenômeno (BHADESHIA, 2016).

Figura 13 - Efeito de uma fina camada de Cádmio na permeação por hidrogênio



Fonte: (BHADESHIA, 2016)

Os ensaios do autor (BOIADJIEVA et al. 2013), foram realizados utilizando os revestimentos de Zn e Zn-Cr, e sua influência sobre a permeação por hidrogênio em um aço, neste estudo pode-se observar que os revestimentos Zn e Zn-Cr são impermeáveis durante a hidrogenação a uma baixa densidade de corrente de carga de  $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Eles permeiam pequenas quantidades de hidrogênio quando é aplicada uma alta densidade de corrente de carga de  $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Entretanto, a quantidade de hidrogênio gerada pelo substrato do aço é significativamente menor quando comparada com a permeada pelo aço descoberto. Portanto, os revestimentos Zn e Zn-Cr desempenham um papel de proteção efetiva do aço sob condições que causam a entrada de hidrogênio. Além disto o uso de uma corrente alta como  $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  causou desintegração de uma camada de metal abaixo da superfície no caso de Zn e, além disso, formação de trincas no caso de ligas de Zn-Cr.

Aço Temperado, com revestimento de Zn e Al-Si e a sua influência sobre a difusão do hidrogênio foi estudado por Jo et al. (2019), verificou-se que o revestimento promove a absorção de hidrogênio difusível a temperatura elevada durante a prensagem a quente. O hidrogênio absorvido no aço temperado com revestimento Al-Si, ficou preso

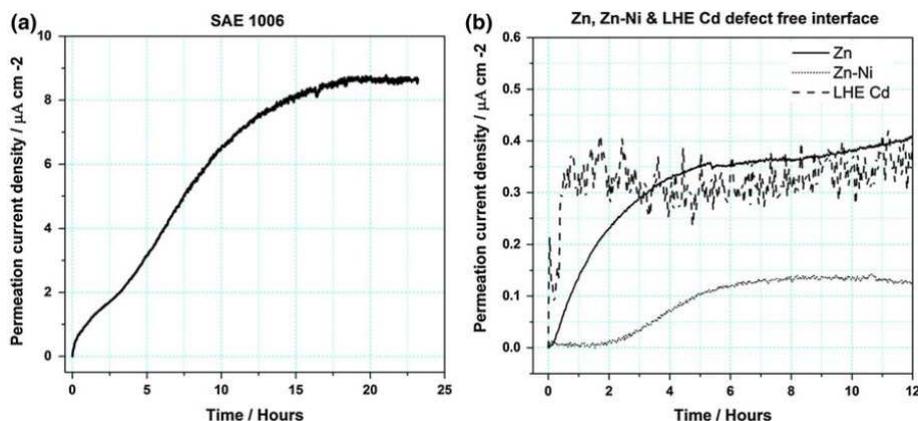
principalmente, na matriz martensítica, e não na camada de revestimento reagida. A camada de revestimento reagida, composta principalmente por intermetálicos Fe-Al e Fe-Al-Si, impediu que o hidrogênio absorvido se difundisse através da camada superficial do revestimento reagido à temperatura ambiente. Isso causou a persistência da sensibilidade do aço temperado com revestimento Al-Si à fratura frágil induzida por hidrogênio e a recuperação muito lenta das propriedades mecânicas. A fragilização por hidrogênio resultante foi substancialmente mais pronunciada durante testes de tração a baixas taxas de deformação. A possibilidade de usar um revestimento de Zn para mitigar a captação de hidrogênio e a fragilização do aço temperado de ultra-alta resistência parece promissora, porque o revestimento de Zn impediu efetivamente a captação de hidrogênio durante o processo de presagem a quente e nenhuma evidência de fragilidade induzida por hidrogênio foi observada fratura no tubo galvanizado. A maior resistência à fragilização do aço temperado galvanizado é atribuída à inibição da reação de geração de hidrogênio pela camada de óxido de ZnO da superfície e à baixa taxa de transporte de hidrogênio através da fase líquida de Zn.

Uma nova proposta para mitigar a permeação do hidrogênio em aços, é o uso de revestimentos de grafeno. Fan et al. (2019) estudaram a difusão do hidrogênio em Níquel puro, com um revestimento de grafeno, demonstrou-se que um revestimento de grafeno pode prolongar, significativamente, a vida útil do níquel na permeação por do hidrogênio. Através de um estudo mais aprofundado, elucidou-se que o processo de permeação de hidrogênio, que primeiro é, efetivamente bloqueado por revestimentos de grafeno de alta qualidade, pode alterar, gradualmente as estruturas de grafeno (possivelmente por intercalação) e enfraquecer essa proteção. Pode-se melhorar ainda mais a qualidade do grafeno e sua proteção ajustando os parâmetros de síntese. Por exemplo, o uso de aparelhos especiais para aumentar ainda mais a taxa de resfriamento pode reduzir o tamanho dos grãos.

A Figura 14 mostra a comparação da permeação do aço SAE 1006, em relação a três tipos diferentes de eletrodeposição, Zn, Zn-Ni e Cd. Nela percebe-se na diminuição da permeação de hidrogênio, causado por tais depósitos, sendo o depósito de Zn-Ni o que obteve menor difusão de hidrogênio. Outra coisa que se observa da Figura 14 é no aumento do valor do break-through time (como foi abordado anteriormente, esta propriedade está relacionada com os primeiros átomos de hidrogênio a serem oxidados) ou seja a liga eletrodepositada serve tanto como barreira física, como eletroquímica, ou seja tanto o hidrogênio sofre recombinação na superfície da amostra formando sua forma

molecular, como serve por uma barreira que mitiga a passagem de hidrogênio (SRIRAMAN et al. 2013).

Figura 14 - Curvas de permeação de H<sub>2</sub> com relação ao tempo para um substrato de aço SAE 1006 (a), revestimento (b) Zn, Zn – Ni e Cd



Fonte: (SRIRAMAN et al. 2013)

### 3.4 Eletrodeposição

Cádmio eletrodepositado é amplamente utilizado para a proteção de componentes na indústria aeronáutica, aliando propriedades de proteção contra corrosão e baixa indução de fragilização à metal base pelo hidrogênio proveniente do processo de eletrodeposição, requisito de extrema importância para o revestimento de partes aeronáuticas estruturais. Entretanto, são crescentes as restrições impostas à utilização de revestimentos de cádmio, sobretudo na União Europeia e EUA, devido à elevada toxicidade deste metal e seu efeito cumulativo no meio ambiente, aliado à toxicidade de seu processo de eletrodeposição, realizado em eletrólito aquoso a base de cianetos, de acordo com as Normas: UK DEFENSE STANDARDIZATION. DEF STAN 03-36/1, 2005; EUROPEAN PARLIAMENT. Directive 2000/53/EC, 2000; U.S. DEPARTMENT OF LABOR, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION, 1992.

As alternativas propostas ao longo da última década para a substituição de revestimentos de cádmio em componentes aeronáuticos compreendem um amplo espectro de materiais e processos (CALCIOLARI, 2011). Os revestimentos de zinco (Zn) e suas ligas estão encontrando inúmeras aplicações em diferentes setores, como automotivo, elétrico, aeroespacial etc. revestimentos metálicos de sacrifício para a proteção de componentes de aço, além de atuar como uma barreira na proteção contra a corrosão do substrato. Os revestimentos espessos de Zn galvanizados foram usados por

muitos anos para proteger economicamente as peças metálicas, enquanto atualmente os revestimentos tradicionais de Zn são substituídos por suas ligas devido à sua ineficácia em ambientes agressivos ou de alta temperatura em relação à corrosão. As ligas de Zn com metais do grupo Fe mais nobres (Ni, Co, Fe etc.) podem proporcionar melhor eficácia de proteção do que revestimentos puros de Zn (RASHMI et al. 2017).

### 3.4.1 Fundamentos teóricos sobre a Eletrodeposição

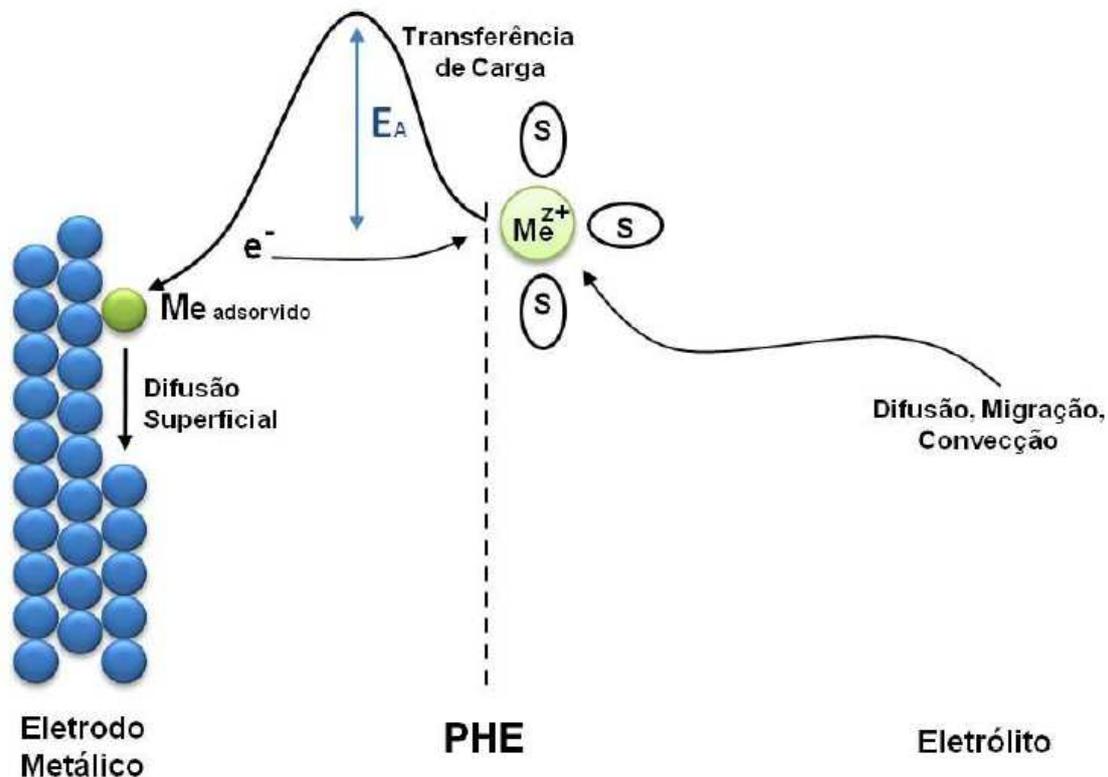
Eletrodeposição de metais a partir de uma solução aquosa consiste basicamente na descarga de íons metálicos provenientes do eletrólito na superfície do catodo de uma célula eletrolítica (eletrodo ou componente que se pretende revestir). Os íons metálicos são reduzidos na interface polarizada eletrodo / eletrólito e se depositam como átomos metálicos na superfície do catodo. Os elétrons necessários à redução são fornecidos através de uma fonte externa, enquanto os íons metálicos são adicionados ao eletrólito na forma de sais ou a partir da oxidação de anodos solúveis do mesmo metal que se pretende depositar (PLETCHER, 1982; SILVA, 2017).

Este processo envolve fenômenos de transferência de massa, transferência de carga e eletrocristalização, e deve ser discutido tendo em vista as seguintes etapas consecutivas:

- Transporte dos íons metálicos do seio da solução até a dupla camada elétrica (Plano externo de Helmholtz - PEH);
- Reação de transferência de carga e perda das moléculas (ou íons) de solvatação dos íons metálicos;
- Nucleação e crescimento cristalino da nova fase.

O transporte de íons metálicos do seio da solução até o *PEH* é realizado por migração, difusão e convecção. Ao atingir o *PEH*, os íons solvatados adquirem uma configuração adequada para a ocorrência do fenômeno de tunelamento dos elétrons do eletrodo para os íons, e perdem parcialmente (ou totalmente) sua carga inicial bem como suas moléculas de solvatação. Após a reação de transferência de carga, inicia-se a etapa de eletrocristalização (Nucleação), onde as espécies reduzidas se adsorvem (adatomos) na superfície do eletrodo e se deslocam num processo de difusão superficial até um sítio energeticamente favorável onde contribuem para a formação de um novo núcleo ou para o crescimento da camada. A Figura 15 apresenta, esquematicamente, as etapas de transferência de massa, transferência de carga e início da eletrocristalização.

Figura 15 - Representação esquemática das etapas de transferência de massa, transferência de carga e eletrocristalização do processo de eletrodeposição de metais em meio aquoso



Fonte: (CALCIOLARI, 2011)

Em termos da termodinâmica, a nucleação, geralmente, é um processo energeticamente desfavorável e para ser alcançado necessita da aplicação de uma grande sobretensão no eletrodo. A densidade da nucleação é dependente do banho eletrolítico e se mostra muito sensível à densidade de corrente aplicada. O núcleo, uma vez formado, cresce rapidamente em baixos potenciais, e, considerando que a corrente se mantém constante, o potencial irá diminuir substancialmente uma vez que a nucleação ocorreu (SILVA, 2017). O crescimento dos cristais ocorre pela incorporação de átomos metálicos individuais na estrutura cristalina. Schlesinger & Paunovic (2010) explicam que o novo átomo incorporado terá estabilidade energética se ele encontrar na estrutura cristalina uma posição onde poderá interagir com vários outros átomos já inseridos na estrutura. Portanto, é mais provável que átomos adsorvidos se difundam até posições mais favoráveis ou se dissolvam na solução outra vez.

Metais eletrodepositados são cristalinos por natureza e dependendo das condições de deposição, podem-se obter grãos pequenos ou grandes. Grãos menores são preferíveis,

uma vez que apresentam, de maneira geral, maior resistência à corrosão, melhor uniformidade e maior adesão ao substrato, além do que, são mais adequados do ponto de vista estético. Os fatores principais que influenciam as características do depósito são a densidade de corrente, a concentração do eletrólito, a temperatura e o tipo de substrato (SILVA, 2017).

### ***3.4.2 Eletrodeposição Zn-Ni***

A liga Zn-Ni é uma proposta atual para a substituição de revestimentos de cádmio, tanto na indústria aeronáutica como na indústria automobilística, podendo ser aplicada também ao setor de petróleo e gás. A adição do Ni ao Zn aumenta a resistência à corrosão do depósito, aumentando, portanto, a sua vida útil e como consequência prolongando o tempo durante o qual o substrato é protegido. No entanto, a partir de um determinado teor de Ni a resistência à corrosão do depósito da liga Zn-Ni aumenta a tal nível que este deixa de agir como um anodo de sacrifício deixando de ocorrer a proteção catódica do substrato. Estudos sobre a resistência à corrosão de ligas de Zn-Ni contendo um teor de Ni entre 8 a 14% em peso, têm constatado que a presença desse elemento aumenta de 6 a 7 vezes a resistência à corrosão em relação ao depósito contendo apenas Zn (PEDROZA, 2013).

A eletrodeposição de ligas zinco-níquel é usualmente efetuada a partir de eletrólitos aquosos à base de cloretos ou sulfatos os quais podem ser classificados em banhos ácidos, existindo também técnicas usando álcalis. Os íons zinco e níquel, necessários ao processo de redução, podem ser introduzidos na solução através de seus sais (cloretos ou sulfatos) e/ou zinco e níquel metálicos (anodos solúveis). Os banhos ácidos a base de cloretos é mais conhecida e utilizada, inclusive na indústria aeronáutica, porém sua aplicação ainda é restrita ao revestimento de componentes de aço cuja resistência a tração seja inferior a 1540 Mpa. Finalmente, o depósito do banho ácido tem uma distribuição de espessura ruim e uma variação significativa da liga é observada nas áreas de baixa a alta densidade de corrente. Por outro lado, a taxa de galvanização é menor com o banho alcalino (SCHLESINGER & PAUNOVIC 2010).

De forma geral, estes banhos são constituídos por sais de zinco e níquel, agentes estabilizadores de pH como ácido bórico e agentes complexantes como cloreto de amônio, operando em uma faixa de pH de 3,5 a 6,5. O teor de níquel depositado pode ser controlado em entre 2 a 90% em massa (ou mais) no depósito e as eficiências de corrente podem atingir até 98%, dependendo da composição do eletrólito, temperatura, densidade

de corrente e método de eletrodeposição. Os principais fatores que influenciam a composição da liga Zn-Ni são: acidez do banho (pH), composição do banho, temperatura, agitação do banho e densidade de corrente (CALCIOLARI, 2011).

O processo de eletrodeposição de ligas pode ser classificado de cinco formas diferentes: codeposição normal (regular, irregular ou de equilíbrio), anômala e induzida. A codeposição normal é aquela que a porção dos metais na liga ocorre em conformidade com os potenciais padrão estático de redução dos íons metálicos em solução, ou seja, o metal mais nobre deposita-se preferencialmente. A codeposição normal regular é caracterizada por ser um processo controlado difusionalmente. Assim a porcentagem do metal mais nobre na liga aumenta com o aumento da concentração do mesmo no banho, decréscimo na densidade de corrente e aumento de temperatura ou agitação. Na codeposição normal irregular os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição da liga são menores do que no caso regular. Este tipo de codeposição ocorrerá preferencialmente para íons metálicos complexados ou metais que formem solução sólida. A codeposição normal de equilíbrio é caracterizada pela igualdade entre a proporção dos metais na liga, e a concentração dos seus íons metálicos em solução (OLIVEIRA, 2008).

A codeposição anômala é caracterizada pela deposição preferencial do metal menos nobre. Este tipo de codeposição é rara e ocorre para ligas formadas pelo menos um dos metais do grupo do Fe (Fe, Co, Ni) (OLIVEIRA, 2008).

A Codeposição induzida é caracterizada por ligas contendo os metais, Mo, W ou Ge, que não podem ser depositados isoladamente. Estes metais codepositam com elementos do grupo do ferro (OLIVEIRA, 2008).

A eletrodeposição de zinco com Ni ou com Fe é do tipo de processo no qual ocorre a codeposição anômala, onde o zinco que é o metal menos nobre é depositado preferencialmente. A codeposição anômala ocorre quando o metal menos nobre se eletrodeposita preferencialmente, tornando possível obter depósitos com elevada capacidade de proteger o substrato de aço contra a corrosão e com boas propriedades mecânicas. Este comportamento não ocorre aleatoriamente, mas depende de condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação, podendo ocorrer com íons livres ou complexados estando frequentemente associado à eletrodeposição, contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro) (Schlesinger & Paunovic 2010). Diferentes teorias têm sido formuladas para explicar esta anomalia, sem contudo, se obter uma proposta definitiva. Uma das hipóteses mais amplamente empregada, sendo ainda

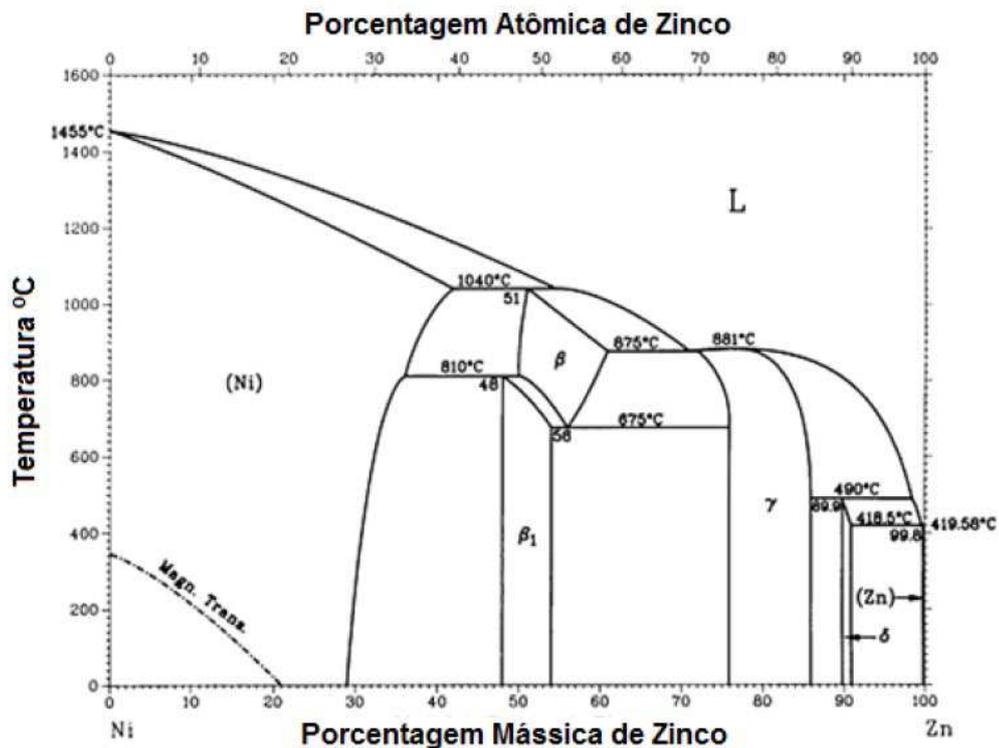
objeto de muitas controvérsias, é o mecanismo de supressão de hidróxido (MSH), o qual sugere que a precipitação de hidróxidos do metal menos nobre na superfície catódica inibe a deposição do metal mais nobre. Tal precipitação é atribuída ao aumento do pH nas vizinhanças do catodo devido ao desprendimento de hidrogênio no processo eletrolítico (CALCIOLARI, 2011).

O fato de o processo de eletrodeposição ser do tipo anômalo não interfere na proposta de utilização destas ligas como substitutas para os depósitos de cádmio utilizados na indústria em geral. Estudos de resistência à corrosão de ligas zinco-níquel reportados na literatura sugerem que ligas eletrodepositadas com um teor de níquel entre 12 e 15% em massa apresentam um melhor desempenho em relação a outras composições, além de proporcionar proteção galvânica ao aço e baixa indução de fragilização por hidrogênio pelo processo de eletrodeposição (HSU, 1984; SMITH & BALWIN, 1992).

Segundo Moreira (2019) a eletrodeposição das ligas de zinco-níquel se materializa em três fases dominantes:  $\alpha$ ,  $\eta$  e  $\gamma$ . A fase  $\alpha$  é uma solução sólida de Zn em Ni com solubilidade de até 30% de Zn, a fase  $\eta$  é uma solução sólida de Ni em Zn com uma solubilidade de Ni inferior a 1% e a fase  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ) apresenta composição entre 10 e 30% de Ni. É sabido também que as ligas de Zn-Ni podem apresentar a presença da fase  $\beta$ , com até 30% de níquel, e da  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ ). A fase  $\eta$  é uma solução sólida de níquel em zinco com menos de 1% de níquel e uma estrutura cristalina hexagonal. A fase  $\delta$  é um composto estequiométrico com estrutura monoclinica e composição aproximada de 11% em massa de níquel e a fase  $\gamma$  é um composto intermetálico com intervalo de homogeneidade de 74 a 85% de zinco e estrutura cúbica do tipo “ $\gamma$  - bronze” ou ortorrômbica (CALCIOLARI, 2011).

No caso específico de ligas, estuda-se a influência destas variáveis sobre a composição da mesma, sendo que as características específicas da liga, tais como: melhor resistência à corrosão, maior dureza, melhor soldabilidade etc. são determinadas por sua composição. Segundo Brenner (1962) para a liga Zn-Ni considera que quando obtidas por eletrodeposição as mesmas podem apresentar três fases principais: as fases  $\eta$  (eta)  $\text{Zn}_{89}\text{Ni}$ ;  $\gamma$  (gama)  $\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$ , e  $\alpha$  (alfa)  $\text{ZnNi}$ . Já as fases  $\beta$  (beta)  $\text{ZnNi}$  e  $\delta$  (delta)  $\text{Zn}_{22}\text{Ni}_3$ , para os autores Smith & Balwin (1992), só são observados em ligas obtidas por métodos metalúrgicos. A Figura 16 apresenta o diagrama de fases da liga Zn-Ni.

Figura 16 - Diagrama de Fases do sistema Zn-Ni



Fonte: (BRENNER, 1962)

### 3.5 Ensaios Eletroquímicos

#### 3.5.2 Impedância Eletroquímica (EIS)

Ao contrário dos métodos de Tafel e de resistência à polarização linear, que são feitos alterando-se o potencial contínuo, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) consiste em aplicar um potencial de corrente alternada em diversos valores de frequência. Ela permite elucidar mecanismos de eletrodeposição e eletrodissolução. Além disso, essa técnica é bastante útil nos casos em que o material está revestido por uma camada de proteção orgânica, como tintas anticorrosivas por exemplo. Além disso, a realização da EIS permite obter a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de polarização numa mesma medida, a qual não é possível de obter pelas curvas de polarização. Outra vantagem da realização da EIS é que ela aplica sinais pequenos que não degradam o material testado (MOREIRA, 2019).

Esta técnica é utilizada quando se busca uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, onde estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o

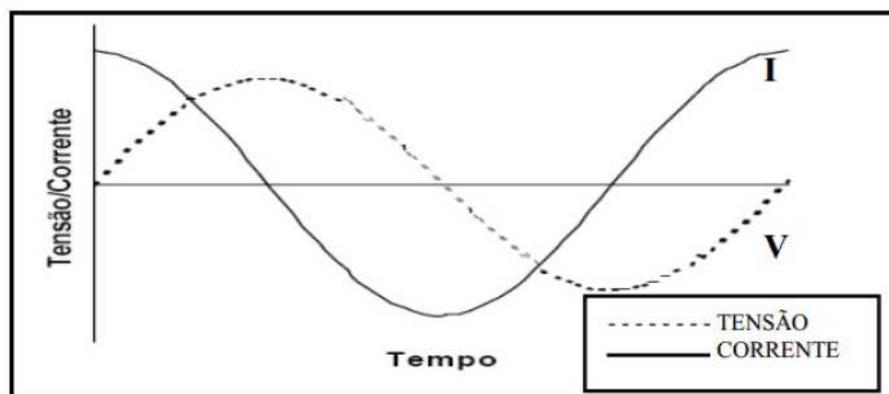
comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos Inter correlacionados ocorrem em diferentes velocidades. Os variados fenômenos na interface eletrodo/solução ocorrem com diferentes velocidades, apresentando respostas distintas em diferentes frequências. Dessa forma, os fenômenos de transferência de massa são mais lentos que os fenômenos de transferência de elétrons, apresentando-se em frequências mais baixas (DUARTE, 2018).

EIS é uma técnica útil para classificar revestimentos, avaliar reações interfaciais, quantificar a quebra de revestimento e prever a vida útil de sistemas de revestimento / metal (ELIAZ et al., 2010).

Os ensaios EIS consistem na aplicação de uma perturbação de tensão ou corrente na forma de uma onda senoidal através de um eletrodo de trabalho, enquanto monitora-se a outra variável (corrente ou potencial) em termos da amplitude e fase da resposta. O esquema ilustrativo das equações envolvidas pode ser visualizado na Figura 17 (SÁ, 2017).

Figura 17 - Fatores de corrente e tensão em resposta a um sinal aplicado

<u>Para um sinal de excitação:</u>		<u>A resposta ocorre em:</u>
$V(t) = V_0 \text{ sen } (\omega t)$	→	$I(\omega) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \varphi)$
$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \varphi)$	→	$V(\omega) = V_0 \text{ sen } (\omega t)$

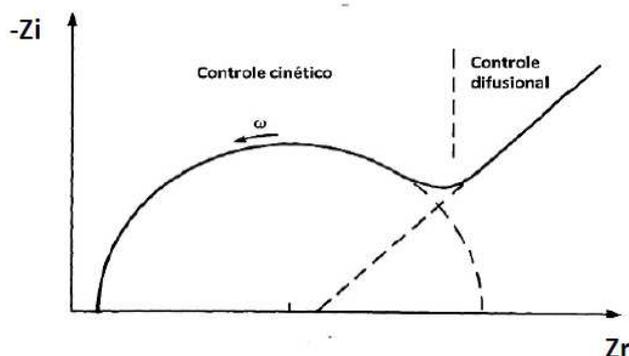


Fonte: (SÁ, 2017).

Os dados de impedância podem ser plotados através de diversas representações gráficas. Uma das mais comumente utilizadas é a representação ou diagrama de Nyquist, que consiste num plano complexo, no qual os valores experimentais de  $Z_r$  (parte real) e  $Z_i$  (parte imaginária) são plotados num gráfico de  $-Z_i$  versus  $Z_r$ . Desse modo, cada ponto

do gráfico de Nyquist é a impedância em uma dada frequência. Por vezes, o diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico específico surge em harmonia com o diagrama genérico apresentado na Figura 18. Há, evidentemente, diagramas de Nyquist com formatos diferentes ao apresentado abaixo, a depender das peculiaridades de cada sistema eletroquímico (DUARTE, 2018).

Figura 18 - Representação gráfica do diagrama de Nyquist



Fonte: (DUARTE, 2018)

Observa-se na representação exposta na Figura 18, que a mesma é composta por um semicírculo no qual o controle cinético é predominante, para altas frequências, e uma reta em que predomina o controle difusional, para baixas frequências. Visualiza-se, também, um semicírculo na região de transição entre o controle cinético e difusional, para médias frequências.

Essa técnica é baseada em um modelo que considera que a interface eletrodo/eletrólito pode ser representada como uma combinação de elementos de circuito elétrico (resistor, capacitor, indutor etc), sendo possível determinar algumas propriedades da interface metal/solução e de possíveis camadas que recobrem o metal sem danificar o mesmo, em virtude das baixas amplitudes utilizadas.

Segundo Brett & Brett, (1992) circuito equivalente deve conter, pelo menos, componentes que representem:

- A dupla camada elétrica: um capacitor de capacitância  $C_d$ ;
- A impedância do processo faradaico  $Z_f$ ;
- A resistência não compensada,  $R_\Omega$ , que geralmente é a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência.

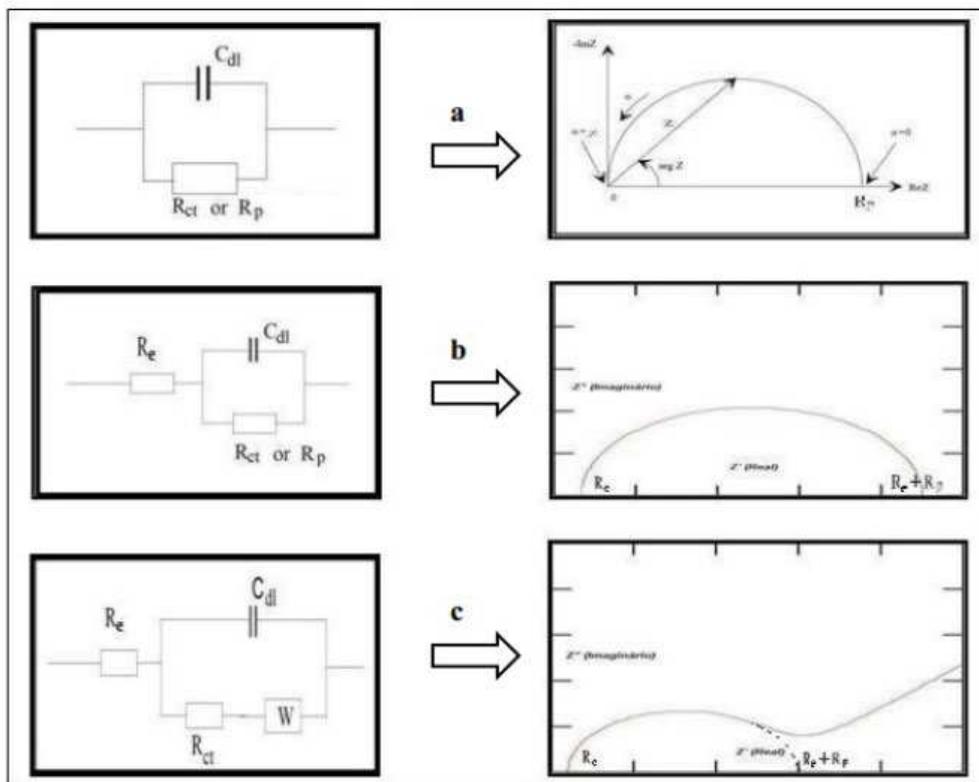
É possível que o circuito equivalente de um processo eletroquímico contenha resistores, capacitores, indutores e diversos outros diferentes componentes elétricos. Esses elementos passivos respondem pela impedância elétrica de um circuito conectado a uma fonte de corrente alternada. De acordo com Duarte, (2018) atualmente 13 diferentes componentes elétricos equivalentes são utilizados na análise de circuitos elétricos:

- $R$ : Resistor;
- $L$ : Indutor;
- $La$ : Indutor modificado;
- $C$ : Capacitor
- $Q$ : Elemento de fase constante (do inglês, constant phase element, CPE);
- $W$ : Elemento de Warburg representando a difusão semi-infinita;
- $Wd$ : Elemento de Warburg simulando a difusão convectiva;
- $M$ : Elemento de difusão linear restrita;
- $Ma$ : Elemento de difusão linear restrita modificado;
- $Mg$ : Difusão anômala;
- $G$ : Elemento de Gerischer;
- $Ga$ : Elemento de Gerischer modificado 1;
- $Gb$ : Elemento de Gerischer modificado 2.

Uma vez escolhido o circuito elétrico que melhor descreve o processo, pode-se extrair valores numéricos para todos os elementos que compõem o circuito, através do ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático equivalente do circuito. A Figura 19 mostra diagramas de Nyquist juntamente com seus circuitos equivalentes.

Figura 19- Tipos mais comuns de diagrama de impedância de Nyquist e seus circuitos equivalentes

- (a) Dupla camada elétrica com resistência a polarização ( $R_p$ ); (b) análogo a anterior, exibindo-se a resistência do eletrólito ( $R_e$ ); (c) impedância de Warburg ( $W$ ).



Fonte: (SÁ, 2017).

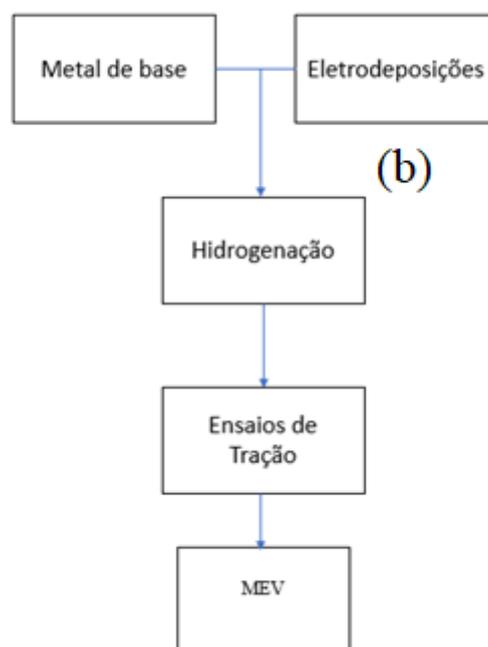
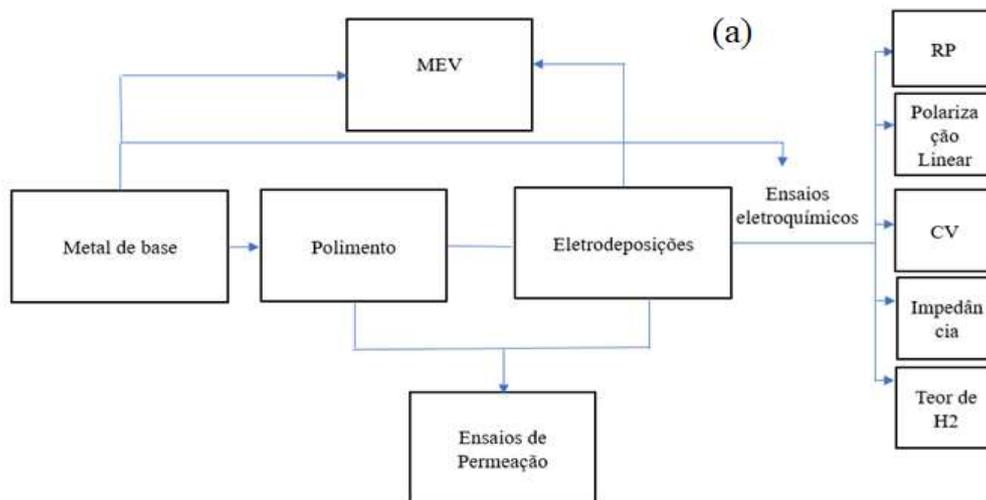
## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Fluxograma da metodologia aplicada**

Para a abordagem experimental deste trabalho, foi realizada a usinagem do aço SAE 1020, em seguida foi feito o lixamento e polimento. Com as amostras polidas, foi realizado o procedimento de eletrodeposição com a liga Zn-Ni, utilizando dois eletrólitos, um a base cloretos e outro a base de sulfatos, em seguida tanto caracterizou-se, as amostras galvanizadas e de metal de base, eletroquimicamente. Estas amostras foram caracterizadas morfológicamente. Foi levantado curvas experimentais de permeação de hidrogênios nas amostras revestidas com Zn-Ni e do metal de base. Em um segundo momento foi estudado a fragilização por hidrogênio das amostras galvanizadas e do metal de base, utilizando a técnica de dopagem por hidrogênio, em seguida nestas amostras foi realizados ensaios de tração, e em seguida foi caracterizado morfológicamente a região fraturada.

De forma resumida, a Figura 20 abaixo mostra o fluxograma experimental, usado neste trabalho. O trabalho fica dividido em dois momentos, ensaios eletroquímicos Figura 20 (a) e ensaios mecânicos (b).

Figura 20 – Fluxograma da metodologia aplicada: (a) Ensaios Eletroquímicos; (b) Ensaios Mecânicos



## 4.2 Preparação das amostras

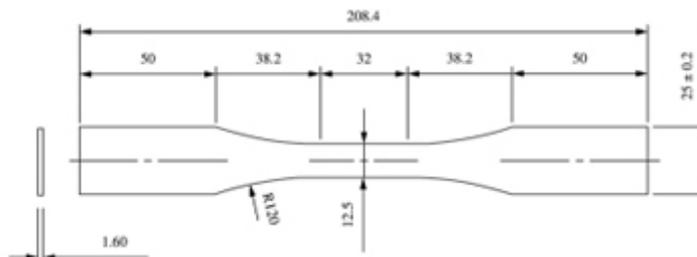
O aço utilizado no experimento foi o SAE 1020, gentilmente cedidos e usinados pelo Laboratório de Solidificação Rápida (LSR- CT- UFPB). Usinou-se em amostras, com 40 mm de diâmetro e de aproximadamente 1mm de espessura, como mostra com a Figura 21, para os testes eletroquímicos, e em corpos de prova, para ensaios de tração de acordo ASTM E8/ E8M-15 (2015) com geometria disponível na Figura 22.

Figura 21 - Amostras do aço SAE 1020, usinadas



Fonte: Aatoria Própria

Figura 22 - Geometria dos corpos de prova para ensaio de tração

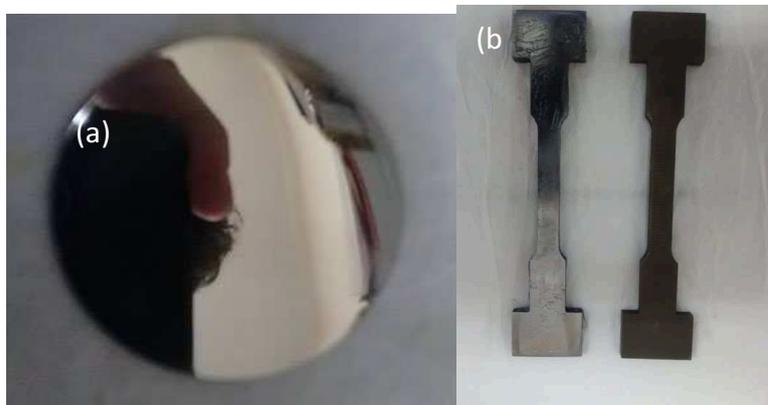


Fonte: (COSTA, 2018)

Com as amostras usinadas, Figuras 21 e 22, as superfícies das mesmas passaram por um processo de lixamento (lixas d'água 220, 360, 400, 600 e 1200), em seguida o polimento foi realizado com suspensão de alumina de granulometrias  $1\mu\text{m}$ ,  $0,3\mu\text{m}$  e  $0,05\mu\text{m}$  respectivamente. A amostra foi protegida com Pomada Veselina 100%, envolta em um lenço de papel e acondicionada até a hora de uso. Para a realização dos testes eletroquímicos limpou-se cada amostra com etanol, em seguida os corpos de prova, foram imersos em um béquer contendo acetona e submetida a um banho de ultrassom em uma lavadora ultrassônica Unique Ultrasonic Cleaner – Modelo USC 1450A, por cerca de vinte minutos. Este último procedimento é necessário para remoção de possíveis resíduos

e/ou impurezas que tenham permanecido sobre a superfície. As amostras finais estão representadas na Figura 23.

Figura 23- Amostras do aço SAE 1020, usinadas e polidas; (a) amostra para análise eletroquímica, (b) amostra para teste de tração



Fonte: Autoria Própria

### 4.3 Eletrodeposição

Esta etapa foi realizada utilizando dois tipos de solução para eletrodeposição ácida: uma a base de cloreto e a outra a base de sulfato.

O banho ácido a base de cloretos (MBDZNCI) será realizada com a seguinte composição e parâmetros operacionais.

Tabela 5 - Composição e parâmetros operacionais do banho a base de cloretos (CALCIOLARI, 2011)

Composição do banho	Concentração (g/L)	Parâmetros operacionais
ZnCl <sub>2</sub>	47	Temperatura: 25°C
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	73	Densidade de corrente: 25 mA.cm <sup>-2</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	Tempo de banho: 1540s
NH <sub>4</sub> Cl	150	pH = 5

O banho ácido com solução a base de sulfato (MBDZNSO<sub>4</sub>), será utilizado para galvanoplastia de revestimentos de liga de Zn-Ni. A composição do banho original e os parâmetros de eletrodeposição estão resumidos na Tabela 6.

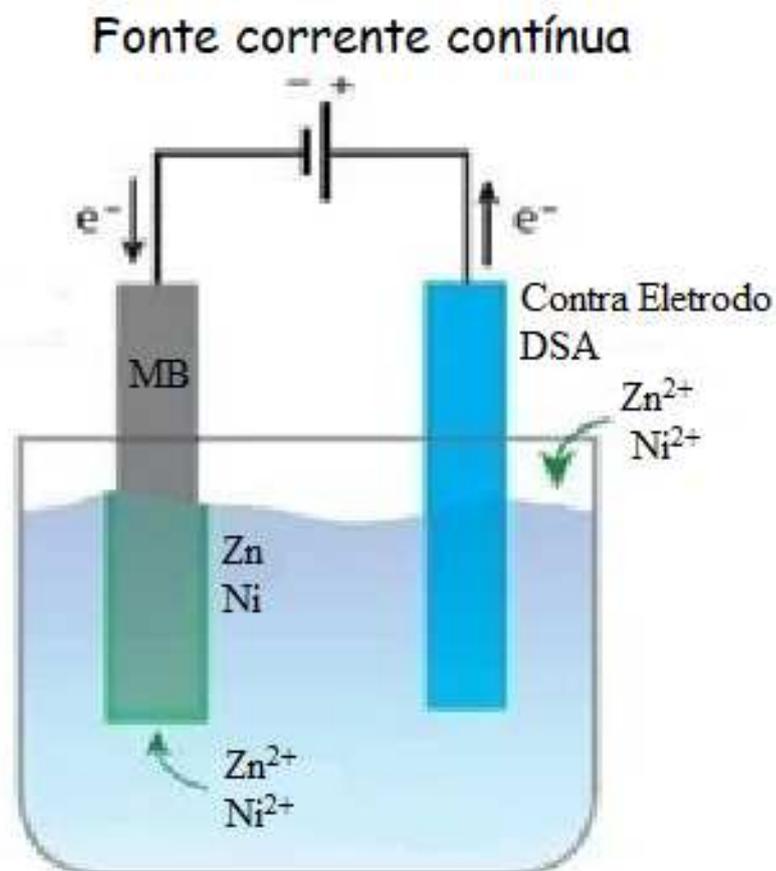
Tabela 6 - Composição e parâmetros operacionais do banho ácido (GHAZIOF & GAO, 2014)

Composição do banho	Concentração (g/L)	Parâmetros operacionais
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	35	Temperatura: 25°C
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O*	35	Densidade de Corrente: 80mA/cm <sup>2</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	pH = 2 Tempo de banho: 420s

Todos os ensaios de eletrodeposição foram realizados em uma cuba eletrolítica, utilizando o eletrodo de DSA como contra eletrodo. O controle de corrente foi realizado com auxílio de uma fonte de corrente contínua Agilent modelo E3336A.

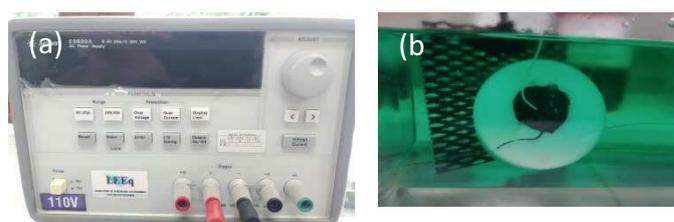
O esquema experimental de ambos processos de eletrodeposição, foram realizados de acordo com as Figuras 24 e 25, respectivamente.

Figura 24 - Set-up experimental para os ensaios de eletrodeposição



OsFonte: Autoria Própria

Figura 25- (a) Fonte de corrente contínua; (b) Ensaio de Eletrodeposição



Fonte: Autoria Própria

Para as amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos, foi apenas galvanizado um lado da amostra, pois para o ensaio de permeação necessita-se que apenas um lado esteja como Metal de Base (MB), assim utilizou-se um adaptador (Figura 26).

Figura 26 - Adaptador para eletrodeposição



Fonte: Autoria Própria

#### 4.4 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos serão realizados em triplicata, nas amostras do Metal de Base (MB) quanto as amostras eletrodepositadas, tendo como objetivo caracterizar o efeito da galvanoplastia no aço.

##### 4.4.1 Ensaio de Resistência a Corrosão (RP)

Esta técnica é utilizada para quantificar a resistência à corrosão dos depósitos. Esta determinação funciona variando-se continuamente o potencial de eletrodo e registra-se a variação de corrente, que também varia de uma forma contínua. Todas as curvas de polarização foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto, polarizando então o eletrodo no sentido catódico, em degraus. Para determinação da corrente de corrosão (Equação 1), foram utilizados valores dos coeficientes de Tafel anódico ( $\beta_a$ ) e catódico ( $\beta_c$ ) de acordo com a Equação (16) (WOLYNEC, 2003; CALCIOLARI, 2011).

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (17)$$

Onde:

$I_{corr}$ : densidade de corrente de corrosão ( $A.cm^{-2}$ );

$\beta_a$ : coeficiente de Tafel anódico (V / década);

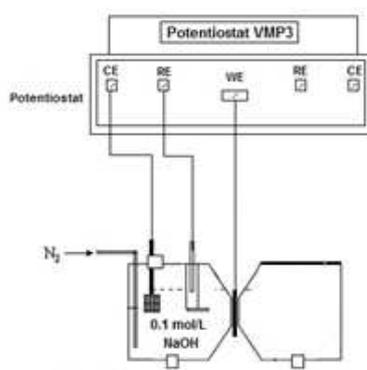
$\beta_c$ : coeficiente de Tafel catódico (V / década);

$R_p$ : resistência à polarização ( $\Omega.cm^2$ ).

#### 4.4.2 Polarização Potenciodinâmica

Este teste corresponde à etapa prévia do teste de permeação de hidrogênio. Esta determinação funciona variando-se continuamente o potencial de eletrodo e registra-se a variação de corrente, que também varia de uma forma contínua. Neste experimento determina-se o potencial e a corrente para geração de hidrogênio sobre a superfície do metal. (WOLYNEC, 2003). A Figura 27 mostra a esquematização desta avaliação.

Figura 27 - Set-up para ensaios de polarização potenciodinâmica

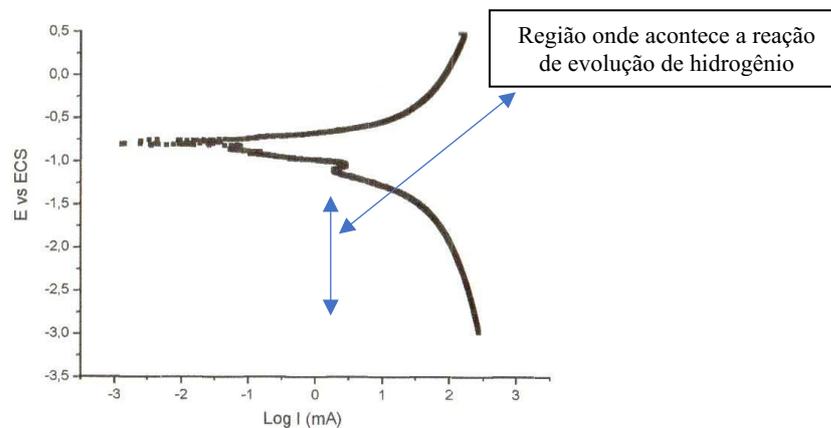


Fonte: Autoria Própria

Onde CE consiste em contra eletrodo de platina, RE o eletrodo de referência, neste caso é usado o Eletrodo de Calomelano (SCE), WE o eletrodo de trabalho, ou seja, a amostra do MB e das amostras revestidas com Zn-Ni. Também foi adicionado ao sistema gás nitrogênio, que serve para desarear a solução. A solução eletrolítica utilizada neste ensaio foi 0,1 mol/L de NaOH. A varredura foi realizada no intervalo de +0,2 a -3 V, vs Ewe vs SCE.

A Figura 28 mostra um gráfico típico de uma polarização potenciodinâmica. A reação de evolução de hidrogênio acontece ao entre a faixa de potencial entre -1,2 a -3,0 V, no entanto deve-se escolher uma condição ótima, onde ocorra a produção de hidrogênio molecular. Condições mais severas, ou seja, valores maiores de corrente/potencial pode acarretar em produção maior de hidrogênio, assim irá formar bolhas na superfície do eletrodo de trabalho, estas bolhas poderão sofrer coalescência, dificultando assim, a adsorção do hidrogênio na amostra.

Figura 28- Gráfico típico de polarização potenciodinâmicas



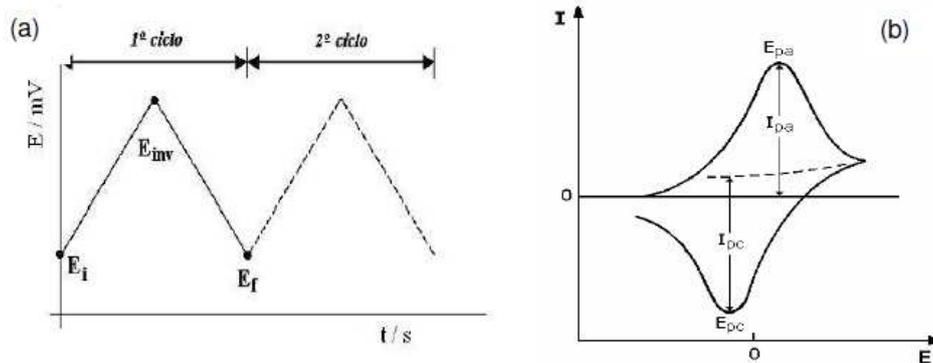
Fonte: (ARAÚJO 2013).

#### 4.4.3 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica é utilizada para análise de identificação de processos de oxidação e redução das espécies eletroativas e para identificação de fases reversibilidade dos processos redox. O potencial é varrido inicialmente no sentido catódico, partindo do potencial de equilíbrio do eletrodo, onde a varredura se inverte, percorrendo então o eletrodo no sentido anódico. (BRETT & BRETT, 1992; WOLYNEC, 2003)

Para obtenção dos voltamogramas cíclicos, utilizou-se uma velocidade de varredura de potencial de 200 mV/s, numa janela de potencial de  $-1,8$  V a  $0,75$  V vs SCE. Não se realizou a nitrogenação da solução ácida durante os ensaios de voltametria cíclica, apenas durante os 30 minutos anteriores ao início do ensaio, de modo a evitar os efeitos convectivos causados pelo borbulhamento do gás. A Figura 29, mostra um gráfico típico de uma CV.

Figura 29 - (a) Rampa de programação de potencial aplicado; (b) Perfil resultante da voltametria cíclica

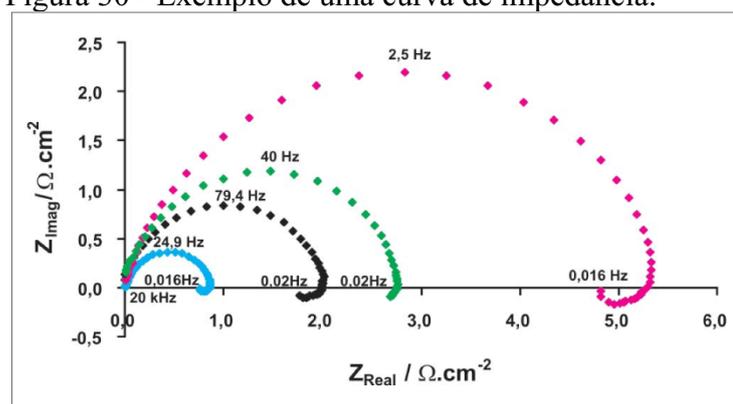


Fonte: (BRETT & BRETT, 1992)

#### 4.4.4 Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas a partir de faixas de frequência a serem ainda determinadas bem como os picos de potencial ou corrente dependendo do modo que será empregado – potenciostaticamente ou galvanostaticamente, como mostrado na Figura 30. O objetivo é de caracterizar a interface da dupla-camada em termos da sua capacitância, reatância e resistência, caracterizando as propriedades eletroquímicas da liga depositada. A figura abaixo apresenta um exemplo de curvas de impedância obtidas em meio ácido para o aço ASI 430. (SÁ, 2017; DUARTE, 2018; TUSSOLINI et al., 2010)

Figura 30 - Exemplo de uma curva de impedância.



Fonte: (TUSSOLINI et al., 2010)

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na faixa de frequência de 10 KHz a 0,8 mHz, em espaço logaritmo com 10 pontos por década logarítmica. A amplitude do sinal de excitação aplicado foi de 10 mV. Foi utilizada 0,1 mol/L de NaOH

como solução eletrolítica. Esta técnica foi realizada tanto para o MB quanto para as amostras eletrodepositadas.

#### 4.4.5 *Hidrogênio retido no processo de eletrodeposição*

Durante os processos de galvanoplastia, o hidrogênio atômico evolui na superfície do substrato, uma vez que a eficiência da corrente é geralmente inferior a 100%. Dependendo das condições individuais do processo, isso leva a uma certa absorção de hidrogênio através do substrato. Este fenômeno é particularmente importante para aços de alta resistência, uma vez que apresentam uma alta suscetibilidade à fragilização por hidrogênio. Portanto esta técnica será realizada para quantificar o teor de hidrogênio que foi retido no metal de base, durante o processo de eletrodeposição, de acordo com a técnica proposta por Zakroczymski (1982).

Uma amostra saturada de hidrogênio de qualquer geometria, será submetido a uma polarização anódica, numa solução alcalina sob potencial constante, onde os átomos de hidrogênio na superfície tornam-se imediatamente oxidados em prótons. A corrente correspondente a este potencial aplicado é descrita na Equação (18).

$$I_a = I_{H_2} + I_T + I_I \quad (18)$$

Onde:  $I_a$  – corrente correspondente ao potencial de oxidação aplicado.

$I_{H_2}$  - corrente correspondente a saturação por Hidrogênio.

$I_T$  - corrente correspondente a algum tratamento na amostra.

$I_I$  - Corrente correspondente a impurezas no sistema.

Para eliminar as quantidades de impurezas ( $I_I$ ) e de tratamentos ( $I_T$ ), dois ensaios comparativos devem ser realizados, um para a amostra saturada com  $H_2$  e outra com a amostra do metal de base. A Equação (19) representa a corrente aplicada para a amostra virgem.

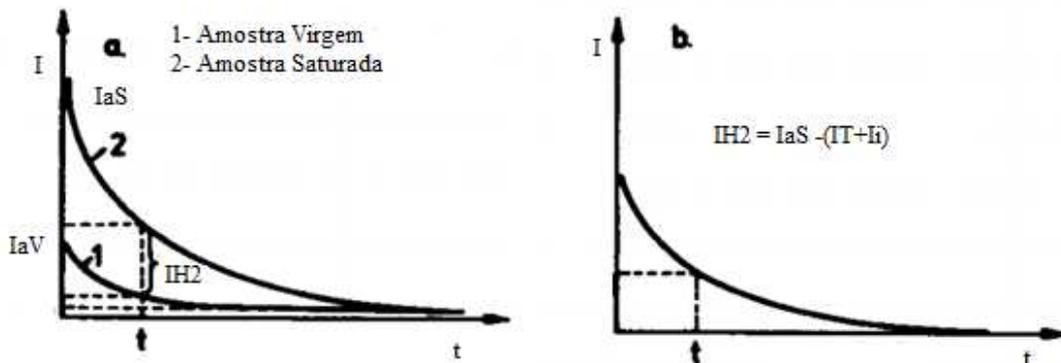
$$I_{aMB} = I_T + I_I \quad (19)$$

Subtraindo as Equações (18) e (19), encontra-se a relação para estimar o valor da corrente correspondente a saturação por hidrogênio, Equações (20) e (21), como mostrado na Figura 31:

$$I_{H2} = I_a - I_{aMB} \quad (20)$$

$$I_{H2} = I_{aS} - (I_T + I_i) \quad (21)$$

Figura 31 - Variação da corrente aplicada para Amostra Saturada e Virgem (a), Subtração dos efeitos de impureza e tratamentos, comparando as amostras saturadas e virgem (b)



Fonte: (ZAKROCZYMSKI, 1982) (Adaptado)

No método discutido, as condições de dessorção são tão estabelecidas que a concentração de hidrogênio é praticamente igual a zero, sob a superfície do metal, independente da concentração variável de hidrogênio no corpo de metal. Então, o processo de dessorção de hidrogênio é controlado pelo transporte de hidrogênio do interior metal para sua superfície. Para amostras de uma forma definida e o transporte de hidrogênio em metal caracterizado por um coeficiente de difusão constante, o processo de dessorção pode ser descrito em termos relativamente simples em equações matemáticas.

Placa plana: as seguintes condições devem ser satisfeitas: a espessura placa  $L$  é pequeno comparado com o restante dimensões e a concentração inicial de hidrogênio  $C_0$  é constante em todo a amostra. O conteúdo inicial do hidrogênio na amostra por unidade de tempo está apresentado pela equação (22) (Zakroczymski, 1982).

$$I_{H2} = I_{H2\infty} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[ e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9t}{\tau}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25t}{\tau}} \dots \right] \right\} \quad (22)$$

$$\text{Onde } \tau = \frac{L^2}{\pi^2 D}$$

Após um grande espaço de tempo, a equação 22 se aproxima a expressão descrita na Equação 23:

$$I_{H2} = \frac{8I_{H2\infty}}{\pi^2\tau} e^{(-\frac{t}{\tau})} \quad (23)$$

Aplicando logaritmo na equação (23), obtém-se:

$$\text{Log}I_{H2} = \text{Log}\alpha + \beta t \quad (24)$$

Onde:

$$\alpha_{H2} = \frac{8I_{H2\infty}}{\pi^2\tau} \quad (25)$$

$$\beta_{H2} = -\frac{1}{0,2303\tau} \quad (26)$$

Assim, após um certo tempo, o logaritmo da taxa de sorção é uma função linear (veja as Figuras 31/32). A partir da inclinação valor, o coeficiente de difusão pode ser encontrado:

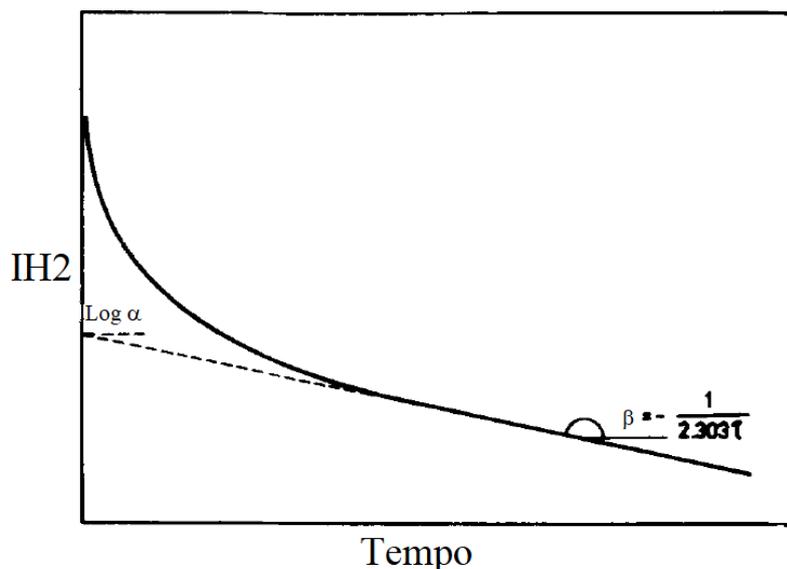
$$D = -0,233L^2\beta_{H2} \quad (27)$$

Portanto a equação 28 mostra a expressão para estimar o hidrogênio retido na amostra.

$$I_{H2} = -0,536 \frac{\alpha_{H2}}{\beta_{H2}} \quad (28)$$

Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$ , podem ser facilmente encontrados no gráfico expresso na Figura 32.

Figura 32 - Taxa da dessorção do Hidrogênio versus o tempo (adaptado)



Fonte: (ZAKROCZYMSKI, 1982)

Resumindo a técnica: inicialmente faz-se uma análise da amostra virgem, após isto realiza-se análise com a amostra carregada com hidrogênio, uma vez com as curvas em mãos, subtrai-se uma a outra, com o gráfico subtraído, encontra-se os valores  $\alpha$  e  $\beta$ , assim, com o auxílio da equação 28, encontra-se o valor do hidrogênio retido na amostra.

Como foi citado anteriormente é necessário polarização anódica, numa solução alcalina sob potencial constante, assim foi aplicado a técnica de cronoamperometria, usando o mesmo setup experimental do item 4.4.2, aplicando um potencial de +300mV vs SCE, com eletrodo de Pt como contra eletrodo. Como no estudo não indica um tempo ótimo para esta análise, foi escolhido um tempo onde a corrente lida se mantém constante, este tempo estimado foi de três horas, todas as amostras foram submetidas as mesmas condições.

#### 4.4.6 Ensaio de Permeação

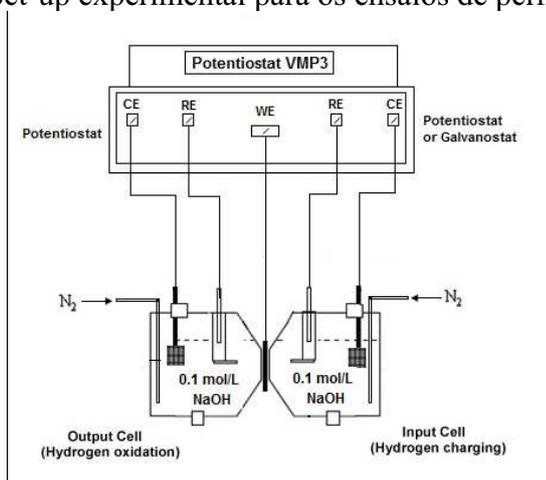
Este ensaio foi realizado tanto para o MB quanto para as amostras eletrodepositadas. O eletrodo de referência que foi utilizado nos ensaios, em ambas as células, foi o de calomelano saturado (SCE) e usou-se como contra eletrodo platina. A amostra foi colocada entre as duas células com uma exposição de 3,14 cm<sup>2</sup> na solução. O lado anodico, ou célula de detecção, foi preenchida com uma solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH. A amostra sofreu passivação de no mínimo 24 horas, em seguida aplicou-se um potencial de +300mV (SCE), até ser alcançado um valor de densidade de corrente <

$0,2\text{mA}/\text{cm}^2$  (corrente de fundo). (ARAÚJO et al., 2014; CARVALHO, 2015; CARVALHO et al. 2017)

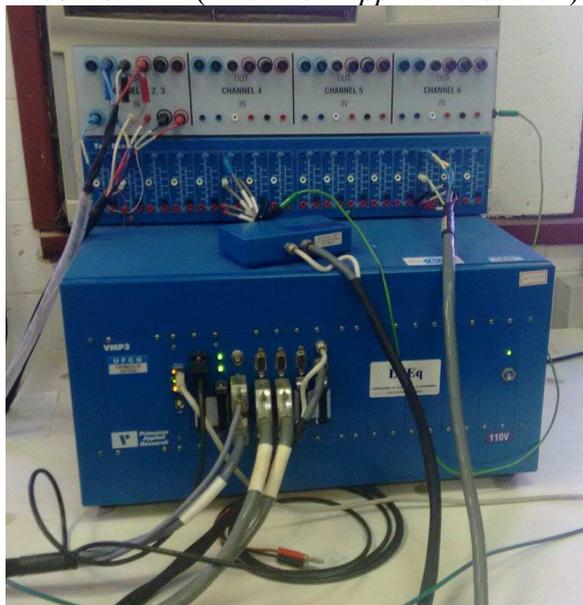
Quando se alcançou a corrente de fundo, a célula de carga foi preenchida com  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaOH, em seguida foi aplicada a corrente ou potencial escolhida(o) pela curva de polarização potenciodinâmica. Uma vez atingido o estado estacionário – fluxo de hidrogênio constante, o experimento foi concluído, vide Figura 33.

Todo controle e medição foi realizado através do potenciostato multicanal PAR (*Pricenton Applied Research*) – Modelo VMP3, (Figura 33) através o software Ec-Lab versão 10.40. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ).

Figura 33 - Set-up experimental para os ensaios de permeação



Fonte: Autoria própria

Figura 34 - Potenciostato PAR (*Pricenton Applied Research*) – Modelo VMP3

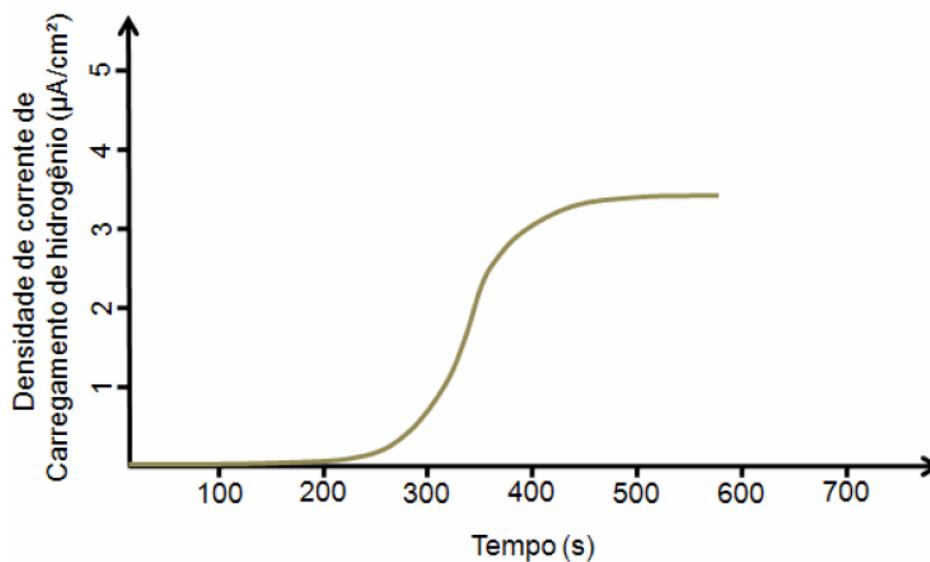
Fonte: Autoria própria

O hidrogênio gerado na semi-célula de carga é difundido pela amostra até chegar à semi-célula de detecção, onde o mesmo é oxidado (Equação 29). Ao oxidar o mesmo libera um elétron, é esta medida de corrente elétrica que indica o processo de permeação através da amostra.



A curva transiente é representada pela variação do fluxo de hidrogênio em relação ao tempo, onde seu perfil é assintótico, ou seja, é alcançado um estado estacionário de permeação onde o fluxo de hidrogênio torna-se constante, a Figura 35 mostra uma curva típica de permeação (ARAÚJO, 2009).

Figura 35- Curva típica de permeação de hidrogênio

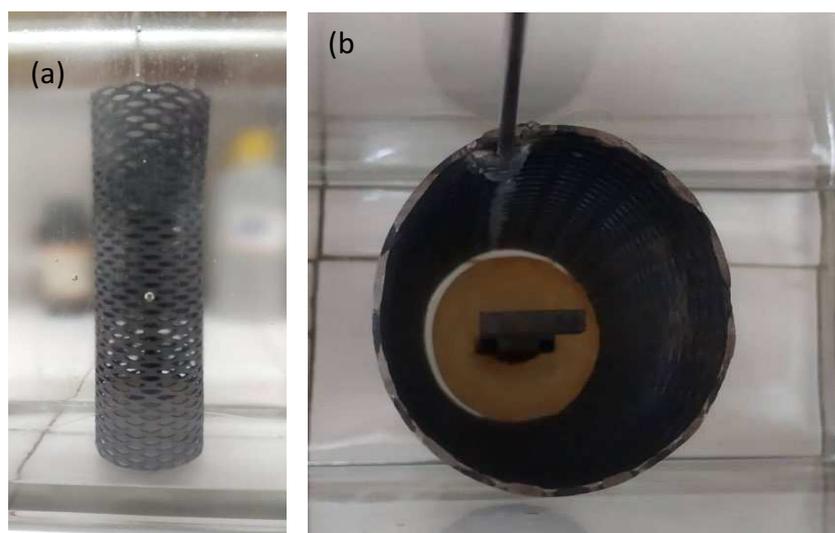


Fonte: (ARAÚJO, 2009).

#### 4.5 Ensaio de hidrogenação

A figura abaixo mostra o esquema experimental do ensaio de hidrogenação (Figura 36), com este ensaio é possível avaliar o fenômeno de fragilização por hidrogênio, utilizou-se neste ensaio as amostras do MB, MBDZNC1 e MBDZNSO4.

Figura 36- Célula eletrolítica para os ensaios de hidrogenação: (a) eletrodo de DSA, (b) Eletrodo de DSA junto com o corpo de prova



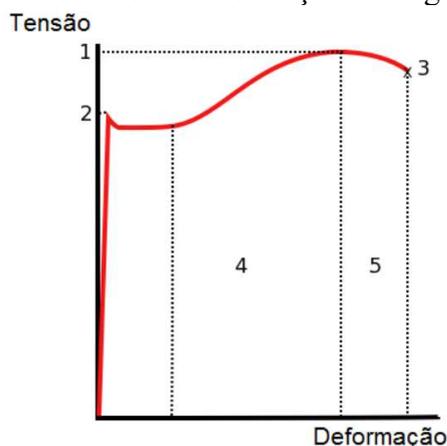
Fonte: Autoria própria

Este ensaio foi realizado utilizando 0,1M de NaOH como solução eletrolítica e eletrodo de DSA<sup>®</sup> (DE NORA – Dimensional Stable Electrode) como contra-eletrodo. Para que a amostra fique saturada com hidrogênio, aplicou-se a mesma corrente encontrada nos ensaios de polarização potenciodinâmica, o controle deste parâmetro foi realizado com uma fonte de corrente contínua Agilent modelo E3336A. Este ensaio durou um período de 24 horas. (SIQUARA, 2006; ARAÚJO, 2009). Após o ensaio todas as amostras foram imersas em um banho de Sulfato de Cobre saturado para evitar a dessorção do hidrogênio para a atmosfera (VIANNA, 2005).

#### 4.6 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração avaliam diversas propriedades mecânicas dos materiais, normalmente auxiliando na escolha do elemento certo para determinado projeto. O procedimento experimental consiste na deformação de uma amostra de determinado material até a sua fratura. Essa fratura se dá devido à aplicação de tração, gradativamente crescente e uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova. O ensaio de tração do aço tem como resultado, um tipo de diagrama, sendo dividido de modo didático em regime elástico e regime plástico, sendo mais conhecido como gráfico tensão-deformação (Figura 37), destacando-se então 4 pontos e regiões, onde no ponto 1, se tem o limite de resistência; no ponto 2 é onde ocorre a tensão de escoamento; no ponto 3 se tem a tensão de ruptura do material; na região 4 é a região de encruamento; e na região 5, é a região de estricção do material (ARAÚJO, 2009; COSTA, 2018).

Figura 37 - Gráfico Tensão-Deformação de Engenharia



Fonte: (COSTA, 2018).

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA – CCT, DEM UFCG), utilizando uma máquina universal de ensaios marca ISOTRON, modelo 5582, de acordo com a norma ASTM E8/E8M-15 (2015). Os ensaios de tração das amostras hidrogenadas, foram realizados utilizando foram executados sob carregamento axial a uma velocidade de deslocamento do travessão de  $9 \times 10^{-4} \text{mm.s}^{-1}$ , em corpos de prova planos conforme norma ASTM E8/E8M-15 (2015) (Araújo, 2009). Estes ensaios foram realizados em triplicata, tendo como objetivo avaliar a influência do hidrogênio na estrutura do material e o processo de fragilização comparando MB hidrogenado e não hidrogenado, assim como o efeito da eletrodeposição de Zn-Ni, representados em gráficos de tensão x deformação de engenharia (Figura 37).

A suscetibilidade do material à fragilização por hidrogênio foi avaliada de acordo com a Razão de Alongamento ( $RA_l$ ), conforme a Equação (30), onde será possível verificar a perda de ductilidade entre as amostras hidrogenadas (fragilizadas) e não hidrogenadas. É de se observar que os valores de  $RA_l$  muito próximos a um (1), indicam que o material é resistente a fragilização, à medida que este valor se torna mais baixo aponta para uma diminuição desta resistência (Araújo, 2013).

$$RA_l = \frac{Al_H}{Al_{nH}} \quad (30)$$

Onde os valores de  $Al_{nH}$  e  $Al_H$  são os valores de alongamento das amostras não hidrogenadas e hidrogenadas, respectivamente.

#### 4.7 Análise Morfológica

Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como elétrons secundários e retroespalhados. Estas radiações irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia e cristalografia). Portanto MEV é uma técnica utilizada para analisar microestrutura, defeitos e propriedades de um material (DUARTE et al. 2003; MALISKA, 2004).

As estruturas de MB e eletrodepositadas, fraturadas e não fraturadas, com e sem hidrogênio foram avaliadas por MEV (MEV Veja 3 TESCAN) com aumento de 50-

10.000X, sendo realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (DEM/ CCT/ UFCG).

Para o MB, é possível identificar as fases presentes na amostra, a granulação, o teor aproximado de carbono, bem como algumas inclusões no microscópio utilizando Nital, para que as características sejam melhor visualizadas. Neste estudo usou-se uma solução de  $\text{HNO}_3$  + Álcool Isopropílico, denotada como Nital 3%. (COLPAERT, 1974). A sua análise morfológica foi realizada com um microscópio metalográfico modelo LEICA DM 1750, com uma câmera acoplada modelo LEICA MC 120 HD, com aumento de 200 vezes.

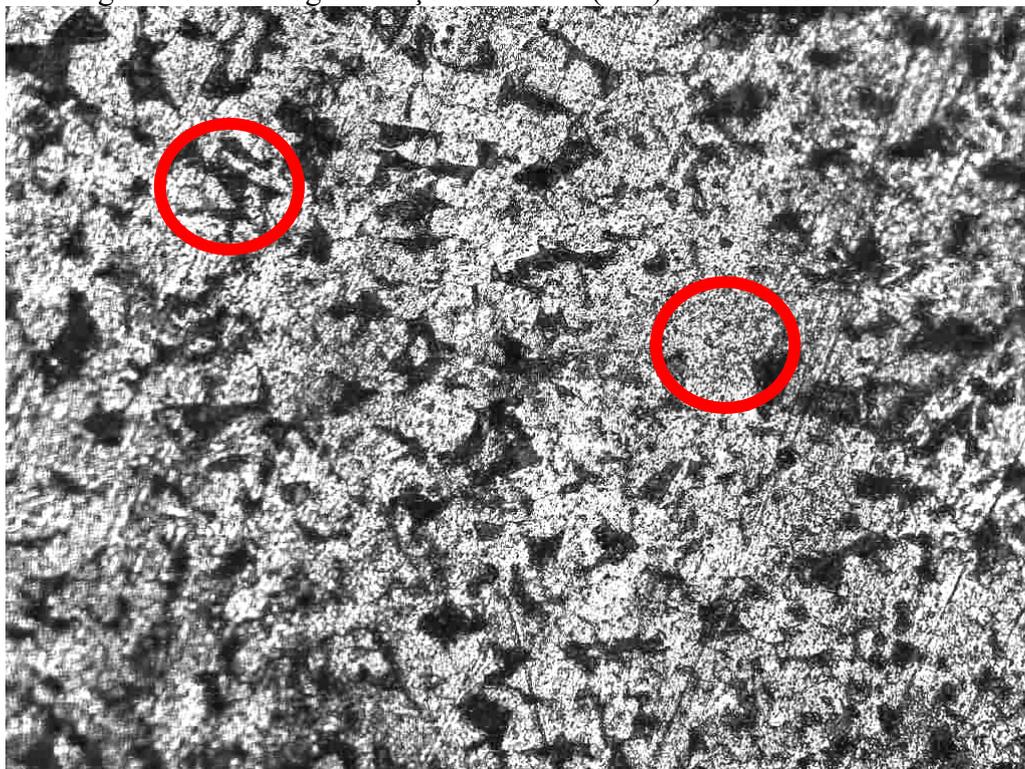
Para a avaliação da composição química das ligas eletrodepositadas, foi realizada a análise de espectroscopia de raios X (EDX) utilizando um equipamento da marca Shimadzu Modelo EDX720. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCM/UAEMa/CCT/UFCG).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Morfológica

A Figura 38 mostra a metalografia do Metal de Base (MB). observa-se a microestrutura granular do aço SAE 1020 sem tratamento térmico e seus microconstituintes com grãos de Ferrita de contorno de grão (fase clara) e grãos de Perlita (fase escura).

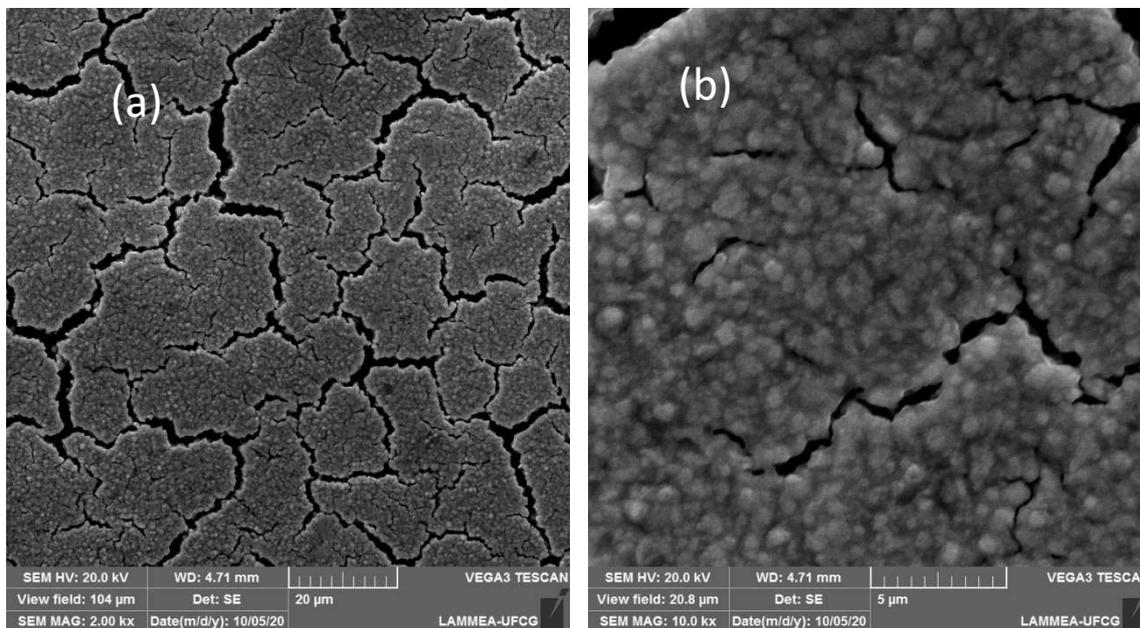
Figura 38- Metalografia Aço SAE 1020 (MB) com aumento de 200X.



Fonte: Autoria própria

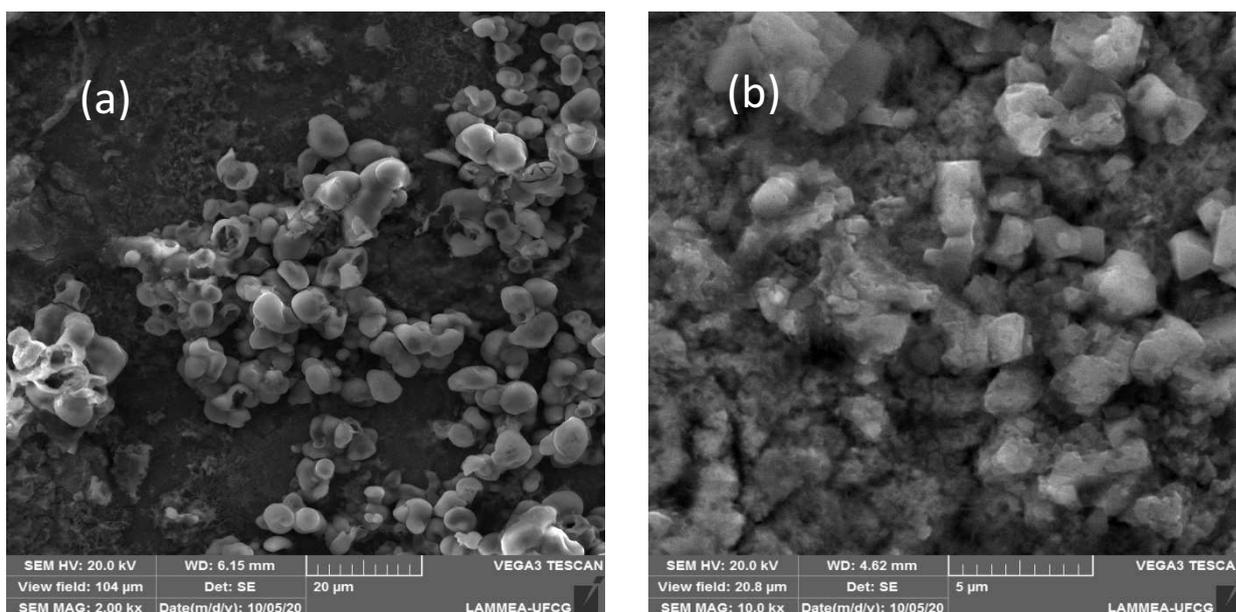
As Figuras 39 e 40 mostram a microscopia do MB revestido com Zn-Ni obtido a partir de soluções à base de Cloretos (MBDZNCI) e a base de sulfatos (MBDZNSO<sub>4</sub>) respectivamente.

Figura 39- Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni a base de uma solução de cloretos (MBDZNCI) com aumentos de: (a) 2.000X; (b) 10.000X.



Fonte: Autoria própria

Figura 40- Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni a base de uma solução de sulfatos (MBDZNSO4) com aumentos de: (a) 2.000X; (b); 10.000X.



Fonte: Autoria própria

De acordo com as imagens de MEV, presente na Figura 39, observa-se rachaduras nas amostras obtidas a partir da solução MBDZnCl, isto se dá por problemas de aderência entre o material galvanizado com o MB, segundo Sriraman et al. (2013) a razão por trás das rachaduras é a deformação inerente associada à formação da fase  $\gamma$ -Zn-Ni ( $\text{Ni}_{12}\text{Zn}_{11}$ ). Essas fissuras se expandiram devido à incompatibilidade no coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o material de revestimento, acompanhada por um aumento na magnitude da distribuição de tensão residual ao longo da espessura do revestimento, apresentando estrutura monoclinica. Segundo Nady & Negem (2018) as ligas de Zn-Ni galvanizadas com aspecto rugoso foram formadas como resultado da reação de evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição dessas ligas que possuem os metais eletrocatalisadores ativos, incluindo Zn e Ni.

Como pode ser observado pela Figura 40, o depósito obtido a base de sulfato tem fase heterogêneo com uma superfície rugosa e um pico largo com grande tamanho de grão de cristal, numa fase estruturada hexagonal. A presença de grãos maiores é possivelmente devida à maior presença de níquel neste revestimento, o que ocasiona tensões internas que acabam por contribuir para que os metais se aglomerem de forma menos compacta (MOREIRA, 2019). Em contraste, como falado anteriormente, a liga de Zn-Ni depositada com MBDZnCl, apresenta morfologia homogênea e coerente, composta por aglomerados cristalinos equiaxiais da fase  $\gamma$ , com diâmetro médio de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ , porém a mesma apresentou rachaduras. Pode-se notar que a microestrutura dos revestimentos tem uma relação próxima com a solução utilizada no processo de eletrodeposição, a aparência da superfície muda notavelmente com a estrutura piramidal em flocos (MBDZnSO<sub>4</sub>) para estruturas porosas lisas (MBDZnCl). Esta variação na topografia da superfície dos revestimentos da liga pode ser refletida em sua natureza anticorrosiva.

Para Ghaziof & Gao, (2014) a superfície do revestimento Zn-Ni com baixas concentrações de Ni apresenta morfologia hexagonal plaquetária de uma camada rica em Zn. Para os depósitos com maior concentração de Ni, exibe morfologia nodular, mostrando que o conteúdo de níquel tem influência significativa na morfologia do depósito.

A Tabela 7 a seguir, mostra os dados de composição de zinco e níquel, em ambas eletrodeposições, realizados por espectroscopia de raios X (EDX).

Tabela 7 – Composição química das ligas eletropositadas Zn-Ni, por EDX.

	Zn%	Ni%
MBDZNCI	87,44	12,56
MBDZNSO4	69,43	30,57

Esses revestimentos têm uma estrutura mista de duas fases; fase rica- $\eta$  em zinco e fase  $\gamma$  com maior conteúdo de Ni. A fase  $\gamma$  confere maior resistência à corrosão para as ligas de Zn-Ni. Para Moreira (2019) considera que os depósitos com características heterogêneas com formato piramidal (como as do MBDZNSO4), consistem em duas fases: uma fase de liga policristalina predominante e uma fase intermetálica Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (fase  $\gamma$ ), porém Nady & Negem (2018) afirmam que amostras com características homogêneas (como as do MBDZNCI) apresentaram fases  $\gamma$ -NiZn<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> e Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>, no entanto, a textura da fase de uma liga e revestimentos compostos que possuem uma fase  $\gamma$  diminui a taxa de corrosão.

Com base em todos os resultados descritos, considerando a estrutura de fase dos revestimentos, conclui-se que a eletrodeposição à base de sulfatos (MBDZNSO4) apresenta maior concentração de níquel do que a galvanização do que a base de solução de cloretos, porém a concentração de níquel entre 12 e 15% em massa apresentam um melhor desempenho para proteção galvânica ao aço conforme constatado pelos trabalhos de (HSU, 1984; SMITH & BALWIN, 1992).

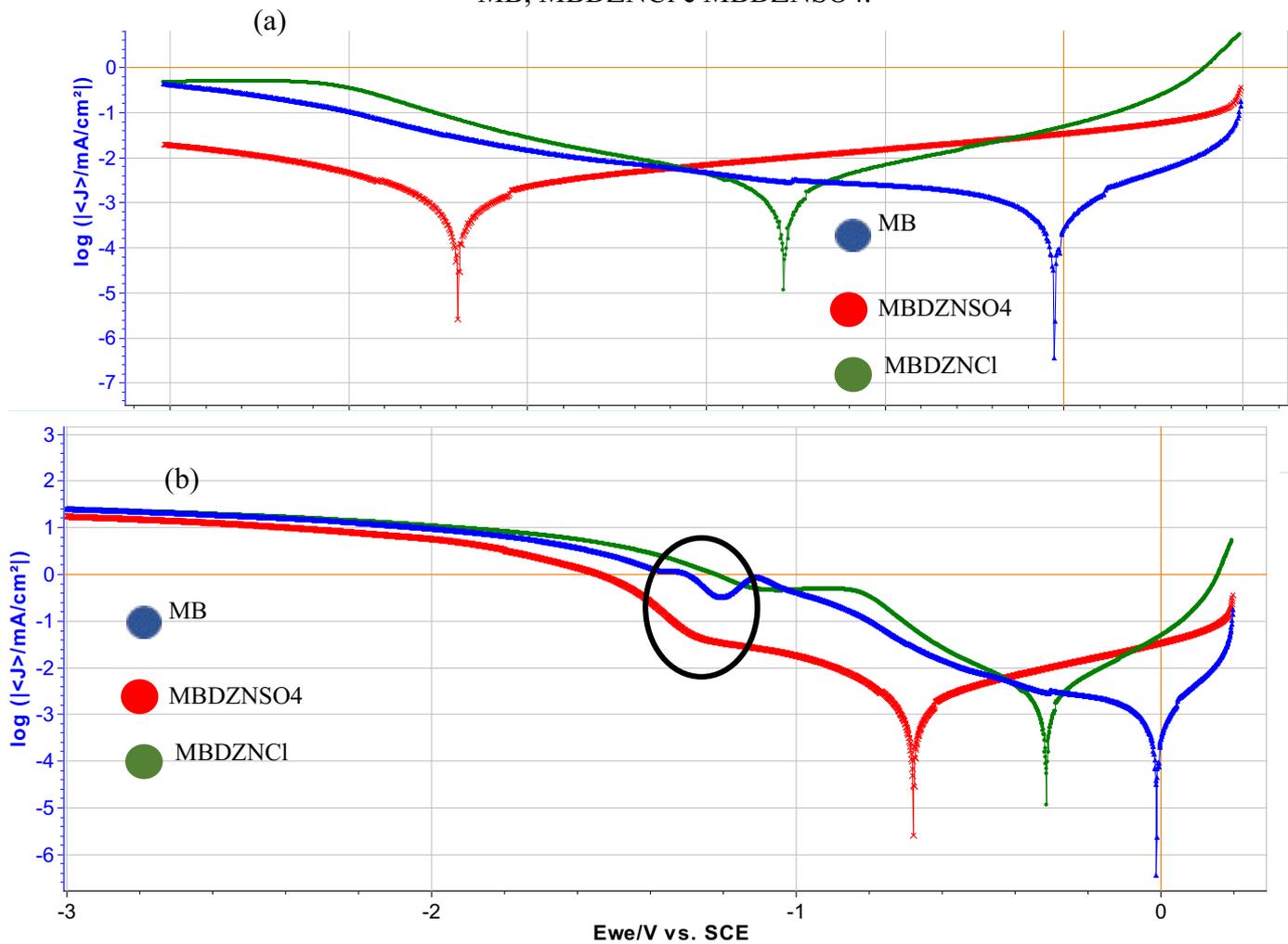
## 5.2 Caracterização Eletroquímica

Neste tópico será discutido a influência protetiva a corrosão causada pelas eletrodeposições de Zn-Ni, com solução à base de Cloretos (CALCIOLARI, 2011) e Sulfatos (MBDZNSO4) (GHAZIOF & GAO, 2014) ao metal de base aço SAE 1020 (MB).

### 5.2.1 Polarização Potenciodinâmica

A Figura 41 representa o gráfico referente a polarização potenciodinâmica, para o MB, MBDZNCI e MBDZNSO4.

Figura 41– (a) Polarização Potenciodinâmica de Tafel; (b) Polarização Potenciodiâmica para estimar a corrente de produção de hidrogênio. Ambas realizadas com  $0.1\text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH e à  $25^\circ\text{C}$ , para o MB, MBDZNSO<sub>4</sub> e MBDZNCI.



Fonte: Autoria própria

Analisando curvas potenciodiâmicas presente nos gráficos da Figura 41 (b), observa-se que após o ponto de inflexão ( $-1,3\text{ V vs SCE}$  em todos os casos) tem início a produção de hidrogênio atômico, a partir deste potencial é constatado um aumento gradual na densidade de corrente catódica até o fim da varredura, ocasionando um progressivo aumento na produção de hidrogênio até a formação bolhas na superfície do eletrodo de trabalho. Como o objetivo é saber a influência das eletrodeposições sobre o metal de base, escolheu-se o ponto ótimo para produção de hidrogênio na etapa de permeação, em relação somente a curva do MB, este valor corresponde a uma densidade de corrente de valor igual a  $4\text{ mA}/\text{cm}^2$  que corresponde ao potencial de  $-1,40\text{ V vs SCE}$ . Caso fosse selecionado uma condição de uma corrente/potencial maior, acarretaria em formação de bolhas na superfície da amostra, diminuindo assim a área efetiva do eletrodo

de trabalho, dificultando o hidrogênio de ser adsorvido e posteriormente absorvido, prejudicando o processo de difusão.

Os potenciais de corrosão e as densidades de corrente de corrosão foram extraídos das curvas de polarização usando o método de extrapolação Tafel, os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados da extrapolação da curva de Tafel

Amostra	$i_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$R_p(\Omega/\text{cm}^2)$
MB	1,58	-50,80	23.493
MBDZNSO4	2,73	-611,83	25.875
MBDZNCI	3,87	-304,22	19.353

Observa-se que os valores de  $R_p$  do MB é da mesma ordem de grandeza e ambos os revestimentos da liga de Zn-Ni apresentam densidades de corrente de corrosão mais altas em comparação com o MB, este comportamento pode ser explicado pois este material nesta faixa de corrente/potencial (entre -0,5 e 0,5 V) está na região de passivação do Aço SAE 1020 como mostra a Voltametria Cíclica presente na Figura 42 (a). Segundo Badawy et al. (2017) redução na taxa de corrosão das ligas é característica de maior teor de Ni no depósito. O deslocamento positivo, encontrado na curva de polarização do MBDZNCI, pode ser atribuído à ação de polarização de diferentes fases do  $\gamma$ -Zn-Ni. Conclui-se que a presença de fases  $\gamma$ -Zn-Ni na liga atua como uma fase separada, como sítios catódicos na superfície da liga, a presença de Ni como um elemento de liga diminui a densidade de sítios ativos na superfície. Há uma maior evolução de hidrogênio para as ligas com menor teor de níquel. A redução de hidrogênio fragiliza o revestimento diminuindo sua resistência anticorrosiva. Nota-se que o valores de  $E_{\text{corr}}$  do MBDZNSO4 e do MBDZNCI foram maiores do que do metal de base, isto também ocorre quando se analisa a corrente de corrosão. Observou-se na tabela 8 uma pequena diferença entre os valores de  $R_p$  e  $i_{\text{corr}}$  nos materiais galvanizados onde a galvanoplástica à base de cloretos, apresenta maior  $I_{\text{corr}}$  e menor  $R_p$ , obtendo assim melhor resistência a corrosão, porém o valor elevado do  $R_p$  para o MBDZNSO4 é provavelmente devido a formação de uma camada passiva mais resistente e significativa, apresentando também uma maior proteção a corrosão.

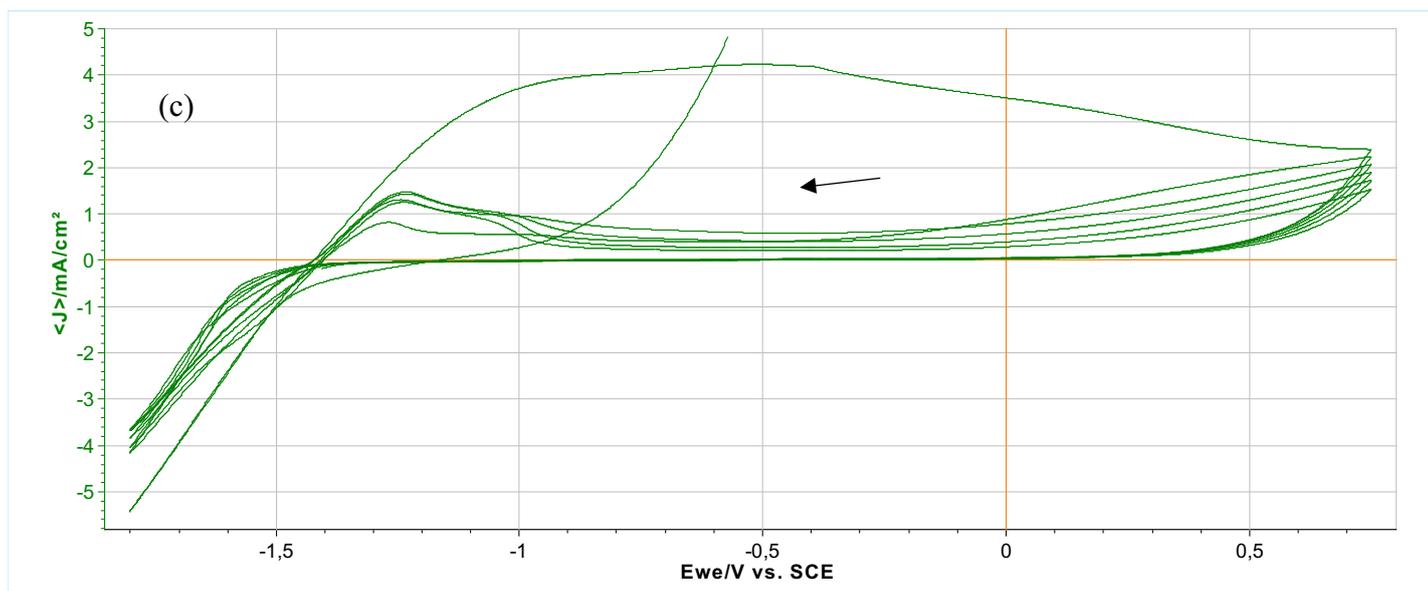
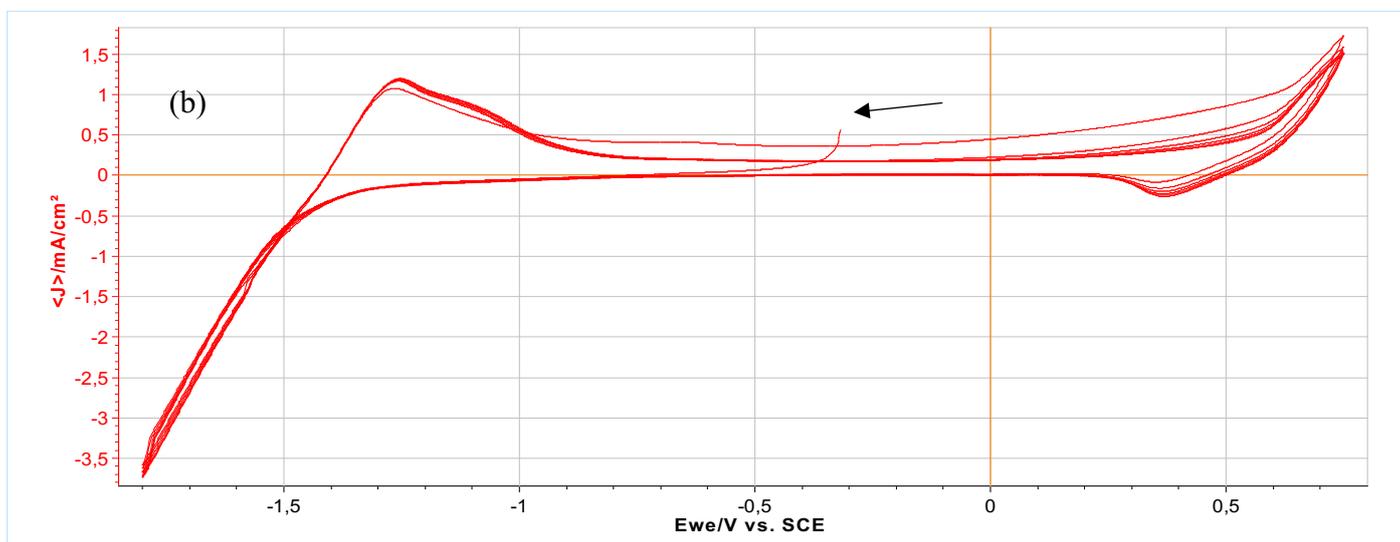
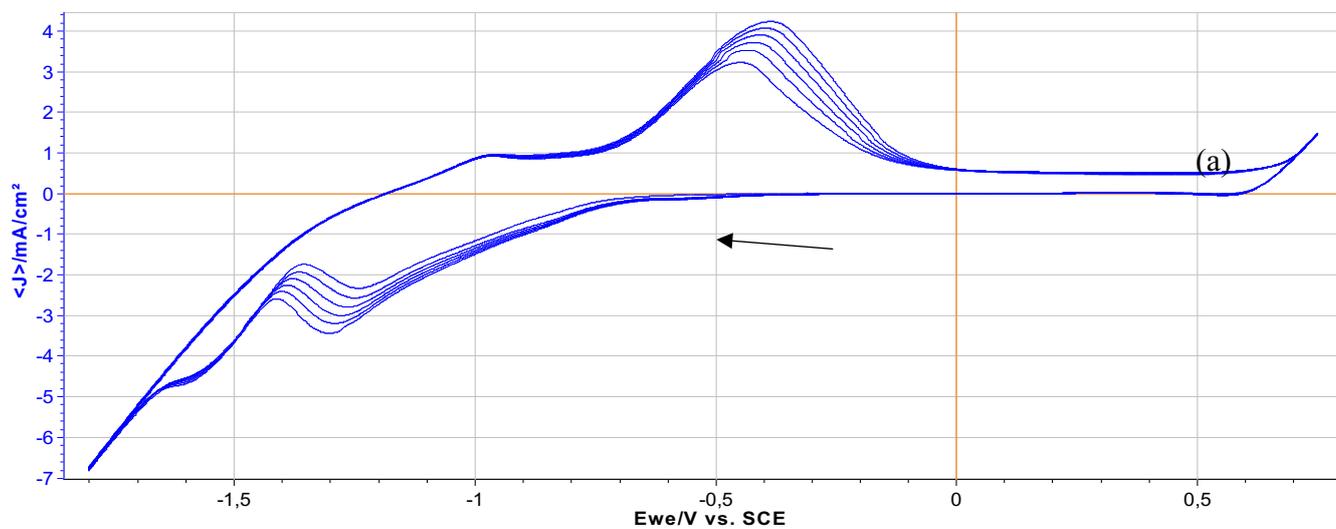
Bai et al. (2017) e Moreira (2019) confirmam a diferença nos valores dos dados da extrapolação de Tafel, de acordo com a concentração de níquel na eletrodeposição, o autor

ainda afirma que o elemento Zn desempenha um papel de proteção anódica sacrificial, a densidade da corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) medida nos revestimentos diminuiu com o aumento do teor de Ni. Observou-se ainda que a densidade de corrente para a camada de Zn-Ni eletrodepositado usando o eletrólito a base de sulfatos é menor em comparação com a base de cloretos além disso, a inclinação anódica e catódica de Tafel da amostra MBDZNSO<sub>4</sub> é menor em comparação com as outros dois ensaios. Isso indica que a camada de Zn-Ni eletrodepositada usando o MBDZNSO<sub>4</sub> tem uma energia de ativação de dissolução mais alta em comparação com as outras amostras.

### **5.2.2 Voltametria Cíclica (CV).**

A voltametria cíclica, CV, é uma técnica eletroquímica que fornece informações sobre o comportamento cinético das várias espécies eletroativas, envolve a varredura do potencial do eletrodo de trabalho e a medição da resposta mediante a uma variação de potencial causado pelo ensaio (GHAZIOF & GAO, 2014; BADAWY et al. 2017). A Figura 42 mostra o gráfico CV contendo os resultados para o MB, MBDZnCl e MBDZNSO<sub>4</sub>.

Figura 42 - Gráficos de Voltametria Cíclica (CV) realizada com NaOH 0,1 M à 25°C para: MB (a), MBDZNSO<sub>4</sub> (b) e MBDZNCI (c)



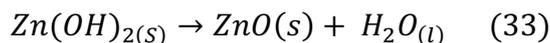
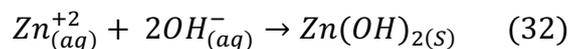
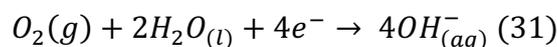
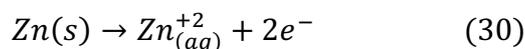
Fonte: Autoria Própria

Foi observado picos para cada varredura catódica com potenciais na faixa entre -1,5- -1,8 V vs. SCE. Esse pico está relacionado à reação de evolução do hidrogênio na superfície do cátodo (CASANOVA et al., 1997; ABOU-KRISHA et al., 2007), também foi notado, a formação de bolhas deste gás, diretamente durante o experimento. Dentro dessa faixa de potencial, a densidade da corrente aumentou gradualmente, atingindo o valor máximo a taxa de evolução do hidrogênio aumenta de acordo com o aumento do potencial, resultando em um aumento do pH próximo à superfície do cátodo.

Observando o gráfico referente a Figura 42 (a) é possível observar no sentido catódico como reação mais provável a redução do próton ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ) e na direção anódica, tem-se a reação de dissolução ativa do ferro ( $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ), caracterizado pelo pico (aproximadamente -0,5 V vs SCE) de corrente (ZIMER, 2009).

A Figura 42 (b) e (c) mostra os CV's obtidos para revestimento de Zn-Ni no eletrodo de platina, foram registrados dois picos anódicos atribuídos à oxidação do zinco em produtos solúveis; o primeiro pico anódico é formado do íon zinco ( $Zn(OH)_4^{2-}$ ) e o segundo é a espécie solúvel de  $Zn^{+2}$  (LOS et al., 1993). A deposição  $Zn(II) \rightarrow Zn(0)$  começou em aproximadamente -1,15 V. Segundo a literatura mostra que o processo de redução do zinco é controlado pelo transporte de massa.

O Zn corroído determinado com as seguintes reações químicas, exposto abaixo (TAFRESHI et al., 2016).



Com base nessas equações,  $Zn(OH)_2$  e  $ZnO$  são formados como produtos de corrosão na superfície dos filmes de Zn. Esses produtos atuam como uma barreira na superfície e diminuem a taxa de corrosão. Considerando os potenciais padrão do Zn, Ni e aço St37, (760, 250 e 440 mV, respectivamente), pode-se concluir que a taxa de

dissolução do Zn pode ser aumentada pela liga com adição de Ni devido à sua grande diferença de potencial (TAFRESHI et al., 2016).

A detecção do pico durante a oxidação eletroquímica das ligas tem sido atribuída à oxidação sequencial de diferentes fases. Consequentemente, a varredura catódica pico (+0,40V vs SCE) está relacionado à dissolução de Zn de uma fase Zn-Ni. Em ligas eletrodepositadas, as fases formadas muitas vezes não estão em equilíbrio termodinâmico e podem ser subsaturadas ou supersaturadas em comparação com suas contrapartes no diagrama de fases de equilíbrio (ELIAZ et al., 2010).

Como mencionado anteriormente ocorre a reação catódica da evolução do hidrogênio, com potenciais na faixa entre -1,5 a -1,8 V vs. SCE, nas Figuras 42 (b) e (c). Em soluções alcalinas concentradas (>0,1 M NaOH), ocorre passivação como consequência a corrente anódica diminui. Um óxido ou óxido hidratado é formado sobre a parte de zinco, na liga Zn-Ni, quando imerso em solução de hidróxido de sódio. O ZnO ou Zn(OH)<sub>2</sub> é uma fase insolúvel que recobre a superfície do eletrodo criando a região do platô (-1 – 0,25 V) onde a densidade de corrente é independente do potencial. Nos CVs para as ligas galvanizadas a presença de Ni com Zn diminui o processo de dissolução mudando o potencial de pico de oxidação de Zn para a direção positiva. Assim, no caso das ligas, o valor da densidade da corrente anódica diminui com o aumento do teor de Ni. Não foram observados picos catódicos para as ligas durante a varredura catódica. A presença de níquel reduz a decomposição de Zn devido à formação de um filme passivo compacto de NiO na superfície do eletrodo em soluções alcalinas (BADAWY et al. 2017). Observa-se que a intensidade dos picos descritos, são menores para o revestimento galvanizado a base de sulfato em relação ao à base de cloreto.

### 5.2.3 Impedância Eletroquímica (EIS)

Os diagramas de Nyquist obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica tanto para MB quanto para as ligas eletrodepositadas são mostrados na Figura 43.

O metal de base, por sua vez, apresentou um semicírculo e uma região linear, caracterizado por um loop de alta frequência, seguido por uma linha ascendente de baixa frequência. Isso mostra que o processo de corrosão é controlado tanto por transferência de carga quanto por difusão. Observa-se, também, que a resposta da impedância mudou significativamente quando o aço foi revestido com a liga Zn-Ni. Todos os perfis dos

materiais galvanizados exibem dois semicírculos para cada amostra, um é muito pequeno, o diâmetro do que o outro semicírculo, representando a resistência à corrosão da amostra.

O gráfico de Nyquist das ligas eletrodepositadas, Figura 43 (b) e (c), apresenta um semicírculo único na faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Este semicírculo está relacionado à dupla camada elétrica, formada entre o revestimento e o eletrólito. A formação de um pequeno semicírculo em altas frequências, como nessas amostras, podem ser atribuída à formação de produtos de corrosão nos poros em contato com a solução (TAFRESHI et al., 2016).

De acordo com Wolyneec, (2003) diagramas de Nyquist que possuem arcos com maior diâmetro (parte real) indicam ligas com maior resistência à corrosão. Segundo Badawy et al. (2017) o diâmetro do semicírculo aumentou com o acréscimo do teor de Ni nas ligas eletrodepositadas. Portanto, nota-se que as ligas a base de sulfatos (Figura 43 (b)) são mais resistentes à corrosão do que aquelas com cloretos (Figura 43 (c)).

A parte imaginária impedância no diagrama de Nyquist, quando atinge valores positivos em frequência baixas é atribuída ao comportamento de indutância dos revestimentos de liga devido à mudança no potencial de corrosão na interface (RASHMI et al. 2017).

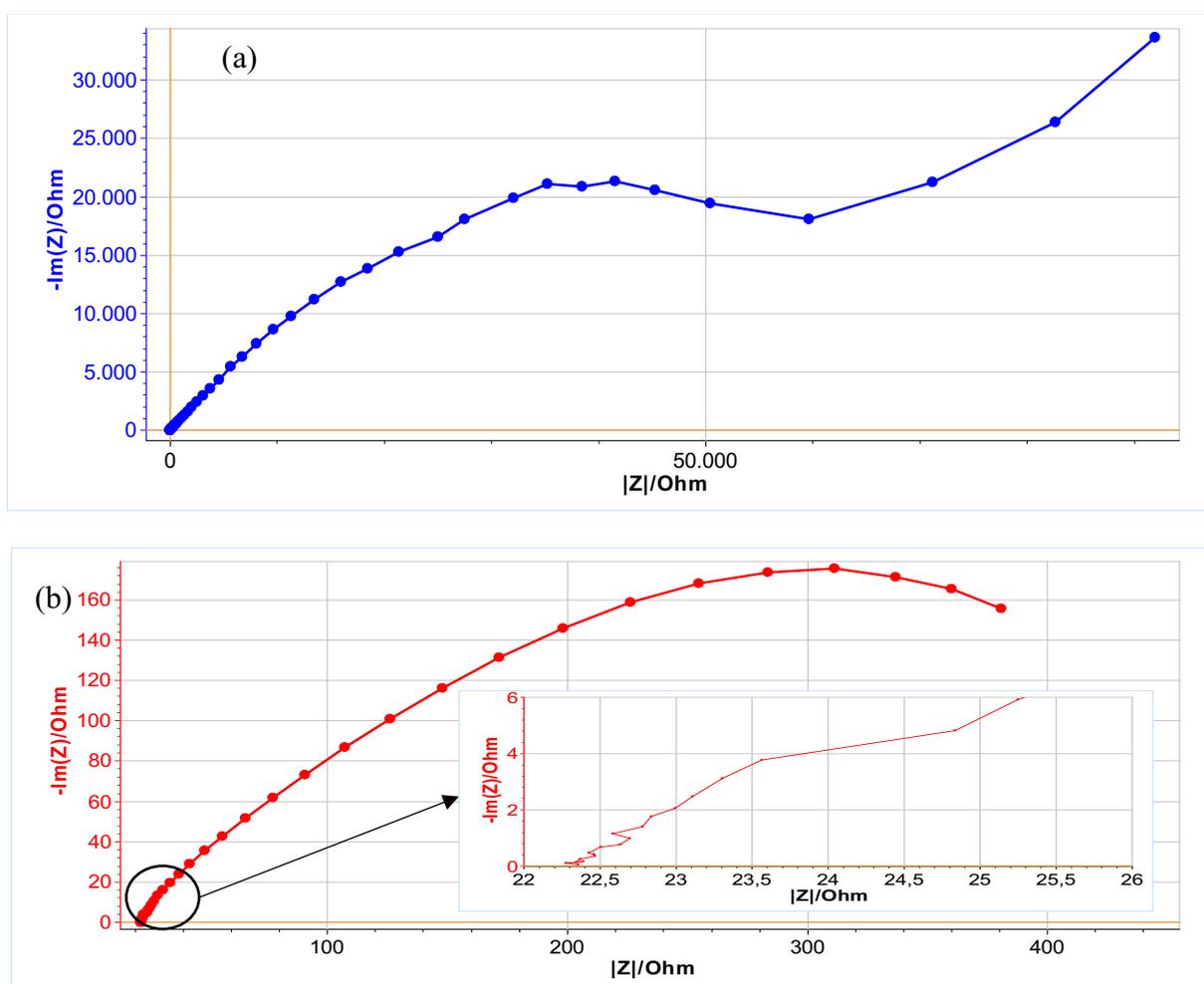
Em experimentos realizados por: (TAFRESHI et al., 2016; BADAWEY et al. 2017; SILVA, 2017; MOREIRA 2019) obtiveram diagramas de Nyquist semelhantes aos obtidos por este estudo, ou seja, com a presença de um semicírculo de raio menor na região de altas frequências e um arco maior em baixas frequências. A alta densidade de corrente indica que os catodos de Zn-Ni eletrodepositados possuem a maior atividade electrocatalítica em direção a da reação de evolução de hidrogênio (NADY & NEGEM, 2018), em outros termos, quanto maior o arco (parte imaginária) produzido no EIS, menor reação de evolução de hidrogênio, e maior reatância da superfície, esta característica é notada para a liga galvanizada com solução de sulfato.

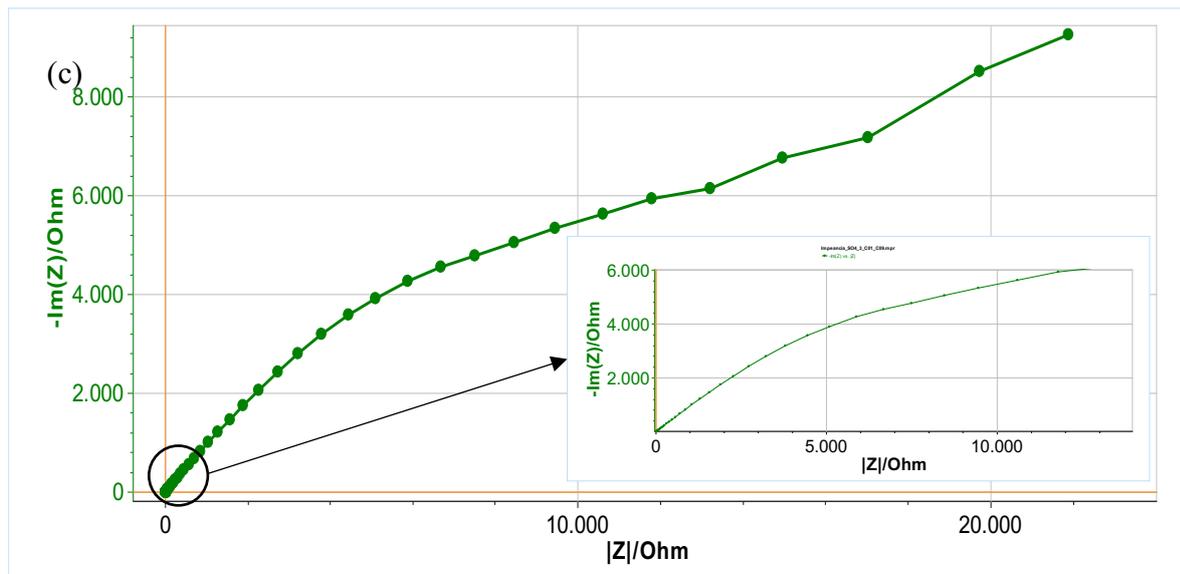
É bem conhecido que a capacitância das camadas de óxido é normalmente muito baixa e sua resposta de impedância geralmente aparece na faixa de alta frequência. A constante de tempo de alta frequência pode, portanto, ser atribuída à formação de uma camada de óxido porosa (produto de corrosão), enquanto a constante de tempo de baixa frequência deve estar relacionada ao próprio processo de ativação. Outro fator importante neste estudo é sobre a constante de fase, em outras palavras a defasagem entre o potencial e a corrente. Quanto maior a constante de fase, maior a reatância da dupla camada, caracterizada pelas altas frequências. Em outras palavras, quanto maior a constante de

fase, maior a reatância assinalando uma interface menos reativa. quanto menor a defasagem entre potencial e corrente alternada menor a constante de fase, aproximando-se de um capacitor ideal.

Em virtude da semelhança dos espectros de impedância apresentados neste trabalho com os obtidos por (TAFRESHI et al., 2016; BADAWY et al. 2017) optou-se por utilizar o modelo de circuito elétrico equivalente derivado por estes autores, no qual está apresentado na Figura 44 (a), para as ligas eletrodepositadas, para o MB foi empregado o modelo simples presente na Figura 44(b).

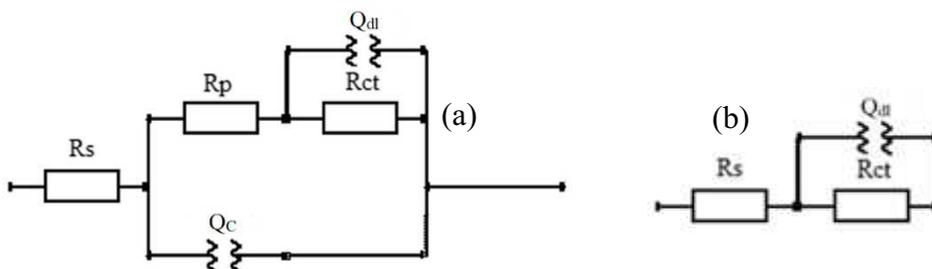
Figura 43- Espectros de Impedância para: (a) MB; (b) MBDZNSO4 (c) MBDZNCI . Realizadas com NaOH 0,1 M à 25°C.





Fonte: Autoria Própria

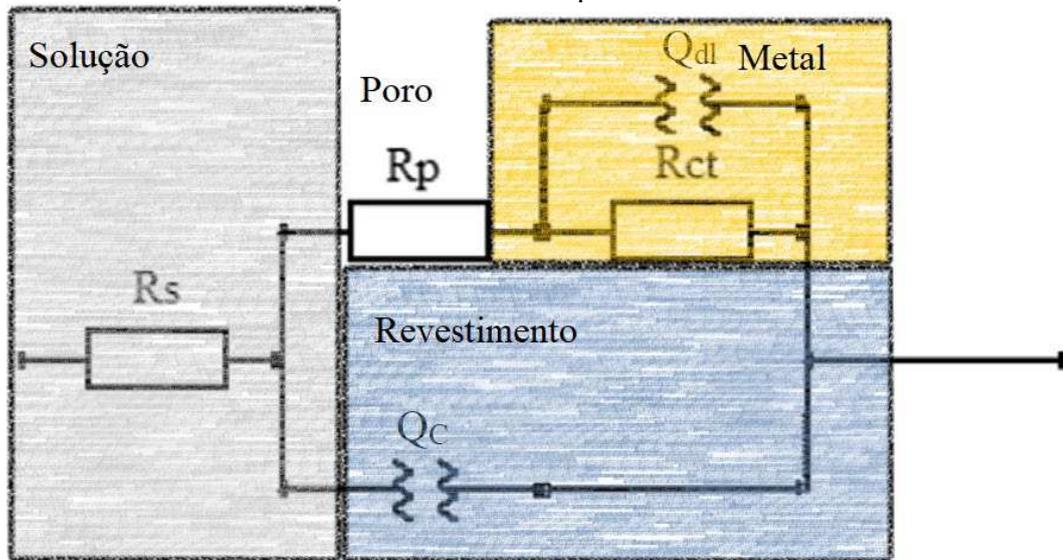
Figura 44- Circuitos equivalentes usados para ajustar resultados experimentais de impedância eletroquímica: (a) Eletrodeposição Zn-Ni; (b) Metal de Base



Fonte: (TAFRESHI et al., 2016)

Os elementos do circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância, para as ligas eletrodepositadas com Zn-Ni, podem ser interpretados fisicamente de acordo com a Figura 45.

Figura 45- Representação física do circuito elétrico equivalente, para o revestimento de Zn-Ni, à interface eletroquímica estudada.



Fonte: (ELIAZ et al., 2010) (Adaptado).

O modelo simples, para o MB, consiste em um elemento de fase constante equivalente à capacitância de dupla camada,  $Q_{dl}$ , em paralelo a um resistor equivalente à resistência de transferência de carga,  $R_{ct}$ , esta parte também é comum para o modelo das ligas eletrodepositadas, sendo conectado a uma combinação paralela,  $Q_c$  e  $R_p$ , onde o primeiro representa a capacitância do depósito e o segundo resistência de transferência de carga associada à sua porosidade. Todos esses elementos estão em série com resistência de solução,  $R_s$  (ELIAZ et al., 2010; TAFRESHI et al., 2016; BADAWY et al. 2017). O chamado elemento de fase (Q) constante é como a fugacidade de um gás real, ou seja, procura substituir o capacitor ideal da dupla camada eletroquímica por um “capacitor real” cuja impedância é dada pela Equação 34.

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^{a_1}} \quad (34)$$

Onde  $Q$  é a função de admitância geral ( $s^n / \text{ohm}$ ) e está conectada com a área de superfície ativa dos depósitos,  $\omega$  é a frequência angular ( $\text{rad/s}$ ) e  $a_1$  é um coeficiente relacionado ao desvio entre a capacitância real e ideal podendo ser usado como uma medida da não homogeneidade da superfície.  $Q$  e  $a_1$  são independentes da frequência, o valor de  $n$  é variado na faixa de -1 a 1, onde -1, 0 e 1 representam o elemento de fase constante como

indutor efetivo, resistência ideal e capacitor ideal, respectivamente. O valor  $a_1$  para revestimentos porosos pode ser igual a 0,5 (TAFRESHI et al., 2016).

Assim, um circuito elétrico equivalente foi simulado a partir do ajuste das respostas de Nyquist usando o software EC-Lab. A magnitude dos parâmetros ajustados pelo circuito equivalente encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros do Circuito Equivalente

	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$Q_{dl}$ ( $F.s^{(a-1)}$ )	$a_1$	$R_{pp}$ ( $\Omega$ )	$Q_c$ ( $F.s^{(a-1)}$ )	$a_2$
MB	43,51	111.620	$7,05.10^{-7}$	0,632	----	-----	-----
MBDZNC1	24,58	540,1	$70,55.10^{-6}$	0,66	$6,958.10^{-3}$	$0,63.10^{-3}$	0,98
MBDZNSO4	21,19	75,9	0,07	0,61	0,336	$13,15.10^{-15}$	0,84

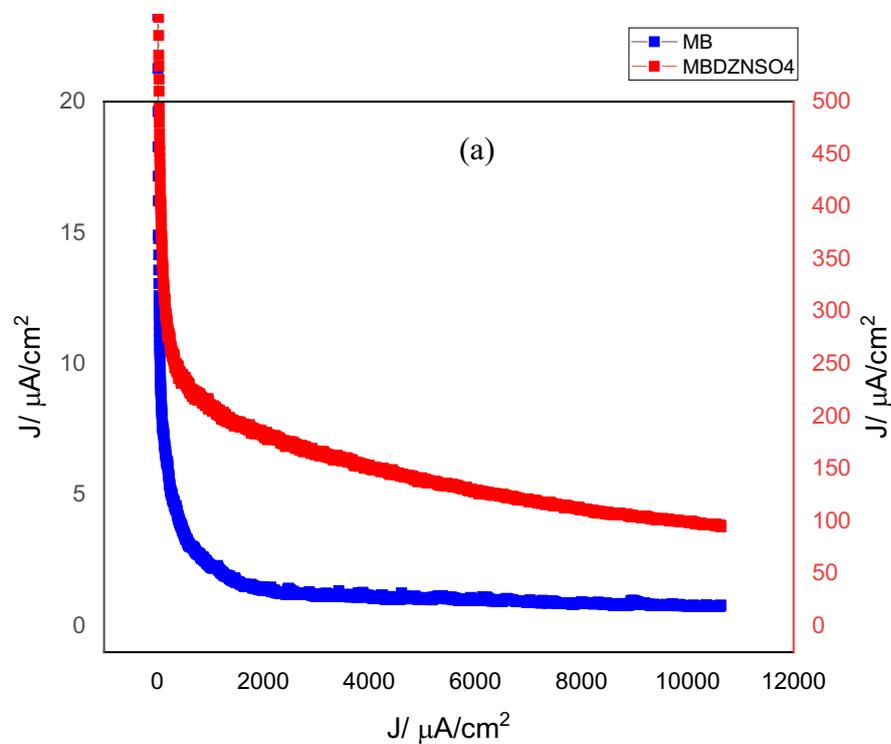
Observando os valores dos parâmetros do circuito equivalente para o MB, apresentados na Tabela 9, verifica-se que a magnitude dos parâmetros  $R_s$  e  $R_{ct}$ , parâmetros são maiores enquanto  $Q_{dl}$  é menor do que os depósitos de Zn-Ni, isto pode ser observado a partir da diferença entre curvas de EIS, Figura 43. O valor praticamente desprezível de  $Q_{dl}$  encontrado para o MB significa que o filme passivo quando comparado aos filmes depositados, é mais bem mais reativo, levando a uma maior cinética de corrosão o que leva a uma diminuição significativa de íons na camada interna de Helmholtz - IHP.

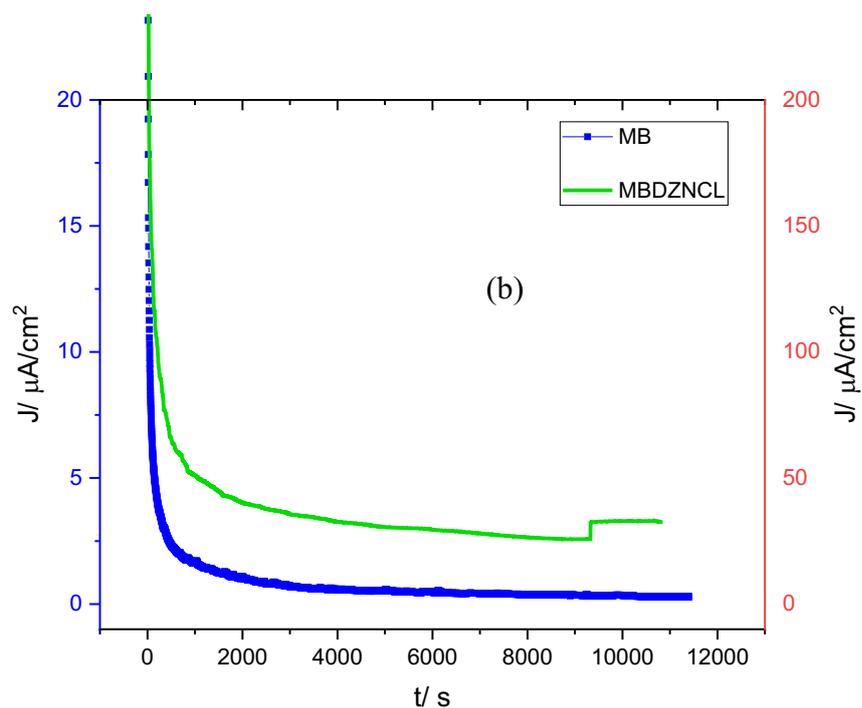
Observando a Tabela 9 para os depósitos de Zn-Ni, a resistência da solução foi próxima, pois a mesma solução e configuração de células foram usadas. O valor de  $Q_c$  é praticamente desprezível. O MBDZNSO4, apresenta valores de  $R_{pp}$  mais altos e valores  $Q_c$  mais baixos.  $R_{pp}$  mais alto, o que indica uma natureza menos defeituosa desta camada. Portanto, eles apresentam boa resistência à corrosão, por conta do alto valor de  $Q_{dl}$ , ou seja, há a formação de uma camada passiva mais acentuada do que o MBDZNC1. O parâmetro  $R_{pp}$  é uma indicação da resistência elétrica da camada superficial porosa e aumenta com a diminuição da porosidade superficial. Indicando assim uma natureza menos defeituosa, desta camada, como pode ser observada nas Figuras 39 e 40, onde mostra as imagens de MEV para as ligas eletrodepositadas, onde o MBDZNC1 apresenta uma estrutura com microfissuras.

### 5.2.4 Hidrogênio retido no processo de eletrodeposição

Esta técnica é baseada em Zakroczymski (1982) onde foi realizada uma medição de corrente em relação ao tempo (Cronoamperometria) com o metal de base sem hidrogênio residual, em seguida é realizado o procedimento onde esta amostra irá ser submetida a este gás, neste caso o procedimento de eletrodeposição, e assim é realizada uma segunda cronoamperometria. Estas curvas foram levantadas para as duas ligas eletrodepositadas, afim de saber o quanto de hidrogênio ficou retido durante o processo de galvanoplastia. A Figura 46 abaixo mostra as medidas de corrente em função do tempo.

Figura 46 Cronoamperometria do MB em relação ao (a) MBDZNSO<sub>4</sub>; (b) MBDZnCl. Realizadas com NaOH 0,1 M à 25°C.

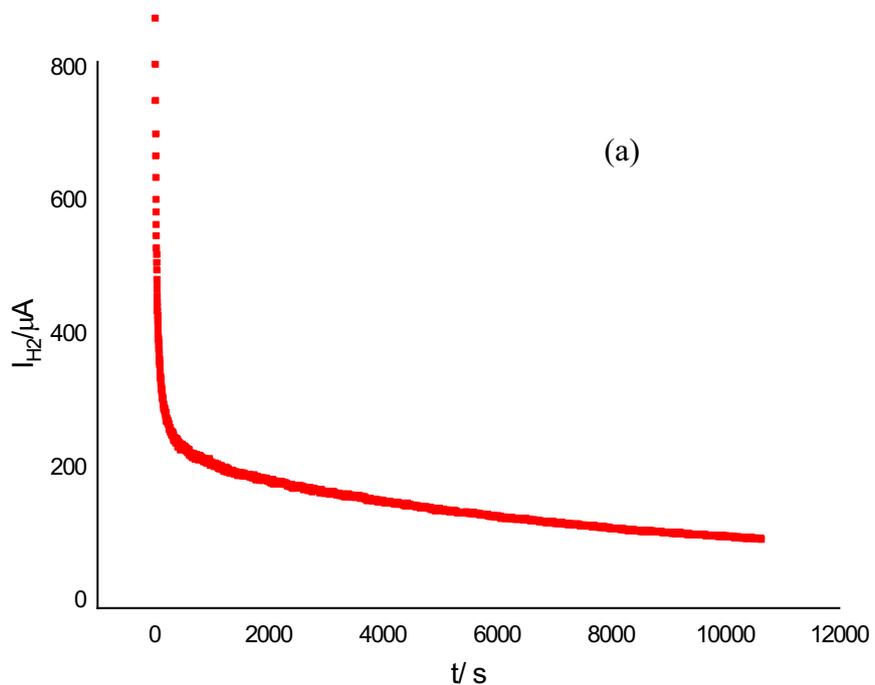


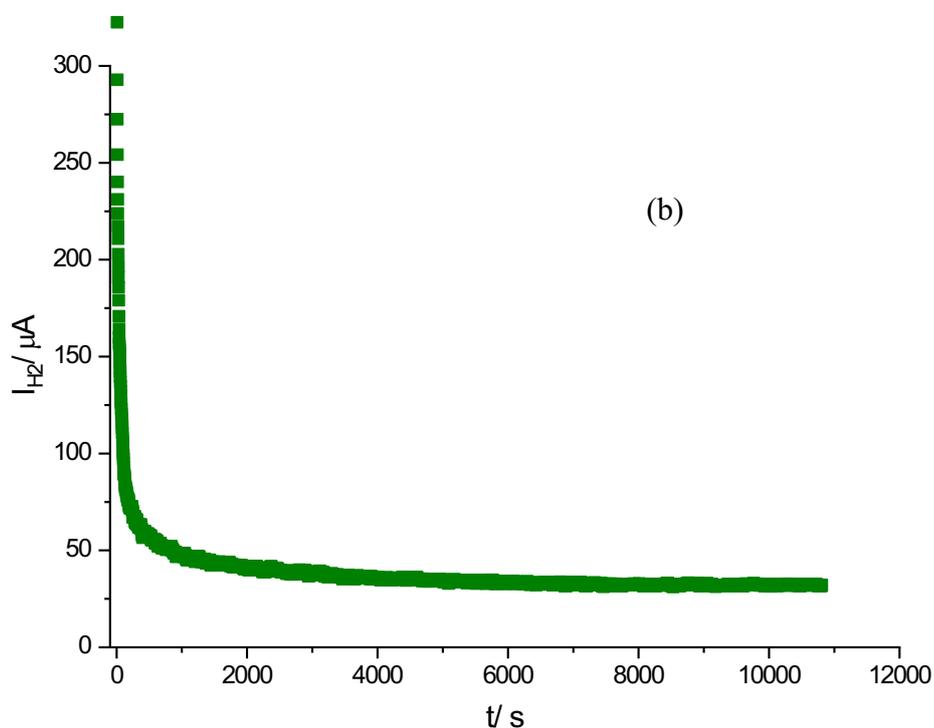


Fonte: Autoria Própria

A defasagem, ou seja, a diferença entre as curvas foi maior para o depósito a base de sulfatos, podendo indicar que este absorveu mais hidrogênio durante a galvanoplastia. A Figura 47, abaixo, representa a taxa de dessorção de hidrogênio na amostra.

Figura 47- Taxa de dessorção de hidrogênio das amostras revestidas: (a) MBDZNSO<sub>4</sub>; (b) MBDZNCI





Fonte: Autoria Própria

Com base nos gráficos da taxa de desorção, pode-se estimar o teor de hidrogênio retido na amostra, durante o processo de eletrodeposição, utilizando a equação 27, os resultados estão disponíveis na Tabela 10.

Tabela 10 - Teor de Hidrogênio absorvido durante o procedimento de eletrodeposição

	$\alpha_{H_2}$ ( $\mu A$ )	$\beta_{H_2}$ ( $10^{-8} s^{-1}$ )	$I_{H_2}$ (ppm)
MBDZNSO4	67,17	5,34	7,00
MBDZNCI	66,45	5,85	6,31

Com base nos dados apresentados na Tabela 10, pode-se afirmar que a quantidade de hidrogênio retido não obteve diferença significativa comparando um método de revestimento para o outro, porém a galvanoplastia a base de cloretos teve valor um menor que a com base de sulfatos. Este resultado se correlaciona as imagens de MEV, Figuras 39 e 40, onde foi observado microfissuras no revestimento MBDZNCI, assim, é provável que para o Zn-Ni a maior parte da adsorção de hidrogênio ocorra ao longo das

microfissuras. Se a densidade das microfissuras no Zn-Ni for baixa, a taxa de dessorção deve diminuir. Segundo Sriraman et al. (2013) e Trollst et al. (2020) Para este sistema de revestimento sem rachaduras, a efusão de hidrogênio deve prosseguir através da rede cristalina. Uma certa densidade de microfissuras dentro das camadas de Zn-Ni é necessária para causar uma maior permeabilidade.

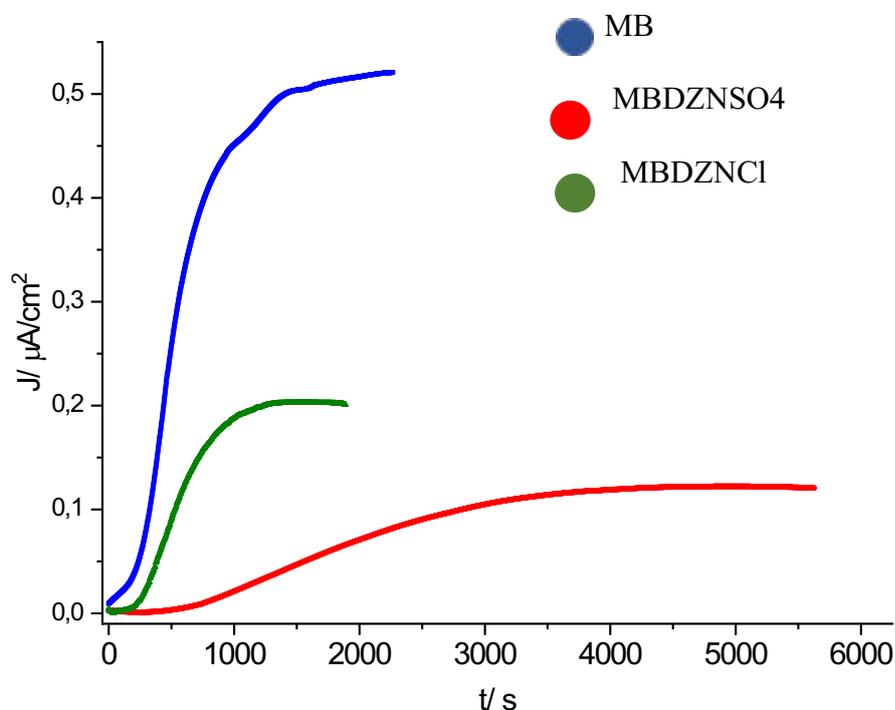
Os valores deste estudo foram superiores aos de Trollst et al. (2020) e El Hajjami et al. (2008) onde estes estudaram a eletrodeposição Zn-Ni com eletrolítico alcalinos, assim, às eficiências de corrente, são muito mais altas para processos de revestimento com eletrólitos ácidos, do que os eletrólitos alcalinos, gerando assim mais hidrogênio na superfície da amostra.

A quantidade de hidrogênio no depósito diminui da superfície para a interface, a quantidade máxima de hidrogênio está na interface e o hidrogênio se origina do da camada rica em níquel. A quantidade de hidrogênio no substrato, metal de base, se atenua e distribuindo-se de forma mais homogênea. Portanto, o hidrogênio fica aprisionado na camada rica em níquel, por isso que o efeito do zinco-níquel é igual ao efeito do níquel, o efeito de inibição da permeação formando, assim, barreira de difusão do hidrogênio. Portanto, o hidrogênio que é preso na camada rica em níquel da interface não se difunde em direção ao substrato de aço porque, o coeficiente de difusão de hidrogênio para o níquel é muito baixo para o aço, a presença de até mesmo uma camada muito fina de níquel no metal de revestimento atuaria como uma barreira eficaz para a absorção de hidrogênio (EL HAJJAMI et al., 2008).

### ***5.2.5 Permeação de Hidrogênio***

A Figura 48, a seguir mostra as curvas experimentais de permeação de hidrogênio para o MB, MBDZNSO<sub>4</sub> e MBDZNCI.

Figura 48- Curvas experimentais de Permeação de hidrogênio, realizadas com NaOH 0,1 M à 25°C.



Fonte: Autoria Própria

Inicialmente, analisando as curvas apresentadas da Figura 48, observa-se que o MB alcançou o estado estacionário com o valor de densidade de corrente ( $J_{ss}$ ) superior ao MB com as ligas eletrodepositadas, esta diferença foi de 60% para o MBDZNCI e de 76% para o MBDZNSO4. Foi analisado, também, que o tempo para atingir o estado estacionário foi muito maior para a liga a base de sulfatos. Um parâmetro que pode ser estudado nestes gráficos é o *breakthrough time* ('atraso' para a permeação acontecer), onde este é o tempo transcorrido para que os primeiros átomos de hidrogênio sejam oxidados. Avaliando este parâmetro nota-se um atraso para começar a permeação no metal de base com as ligas depositadas, chegando até a mil segundos no MBDZNSO4, enquanto para o MB a permeação acontece praticamente sem nenhum atraso.

Tanto o atraso para a permeação de hidrogênio acontecer, quando a diferença no  $J_{ss}$  pode ser explicada pelo fato do depósito com Zn-Ni atuou tanto como uma barreira física quanto uma barreira eletroquímica, impedindo a formação de hidrogênio na superfície da amostra. Para Sriraman et al. (2013) microfaturas são comuns neste tipo de

eletrodeposição, podendo assim facilitar a difusão de hidrogênio. Foi verificado esta estrutura com auxílio das imagens de MEV, Figuras 39 e 40, para o revestimento a base de cloretos. O revestimento mais uniforme de Zn-Ni, como o do MBDZNSO<sub>4</sub>, atenuou mais à difusão do hidrogênio.

Com os dados obtidos na Figura 48 calculou-se os parâmetros de Difusividade Permeabilidade e Solubilidade (método descrito pelas equações 14 e 15); estes dados estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 - Estimativa dos parâmetros Difusividade Permeabilidade e Solubilidade

	J <sub>ss</sub> ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Difusividade Aparente Eq. (12) ( $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	Difusividade Aparente Eq. (13) ( $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	Permeabilidade ( $10^{-13} \text{ mol}/\text{cm}\cdot\text{s}$ )	Solubilidade ( $10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ )
MB	0,47±0,04	4,38±0,26	1,07±0,11	5,73±0,64	1,31±0,13
MBDZNCI	0,23±0,02	2,08±0,14	0,21±0,08	3,00±0,34	1,63±0,28
MBDZNSO <sub>4</sub>	0,16±0,02	1,67±0,19	0,16±0,08	2,05±0,32	1,01±0,23

A difusividade aparente estimada pela Eq. (12) diz respeito ao método estimativo de acordo com as normas ISO e ASTM, enquanto que a Eq. (13) foi proposta por Carvalho et al. (2017). Os padrões citados, não levam em consideração a forma no qual o hidrogênio é produzido, ou seja, a potencial ou corrente constante, podendo assim subdimensionar o parâmetro da constante de difusão. Comparando os valores calculados com cada equação, percebe-se, quando comparado, que a difusividade mensurada com o método de Carvalho et al. (2017) foi menor do que o estimado pelas normas ISO e ASTM.

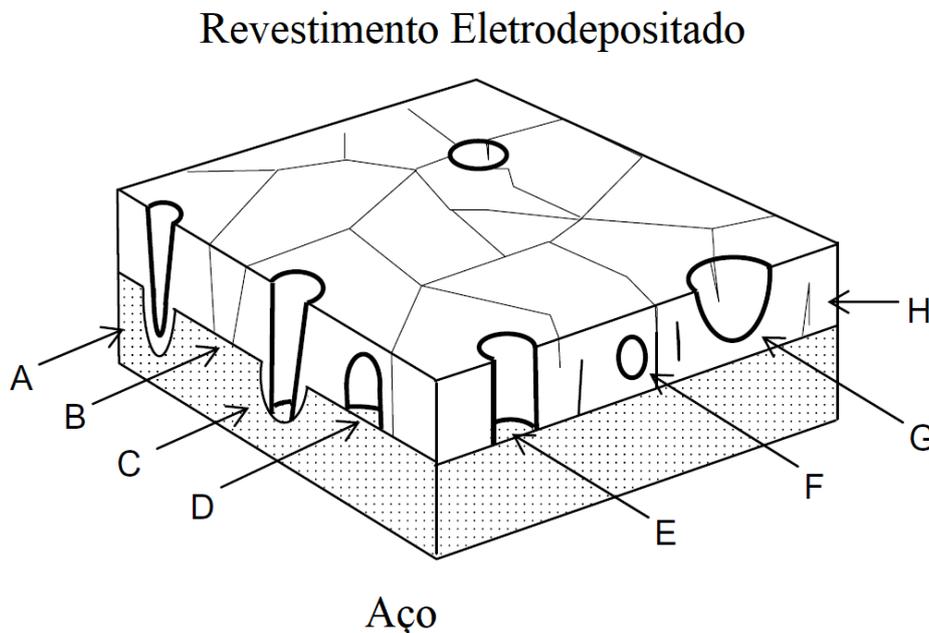
A difusividade do MB se apresentou maior do que os eletrodepositados, o que indica inibição da difusão do hidrogênio causada pelos depósitos. Unindo este parâmetro com o valor do J<sub>ss</sub>, confirma-se que a galvanoplastia causou tanto uma barreira tanto física, quanto eletroquímica. O aspecto físico fica evidenciado com a o atraso (*breakthrough time*) para começar a permeação, o aspecto eletroquímico, como foi discutido, é a capacidade do revestimento em diminuir a produção de hidrogênio na superfície da amostra, atenuando assim a absorção, deste elemento, no substrato.

Ambos revestimentos atenuaram a difusão do hidrogênio na amostra, porém a eletrodeposição a base de sulfatos, apresentou melhor resultado. A presença de falhas, na forma de poros e fissuras nos depósitos, pode resultar na exposição do substrato do aço a

condições corrosivas, levando ao aumento fragilização. (FIGUEROA & ROBINSON, 2008). Como descrito na Figura 49, esses defeitos na estrutura atuarão como locais catódicos, nos quais, o hidrogênio é gerado, ao invés deste elemento se formar na interface revestimento/ambiente. Como falado anteriormente, para um depósito Zn-Ni homogêneo sem microfissuras, ou com falhas superficiais, o hidrogênio fica aprisionado na camada rica em níquel, falhas mais superficiais podem servir como aprisionadores de hidrogênio na própria liga eletrodepositada. As falhas mais prejudiciais em termos de promoção da absorção de hidrogênio são aquelas que penetram em toda a espessura do revestimento, expondo assim o substrato do metal de base. (DINI, 1993; PONTE & MAUL, 2002).

Analisando as imagens de MEV, presentes nas Figuras 39 e 40, percebe-se que o MBDZCl apresenta microtrincas em sua morfologia, explicando assim os valores mais altos de difusividade, permeabilidade e solubilidade foram quando comparado ao MBDZNSO<sub>4</sub>.

Figura 49 - Representação de diferentes tipos de descontinuidades em revestimentos galvanizados: (A) poro de substrato entalhado, (B) fissuras de espessura, (C) poro de substrato entalhado em U aberto, (D) poros mascarados ou em ponte, (E) poro de espessura, (F) poro fechado, (G) poro sem saída e (H) fissuras fechadas

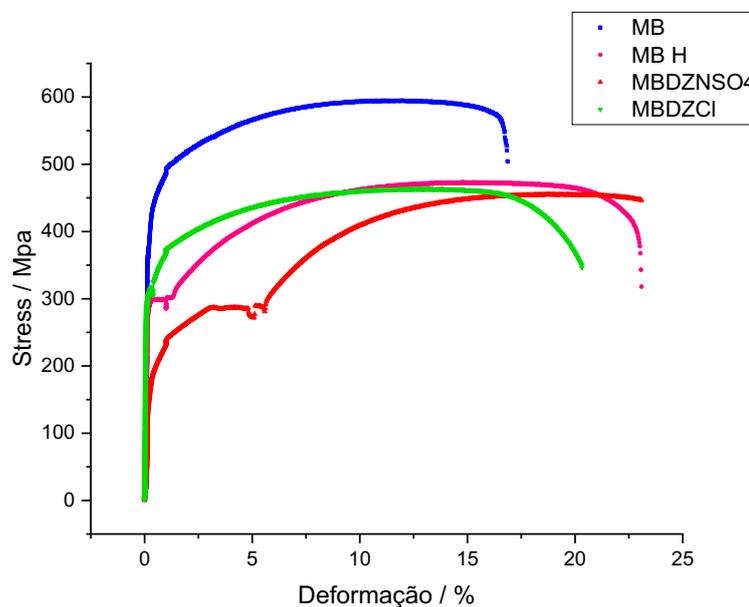


Fonte: (DINI, 1993; PONTE & MAUL, 2002) (Adaptado)

### 5.3 Testes de fragilização por hidrogênio

Para o estudo de fragilização, inicialmente, as amostras do metal de base, quanto das ligas eletrodepositadas, foram submetidos a hidrogenação. Em seguida foi realizado ensaios de tração. A Figura 50 mostra o gráfico de tensão vs deformação de engenharia, para as amostras citadas anteriormente e para também o MB como dado de controle. A Tabela 12 mostra os dados das propriedades extraídas destas curvas.

Figura 50- Gráficos de Tensão vs Deformação de Engenharia das amostras com e sem hidrogenação



Fonte: Autoria Própria

Tabela 12 - Propriedades mecânicas retirados do gráfico tensão vs deformação

Amostras	$\sigma_{RT}$ (MPa)	$\sigma_{EL}$ (MPa)	E (GPa)	Alongamento (%)	RA <sub>1</sub>
MB	313,41±9,48	306,73±10,57	72,05±16,85	37,28±4,95	x
MB com H	246,76±1,79	290,33±4,96	60,15±14,53	31,19±6,31	0,83±0,03
MBDZNSO4	294,00±4,56	294,25±4,25	95,65±30,18	35,59±0,70	0,95±0,04
MBDZNCI	263,04±17,83	276,43±16,33	63,66±2,82	34,25±3,82	0,92±0,08

Onde  $\sigma_{RT}$  é o limite de resistência a tração, ou seja, a tensão na qual o material sofre a ruptura; o  $\sigma_{LE}$  é o limite de escoamento, quando o material migra da fase elástica para a fase plástica,  $E$  é o módulo de elasticidade, fisicamente, pode ser exemplificado como a propriedade mecânica que mede a rigidez de um material sólido. Como foi falado anteriormente o  $RA_I$  é a razão de alongamento, a medida de quanto o material foi fragilizado por hidrogênio em relação ao material sem hidrogênio. A Elongação representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura.

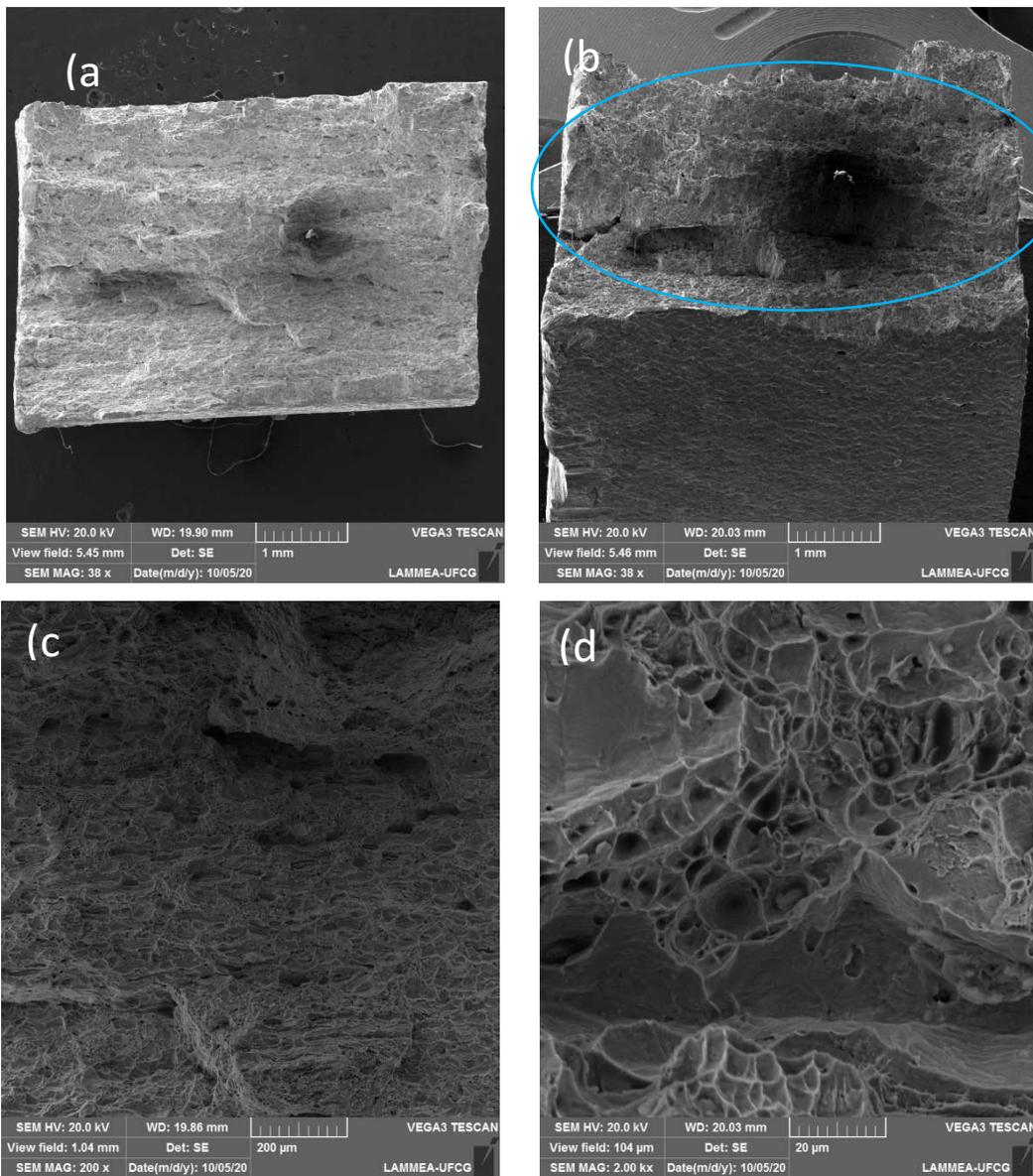
Os testes de fragilização por hidrogênio em aço frequentemente exibem uma variação de tempos até a falha quando realizados em condições experimentais aparentemente idênticas. Isso se deve às diferenças no número, tamanho e distribuição das falhas microestruturais dentro da amostra em que o hidrogênio se acumula e leva à fratura. Além disso, falhas e falta de uniformidade no revestimento de sacrifício levariam a diferenças na taxa de absorção de hidrogênio pelo aço e isso também afetaria o tempo de falha. A extensão em que a fragilização ocorre em um teste particular depende de vários fatores (Elisei, 2008) o potencial eletroquímico do revestimento e o potencial de acoplamento resultante com o aço Chiaverini, 1988; a presença de falhas de espessura no revestimento, que deixam áreas de aço expostas (Callister, 2002), a taxa de absorção de hidrogênio pelo aço exposto (Ishak et al. 2014), transporte e aprisionamento de hidrogênio no aço (Almeida, 2012), a suscetibilidade de sua microestrutura à iniciação e propagação de trincas (FIGUEROA & ROBINSON, 2008).

Observando a curva tensão vs deformação de engenharia (Figura 50), juntamente com a Tabela 12, nota-se uma atenuação nos valores do limite de escoamento e do módulo de elasticidade entre o MB e o MB saturado com hidrogênio, sugerindo um amolecimento do material hidrogenado. Comparando, agora, os valores obtidos, o MBDZnCl abrandou-se mais, pois apresenta menor valor de  $\sigma_{LE}$  do que o MB hidrogenado. Nota-se a formação de um primeiro platô entre a fase elástica e a plástica, nas amostras do MB com H e do MBDZnCl, ou seja, um patamar definido de escoamento chamado de bandas de Lüders, onde uma região com concentração de tensões forma-se uma banda de deformação que se propaga no corpo de prova (ARAÚJO, 2009). Outro aspecto da curva relevante, todas as amostras não tiveram fratura do tipo frágil, e sim obtiveram um rompimento do tipo dúctil. O parâmetro de Elongação foi aparentemente constante, onde o valor mais alto foi obtido para o revestimento a base de sulfatos.

A razão de alongamento mede o quanto material fragilizou devido a difusão do hidrogênio em sua estrutura cristalina, assim, como esperado, as ligas eletrodepositadas com Zn-Ni mitigaram razoavelmente a fragilização por hidrogênio, aumentando o  $RA_I$  de 0,83 (MB saturado com hidrogênio) para 0,95 como foi calculado para o revestimento a base de sulfatos. Como já foi abordado anteriormente, eletrodeposições com morfologia mais homogêneas e sem falhas estruturais, atenuam mais a entrada de hidrogênio no seu substrato e portanto, os resultados obtidos para razão de alongamento corroboram com esta característica. Por outro lado, era de esperar pelos resultados obtidos para permeação destes materiais apresentassem uma diferença ou aumento de  $RA_I$  mais expressiva, porém isto não foi constatado pelos ensaios de tração.

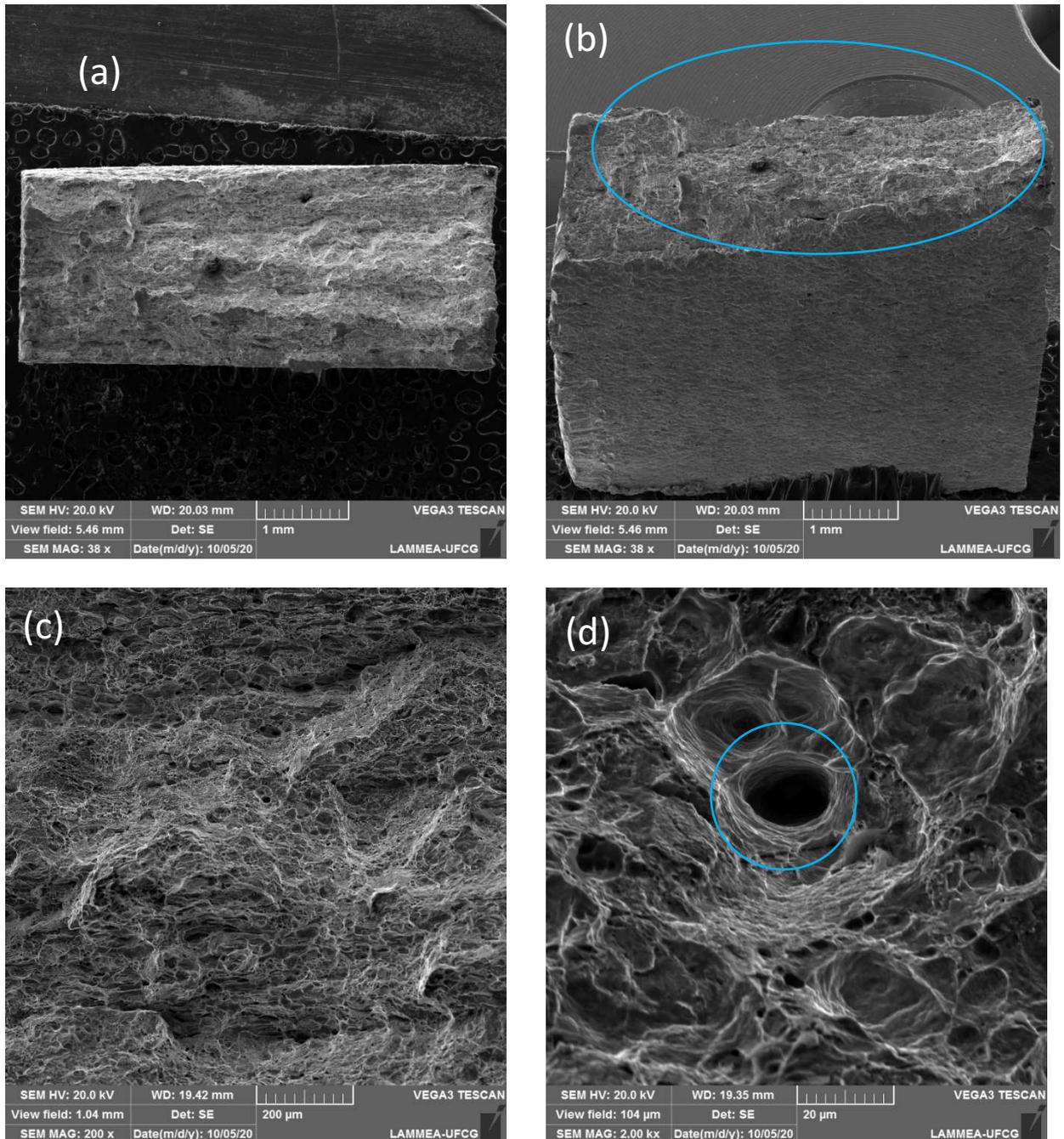
A Morfologia das fraturas das amostras do MB e do MB hidrogenado se encontra nas Figuras 51 e 52, respectivamente. Generalizando, todas as fraturas foram do tipo dúctil por coalescência de vazios, como descritos nos trabalhos de (ARAÚJO, 2009; HU et al. 2020).

Figura 51- MEV da fratura do MB com aumentos de (a) 38 vista superior; (b) 38 com visão lateral; (c) 200 vista superior e (d) 2000 vezes; vista superior.



Fonte: Autoria Própria

Figura 52- MEV da fratura do MB saturado com hidrogênio com aumentos de (a) 38x vista superior; (b) 38x com vista lateral; (c) 200x vista superior e (d) 2000x, vista superior.



Fonte: Autoria Própria

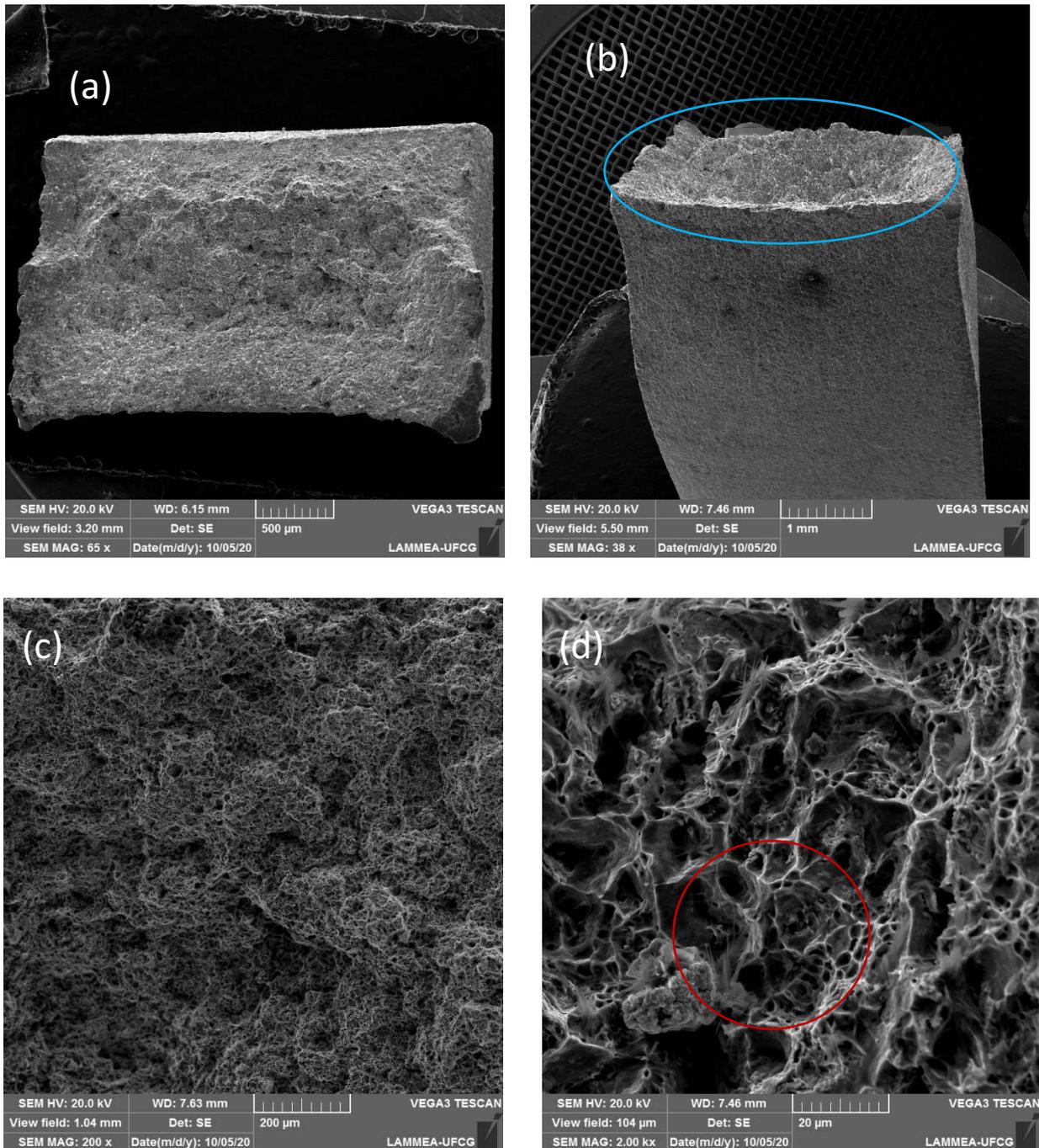
A superfície de fratura é caracterizada como dúctil, com rachaduras secundárias, facetas de quase clivagem e recursos frágeis, como *dimples* (nucleação de microvazios). Mesmo a fratura do MB com hidrogênio sendo do tipo dúctil, ela é mais frágil que o MB, isto é evidenciado pela fratura mais ‘inclinado’ do que o metal de base, como pode ser observado na Figura 51 (b) e 52(b).

Comparando as imagens de MEV nas Figuras 51 e 52, constata-se no que o efeito do hidrogênio foi de aumentar os *dimples*, tanto em tamanho quanto em concentração, nas amostras hidrogenadas, como destacado na Figura 52 (d). Segundo (ARAÚJO, 2009) Esse comportamento de fratura dúctil associada à *dimples* ao redor de partículas, quando um valor crítico de tensão é alcançado. Este fenômeno sobre esse aumento de microvazios que se acumulam na interface partícula-matriz, diminuindo assim a resistência interfacial das partículas, aumentando assim a nucleação desta falha.

De acordo com  $RA_1$  (razão de alongamento) e observando a fratura, sugere-se que o ambiente de carga de hidrogênio (eletrólito e corrente de geração de hidrogênio) pode diminuir a capacidade de deformação plástica do aço se nenhuma medida de proteção de superfície for tomada (como galvanização), e a região de degradação mecânica estiver localizada principalmente na área da borda da amostra fraturada.

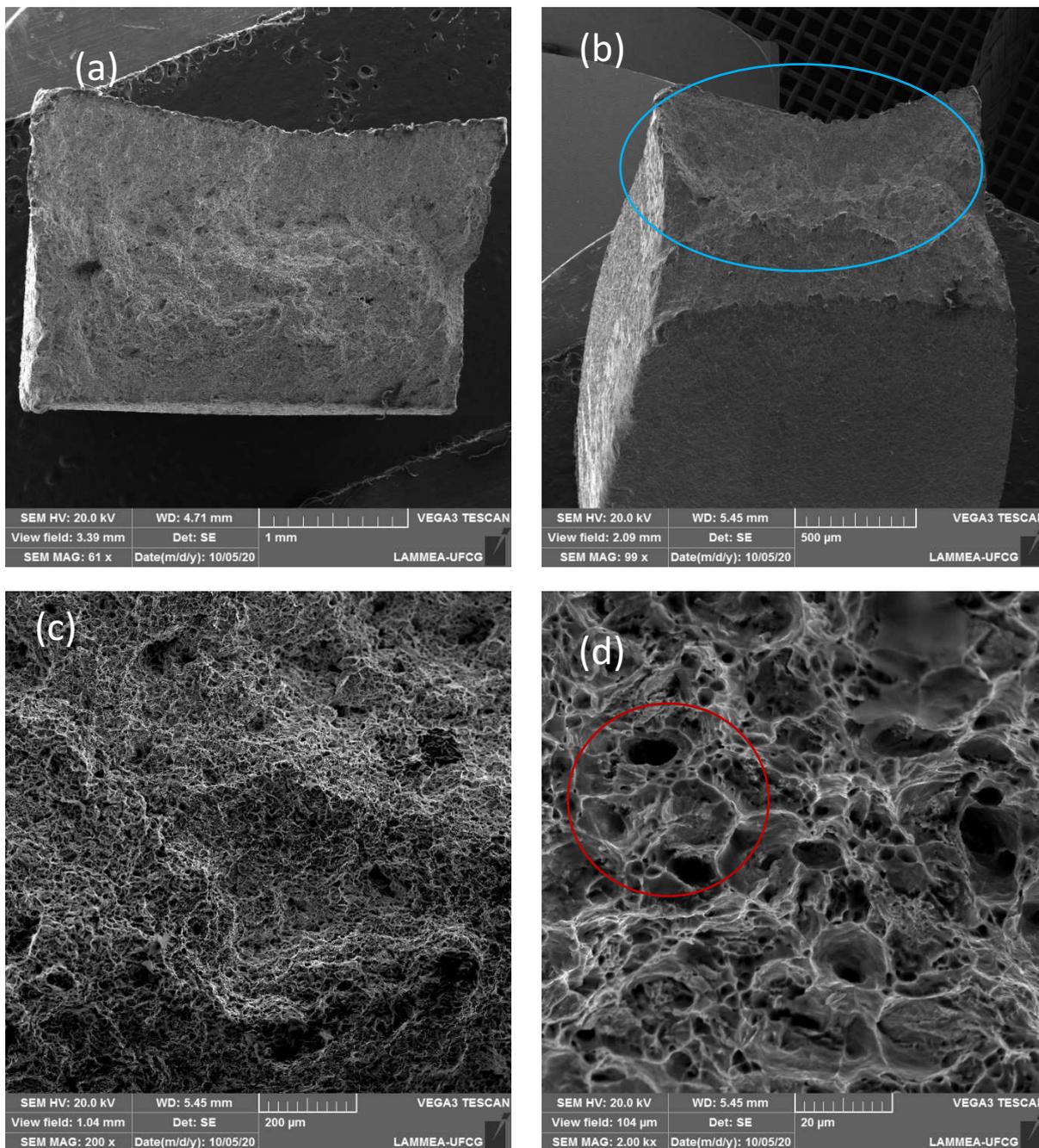
A Morfologia das fraturas das amostras hidrogenadas de MBDZNSO<sub>4</sub> e MBDZNCI encontram-se nas Figuras 53 e 54, respectivamente.

Figura 53- MEV da fratura do MBDZNSO<sub>4</sub> hidrogenada com aumentos de (a) 65 vista superior; (b) 65 X com visão lateral; (c) vista superior 200 e (d) 2000 vezes, vista superior.



Fonte: Aatoria Própria

Figura 54- MEV da fratura do MBDZnCl hidrogenado com aumentos de (a) 61 vista superior; (b) 90 vista lateral; (c) 200 vista superior e (d) 2000 vezes, vista superior



Fonte: Autoria Própria

Analisando ambas as imagens dos depósitos, observa uma fratura do tipo dúctil, porém mais plástica do metal de base sem hidrogênio. Nota-se também o aumento dos *dimples* comparado com o MB sem hidrogenação (Figura 51 (d)), porém em menor concentração e de tamanho menores do que o MB saturado com hidrogênio (Figura 52 (d)). Quando comparados entre si (ou seja, a fratura de cada material eletrodepositado)

observa-se que o depósito a base de cloretos teve maior concentração e tamanho de *dimples* que o depósito a base de sulfatos.

Como foi mostrado nos testes de permeação (Figura 48 e Tabela 11), o MB obteve maior valor de difusividade, o que implica na maior concentração de *dimples* no MB hidrogenado, do que os depósitos de Zn-Ni, ou seja, a difusividade do hidrogênio da amostra está diretamente relacionada com fragilização do material.

O revestimento de Zn-Ni a base de cloreto, apresentou uma fratura ‘mais reta’ do que os demais, como destacado na Figura 53 (b), implicando em uma fratura mais frágil do que as outras amostras. O recurso de facetas intergranulares e *dimples* foram observadas na região de fratura plana do espécime de MBDZnCl, enquanto a região de fratura inclinada (MBDZnSO<sub>4</sub> hidrogenado) exibiu aparência de superfície de fratura totalmente ondulada, como mostra a Figura 54 (b). Nenhuma evidência de fratura frágil induzida por hidrogênio, como facetas de “quase clivagem” e fissuração intergranular foi notada para as amostras.

Melhorar as propriedades de barreira do revestimento é uma maneira promissora de diminuir a absorção de hidrogênio pelo aço e controlar a fragilização, enquanto mantém os benefícios da proteção sacrificial à corrosão.

## 6 CONCLUSÕES

Através do estudo experimental realizado neste trabalho foi possível constatar que:

- Pela caracterização eletroquímica dos materiais revestidos, conclui-se que:
  1. O revestimento de Zn-Ni a base de cloretos obteve maior resistência a corrosão em todos os parâmetros testados;
  2. A taxa de hidrogênio retido no processo de eletrodeposição de Zn-Ni foi praticamente igual para ambos os métodos testados;
  3. O revestimento de Zn-Ni diminuiu a difusão de hidrogênio, sendo a galvanoplastia a base de Sulfatos que obteve menor difusividade;
- Pela caracterização Morfológica dos depósitos de Zn-Ni, conclui-se que:
  1. A morfologia do depósito de Zn-Ni a base de cloretos foi mais uniforme, porém sua estrutura foi caracterizada por microfissuras;
  2. A morfologia do depósito de Zn-Ni a base de sulfatos foi mais heterogênea, com sua estrutura de forma piramidal ou esponjosa;
  3. O depósito o MBDZNSO<sub>4</sub> obteve concentração de cerca de 30% em Níquel, enquanto que o MBDZNCL obteve 12,50%.
- Pela análise dos ensaios de tração dos corpos de prova com e sem hidrogênio, concluiu-se que:
  1. Os revestimentos de Zn-Ni diminuíram a susceptibilidade da difusão de hidrogênio;
  2. O depósito MBDZNSO<sub>4</sub> obteve 95% de razão de alongamento, sendo o método que mais mitigou a fragilização por hidrogênio.
- Resumidamente:
  1. O Revestimento de Zn-Ni aumenta a resistência a corrosão do material, diminui a difusividade por hidrogênio.
  2. Até certo ponto quanto maior for a concentração de níquel no depósito, melhor suas características de resistência a corrosão e a difusão do hidrogênio, na literatura este valor este valor ótimo é de 14%.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A continuação deste trabalho é de fundamental importância para o conhecimento das propriedades da liga Zn-Ni, com o intuito de inibir a permeação por hidrogênio em aços de forma a garantir futuras aplicações. Desta forma é essencial realizar um estudo sobre os seguintes itens:

- Verificar a influência da microestrutura da eletrodeposição de ZN-Ni, sobre a permeação do hidrogênio
- Estudar outras ligas metálicas depositadas do tipo binárias ou até mesmo ternárias, com o intuito de avaliar seu potencial mitigador da permeação por hidrogênio;
- Verificar o comportamento de revestimentos não-metálicos, como grafeno, silício ou carbono e suas capacidades de inibir a difusão de hidrogênio em metais e ligas;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-KRISHA, M.; ASSAF, F.; TOGHAN, A. **Electrodeposition of Zn–Ni Alloys From Sulfate Bath**, J. Solid State Electrochem. V.11, p. 244–252, 2007.

ADDACH, H.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M.; WERY, M. **Hydrogen Permeation In Iron At Different Temperatures**. Materials Letters, vol. 59 pp. 1347– 1351, 2005.

ALMEIDA, C. C. **Avaliação de Inibidores Verdes Microemulsionados na Inibição à Corrosão do Aço Carbono AISI 1020**. 2012. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ALVARO, A.; OLDEN, V.; AKELSEN, O. M. **3d Cohesive Modelling Of Hydrogen Embrittlement In The Heat Affected Zone Of An X70 Pipeline Steel E Part II**. Hydrogen Energy, v. 39, pp. 3528-3541, 2014.

AMOKRANE N.; GABRIELLI C.; OSTERMANN E.; PERROT, H. **Investigation Of Hydrogen Adsorption-Absorption On Iron By EIS**. Electrochimica Acta, v. 53, p. 700-709, 2007.

ARAÚJO, B. A. **Caracterização Experimental da Fragilização Assistida pelo Hidrogênio dos Aços API 5L X60 e API 5L X80**. Dissertação (Mestrado) –Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

ARAÚJO, D. F. **Avaliação de sítios aprisionadores de hidrogênio em aços API 5L X65 e API 5L X70 utilizados no setor petroquímico**. 2013. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

ARAÚJO, D. F.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. P. **A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping in steels and alloys**. International Journal of Hydrogen Energy, v.39, pp. 12194-12200, 2014.

ASTM E8/E8M **Standard Test Method for tension testing of metallic materials**, 2015.

ASTM G 148-97. **Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique**, 2003.

BADAWY, W.A.; NADY, H.G.; EL-HAFEZ, M. A. **Electrodeposited Zn-Ni Alloys As Promising Catalysts For Hydrogen Production-Preparation, Characterization And Electro-Catalytic Activity**. Journal of Alloys and Compounds. V. 699, p. 1146-1156. 2017.

BAI, Y.; WANG, Z. H.; BO, X.; GUO L.; HUANG, S.; LI, C. X.; LI Y. **Corrosion Behavior Of Low Pressure Cold Sprayed Zn-Ni Composite Coatings**. Journal of Alloys and Compounds. V. 719. P.194-202. 2017.

BHADESHIA, H.K. **Prevention of hydrogen embrittlement in steels**. ISIJ Int. v. 15, n.56, p.24-36, 2016.

BOES, N.; ZUCHNER, H. **Eletrochemical Methods For Studying Diffusion, Permeation And Solubility Of Hydrogen In Metals**. Journal of the Less-Common Metals, v. 49, pp. 223-246, 1976.

BOIADJIEVA, T.; MIRKOVA, L.; KRONBERGER, H.; STECK, T.; MONEV, M. **Hydrogen Permeation through Steel Electroplated with Zn or Zn-Cr Coatings**. Electrochimica Acta, v. 114, pp. 790– 798, 2013.

BRENNER, A. **Eletrodeposition of alloys. Principles and Practice**, Academic Press, v. 1, New York, 1963.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. Universidade de Coimbra, Portugal: Oxford University Press, 1993.

CALCIOLARI F. L. **Influência Das Condições De Eletrodeposição Sobre A Resistência A Corrosão, Susceptibilidade À Fragilização Por Hidrogênio E À Corrosão Sob Tensão Do Aço Abnt – 4340 Revestido Com Liga Zn/Ni**. 2011. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP.

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARR M.J.; ROBINSON, M.J. **The Effects Of Zinc Alloy Electroplating On The Hydrogen Embrittlement Of High Strength Steels**. Transactions of the Institute of Metal Finishing. v.73, n.2, p. 58–64. 1995.

Carvalho, J.P.D. **Análise Experimental E Revisão Crítica Da Equação Recomendada Pelas Normas ASTM G148–97 E ISO 17081:2004 para o Cálculo Do Coeficiente de Difusividade do Hidrogênio em Metais E Ligas**. 2015. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB.

CARVALHO, J.P.D.; VILAR, E.O.; ARAÚJO, B.A. **A Critical Review and Experimental Analysis Of The Equation Recommended By ASTM G148-97 And ISO 17081: 2004 For The Calculation Of The Hydrogen Diffusivity In Metals And Alloys.** International Journal of Hydrogen Energy v.42, p. 681. 2017.

CASANOVA, T.; SOTO, F.; EYRAUD M.; CROUSIER, J. **Hydrogen absorption during zinc plating on steel,** Corros. Sci. V.39, p. 529–537. 1997.

CHIAVERINI, V.; **Aços e Ferros Fundidos 7º Edição – 1996.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM.

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.

COLPAERT; H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns, 3ª Edição,** Editora Edgarg Blücher Ltda, São Paulo – 1974.

COSTA C.E. **Análise da Influência da Carga de Hidrogenação na Tenacidade à Fratura Quase Estática de Juntas Soldadas Dissimilares.** 2018.Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPB. João Pessoa.

CWIEK J. **Prevention Methods Against Hydrogen Degradation Of Steel.** J Achiev Mater Manuf Eng. v. 43, n. 1, p.214. 2010.

DEVANATHAN, M. A. V; STACHURSKI, Z. **Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium.** Proceedings of the Royal Society, v.A270, pp.90-102, 1962.

DINI, W.J. **Electrodeposition, The Material Science Of Coatings And Substrates,** West Wood. p. 249–278. US, 1993,

DONG, C.F.; LI, X.G.; LIU, Z.Y.; ZHANG Y.R. **Hydrogen-Induced Cracking and Healing Behaviour Of X70 Steel.** Journal Of Alloys And Compounds, v. 484, pp. 966–972. 2009.

DORIGON, G.; PONTE, H. A. **Estudo Do Mecanismo De Fragilização Por Hidrogênio Em Aços Submetidos A Tratamentos Químico E Térmico.** Proposta de projeto de pesquisa. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2003.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; CHODUR, N; LICCARD, A. FISCHER, A.C.; ACUAUAN, R. B. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros.** Pesquisa em Geociências, v.30 n.2. 2003.

DUARTE, R. C.O. **Estudo Eletroquímico A Partir De Traços De Íons Metálicos Encontrados Em Soluções Recicladas De Baterias Chumbo-Ácido**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFCG. Campina Grande – PB. 2018.

DWIVEDI, S. K.; Vishwakarma M. **Hydrogen embrittlement in different materials: A Review**. International Journal Of Hydrogen Energy. v.43, p 21603-21616. 2018.

EL HAJJAMI, A.; GIGANDET, M.P.; DE PETRIS-WERY, M.; CATONNE, J.C.; DUPRAT, J.J.; THIERY, L.; RAULIN, F.; STARCK, B.; REMY, P. **Hydrogen Permeation Inhibition By Zinc–Nickel Alloy Plating On Steel XC68**. Applied Surface Science. v. 255, p. 1654–1660. 2008.

ELIAZ, N.; VENKATAKRISHNA, K.; CHITHARANJAN, H. A. **Electroplating And Characterization Of Zn–Ni, Zn–Co And Zn–Ni–Co Alloys**. Surface & Coatings Technology v.205, p. 1969–1978. 2010.

ELISEI, C. C. A. **Caracterização Mecânica E Microestrutural De Um Aço De Baixo Carbono**. Tese. (doutorado).2008. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

EMERSON, C. R.; ZIMER, A. M.; PEREIRA, E. C.; MASCARO, L. H. **Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy**. Electrochimica Acta. v. 124, p. 211–217. 2014.

EUROPEAN PARLIAMENT. **Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on End-of-Life Vehicles**, 2000.

FALLAHMOHAMMADI, E.; BOLZONI, F.; FUMAGALLI G.; BENASSI, G.R. G.; LAZZARI, L. **Hydrogen Diffusion into Three Metallurgical Microstructures of A C-Mn X65 And Low Alloy F22 Sour Service Steel Pipelines**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, pp. 13300-13313, 2014.

FAN, Y.; HUANG, Y.; CUI, B.; ZHOU, Q. **Graphene Coating On Nickel As Effective Barriers Against Hydrogen Embrittlement**. Surface & Coatings Technology v.374, p. 610–616. 2019.

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 p.1066–1079. 2008.

FLAVIEN, V.; ASDIN, A.; CÉDRIC, B.; **Mobility And Trapping Of hydrogen In High-Strength Steel**. Eurocorr, 2013.

GABRIELLI C.; MAURIN G.; MIRKOVA L.; PERROT H.; TRIBOLLET. **Transfer Function Analysis of Hydrogen Permeation through a Metallic Membrane in a Devanathan Cell. I. Theory.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 590, p. 1-14, 2006.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização.** Editora LTC, p. 66-75, 2001.

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

GOMES, G. F.; UEDA, M.; BELOTO, A. Z.; NAKAZATO, F. R.; REUTHER, H. **Corrosion Resistance Enhancement of SAE 1020 Steel after Chromium Implantation by Nitrogen Ion Recoil.** Materials Research, v. 8, n. 4, p. 387-389, 2005.  
HAQ, J. A.; MUZAKA, K.; DUNE, D. P.; CALKA, A.; PERELOMA, E. V. **Effect of Microstructure and Composition on Hydrogen Permeation in X70 Pipeline Steels.** Hydrogen Energy, vol 38 p. 2544-2556. 2013.

HARDIE, D.; CHARLES, E. A.; LOPES, A. H. **Hydrogen Embrittlement of High Strength Pipeline Steels.** Corrosion Science, v. 48, pp. 4378-4385, 2005.

HSU, G. F. **Low Hydrogen Embrittlement Zinc-Nickel Electroplating: An Alternative to Cadmium-Update.** SAE Transaction., v. 93, p. 113, 1984.

HU, H.; ZHAO, M.; CHEN, S.; RONG, L. **Effect of grain boundary character distribution on hydrogen embrittlement in Fe–Ni based alloy.** Materials Science & Engineering. n. A v. 780. 2020.

ISHAK, M.; SHAH, L. H.; AISHA, I. S. R.; HAFIZI W.; ISLAM M. R. **Study Of Resistance Spot Welding Between Aisi 301 Stainless Steel And Aisi 1020 Carbon Steel Dissimilar.** Alloys. Journal of Mechanical Engineering and Sciences. v. 6, p. 793-806, 2014.

ISO 17081. **International Organization for Standardization. Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique.** 2004.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S.; PELICONE, A. S. **Corrosão – Fundamentos, Monitorização E Controle.** Editora Ciência Moderna, pp. 155-167, 2008.

JO, K. R.; CHO, L.; SULISTIYO, D. H.; SEO, E. J.; KIM, S. W.; COOMAN, B. C. **Effects Of Al-Si Coating And Zn Coating On The Hydrogen Uptake And Embrittlement Of Ultra-High Strength Press-Hardened Steel.** Surface & Coatings Technology. v. 374, p; 1108–1119. 2019.

KIM, C. D. **Hydrogen-Damage Failures. Failure Analyses and Prevention.** 9 ed. Ohio: American Society for Metals, 1986.

KIM, W. K.; KOH, S. U.; YANG, B. Y.; KIM, K. Y. **Effect Of Environmental And Metallurgical Factors On Hydrogen Induced Cracking Of HSLA Steels.** Corrosion Science, v.50, pp. 3336-3342, 2008.

LI, Y.; ZHAO, L.; PAN, H. **Hydrogen Permeation Behaviour and Associated Phase Transformations in Annealed AISI304 Stainless Steels.** Materials and Structures Vol. 46, pp. 621–627. 2013.

LIMA, J. F. **Estudo De Corrosão e de Permeação Por Hidrogênio em Ligas com Memória de Forma CuAlNi.** Tese (doutorado). 2018. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB.

LOS, P.; LASIA A.; MENARD, H. **Impedance Studies Of Porous Lanthanum phosphate- Bonded Nickel Electrodes In Concentrated Sodium Hydroxide Solution.** J. Electroanal. Chem. v. 360, p. 101-118. 1993.

LOUTHAN JR. M. R. **Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst.** Journal of Failure Analysis and Prevention. v. 8, n. 3, p 289-307. 2008.

MAKISHI, L. M. M. **Estudo Do Comportamento Eletroquímico Dos Eletrodos Modificados (Pt-Pani) E (Pt-Pani-Pd) Quando Expostos Ao Hidrogênio.** 2010. 165f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba,

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** Ed. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina. 2004.

MAMANI, S. C. **Study of Hydrogen Permeation and Diffusion in Steels: Predictive Model for Determination of Desorbed Hydrogen Concentration.** 2005. Thesis, University of Puerto Rico.

MCBREEN, J.; NANIS, L.; BECK, W. **A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen through Metal Membranes.** J. electrochem. Soc., vol. 113, p 1218-1222, 1966.

McCARTY, E. D.; WETZEL, D.; KLOBERDANZ, B. S., **Hydrogen Embrittlement In Automotive Fasteners Applicationst,** SAE, Detroit, 1996.

MENEZES, C. W. S. **Caracterização de Dano por Hidrogênio em Aços API 5CT L80 13Cr por Meio de Ondas Ultra-sônicas.** Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

METROHM AUTOLAB. “**Autolab Application Note COR07**”. **Corrosion Part 7 – Hydrogen permeation experiments with PGSTAT302F**. Disponível em: <[http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_COR07.pdf](http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_COR07.pdf)>. (Acessado em: 10 de setembro de 2020).

MOREIRA, F. L. **Utilização Do Níquel De Um Efluente Industrial Na Obtenção De Revestimentos Anticorrosivos De Zn-Ni**. Dissertação (Mestrado). (2019). UNICAMP, Campinas – SP.

NADY, H.; NEGEM, M. **Electroplated Zneni Nanocrystalline Alloys As Na Efficient Electrocatalyst Cathode For The Generation Of Hydrogen Fuel In Acid Médium**. International journal of hydrogen energy. v. 43, p. 4942-4950. 2018.

NEMANIČ, V. **Hydrogen Permeation Barriers: Basic Requirements, Materials Selection, Deposition Methods, And Quality Evaluation**. Nuclear Materials and Energy v.19, p.451–457. 2019.

OLIVEIRA, M. E. **Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes Zn-Ni**. Tese (Doutorado). 2008. Doutorado em Ciências da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.

ORIANI, R. A. **The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel**. Acta Metallurgica, V. 18, p.147-157, 1970.

OWCZAREK, E.; ZAKROCZYMSKI, T.; **Hydrogen Transport in a Duplex Stainless Steel**. Acta materialia, v. 48, p. 3059-3070, 2000.

PEDROZA, G. A. G. **Efeito Do Ácido Fórmico Na Eletrodeposição De Ligas Zn-Ni Em Substrato De Aço**. Tese (Doutorado). 2013. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador – BA.

PLETCHER, D. **Industrial Electrochemistry**. London: Chapman and Hall, 1982. p. 172-182.

PONTE, H.A.; MAUL, A.M. **Porosity Determination Of Nickel Coatings On Copper By Anodic Voltammetry**, Journal of Applied Electrochemistry. v. 32, p.641–646. 2002.

PRESSOUYRE, G. M. **Trap Theory of Hydrogen Embrittlement**. Acta Metallurgica. v. 28, p. 895 –911, 1979.

PRONSATO, M. E.; BRIZUELA, G.; JUAN, A. **The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation**. Applied Surface Science. v. 173, p. 378 –379, 2001.

RASHMI, S.; ELIAS, L.; HEGDE, A.C. **Multilayered Zn-Ni Alloy Coatings For Better Corrosion Protection Of Mild Steel**. Engineering Science and Technology, an International Journal, v.20 p.1227–1232. 2017.

ROBERTSON, I.M.; SOFRONIS P.; NAGAO, A.; MARTIN, M.L.; WANG S.; GROSS, D.W. **Hydrogen Embrittlement Understood**. Metall Mater Trans. v.46, p.2323-41. 2015.

SÁ, J. S. **Estudo De Fragilização Pelo Hidrogênio Em Aço 9%Ni temperado E Revenido**. Dissertação (Mestrado). 2017. (Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro. 2017.

SÁ, J.S. **Estudo De Fragilização Pelo Hidrogênio Em Aço 9%Ni Temperado E Revenido**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ. Rio de Janeiro – RJ. 2017.

SAN MARCHI, C.; SOMERDAY, B. P.; ROBINSON, S. L. **Permeability, Solubility And Diffusivity Of Hydrogen Isotopes In Stainless Steels At Highgas Pressures**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 1, p. 100–116, 2007.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. Modern Electroplating. John Wiley & Sons. 2010.

SILVA, S. C. **Estudo Da Influência De Parâmetros Operacionais Na Eletrodeposição De Ligas De Zn-Ni**. Dissertação (Mestrado). 2017. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP.

SILVA, S. C. **Estudo Da Influência De Parâmetros Operacionais Na Eletrodeposição De Ligas De Zn-Ni**. 2017. Dissertação (Mestrado). UNICAMP, Campinas – SP.

SIQUARA, P. C. **Influência da microestrutura das propriedades físicas e mecânicas de aços 2,5Cr-1Mo utilizados em ambientes ricos em hidrogênio**. 2006. Dissertação (Mestrado) COPPE, UFRJ -Rio de Janeiro. 2006.

SMITH, C.J.E.; BALWIN, K.R. **Some Cadmium Replacements for use on Aircraft Components**, Product Finishing, p. 12-18, 1992.

SRIRAMAN, K. R.; BRAHIMI, S.; SZPUNAR, J. A.; YUE, S. **Hydrogen Embrittlement Of Zn-, Zn-Ni-, And Cd-Coated High Strength Steel**. J. Appl. Electrochem. V.43 p.441–451. 2013.

STROE, M. E. **Hydrogen Embrittlement of ferrous materials**. Department of Matter and Materials. Université Libre de Bruxelles. 2006.

TAFRESHI, M.; ALLAHKARAM, S.R.; FARHANGI, H. **Comparative Study On Structure, Corrosion Properties And Tribological Behavior Of Pure Zn And Different Zn-Ni Alloy Coatings**. Materials Chemistry and Physics. V. 183, p. 263-272. 2016.

TIWARI, G. P.; BOSE, A.; CHAKRAVARTTY, J. K.; WADEKAR, S. L.; TOTLANI, M. K.; ARYA, R. N.; FOTEDAR, R. K. **A Study Of Internal Hydrogen Embrittlement Of Steels**. Materials Science and Engineering. v.A286, p.269-281, jul. 2000.

TROLLST, S.; OECHSNER, M. H. **Influence Of The Microstructure Of Zn-Ni Coatings On Hydrogen Effusion Characteristics**. Journal of Applied Electrochemistry v.50, p.935–942. 2020.

TUSSOLINI, M.; SPAGNO, C.; ALVES, G. J. T.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. **P. Estudo do comportamento eletroquímico de azóis para o aço inoxidável AISI 430 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L-1**. Rem: Rev. Esc. Minas. vol.63 no.1. 2010.

U.S. DEPARTMENT OF LABOR, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **Occupational Exposure to Cadmium: Final Rules**, Code of Federal Regulations, Title 29. v. 1910.1027, 1992.

UK DEFENSE STANDARDIZATION. DEF STAN 03-36/1: **Guidance to the Use of Cadmium Alternatives in the Protective Coating of Defense Equipment**. Glasgow, United Kingdom, 2005. 80 p.

VENEZUELA, J.; LIU, Q.; ZHANG, M.; ZHOU, Q.; ATRENS, A. **A Review Of Hydrogen Embrittlement Of Martensitic Advanced Highstrength Steels**. Corrosion Ver. Jun v.1 n. 34 (3): p. 153-86. 2016.

VIANNA, C. S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X60 com e sem Hidrogênio**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

ZAKROCZYMSKI, T. **An Electrochemical Method for Hydrogen Determination in Steel**. Corrosion-NACE. Vol. 38, No. 4, 1982.

ZIMER, A. M. **Estudo Da Corrosão Em Aço Carbono Em Meio Sulfeto**. 2009. Tese (Doutorado). Ufscar, São Carlos – SP.