



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE
AS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO E PERMEAÇÃO POR
HIDROGÊNIO NO AÇO SAE 1020 REVESTIDO COM A LIGA ZN-NI**

Linha de Pesquisa: Fenômenos de Superfície e Reações

Doutoranda: Josevania Rodrigues Jovelino Torres

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE

2025

JOSEVANIA RODRIGUES JOVELINO TORRES

AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO E PERMEAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO AÇO SAE 1020 REVESTIDO COM A LIGA ZN-NI

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito final para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eudesio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE

2025

T693a

Torres, Josevania Rodrigues Jovelino.

Avaliação do efeito dos parâmetros de eletrodeposição sobre as propriedades de resistência a corrosão e permeação por hidrogênio no aço SAE 1020 revestido com a liga Zn-Ni / Josevania Rodrigues Jovelino Torres. – Campina Grande, 2025.

129 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2025.

“Orientação: Prof. Dr. Eudesio Oliveira Vilar”.

Referências.

1. Engenharia Química. 2. Revestimento Zn-Ni. 3. Adsorção de Hidrogênio. 4. Permeabilidade de Hidrogênio. 5. Aprisionadores Irreversíveis de Hidrogênio. 6. AISI 1020. I. Vilar, Eudesio Oliveira. II. Título.

UFCG/BC

CDU 66.01(043.2)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

JOSEVANIA RODRIGUES JOVELINO TORRES

AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO E PERMEAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO AÇO SAE 1020 REVESTIDO COM A LIGA ZN-NI

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito final para a obtenção do título de Doutor (a) em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 30/05/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eudesio Oliveira Vilar – UFCG

Orientador

Prof. André Luiz Fiquene de Brito – UFCG

Examinador Interno

Prof. Dr. José Jailson Nicacio Alves - UFCG

Examinador Interno

Prof. Dr. Marcelo Batista de Queiroz – UFERSA

Examinador Externo

Prof. Dr. Jorge Antônio Palma Carrasco – UFPE

Examinador Externo



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA QUIMICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitário, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO **GRAU DE DOUTOR** EM ENGENHARIA QUÍMICA, REALIZADA EM 30 DE MAIO DE 2025 (Nº 151)

CANDIDATO(A): **Josevania Rodrigues Jovelino Torres**. COMISSÃO EXAMINADORA: André Luiz Fiquene de Brito, Prof., Dr., UFCG/ **Presidente da Sessão** e Examinador Interno, Eudesio Oliveira Vilar, Prof., Dr., UFCG/ **Orientador**, José Jailson Nicacio Alves, Prof., Dr., UFCG Examinador Interno, Jorge Antônio Palma Carrasco, Prof., Dr., UFPE / Examinador Externo, Marcelo Batista de Queiroz, Prof., Dr., Examinador Externo/ UFRB, Examinador Externo. TÍTULO DA TESE: “AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO E PERMEAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO AÇO SAE 1020 REVESTIDO COM A LIGA ZN-NI”. ÁREA CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos - HORA DE INÍCIO: **09:00 horas** – LOCAL: Por videoconferência. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) **Josevania Rodrigues Jovelino Torres**, foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua tese, sendo **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) Presidente da Comissão, achar-se a examinada, legalmente habilitado a receber o **Grau de Doutor**, no domínio da Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como direito, providenciar a expedição do Diploma, o que a mesma faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira de Araújo - Secretária - do PPGEQ e os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 30 de maio de 2025.

Maricé Pereira de Araújo

Secretária

André Luiz Fiquene de Brito, Prof., Dr., UFCG
Presidente da Comissão e Examinador Interno

Eudesio Oliveira Vilar, Prof., Dr., UFCG

Orientador

José Jailson Nicacio Alves, Prof., Dr., UFCG

Examinador Interno

Jorge Antônio Palma Carrasco, Prof., Dr., UFPE

Examinador Externo

Marcelo Batista de Queiroz, Prof., Dr., UFERSA

Examinador Externo

Josevania Rodrigues Jovelino Torres

Candidata



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE LUIZ FIQUENE DE BRITO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 30/05/2025, às 12:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOSE JAILSON NICACIO ALVES, PROFESSOR 3 GRAU**, em 30/05/2025, às 14:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **EUDESIO OLIVEIRA VILAR, PROFESSOR 3 GRAU**, em 30/05/2025, às 17:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 02/06/2025, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Josevânia Rodrigues Jovelino, Usuário Externo**, em 03/06/2025, às 10:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JORGE ANTONIO PALMA CARRASCO, Usuário Externo**, em 03/06/2025, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador 5484968 e o código CRC 711370C3.

*Aos meus pais, Joaquim e Josefa,
ao meu irmão Jocielys, ao meu
esposo Danilo e ao meu filho
Thomas, dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por me proporcionar saúde, coragem e persistência para superar os obstáculos encontrados e concluir este trabalho.

Aos meus pais, Joaquim Jovelino e Josefa Rodrigues, por não medirem esforços para que eu e meu irmão tivéssemos acesso à educação e pudéssemos batalhar por uma vida melhor através dos estudos. Obrigada por tudo o que fizeram e continuam fazendo por mim.

Ao meu irmão Jocielys, pelo apoio e incentivo constantes. Por ser um exemplo de determinação e foco para alcançar seus objetivos.

Ao meu esposo Danilo, pelo amor, companheirismo, paciência e por sempre me fazer acreditar que sou capaz.

Ao meu primogênito, meu amado filho, Thomas. Por me mostrar o verdadeiro significado da vida. Por ser meu combustível diário de força e por quem eu busco incansavelmente ser a minha melhor versão em todos os aspectos.

Ao professor Dr. Eudesio Vilar, por toda orientação, cobrança, compreensão e sabedoria durante todo o desenvolvimento desta pesquisa. Obrigada por me acolher no Leeq mesmo sem experiência alguma na área e por todos os conselhos valiosos que me incentivaram a concluir este trabalho. Meu eterno muito obrigada.

A todos que fizeram e fazem parte do Laboratório de Engenharia Eletroquímica, UFCG campus Campina Grande, por toda parceria ao longo do desenvolver deste trabalho, em especial a Renan pelos conhecimentos compartilhados e a Guilherme por todo suporte experimental durante minha licença maternidade.

Aos professores e membros da banca examinadora, Jailson, André, Marcelo e Jorge por aceitarem o convite para participar da defesa deste trabalho e pela colaboração com suas sugestões e críticas construtivas.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFCG, pelo suporte e viabilização do desenvolvimento deste doutorado.

À equipe do LAMAB/DEMAT/UFPB, em especial a Caio Lopes e Dr. Eliton Medeiros, pelas análises de MEV e EDS e à equipe do LACCBIO/UAEQ/UFCG, Dra. Bianca Viana e João de Oliveira, pelas análises de DRX.

À Capes pelo apoio financeiro e fomento à pesquisa desenvolvida.

A todos os envolvidos direta e indiretamente que possibilitaram e contribuíram para a realização e desenvolvimento da pesquisa.

*“O sucesso é a soma de pequenos
esforços repetidos dia após dia.”*

(Robert Collier)

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do teor de níquel em revestimentos de zinco-níquel na retenção e permeabilidade de hidrogênio através de um aço de baixo carbono. Um método de dessorção eletroquímica modificado foi empregado para quantificar a adsorção de hidrogênio nos revestimentos, e o comportamento da permeação de hidrogênio foi analisado usando uma configuração eletroquímica de célula dupla. A morfologia e a composição química dos revestimentos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Os resultados indicaram que o aumento do teor de níquel no revestimento refinou a estrutura do grão e aumentou a resistência à corrosão. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica confirmaram os resultados obtidos pelos ensaios de resistência a polarização linear. Uma diminuição significativa na permeabilidade ao hidrogênio foi observada para a composição intermediária de 17.27% em peso de Ni, sugerindo um efeito sinérgico que aumentou as armadilhas irreversíveis de hidrogênio. Além disso, uma diminuição gradual na difusividade aparente do hidrogênio foi observada à medida que o teor de níquel no revestimento aumentava. Isso sugere o desenvolvimento de barreiras mais resistentes ao processo de difusão. Essas descobertas evidenciaram a forte influência da composição de níquel sobre a qualidade dos revestimentos obtidos, indicando a importância de otimizar a composição da liga para melhorar a resistência à fragilização por hidrogênio em substratos de aço.

Palavras-chave: Revestimento Zn-Ni, AISI 1020, adsorção de hidrogênio, permeabilidade de hidrogênio, aprisionadores irreversíveis de hidrogênio.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the influence of nickel content in zinc-nickel coatings on hydrogen retention and permeability through a low-carbon steel. A modified electrochemical desorption method was employed to quantify hydrogen adsorption on the coatings, and the hydrogen permeation behavior was analyzed using a dual-cell electrochemical setup. The morphology and chemical composition of the coatings were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results indicated that increasing the nickel content in the coating refined the grain structure and increased the corrosion resistance. Electrochemical impedance spectroscopy tests confirmed the results obtained by linear polarization resistance tests. A significant decrease in hydrogen permeability was observed for the intermediate composition of 17.27 wt% Ni, suggesting a synergistic effect that increased irreversible hydrogen trapping. Furthermore, a gradual decrease in apparent hydrogen diffusivity was observed as the nickel content in the coating increased. This suggests the development of more resistant barriers to the diffusion process. These findings highlighted the strong influence of nickel composition on the quality of the obtained coatings, indicating the importance of optimizing the alloy composition to improve the resistance to hydrogen embrittlement in steel substrates.

Keywords: Zn-Ni coating, AISI 1020, hydrogen adsorption, hydrogen permeation, irreversible hydrogen traps.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CE	Contra eletrodo
CCC	Cubo de corpo Centrado
CCD	Planejamento central composto
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CFC	Cubo de Face Centrada
DOE	<i>Design of Experiment</i> (Planejamento experimental)
DRX	Difração de Raio-X
DSA®	DE NORA <i>Dimensional Stable Anode</i>
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Energia dispersiva de raios-x
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E _L	Energia de Ligação com o Sítio
E _s	Energia de Ponto de Sela
E _{aD}	Energia de Ativação Difusional
E _{aT}	Energia de Ativação de Sítio
FCCCD	Planejamento Fatorial Composto com Ponto Central
HC	Hexagonal compacta
LACCBIO	Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível
LAMAB	Laboratório de Materiais e Biosistemas
LEEq	Laboratório de Engenharia Eletroquímica
MB	Metal de Base SAE 1020
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSR	Metodologia de Superfície de Respostas
OCP	Potencial de circuito aberto
PEH	Plano Externo de Helmholtz
RE	Reference Electrode (Eletrodo de referência)
SAE	Society of Automotive Engineers (Sociedade de Engenheiros Automotivos)
WE	Work Electrode (Eletrodo de trabalho)
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UFCG Universidade Federal de Campina Grande
UFPB Universidade Federal da Paraíba

LISTA DE SIMBOLOS

B	Coefficiente de Stern-Geary	V
β_a	Declive de Tafel anódico	V
β_c	Declive de Tafel catódico	V
CR	<i>Corrosion Rate</i> (taxa de corrosão)	mm.ano ⁻¹
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica	F
D	Difusividade	cm ² .s ⁻¹
D_{app}	Difusividade aparente	cm ² .s ⁻¹
E_0	Amplitude máxima do potencial	V
E	Potencial	V
E_{corr}	Potencial de corrosão	V
E'	Potencial de equilíbrio	V
EW	<i>Equivalent Weight</i> (peso equivalente)	g/eq
D_H	Coefficiente de difusão de hidrogênio	m.s ⁻¹
E_{dep}	Eficiência de deposição	%
F	Constante de Faraday	C.mol ⁻¹
f	Frequência	Hz
I_a	Corrente anódica	A
I_c	Corrente catódica	A
I_{CORR}	Corrente de corrosão	A
I	Corrente	A
J	Densidade de corrente	mA.cm ⁻²
J_{CORR}	Densidade de corrente de corrosão	mA.cm ⁻²
J_{SS}	Densidade de corrente no estado estacionário	mA.cm ⁻²
η	Sobretensão	V
η_a	Sobretensão anódica	V
η_c	Sobretensão catódica	V
ϕ	Ângulo de fase	°
ρ	Densidade da liga metálica	g.cm ⁻²
P	Permeabilidade	mol.m ⁻² .s ⁻¹
Q_{Hads}	Quantidade de hidrogênio retido nos depósitos	C.cm ⁻²
R_p	Resistencia a polarização	Ω .cm ²

R_s	Resistência ôhmica do eletrólito	Ω
S	Solubilidade	mol.cm^{-3}
t	Tempo	s
t_b	<i>Break-through time</i>	s
t_L	<i>Time-lag</i>	s
ω	Frequência angular	Hz
Z	Impedância Eletroquímica	Ω
Z_i	Parte imaginária do número complexo Z	Ω
Z_r	Parte real do número complexo Z	Ω

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Justificativa.....	23
1.2 Objetivos	25
1.2.1 Objetivo geral.....	25
1.2.2 Objetivos específicos.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Aço SAE 1020	26
2.2 Eletrodeposição	27
2.2.1 Tipos de codeposição	31
2.2.2 Ligas de Zinco-Níquel.....	32
2.3 Corrosão.....	35
2.3.1 Potencial de eletrodo	37
2.3.2 Polarização	38
2.3.3 Extrapolação das Curvas de Tafel.....	40
2.3.4 Resistência a Polarização (Rp).....	42
2.3.5 Taxa de corrosão (CR)	44
2.3.6 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica	45
2.4 O hidrogênio na microestrutura dos metais.....	53
2.4.1 Interação Hidrogênio-Metal	53
2.4.2 Aprisionadores de hidrogênio	55
2.4.3 Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade	58
2.4.4 Técnica de permeação eletroquímica por hidrogênio	63
2.5 Planejamento experimental.....	65
2.5.1 Metodologia de Superfície de Respostas (MSR)	66
2.5.2 Análise de variância (ANOVA)	68
2.5.3 Planejamento Central Composto (CCD) e Planejamento Fatorial Composto com Ponto Central (FCCCD).....	70
3 MATERIAIS E MÉTODOS	72
3.1 Planejamento experimental.....	73
3.2 Preparação do substrato.....	74
3.3 Eletrodeposição	75

3.4 Caracterização de morfologia e composição química.....	76
3.5 Difração de Raio-x	77
3.6 Cálculo da eficiência da eletrodeposição.....	77
3.7 Cálculo do hidrogênio retido nos depósitos	78
3.8 Ensaio de corrosão.....	80
3.8.1 Ensaio de resistência a polarização linear (R_p).....	81
3.8.2 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica	83
3.9 Polarização potenciodinâmica	84
3.10 Permeação eletroquímica por hidrogênio.....	85
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
4.1 Fase e composição química dos revestimentos de Zn-Ni.....	86
4.2 Morfologia dos revestimentos Zn-Ni.....	88
4.3 Eficiência de Deposição	91
4.4 Estudo de corrosão.....	92
4.4.1 Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR).....	92
4.4.2 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica	97
4.5 Cálculo do hidrogênio retido nos depósitos	105
4.6 Permeação Eletroquímica por Hidrogênio.....	109
4.7 Análise Estatística dos dados	112
5 CONCLUSÕES.....	120
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
REFERÊNCIAS.....	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema genérico de um processo de eletrodeposição.	30
Figura 2 - Fases obtidas em ligas Zn-Ni por (a) processo de eletrodeposição (Bories <i>et al</i> , 1999) e (b) a partir do diagrama de fases de equilíbrio.	33
Figura 3 - Polarização anódica e catódica de um eletrodo.	38
Figura 4 - Curva típica de um ensaio de polarização potenciodinâmica.	40
Figura 5 - Determinação das inclinações numa curva de Tafel.....	41
Figura 6 - Curvas de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação de I_{corr}	42
Figura 7 - Relação linear entre corrente (mA) e potencial (mV).	44
Figura 8 - Resposta da corrente e deslocamento de fase.	46
Figura 9 - Representação gráfica do diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	47
Figura 10 - Diagrama do plano complexo de impedância com as contribuições do transporte de massa.....	48
Figura 11 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais.....	54
Figura 12 - Sítios aprisionadores de hidrogênio, onde as esferas cinzas e vermelhas representam os átomos da rede cristalina e de hidrogênio, respectivamente.	56
Figura 13 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador.	56
Figura 14 - As estruturas cristalinas metálicas mais comuns: Cubo de corpo centrado (a), Cubo de face centrada (b), Hexagonal Compacta (c).....	59
Figura 15 - Representação esquemática de uma curva de permeação amperométrica, com o <i>break-through time</i> , t_b , e o <i>time-lag</i> , t_L	61
Figura 16 - Representação de uma célula dupla de Devanathan-Stachurski, 1962.....	64
Figura 17 - Esquema do sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).	66
Figura 18 - Fluxograma com as etapas realizadas na pesquisa.	72
Figura 19 - Setup para realização das eletrodeposições sendo composto por uma fonte de alimentação (1), agitador (2), sistema eletroquímico (3).....	76
Figura 20 - Variação da densidade de corrente aplicada para a amostra depositada antes e após a desidrogenação (a), subtração dos efeitos de impureza e tratamentos, comparando as amostras antes e após a desidrogenação (b).....	78

Figura 21 - Exemplo de uma curva usada para calcular a taxa de dessorção de hidrogênio e a quantidade adsorvida no revestimento.	80
Figura 22 - Sistema para realização dos ensaios eletroquímicos de corrosão sendo composto por computador (1), potenciostato (2), célula eletroquímica (3).	80
Figura 23 - Extrapolação da curva de Tafel para obtenção dos parâmetros de corrosão.	82
Figura 24 - Polarização linear para obtenção da resistência a polarização e potencial de corrosão.	82
Figura 25 - Diagramas de Nyquist obtidos para revestimentos de liga Zn-Ni eletrodepositados em diferentes concentrações de Ni.	83
Figura 26 - Célula eletroquímica com montagem de três eletrodos contendo o eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar de platina, o eletrodo de referência e a purga de gás nitrogênio. ...	84
Figura 27 – Difratoograma de raio-X dos revestimentos de Zn-Ni. Software MATCH versão 3.15 (licença de avaliação).	86
Figura 28 - Estrutura cristalina cúbica depositada.	86
Figura 29 - Gráficos EDS para o metal base (a) e os revestimentos obtidos em concentrações variáveis de níquel no banho, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M e (d) 0,3 M.	87
Figura 30 - Microscopia do Aço SAE 1020 (Metal base) com aumentos de: (a) 1.000x; (b) 5.000x; (c) 10.000x.	89
Figura 31 - Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni (11.32% de Ni) com aumentos de: (a) 1.000X; (b) 5.000x; (c) 10.000X.	89
Figura 32 - Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni (17.27% de Ni) com aumentos de: (a) 1.000X; (b) 5.000x; (c) 10.000X.	90
Figura 33 - Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni (19.54% de Ni) com aumentos de: (a) 1.000X; (b) 5.000x; (c) 10.000X.	90
Figura 34 - Curvas de Tafel para diferentes porcentagens em peso de níquel depositado nos revestimentos.	93
Figura 35 - Diagrama de Nyquist: metal de base (a), 11.32% de Ni (b), 17.27% de Ni (c), 19.54% de Ni (d).	98
Figura 36 - Diagrama de Bode: metal de base (a), 11.32% de níquel (b), 17.27% de níquel (c), 19.54% de níquel (d).	101
Figura 37 - Circuitos equivalentes usados para ajustar resultados experimentais de impedância eletroquímica: (a) Metal de base. (b) Eletrodeposição Zn-Ni.	103

Figura 38 - Taxa de dessorção de hidrogênio para as seguintes porcentagens em peso de níquel nos revestimentos: (a) 11,32% Ni; (b) 17,27% Ni e (c) 19,54% Ni.....	106
Figura 39 - Taxa de dessorção de hidrogênio adsorvido na liga Zn-Ni para diferentes composições de níquel em peso (%)......	107
Figura 40 - Curvas de permeação de hidrogênio normalizadas para diferentes composições de níquel por peso (%)......	110
Figura 41 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Eficiência de deposição (Edep%)......	115
Figura 42 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Resistencia a Polarização (Rp).	117
Figura 43 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Taxa de Corrosão (CR).....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição nominal do aço SAE-1020.....	26
Tabela 2 - Impedância e símbolo de cada elemento equivalente.....	52
Tabela 3 - Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.	55
Tabela 4 - Planejamento Fatorial Composto com Ponto Central (FCCCD).....	74
Tabela 5 - Concentração dos reagentes e parâmetros operacionais utilizados no preparo do banho.	75
Tabela 6 - Composição química (% em peso) para metais básicos e ligas galvanizadas - Zn-Ni por análise EDS.	88
Tabela 7 - Eficiência de deposição obtida para diferentes concentrações de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no banho de galvanoplastia.....	91
Tabela 8 - Dados da extrapolação da curva de Tafel.....	95
Tabela 9 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente para o metal de base (Obs: $n_{dl} < 1$ para um capacitor não ideal e $n_L < 1$ para um indutor não ideal).....	104
Tabela 10 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente para as ligas eletrodepositadas. (Obs: $n_{dl} < 1$ para um capacitor não ideal).	104
Tabela 11 - Valores obtidos para a quantidade de hidrogênio adsorvido nos depósitos durante a eletrodeposição.	108
Tabela 12 - Estimativa dos parâmetros de <i>break-through time</i> (t_b), difusividade aparente (D_{app}), permeabilidade (P) e solubilidade (S).	110
Tabela 13 - Matriz de planejamento FCCCD de duas variáveis de entrada com os resultados experimentais para a eficiência de deposição.....	113
Tabela 14 - Tabela ANOVA para os dados de eficiência de deposição ($E_{dep\%}$).	114
Tabela 15 - Tabela ANOVA para os dados de resistência a polarização (R_p).....	116
Tabela 16 - Tabela ANOVA para os dados de taxa de corrosão (CR).	118

1 INTRODUÇÃO

O processo de corrosão provoca a deterioração do material, ocasionando alterações prejudiciais e indesejáveis na sua estrutura. Sendo o produto da corrosão um elemento diferente do material original, a liga acaba perdendo suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, estética, etc. (AZEVEDO *et al*, 2017). Diante desses problemas que abrangem diversas áreas, causando gastos econômicos e riscos de vida, o estudo da corrosão, no que se refere a melhor forma de evitá-la ou até mesmo minimizá-la, tem crescido e se mostrado importante do ponto de vista tecnológico, econômico e social na preservação da natureza e do homem (CASCIANO, 2009).

Uma forma de minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais que apresentam características mais nobres (TORABINEJAD *et al*, 2017). Dessa forma, o revestimento metálico é uma das formas de prevenção anticorrosiva (NOCE *et al*, 2014). Por décadas, o revestimento tradicional de zinco puro tem sido uma das opções mais prevalentes para melhorar a resistência à corrosão de uma gama diversificada de ligas metálicas.

No entanto, mais recentemente, os revestimentos de liga de zinco-níquel surgiram como uma alternativa mais atraente, oferecendo resistência superior à corrosão, características mecânicas aprimoradas (dureza, ductilidade, resistência ao desgaste e soldabilidade) e maior estabilidade térmica em comparação ao zinco puro e outros revestimentos de liga de zinco (RAMANAUSKAS *et al*, 1997). Por esta razão, ligas de Zn-Ni têm sido amplamente empregadas como revestimentos de proteção em uma variedade de contextos industriais, incluindo as indústrias automotiva, elétrica e aeroespacial (BEHESHTI *et al*, 2018, CHANG *et al*, 2009, FASHU *et al*, 2014, MANIAM e PAUL, 2020, SWAIN *et al*, 2022).

Um outro fator que afeta negativamente as características dos metais consiste na absorção do hidrogênio atômico que 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 H₂ 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. Esta fração absorvida pode vir a causar danos na estrutura do metal, causando 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 prematuro e até catastrófico, acarretando o fenômeno conhecido por “fragilização por hidrogênio” (CARVALHO *et al*, 2017). Portanto, é desejável

desenvolver um revestimento que minimize a permeação de hidrogênio na liga metálica (ZHOU *et al*, 2018).

A quantidade de hidrogênio que pode permear uma amostra constituída por uma membrana metálica pode ser determinada por meio da técnica de permeação eletroquímica por hidrogênio desenvolvida por Devanathan e Stachurski em 1962. Esta técnica é relativamente simples e tem um baixo custo, e que desde então tem sido amplamente empregada para obter parâmetros relacionados à suscetibilidade de uma liga metálica à ação danosa do hidrogênio (TRAUTMANN *et al*, 2020, TORRES *et al*, 2022).

Em seus respectivos estudos, Coleman *et al* (1998) e El Hajjami *et al* (2008) observaram uma redução na difusividade do hidrogênio para revestimentos de Zn-Ni em comparação ao zinco puro. Este fenômeno pode ser atribuído à presença de um revestimento rico em níquel depositado no substrato que apresenta um coeficiente de difusão de hidrogênio menor do que o do zinco puro. No entanto, durante a galvanoplastia desta liga, o hidrogênio gerado é adsorvido no depósito e pode se difundir lentamente no substrato, atingindo gradualmente níveis que podem causar fragilização (FIGUEROA e ROBINSON, 2008, SINGH *et al*, 2024). Portanto, é essencial avaliar a quantidade de hidrogênio retido nos depósitos ao longo do processo de galvanoplastia.

O aço AISI 1020 foi escolhido para a análise devido ao seu baixo custo e alta demanda comercial, o que facilita a obtenção de amostras. No entanto, ao usar o aço AISI 1020 em contextos onde a permeação de hidrogênio é um problema potencial, é importante considerar estratégias de precaução, como a aplicação de revestimentos protetores, como ligas de zinco-níquel, para evitar a difusão direta do hidrogênio gerado em ambientes ácidos.

O objetivo deste estudo foi avaliar a permeação de hidrogênio em aço de baixa liga AISI 1020 revestido com diferentes composições de níquel na liga Zn-Ni. Os resultados foram analisados determinando os parâmetros de permeação, incluindo solubilidade, permeabilidade e difusividade aparente do hidrogênio no metal base, bem como as características morfológicas do revestimento, sua fase cristalina e composição química. Isso foi alcançado a partir de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX).

1.1 Justificativa

Ao longo dos anos várias técnicas têm sido desenvolvidas e utilizadas industrialmente para produzir revestimentos protetores. Uma dessas técnicas é a 'galvanoplastia', também

conhecida como eletrodeposição. Alguns dos benefícios de tais revestimentos incluem um acabamento liso, proporcionando resistência à corrosão, bem como um custo mais baixo em comparação com alguns outros tipos de revestimentos. 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.

A maioria dos estudos encontrados na literatura se atêm em estudar os fenômenos de corrosão e pouco encontra-se sobre a eficiência desta liga em mitigar a absorção e difusão de hidrogênio no metal de base. Sabe-se que os estudos sobre a permeação por hidrogênio são de suma importância, pois, relacionam-se a diversos fenômenos que levam a fragilização e a colapsos estruturais de metais e ligas, causando prejuízos econômicos, sociais e ambientais.

Outro parâmetro pouco explorado diz respeito ao cálculo da quantidade de hidrogênio retida nos depósitos durante a eletrodeposição pois, como se sabe, a geração de hidrogênio pode ocorrer inclusive durante o processo de galvanoplastia. Neste contexto, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se aos fatos supracitados, enfatizando a escassez de estudos referentes a eficiência da liga Zn-Ni em mitigar a permeação pelo hidrogênio na liga metálica, pois, trata-se de um estudo ainda pouco explorado que necessita de mais contribuições científicas tendo em vista que a maioria dos trabalhos se dedicam apenas as características anticorrosivas desta liga.

Destaca-se, ainda, que o objeto de estudo são os parâmetros de deposição e as análises de corrosão e permeação eletroquímica de hidrogênio posteriores. Este estudo ajudará a encontrar as condições ótimas para a obtenção dos revestimentos, de forma que a corrosão e a absorção de hidrogênio pelas mesmas sejam minimizadas.

A inovação desta pesquisa consiste em correlacionar de forma única a retenção de hidrogênio medida por dessorção eletroquímica com o comportamento de permeação pelo método Devanathan-Stachurski, destacando o surgimento de armadilhas irreversíveis em teores específicos de Ni (17.27% em peso). De acordo com trabalhos realizados anteriormente, esse efeito sinérgico não foi relatado anteriormente neste contexto.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a permeação de hidrogênio em aço de baixa liga AISI 1020 revestido com diferentes composições de níquel na liga Zn-Ni_x.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar o planejamento experimental dos ensaios tendo como variáveis de entrada a composição de níquel e o tempo de deposição.
- Obter a deposição da liga Zn-Ni sobre o aço SAE 1020 de acordo com o planejamento experimental previamente realizado e calcular a eficiência de deposição para cada ensaio realizado.
- Caracterizar a superfície das amostras revestidas em relação à morfologia dos revestimentos através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Analisar a composição química das ligas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).
- Caracterizar as fases do revestimento formado, utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (DRX).
- Avaliar a influência das condições de deposição sobre os parâmetros eletroquímicos de corrosão (potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, taxa de corrosão e resistência à polarização) em aço SAE 1020 revestido com a liga Zn-Ni_x.
- Caracterizar a interface eletroquímica dos depósitos por meio de um circuito elétrico equivalente através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).
- Determinar a quantidade de hidrogênio retido nos depósitos a partir dos ensaios de cronoamperometria.
- Avaliar a influência dos revestimentos sobre a permeação por hidrogênio a partir dos parâmetros difusividade, solubilidade e permeabilidade no aço.
- Obter a análise estatística dos resultados em função do planejamento experimental empregado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aço SAE 1020

O aço carbono é uma liga metálica, que contém 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, sendo 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 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%) e 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).

Segundo Callister e Rethwisch (2008) 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. Suas principais características mecânicas são: fácil usinabilidade, alta tenacidade, baixa dureza e resistência mecânica, além de ser um aço de ampla aplicação na indústria mecânica em geral como peças comuns devido ao seu baixo custo. O aço carbono 1020, de acordo com a norma ABNT - NBR 172/2000, é classificado como um aço-carbono de construção mecânica, devido ao seu elevado uso na confecção de equipamentos e peças em geral. Na Tabela 1 está descrita a composição nominal do aço 1020.

Tabela 1 - Composição nominal do aço SAE-1020.

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

Fonte: Ishak *et al* (2014).

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. É importante destacar que o aço carbono não tem adição de elementos de liga e, por este motivo, 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, micro trincas 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.

Além de suas propriedades de interesse para a indústria e de seu custo relativamente baixo (já que se trata de um aço sem elementos de liga e de baixo percentual de carbono), o aço SAE 1020 apresenta excelente soldabilidade e plasticidade. Este fato o torna um dos materiais mais consumidos por todo o mundo. O aprimoramento das propriedades mecânicas e superficiais desse aço tem sido um importante campo de pesquisa na ciência dos materiais nas últimas décadas devido ao seu elevado uso tecnológico (CARDONA *et al*, 2017).

2.2 Eletrodeposição

A corrosão é um fenômeno enfrentado por diferentes metais como magnésio, alumínio e aço (MOAZZAM *et al*, 2019). Uma maneira de melhorar a resistência à corrosão dos materiais é aplicar revestimentos resistentes, dentre eles o revestimento feito com ligas binárias. Nesse sentido a galvanoplastia, também conhecida como eletrodeposição, é um dos métodos de produção mais amplamente praticados na indústria para a obtenção de revestimentos protetores em materiais (SALEHI *et al*, 2019). Este processo apresenta vantagens como controle sobre a composição química e granulometria, baixo custo e baixa temperatura de processo, além de ser uma técnica que se destaca pela simplicidade experimental (MKAWI *et al*, 2014).

A eletrodeposição de metais e ligas permite a obtenção de materiais que podem ser utilizados numa variedade de aplicações, desde que os depósitos obtidos apresentem propriedades convenientes, tais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades magnéticas e ópticas desejadas, etc. Todas estas características dependem da

composição química e da microestrutura obtida em revestimentos e/ou da topografia da superfície do metal tratado. Deste modo, os processos de eletrodeposição vêm sendo intensivamente estudados com o objetivo de controlar a microestrutura e composição dos depósitos, visando à otimização de propriedades que melhorem seu desempenho para diferentes aplicações (BYK *et al*, 2008).

O processo consiste basicamente na descarga de íons metálicos provenientes do eletrólito a partir da passagem de uma corrente contínua no ânodo, fazendo com que o mesmo doe elétrons ao cátodo, esta transferência de elétrons faz com que os íons metálicos em solução se depositem no catodo como átomos metálicos (BUDMAN, 1995). 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 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 (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, 2016).

O crescimento dos cristais ocorre pela incorporação de átomos metálicos individuais na estrutura cristalina. Conforme citado por Schlesinger e Paunovic (2011), 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.

Os revestimentos são amplamente empregados em ambientes industriais para uma grande variedade de revestimentos metálicos, desde aplicações tecnológicas a decorativas. Mesmo que a eletrodeposição galvânica seja certamente uma tecnologia madura, novos conceitos, novas aplicações, legislação ambiental e os novos requisitos de materiais para dispositivos de última geração tornam a pesquisa científica neste campo ainda muito ativa (GIURLANI *et al.*, 2018).

No caso da eletrodeposição de ligas deve-se analisar a possibilidade da codeposição dos metais. A codeposição de dois metais A e B ocorre à velocidades apreciáveis quando em uma determinada densidade de corrente os potenciais de redução de dois metais se igualam. A pré-condição para formação de qualquer liga é a codeposição dos metais em velocidades apreciáveis. A modificação de parâmetros como densidade de corrente, a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções fazem com que seja induzida a codeposição, mesmo no caso em que os potenciais reversíveis sejam diferentes. Observa-se então que uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição de ligas é desenvolver o banho de eletrodeposição, ou seja, as soluções que serão utilizadas no processo. Isto requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos (SANTANA *et al.*, 2003).

Após a elaboração de um banho de eletrodeposição conveniente, a próxima etapa a ser investigada é o efeito de todas as variáveis que influenciam na composição dos eletro depósitos. Estas variáveis são de dois tipos: 1) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos e 2) variáveis de operação, como densidade de corrente, temperatura e agitação. Estas variáveis exercem influência direta sobre o caráter do depósito e estão relacionadas entre si de tal forma que se uma delas for alterada, haverá alteração nas outras (HALIM *et al.*, 2012).

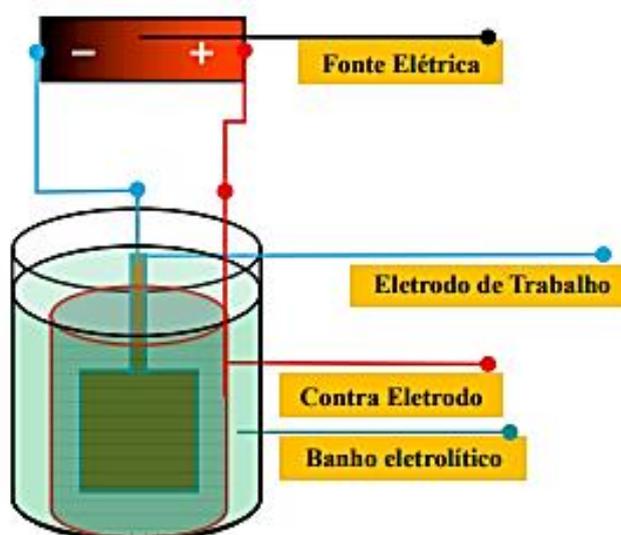
Conforme ressalta Sousa (2021) a preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar a eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de revestimentos aderentes, compactos e homogêneos. Inicialmente é fundamental para o êxito da eletrodeposição que a peça esteja perfeitamente limpa. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos

depósitos. Estes parâmetros agem direta ou indiretamente no processo de eletrodeposição, tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos. Com base no exposto acima, pode-se concluir que estudar o processo de eletrodeposição de uma determinada liga envolve, além de um conhecimento de diversas áreas, um critério para escolha do material que irá compor esta liga.

Em escala de laboratório, a eletrodeposição ocorre em uma célula eletroquímica contendo o eletrólito, um eletrodo de trabalho, seguido por um contra eletrodo. Os dois eletrodos são conectados a uma fonte elétrica para tornar provável o fluxo de corrente. O banho eletrolítico é o meio pelo qual os íons serão conduzidos até a superfície catódica. O eletrodo de trabalho consiste no eletrodo de interesse, é ele quem receberá os íons presentes em solução reduzidos às suas formas metálicas. O contra eletrodo funciona como a chave do circuito elétrico a fim de que haja fluxo iônico da solução para a superfície do eletrodo de trabalho (YOUNES e GILEADI, 2002).

A Figura 1 apresenta o processo de eletrodeposição em escala laboratorial, onde estão especificados os eletrodos de trabalho e contra eletrodo e o banho eletrolítico, compondo a célula eletrolítica, bem como a fonte elétrica representada pela diferença de potencial.

Figura 1 - Esquema genérico de um processo de eletrodeposição.



Fonte: Almeida, 2019.

Por se tratar de uma técnica eletroquímica, alguns parâmetros como densidade de corrente, pH, temperatura, composição do banho eletrolítico e agitação influenciam nas características do revestimento obtido. Além desses, a geometria dos eletrodos também exerce influência sobre a eletrodeposição, porém, este fator pode ser eliminado ao se trabalhar com

uma única geometria. Qualquer pequena mudança nestas variáveis independentes pode ocasionar uma mudança significativa de uma outra variável ou de uma combinação de variáveis (LIU *et al*, 2016).

2.2.1 Tipos de codeposição

Brenner (1963) classificou as ligas eletrodepositadas em cinco classes distintas de codeposição, levando em consideração a composição do depósito, sendo estas:

Codeposição Regular: ocorre quando o processo está sendo controlado por difusão. A difusão ocorre devido à diferença de concentração da espécie a ser depositada em função da posição (gradiente). Para eletrólitos não muito concentrados, o crescimento do depósito na superfície do eletrodo é controlado pelo transporte de massa difusivo (regime difusivo). Para eletrólitos muito concentrados, o crescimento da camada depositada é controlado pela taxa das reações de oxirredução (regime cinético) (ZOLDAN, 2007). 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. Este tipo de codeposição ocorre geralmente em banhos contendo íons metálicos livres, mas pode ocorrer também com íons metálicos complexados. Nesta classe podem-se encontrar ligas de estanho-chumbo, bismuto-cobre, etc.

Codeposição Irregular: caracteriza-se por ser controlada em maior extensão pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. 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 ocorre geralmente em soluções contendo íons complexos. Nesta classe, podem ser incluídas ligas de cobre-zinco e cobre-estanho em soluções de cianeto.

Codeposição de Equilíbrio: é caracterizada pela igualdade entre a proporção dos metais na liga e a concentração dos seus íons metálicos em solução. Este sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual à razão dos metais nos eletro depósitos. Poucas ligas que pertencem a este grupo são conhecidas. Dentre elas pode-se citar: cobre-níquel, eletrodepositada a partir de banhos de tiosulfato; estanho-chumbo e cobre-bismuto eletrodepositadas a partir de banhos ácidos.

Codeposição Anômala: é o tipo de deposição onde o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Esta característica ocorre somente sob condições bem determinadas de

concentração e variáveis de operação. Este tipo de codeposição é rara e ocorre para ligas formadas com pelo menos um dos metais do grupo do Fe (Fe, Co, Ni).

Codeposição Induzida: caracteriza-se pela deposição de ligas contendo metais como molibdênio, tungstênio ou germânio. Estes metais não podem ser eletrodepositados na forma metálica individualmente, mas se depositam formando ligas com metais do grupo do ferro.

Os três primeiros são denominados de codeposição normal, pois se caracterizam por apresentarem a deposição preferencial do metal mais nobre. Os dois últimos são denominados de codeposição anormal porque há deposição preferencial do metal menos nobre.

2.2.2 Ligas de Zinco-Níquel

O zinco é um dos metais mais utilizados industrialmente como revestimento anticorrosivo, pois possui bom desempenho na maioria das condições atmosféricas e oferece proteção galvânica ao aço nas descontinuidades do revestimento. Adicionalmente, o processo de obtenção da camada é de baixo custo quando comparado a outros tipos de revestimentos. Até a década de 70, a maioria das eletrodeposições era obtida através de banhos à base de cianetos. Atualmente, está ocorrendo uma substituição dos banhos de eletrodeposição de zinco à base de cianetos por banhos à base de cloretos e sulfatos, devido ao seu desempenho e menor toxicidade (ALMEIDA *et al*, 2015).

O níquel, por sua vez, é um metal dotado de qualidades significativas à utilização industrial como, por exemplo, a ductilidade (propriedade física de um material de suportar deformação plástica sob a ação de uma determinada carga, sem o risco de fratura ou rompimento), ou então a maleabilidade (capacidade de ser moldado por deformação). É um metal de grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação (YOU *et al*, 2012). É bastante usado sob sua forma pura, para a produção de protetores de peças metálicas. É aplicado principalmente em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material bélico, em moedas, na área de transporte, nas aeronaves, na área de construção civil, aços inoxidáveis, ou ainda na produção do ímã artificial

O mecanismo de deposição da liga Zn-Ni é conhecido como codeposição anômala, onde o zinco que é o metal menos nobre é depositado preferencialmente, levando à formação de ligas Zn-Ni com maior teor de Zn. A codeposição anômala ocorre quando o metal menos nobre se eletro deposita preferencialmente, tornando possível obter depósitos com elevada capacidade de proteger o substrato de aço contra a corrosão e com boas propriedades mecânicas. De acordo

com Schlesinger e Paunovic (2011) 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).

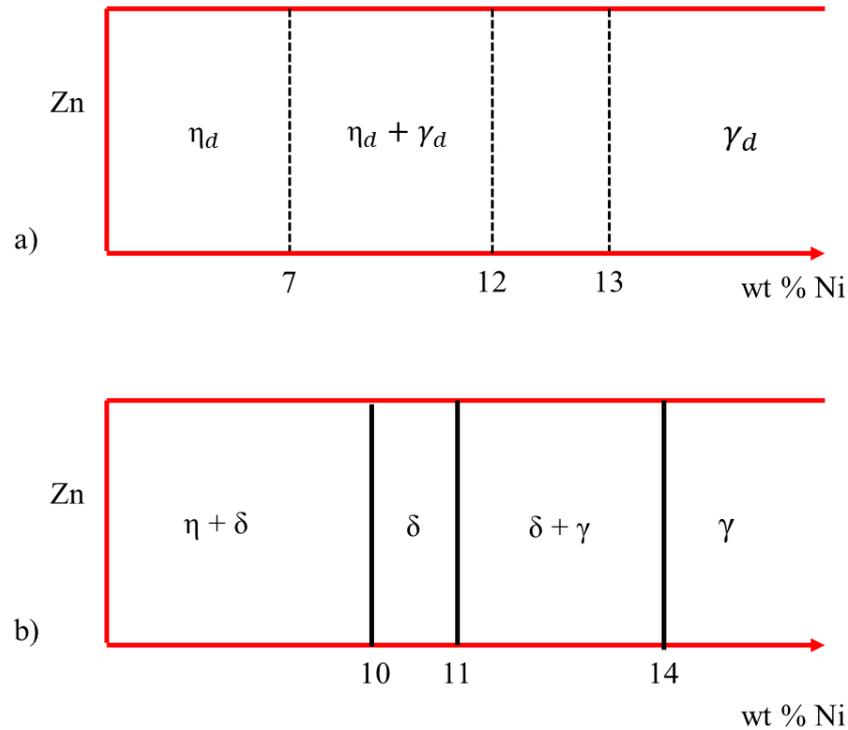
Estudos têm mostrado que a deposição de Zn é favorável termodinamicamente devido à alcalinização local, causada pela evolução do hidrogênio ou pela deposição de subpotencial, onde o metal pode se depositar em potenciais positivos (ANDO, 2016). No entanto, ao contrário do último modelo, a codeposição anômala pode ocorrer em potenciais negativos (NAKANO *et al*, 2004).

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

Composições contendo Ni acima de 12% em peso protegem o substrato contra a corrosão, no que diz respeito ao Zn puro. Além disso, as ligas Zn-Ni não requerem uma camada de cromato, que é tóxica para o meio ambiente. Qualquer aumento percentual na composição de níquel na liga ocorre devido a uma alta proporção da concentração de Ni em comparação com o Zn (HAMMANI *et al*, 2013).

A estrutura dos depósitos de Zn-Ni difere da estrutura hexagonal compacta convencional dos revestimentos de Zn puro. Várias investigações realizadas revelaram que existe uma transformação de fase nas ligas Zn-Ni no que diz respeito à composição. Foi relatado por Bories *et al* (1999) que as fases obtidas a partir da eletrodeposição em ligas Zn-Ni são diferentes do diagrama de fases de equilíbrio. A interpretação correspondente é dada na Figura 2 (a e b).

Figura 2 - Fases obtidas em ligas Zn-Ni por (a) processo de eletrodeposição (Bories *et al*, 1999) e (b) a partir do diagrama de fases de equilíbrio.



Fonte: Adaptado de Borjes *et al* (1999).

Durante a eletrodeposição de Zn-Ni, a estrutura cristalina permanece como hexagonal para composição de 0-7% Ni. Como visto na Figura 2-a, no lado rico em Zn uma solução sólida (fase η_d) é formada onde a solubilidade máxima do Ni é 7,4. Quando a composição da liga atinge 7,4% de Ni, uma fase intermetálica cúbica, não estequiométrica, γ_d é formada. Nesta região de duas fases, a adição adicional de Ni na matriz de Zn aumenta a fração volumétrica da fase γ_d que tem solubilidade máxima de Ni em 12,5%. De Ni 12 a 13%, as fases γ_d e γ coexistem. Quando o teor de Ni aumenta além de 13%, o parâmetro de rede diminui para o valor correspondente ao diagrama de fases de equilíbrio, que é designado como γ . A incorporação de Ni na matriz de Zn também resultou na alteração da morfologia superficial dos revestimentos (BORIES *et al*, 1999).

A morfologia do Zn puro consiste em uma aglomeração de plaquetas hexagonais aleatórias com morfologia de grãos maiores. A liga de Zn puro com 2,8% de Ni causa a substituição de átomos de Zn por Ni, o que resulta em tamanho de grão menor com formas isotrópicas na microestrutura do revestimento. À medida que o teor de Ni no depósito aumentou para 7,4%, a forma dos grãos mudou para hexagonal, devido à mudança na orientação nos planos piramidais. O aumento adicional no teor de Ni para 13% resultou em uma estrutura de grão fino e uma distribuição uniforme de plaquetas com rugosidade superficial reduzida e maior cobertura superficial.

2.3 Corrosão

A corrosão é entendida como um fenômeno interfacial que atinge diversos materiais, manifestando-se por meio de reações químicas irreversíveis que acompanham a dissolução de um elemento presente no material quando em interação com o meio corrosivo. Essas reações envolvem a transferência de elétrons entre um elemento químico do material e outro do meio, podendo ocorrer devido à ação química ou eletroquímica (GEMELLI, 2001). A corrosão devido à ação química decorre da interação direta do material com o meio corrosivo, sem a presença de água e em geral em altas temperaturas, desse modo, a corrosão pode acometer equipamentos que operam nesses ambientes, tais como fornos, caldeiras, unidades de processos, dentre outros.

Pode-se definir corrosão, em um aspecto mais amplo, como a deterioração de um material, geralmente metálico, causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional, associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996). Essa deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. Por este motivo, a corrosão tem se tornado um assunto de interesse para comunidades de pesquisa interdisciplinares, combinando campos da ciência dos materiais, metalúrgica, química, física e engenharia química.

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente da superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como processos de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo a corrosão é um método de dissolução do metal, progredindo através da superfície (GENTIL, 2011).

O fato de a corrosão ser geralmente uma reação de superfície faz supor que ela possa ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. O composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo assim, a velocidade de corrosão do metal. Esse fato é frequentemente observado na reação entre metais e meios gasosos. Por ser uma reação de superfície, os processos corrosivos se referem às reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos pelo agente oxidante existente no meio corrosivo. A corrosão pode, então, ser tratada como um modo de destruição ou inutilização para uso do metal, que ocorre em sua superfície, já que o metal se oxida, se reduzindo (AZEVEDO *et al*, 2017).

A formação de uma célula de corrosão é essencial para que a corrosão ocorra. Ela é composta por quatro componentes: ânodo, cátodo, eletrólito (caminho iônico da corrente) e metal (caminho eletrônico). O ânodo é um dos dois diferentes eletrodos de metal em uma célula eletrolítica, representado como o terminal negativo da célula e é, geralmente, onde a corrosão ocorre. Nele os elétrons são liberados. O cátodo é o eletrodo que é representado em uma célula eletrolítica com o terminal positivo. Nele ocorrem reações catódicas ou de redução e os elétrons são consumidos. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora (por exemplo, solução de sal) que deve estar presente para que ocorra a corrosão, ou seja, ele permitirá o fluxo de corrente entre o cátodo e o ânodo fechando o circuito elétrico. Dessa forma, o cátodo e ânodo estarão conectados através do eletrólito por um caminho de corrente iônica e através do metal por elétrons (ZHANG *et al*, 2023).

A reação eletroquímica ocorrerá à medida que houver a transferência de elétrons de uma espécie para a outra promovendo o fluxo de corrente direta através da célula de corrosão. Os íons carregados positivamente (cátions) movem-se do ânodo para o cátodo e os íons carregados negativamente (ânions) movem-se do cátodo para o ânodo. Esse movimento de íons carregados permite o fluxo de corrente através da solução, ou seja, eles são o veículo para o fluxo de corrente através dessa porção da célula de corrosão. No metal da célula de corrosão, a corrente direta move-se através de um caminho eletrônico (elétrons). Os elétrons, gerados no ânodo por uma reação de oxidação, movem-se para o cátodo onde são consumidos por reações de redução. A corrosão só ocorrerá se todos esses componentes estiverem presentes e sua taxa será controlada pelo equilíbrio líquido entre todos eles. Isso significa que se uma reação de redução é reduzida, em contrapartida a reação de dissolução diminuirá. Uma resistência no caminho iônico ou eletrônico minimizará a reação de corrosão pelo limite da quantidade de corrente que poderá fluir pela célula de corrosão. A eliminação de quaisquer desses componentes da célula de corrosão suspende a reação de corrosão.

No que diz respeito aos processos corrosivos os efeitos negativos decorrentes desse processo são responsáveis por enormes prejuízos materiais, além de serem responsáveis também por perdas humanas. Isso se deve as reações de corrosão que são formas de deterioração que afetam a funcionalidade dos materiais, comprometendo a integridade e confiabilidade de equipamentos e instalações, o que contribui, por exemplo, para a ocorrência de danos ambientais, perdas de produção e acidentes. Esses processos corrosivos são frequentes e podem acometer diversos tipos de materiais, sejam metálicos, como os aços e ligas metálicas, ou não

metálicos, como plásticos, cerâmicos e concreto (DE SARNO *et al*, 2021, GRPUTA *et al*, 2015, PAOLINELLI *et al*, 2008, PATHIRANA *et al*, 2023, SUN *et al*, 2018).

2.3.1 Potencial de eletrodo

O estudo de uma dupla camada elétrica mostra claramente que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração e a sua determinação apresenta interesse tanto de ordem científica como técnica. A medida do valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará a imersão dentro da solução de um terminal metálico que irá dar origem a outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

Convencionou-se, assim, definir um eletrodo de referência padrão, de potencial “zero”, com relação ao qual todas as medidas de potencial seriam referidas, porém não necessariamente medidas. Trata-se do eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste em uma barra de platina imersa numa solução ácida padrão (1,2M HCl (ácido clorídrico), para a qual a atividade do íon H^+ é unitária), mantida a 25 °C e através da qual se borbulha hidrogênio purificado a 1 atm. de pressão. Nas medidas com eletrodo padrão de hidrogênio é essencial o emprego de uma ponte salina entre o recipiente que contém a solução ácida padrão e aquele em que se encontra o eletrodo cujo potencial se deseja medir. Por se tratar de um eletrodo complexo com difícil praticidade para se trabalhar em ambientes laboratoriais, na prática ele é substituído por eletrodos secundários, tais como:

- **Eletrodo de prata-cloreto de prata:** o qual consiste de prata revestida de AgCl (cloreto de prata). Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução. Outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo de dimensões reduzidas (p. ex., um fio fino de prata). O eletrodo de Ag/AgCl/KCl(sat), cujo potencial de referência é 0,199 V vs Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH) a 25°C, emprega um fio de prata imerso em uma solução saturada de cloreto de potássio e cloreto de prata.
- **Eletrodo de cobre-sulfato de cobre:** o qual consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre (CuSO₄). É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os aquedutos e outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira

suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,316 V a 25 °C.

- **Eletrodo de calomelano:** o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 (cloreto de mercúrio), imerso em um eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl (cloreto de potássio). No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,242 V a 25 °C. É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.

2.3.2 Polarização

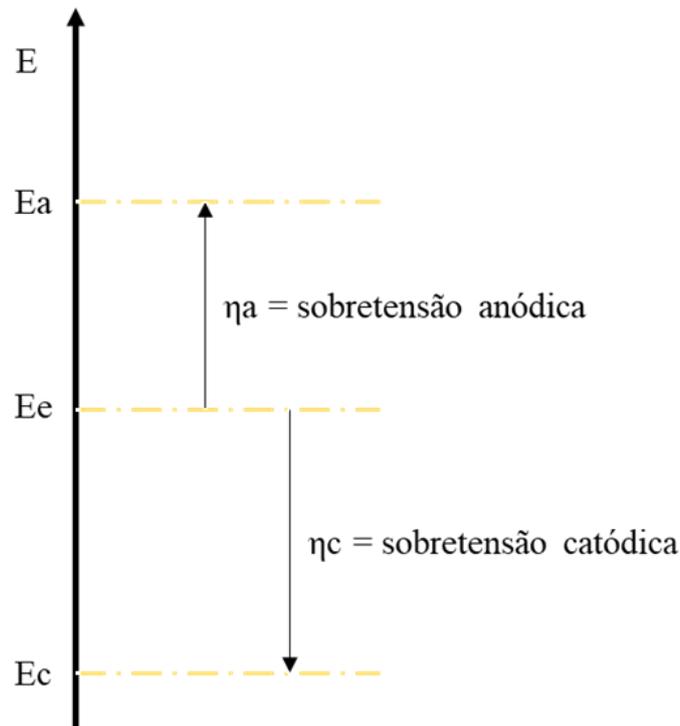
Quando um eletrodo metálico está em condições de equilíbrio a relação entre o potencial da célula e a corrente linear é constante e a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido de oxidação como no de redução, com a mesma velocidade. Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará e o novo valor de potencial E' dependerá da corrente aplicada. Este fenômeno é chamado de polarização e a medida da polarização é chamada de sobretensão (ou sobrepotencial) (GENTIL, 1996, WOLYNEC, 2003).

$$\eta = E' - E \quad (1)$$

Onde E é o valor real do potencial e E' é o potencial de equilíbrio termodinâmico.

Os valores obtidos para o sobrepotencial podem ser positivos ou negativos, em caso de valor positivo temos uma polarização anódica, representado por " η_a ", e se η for negativo temos uma polarização catódica " η_c " (JONES, 1996). Essa polarização pode ocorrer por meio da transferência de cargas, adsorção, diferença de concentração, dessorção, cristalização ou reação. O sobrepotencial é comumente utilizado para avaliar a performance do catalisador em determinada reação eletroquímica. Um sobrepotencial pequeno indica que o catalisador possui eficiência para o fim no qual foi designado. Na Figura 3 tem-se a representação para o potencial em equilíbrio e após sofrer polarização anódica e catódica.

Figura 3 - Polarização anódica e catódica de um eletrodo.



Fonte: Adaptado de Wolyneć (2003).

Onde: E_a representa a polarização anódica, E_e o potencial de equilíbrio e E_c a polarização catódica.

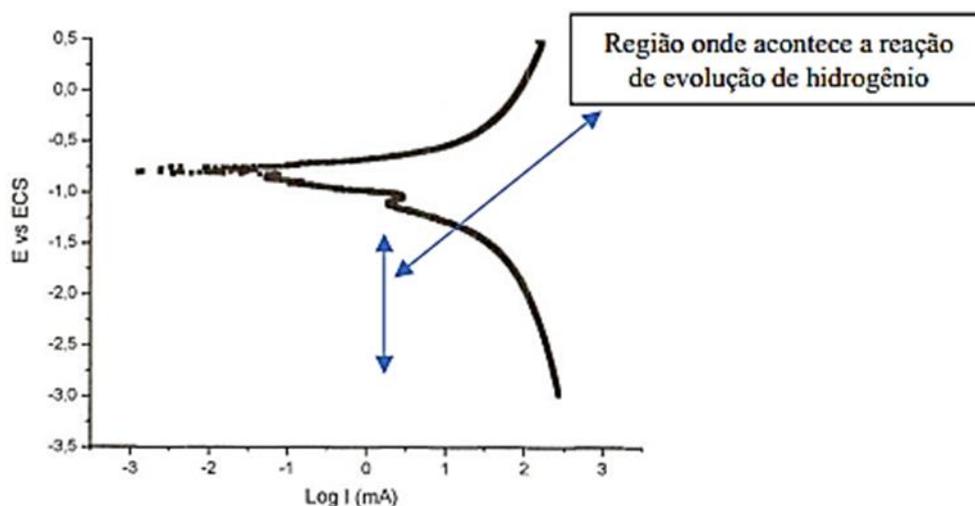
Sendo o potencial inicial diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, que é o que ocorre em corrosão, o valor é conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}). Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. A velocidade de corrosão de um material, em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo e da relação entre a área anódica e catódica.

Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Entre os numerosos métodos utilizados para se estudar a corrosão, a polarização é fundamental. O método experimental consiste em realizar uma eletrólise, onde o eletrodo e o eletrólito são respectivamente o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente).

O ensaio de polarização potenciodinâmica corresponde à etapa prévia do teste de permeação por 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 4 mostra um gráfico típico de uma polarização potenciodinâmica.

Figura 4 - Curva típica de um ensaio de polarização potenciodinâmica.



Fonte: Araujo (2013).

A reação de evolução de hidrogênio acontece 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.

2.3.3 Extrapolação das Curvas de Tafel

Uma das principais leis da eletroquímica deve-se a Tafel (TAFEL, 1905), que em 1905 estabeleceu o que Bockris e Reddy (1977) consideram ser a lei mais utilizada em eletroquímica. De acordo com a lei de Tafel, que foi observada empiricamente, o logaritmo da corrente em uma reação eletroquímica varia linearmente com o potencial do eletrodo (McCAFFERTY, 2005).

A técnica de extrapolação de Tafel tem como base a teoria de potencial mista, a qual afirma que a reação anódica (Oxidação) e catódica (Redução) são realizadas simultaneamente,

de modo que a corrente total é igual à diferença das correntes das reações anódicas e catódicas, podendo ser expressa com a seguinte equação (BOCKRIS *et al*, 2002):

$$I = I_c - I_a \quad (2)$$

Onde:

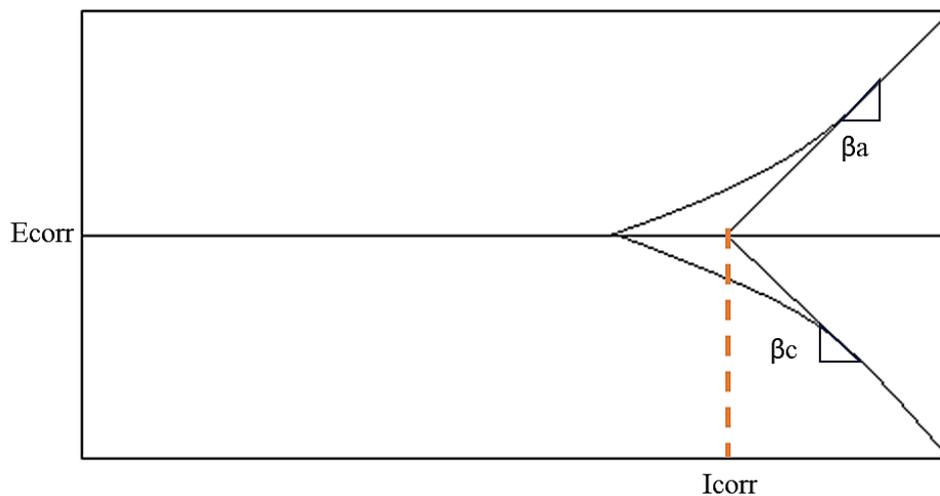
I = corrente total

I_a = corrente anódica

I_c = corrente catódica

Para a definição dos trechos retos das curvas de Tafel é feita uma varredura, a partir do potencial de corrosão, tanto no sentido catódico quanto no sentido anódico das reações, variando o potencial aplicado instantaneamente e observando as respostas da corrente (PEREZ, 2016). O método da extrapolação das curvas de Tafel consiste em extrapolar a região mais linear possível das curvas, ou seja, aquela que apresenta menor interferência eletroquímica, e calcular a intersecção da reta tangente com a do potencial de corrosão (reta paralela ao eixo de densidade de corrente), conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 - Determinação das inclinações numa curva de Tafel.



Fonte: adaptado de Wolynech (2003).

As fórmulas que correlacionam os valores de I_{corr} , potencial de corrosão (E_{corr}) e as angulações de Tafel (β_a e β_c) são apresentadas como (STERN; GEARY, 1957):

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

$$I_{corr} = \frac{B}{E_{corr}} \quad (4)$$

Onde:

B – Constante de Tafel;

β_a – Inclinação de Tafel anódica [V];

β_c – Inclinação de Tafel catódica [V];

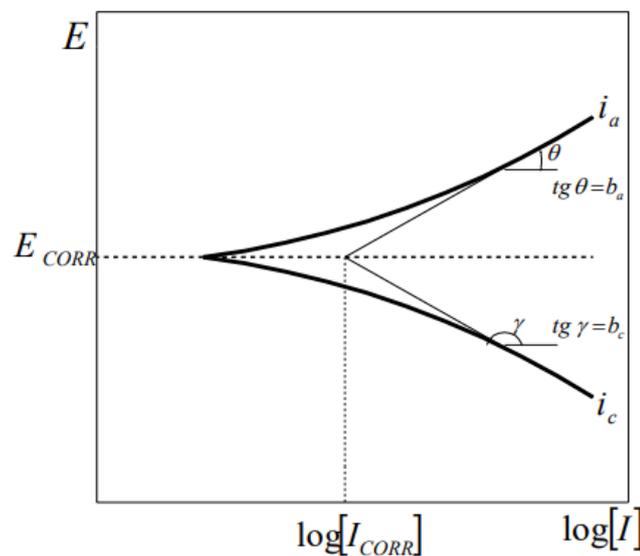
E_{corr} – Potencial de corrosão [V];

I_{corr} – Corrente de corrosão [mA].

O valor 2,303 na fórmula é referente ao logaritmo natural de dez.

Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, a maneira mais conveniente de expressar a curva de polarização é em um diagrama E versus $\log I$ (Figura 6). Com o gráfico neste formato é possível determinar os coeficientes anódicos (β_a) e catódicos (β_c) de Tafel, a corrente de corrosão I_{corr} . Uma maneira de determinar I_{corr} é traçando uma linha reta ao longo da porção linear da curva anódica ou catódica até interceptar o eixo Y (E_{corr}).

Figura 6 - Curvas de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação de I_{corr} .



Fonte: Wolyneq (2003).

2.3.4 Resistência a Polarização (R_p)

A técnica de resistência a polarização linear (do inglês, Linear Polarization Resistance, LPR) é usada no monitoramento de corrosão. Esta técnica é especialmente projetada para a determinação da resistência de polarização (R_p) e da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) de um material, através de passos potenciais em torno do potencial de corrosão (E_{corr}). Nessa

técnica, o eletrodo de trabalho fica em repouso no eletrólito por 55 minutos até que se atinja o potencial de corrosão E_{corr} . Em seguida, um potencial 30 mV mais negativo que E_{corr} é aplicado por 1 minuto, e após esse tempo, inicia-se a varredura de potencial a uma taxa de 10 mV/min (0,6 V/h), registrando-se a corrente resultante. A varredura termina num potencial 30 mV mais positivo que E_{corr} . Traçada a curva de polarização (curva de densidade de corrente elétrica vs. potencial), é possível a determinação da resistência a polarização (R_p) como a tangente a curva em $J = 0$ (ASTM G59 – 97/2003). Dessa forma, a resistência a polarização (R_p) é definida pela Equação 5:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{dJ} \right)_{J=0, \frac{dE}{dt} \rightarrow 0} \quad (5)$$

O modelo matemático usado para calcular a resistência à polarização é o método de Stern-Geary (1957), dado por:

$$\frac{d\Delta J}{d\Delta E} = J_{corr} \left[\frac{2,303}{(\beta_a)} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{(\beta_a)}\right) - \frac{2,303}{\beta_c} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta_c}\right) \right] \quad (6)$$

No potencial de corrosão, E_{corr} , isto é, para $\Delta E=0$, a derivada da Equação 6 assume o seguinte valor:

$$\left(\frac{d\Delta J}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = 2,303 J_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{|\beta_c|} \right) \quad (7)$$

Nota-se, portanto, a partir da equação acima, que R_p e I_{corr} são inversamente proporcionais.

A densidade de corrente é dada por J e a densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) está relacionada a resistência a polarização pelo coeficiente de Stern-Geary (B), de acordo com a Equação 8:

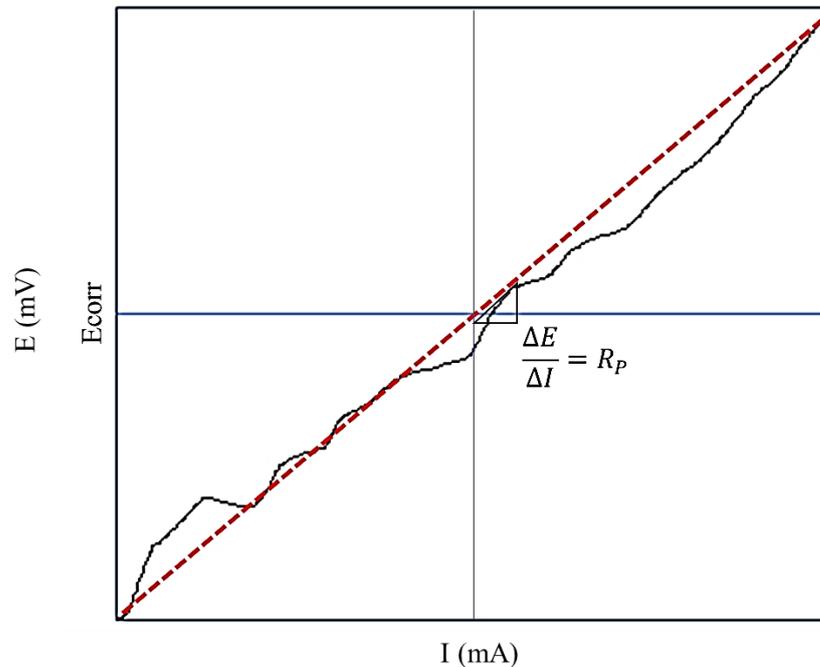
$$J_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

A dimensão de R_p é $\Omega \cdot \text{cm}^2$, J_{corr} é dado em mA/cm^2 e B é expresso em V. O coeficiente de Stern-Geary (B) está relacionado com os declives de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c), dados em V, de acordo com a Equação 9:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (9)$$

A linearidade entre a corrente e o potencial é mostrada na Figura 7, onde R_p é determinado calculando a inclinação da região linear da curva.

Figura 7 - Relação linear entre corrente (mA) e potencial (mV).



Fonte: Adaptado de Gentil (2011).

Supondo-se que todas as amostras possuem a mesma área de superfície, os materiais com R_p maiores, têm a menor taxa de corrosão ou materiais com R_p menores têm as maiores taxas de corrosão. Esta técnica tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM G 59-97/2003).

2.3.5 Taxa de corrosão (CR)

A partir do cálculo da taxa de corrosão é possível prever o quão rápido será ou está sendo a degradação de um material devido a corrosão. Existem várias formas para se medir a taxa de corrosão, uma das formas mais utilizada é chamada de *mils per year* (mpy) que é a massa perdida pela corrosão em milésimas de polegada por ano. Quando as taxas de corrosão forem mensuradas através de técnicas eletroquímicas como, por exemplo, a polarização linear, os termos são expressos em densidade de corrente (I) (PLATT *et al*, 1997).

A taxa de corrosão, CR, em mm por ano pode ser determinada a partir da Equação 10, em que EW é o peso equivalente das espécies corroídas em gramas e ρ é a densidade do material corroído em g/cm^3 (ASTM G 59-97/2003).

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} \frac{I_{corr} EW}{\rho} \quad (10)$$

Para o caso de ligas, a taxa de corrosão deve ser medida de acordo com a fração de cada elemento na liga “ f_i ”; a quantidade de elétrons envolvidos na reação “ n_i ” para cada elemento de liga; e por fim o peso atômico dos elementos “ a_i ”. A equação para o número total de equivalentes “ N_{EQ} ” é expressa da seguinte forma:

$$N_{EQ} = \sum \frac{f_i \cdot n_i}{a_i} \quad (11)$$

2.3.6 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica

2.3.6.1 Conceito inicial

A técnica de Espectroscopia por Impedância Eletroquímica, do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), é uma técnica poderosa usada para caracterizar sistemas eletroquímicos, sendo amplamente utilizada no estudo e compreensão da corrosão de materiais e, atualmente, é considerada uma das ferramentas mais eficazes para investigar o comportamento de interfaces eletroquímicas, incluindo processos corrosivos, avaliação de revestimentos, taxas de difusão e reação e características microestruturais, entre outros.

Ao contrário dos métodos de Tafel e de resistência à polarização linear, que são feitos com a aplicação de um potencial contínuo, a técnica de impedância eletroquímica utiliza corrente alternada em diferentes frequências. Sendo assim, a impedância eletroquímica é um tipo de resistência elétrica que decorre de sistemas onde o potencial não é função linear da corrente. Essa abordagem é empregada quando se deseja obter uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. Na eletroquímica, essas informações são de grande importância tanto em aplicações práticas quanto em estudos fundamentais. A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica que permite analisar o comportamento global de um sistema em que múltiplos processos correlacionados ocorrem em diferentes velocidades (CHI *et al*, 2022).

Em um circuito de corrente alternada, além dos resistores, os capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de corrente elétrica. A resistência que os capacitores e indutores oferecem a corrente alternada é denominada de resistência reativa ou reatância. A ação conjunta de resistências e reatâncias (capacitivas e indutivas) a partir da aplicação de uma corrente ou potencial variável no tempo é definida como impedância elétrica (SUNG *et al*, 2013).

Conforme mencionado por Duarte (2018), a técnica de impedância oferece uma grande vantagem ao permitir a representação de qualquer sistema eletroquímico através de um circuito elétrico equivalente. Esse circuito equivalente pode incluir resistores, capacitores e também indutores, também conhecidos como bobinas. No entanto, os indutores desempenham um papel significativo apenas em perturbações de altas frequências, acima de 100 kHz

Os ensaios EIS consistem na aplicação de uma perturbação na tensão ou na corrente em forma de 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. Basicamente, nesta análise, um sinal senoidal de potencial, expresso em função da frequência angular (ω), é enviado ao sistema, e, como resposta, obtém-se informações de corrente.

2.3.6.2 Equacionamento

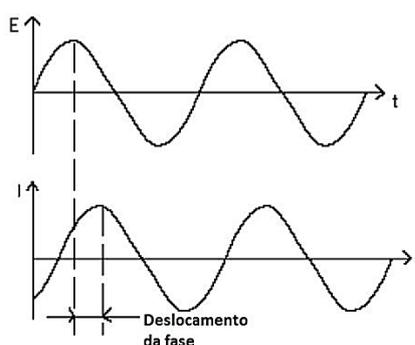
Para o entendimento desta técnica eletroquímica, faz-se necessário entender a resposta eletroquímica a uma perturbação em corrente alternada. Considerando a aplicação de um potencial elétrico senoidal, variando no tempo, dado pela Equação 12, a consequente resposta é uma corrente elétrica dada pela Equação 13:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (12)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (13)$$

onde E_0 é a amplitude máxima, $\omega=2\pi f$ é a frequência angular com f sendo a frequência com que a corrente alternada oscila, ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial, também conhecido como ângulo de fase. Desse modo, a resposta à perturbação é deslocada em fase, com um ângulo ϕ , de acordo com a Figura 8.

Figura 8 - Resposta da corrente e deslocamento de fase.



Fonte: Moura de Souza, 2013.

A relação entre potencial e corrente para um sistema em corrente alternada, pode ser expressa por uma equação semelhante a lei de Ohm, onde Z é a impedância:

$$E(t) = Z I(t) \quad (14)$$

Podemos escrever a impedância Z em notação de números complexos. Em coordenadas cartesianas (ou retangulares), teremos:

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (15)$$

onde Z_r e Z_i representam, respectivamente, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z e $j = \sqrt{-1}$. O módulo de Z é dado pela Equação 16:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (16)$$

O ângulo de fase é dado por:

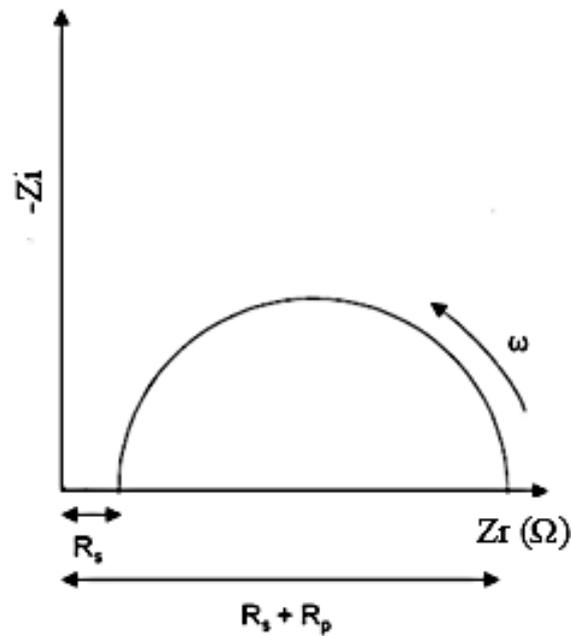
$$\phi = \arctg\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad (17)$$

2.3.6.3 Representação gráfica

Embora haja diversas representações gráficas usadas para expressar os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, a que notavelmente é uma das mais utilizadas é a de Nyquist. O diagrama de Nyquist 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, o diagrama de Nyquist relaciona a impedância real com a impedância imaginária e consiste em uma série de pontos, onde cada ponto do gráfico é a impedância em uma dada frequência.

No diagrama de Nyquist o eixo das abscissas indica a parte real, que é representada pelos termos resistivos, enquanto o eixo das ordenadas indica a parte imaginária, que é representada pelos termos capacitivos e indutivos. Na Figura 9 têm-se a representação de um típico diagrama de Nyquist e de seu circuito equivalente:

Figura 9 - Representação gráfica do diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.

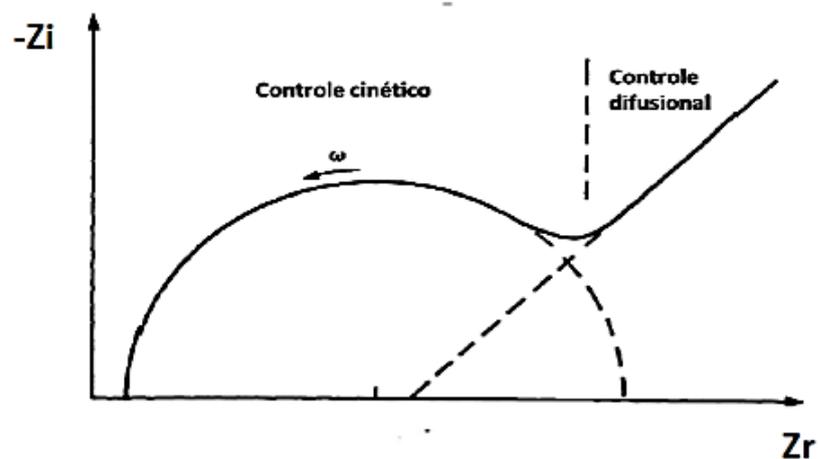


Fonte: Adaptado de Laschuk *et al*, 2021.

Através da Figura 9, nota-se que, para altas frequências (à esquerda) há a intersecção do arco com o eixo das abscissas. Esse valor corresponde à resistência da solução (R_s), ou seja, à resistência que o eletrólito apresenta para a mobilidade dos íons do interior da solução para a superfície do metal. Em regiões de baixas frequências, a intersecção com o eixo real tende à $R_s + R_p$, em que R_p corresponde à resistência de polarização associada ao processo de transferência de carga faradaica (LASCHUK *et al*, 2021).

A Figura 10 apresenta um diagrama semelhante ao da Figura 9, acrescido das contribuições do transporte de massa em um sistema eletroquímico.

Figura 10 - Diagrama do plano complexo de impedância com as contribuições do transporte de massa.



Fonte: Duarte, 2018.

Observa-se na representação exposta na Figura 10 que para altas frequências a mesma é composta por um semicírculo no qual o controle cinético é predominante, e para baixas frequências é composta por uma reta em que predomina o controle difusional. Visualiza-se, também, um semicírculo na região de transição entre o controle cinético e difusional, para médias frequências (DUARTE, 2018).

2.3.6.4 Circuitos equivalentes

Na impedância eletroquímica, assim como em muitos outros campos da ciência, os dados experimentais são interpretados por meio de modelos teóricos. Para iniciar a análise da medição EIS, os dados devem ser ajustados a um modelo de circuito equivalente adequado, onde o objetivo do ajuste da curva é obter a melhor correlação entre os pontos de dados experimentais e a curva modelada. Uma abordagem comum é o uso de modelos de circuitos elétricos equivalentes (CEE), que são circuitos elétricos hipotéticos compostos por elementos passivos com propriedades elétricas bem definidas. Esses modelos são capazes de descrever a resposta de impedância do sistema em um determinado intervalo de frequências.

Apesar da dificuldade em simular os diferentes processos físicos através de um circuito elétrico equivalente obtido a partir da técnica de impedância eletroquímica, existe uma razoável correlação entre um dado processo físico e um elemento do circuito. Um processo eletroquímico envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar e pode variar também a forma com que os mesmos são interconectados. 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, geralmente utilizando-se o método de mínimos quadrados não-linear, com o auxílio de um programa de computador adequado.

Circuitos equivalentes obedecem às leis de Kirchoff que permitem a determinação da magnitude de componentes individuais dentro de um circuito. 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: Os principais componentes elétricos equivalentes utilizados na análise de circuitos elétricos são:

- R: Resistor;
- L: Indutor;
- La: Indutor modificado;
- Capacitor;
- 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.

Estes elementos apresentam valores de impedância diferentes. O resistor, por exemplo, não tem sua impedância condicionada à frequência, ou seja, sua resistência R é constante quando a frequência varia. Num gráfico de Nyquist, a impedância de um resistor aparece como um único ponto sobre o eixo real.

$$Z_R = R \quad (18)$$

O capacitor de capacitância C , por sua vez, pode ser definido como um componente que armazena carga elétrica devido a existência de um campo elétrico entre as superfícies de duas placas que estão separadas por um dielétrico. A impedância de um capacitor depende da frequência e pode ser representada por:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (19)$$

O indutor de indutância L consiste em um componente elétrico em que a energia elétrica é armazenada no campo elétrico criado pelas correntes que circulam por ele. É construído com material condutor no formato de bobina (helicoidal). A impedância do indutor apresenta dependência com a frequência é dada por:

$$Z_L = j\omega L \quad (20)$$

Para compreender outros elementos elétricos equivalentes, é importante entender o que são elementos de circuito distribuídos. Apesar de comumente se empregar resistores, capacitores e indutores ideais em um circuito equivalente, os elementos reais aproximam-se da realidade apenas em um determinado intervalo de frequência. Com isto, um resistor, por vezes, apresenta uma capacitância e indutância. Todos os elementos reais são distribuídos pois se estendem sobre uma região finita do espaço, ao invés de estarem presentes em pontos localizados. Todavia, qualquer elemento real pode ser adicionado em circuitos equivalentes, através de uma aproximação adequada, contanto que não sejam aplicadas frequências muito altas, isto é, na ordem de 10^7 ou 10^8 Hz (MOURA DE SOUSA, 2013). Quando um elemento do circuito é distribuído, isto é, quando este não pode ser considerado um ponto no espaço, necessita-se expressar a impedância do circuito considerando uma combinação de um número finito de elementos ideais. Logo, o circuito equivalente deve conter elementos distribuídos para que ele reproduza o espectro de impedância observado (DUARTE, 2018).

O elemento de fase constante, Z_Q , é normalmente utilizado para representar a impedância de elementos distribuídos, sendo na maioria dos casos usado para simular a dupla camada elétrica do eletrodo e recebe essa denominação porque seu ângulo da fase é independente da frequência. A impedância do elemento de fase constante é útil para descrever a dupla camada elétrica de um eletrodo de camada irregular. A impedância do elemento de fase constante (do inglês, *constant phase element*, CPE) também é dependente da frequência e é dada por:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (21)$$

Os parâmetros Q e α não dependem da frequência, com $-1 < \alpha < 1$. Pode-se observar que a Equação 21, descreve:

- um capacitor ideal para $\alpha = 1$ e $Q = C$;
- um resistor ideal para $\alpha = 1$ e $Q = 1/R$;
- um indutor ideal para $\alpha = -1$ e $Q = 1/L$;
- $0,5 < \alpha < 1$, indica que o eletrodo é rugoso;
- $0 < \alpha < 0,5$, indica que o eletrodo é poroso.

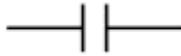
A difusão em uma célula eletroquímica em geral aparece como impedância de Warburg, W. O elemento de Warburg pode ser usado para simular uma difusão linear semi-infinita que é uma difusão irrestrita para um eletrodo de grande área superficial. Este é um parâmetro que aumenta com a diminuição da frequência e é dado por:

$$Z_W = \frac{\sigma_1}{(j\omega)^{1/2}} \quad (22)$$

onde σ_1 é o coeficiente de Warburg que depende do potencial de difusão das espécies e independe da frequência.

Na Tabela 2 estão sintetizadas as equações que expressam as impedâncias dos principais elementos elétricos equivalentes (de acordo com EC-Lab Analysis and Data Process, 2018):

Tabela 2 - Impedância e símbolo de cada elemento equivalente.

Elemento equivalente	Símbolo	Impedância (Z)
Resistor		$Z_R = R$
Capacitor		$\frac{1}{j\omega C}$
Indutor		$Z_L = j\omega L$
Elemento de fase constante		$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha_1}}$
Elemento de Warburg de difusão semi-infinita		$Z_W = \frac{\sigma_1}{(j\omega)^{1/2}}$

Fonte: Adaptado do EC-Lab Analysis and Data Process (2018).

A partir da técnica de EIS é possível ter uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, onde estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. Dentre as vantagens da técnica de EIS, pode-se destacar que se trata de uma técnica 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 uma pequena perturbação que não degrada o material testado (PINTOSSI *et al*, 2019).

2.4 O hidrogênio na microestrutura dos metais

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo sendo considerado um “combustível verde”, pois produz um escapamento limpo e sem contaminantes. Entretanto, ao se difundir na microestrutura dos metais, o hidrogênio pode ocasionar diversos fenômenos de fragilização. Estes danos ocorrem porque o átomo de hidrogênio pode ficar aprisionado em falhas microestruturais presentes na matriz metálica gerando perda de ductilidade, empolamento, fragilização e outros fenômenos, em casos extremos pode até causar uma fissura no material, levando ao rompimento de vasos e tubulações (VAN DEN EECKHOUT *et al*, 2020).

2.4.1 Interação Hidrogênio-Metal

Na interação H-Metal, onde a superfície do metal se encontra em contato direto com o gás, o processo que ocorre é a dissolução do gás no metal. A dissolução do hidrogênio nos metais compreende quatro etapas: adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através da superfície (absorção) e difusão, as quais são descritas a seguir (BREHM *et al*, 1983, KICHIGIN e SHEIN, 2020):

- a) Adsorção física: As moléculas do gás são fracamente ligadas a superfície através de forças de Van der Waals. Este tipo de interação não envolve transferência de carga entre o substrato e o adsorvido, ou seja, não é uma ligação química propriamente dita.



- b) Adsorção química: Ocorrem fortes interações entre as moléculas adsorvidas e os átomos da superfície com troca de elétrons entre eles, o que gera uma reação química superficial. Em geral ocorre a dissociação ou decomposição da molécula de gás.

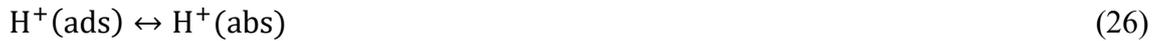


- c) Penetração através da superfície: Para que esta etapa aconteça é necessário que os átomos adsorvidos se difundam desde os sítios de dissociação até os locais da superfície que

possuem baixa barreira de potencial, pois, é necessário que os átomos de hidrogênio superem essa barreira de potencial para ter acesso ao interior da rede.

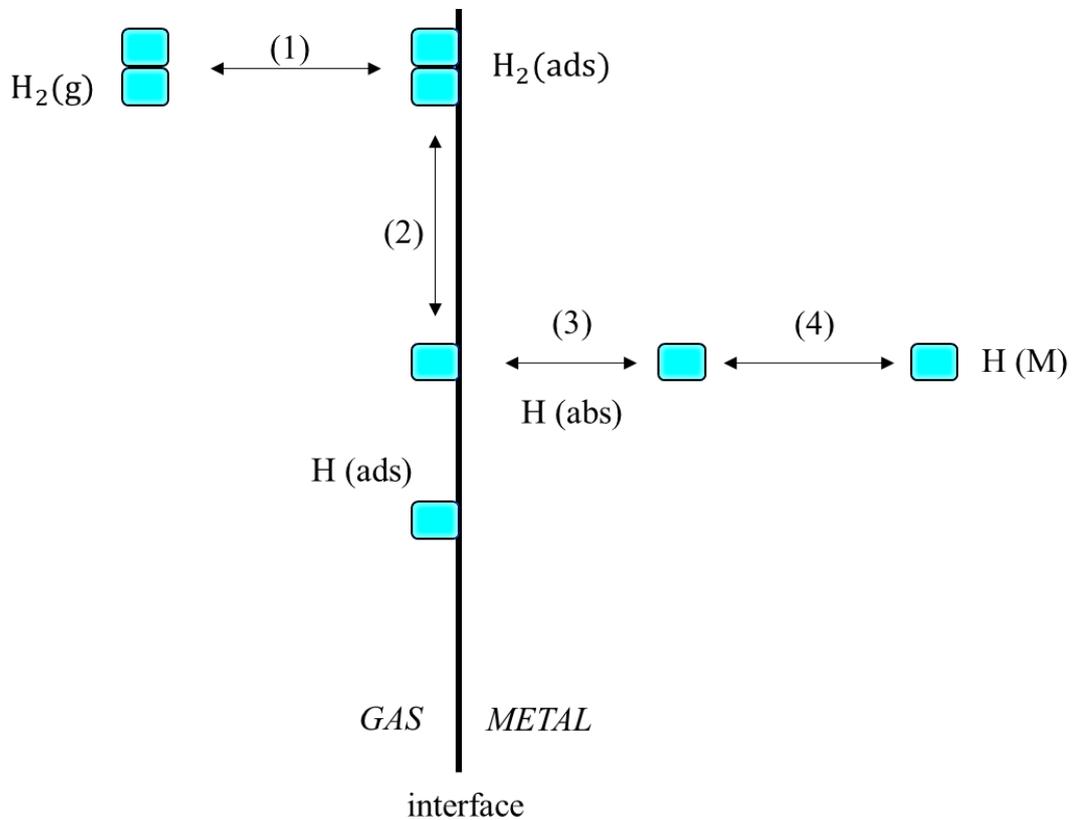


d) Difusão: O átomo se difunde para o interior do metal.



A Figura 11 mostra um desenho esquemático das etapas da dissolução de hidrogênio em metais a partir de uma fase gasosa.

Figura 11 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais.



Fonte: Adaptado de 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). A Tabela 3 mostra as diferenças entre os tipos de adsorção.

Tabela 3 - Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Fisissorção	Quimissorção
○ Causada por forças de Van der Waals	○ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes ou Iônicas
○ Não há transferências de elétrons	○ Há transferência de elétrons
○ Calor de adsorção 2-6 kcal/mol	○ Calor de adsorção 10-200 kcal/mol
○ Fenômeno geral para qualquer espécie	○ Fenômeno específico e seletivo
○ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	○ A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
○ Lenta ou Rápida	○ Instantânea
○ O adsorvente quase não é alterado	○ Adsorvente totalmente alterado

Fonte: GABRIELLI *et al*, 2006.

2.4.2 Aprisionadores de hidrogênio

Em um material ideal (monocristalino, isotrópico, sem defeitos, sem campos de tensões, etc.) o hidrogênio é absorvido pelo metal ocupando os sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos de sua rede cristalina. Entretanto, quando o hidrogênio se difunde na rede cristalina de um metal o átomo pode ocupar um sítio normal ou um sítio aprisionador. Isto acontece porque a rede cristalina não é perfeita, possuindo uma grande variedade de defeitos como lacunas, impurezas, interfaces, contornos de grãos ou até mesmo falhas microestruturais presente na matriz metálica (VECCHI *et al*, 2019).

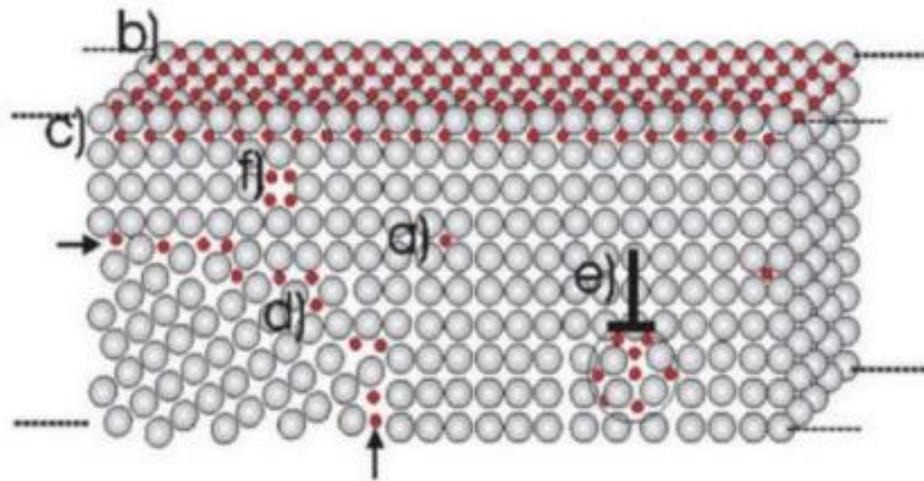
Quando isto acontece, a distribuição do hidrogênio no metal não é homogênea, a maioria se encontra nas vizinhanças dos sítios aprisionadores. A concentração hidrogênio retido é um fator importante que influencia a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio no aço. A captura de hidrogênio se refere ao processo pelo qual o hidrogênio entra no aço e fica preso em certos defeitos na rede.

O hidrogênio, durante a sua difusão no metal, realiza saltos energéticos procurando ocupar sempre locais de menor energia. Quando o material não é ideal, ou seja, possui contornos de grão, discordâncias, precipitados, lacunas, campo de tensão, etc., esses locais irão agir como

sítios aprisionadores de hidrogênio, impactando diretamente na difusividade, permeabilidade e solubilidade aparentes do material. A Figura 12 ilustra alguns exemplos de sítios aprisionadores de hidrogênio. Os sítios aprisionadores têm essa denominação por serem locais de baixa energia, o que atrai o hidrogênio, reduzindo seu potencial químico, fazendo com que, após a sua ocupação, a energia necessária para desocupá-lo seja grande, maior do que a energia de difusão na rede cristalina.

A Figura 13 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) (ARAÚJO, 2013, CARVALHO, 2021).

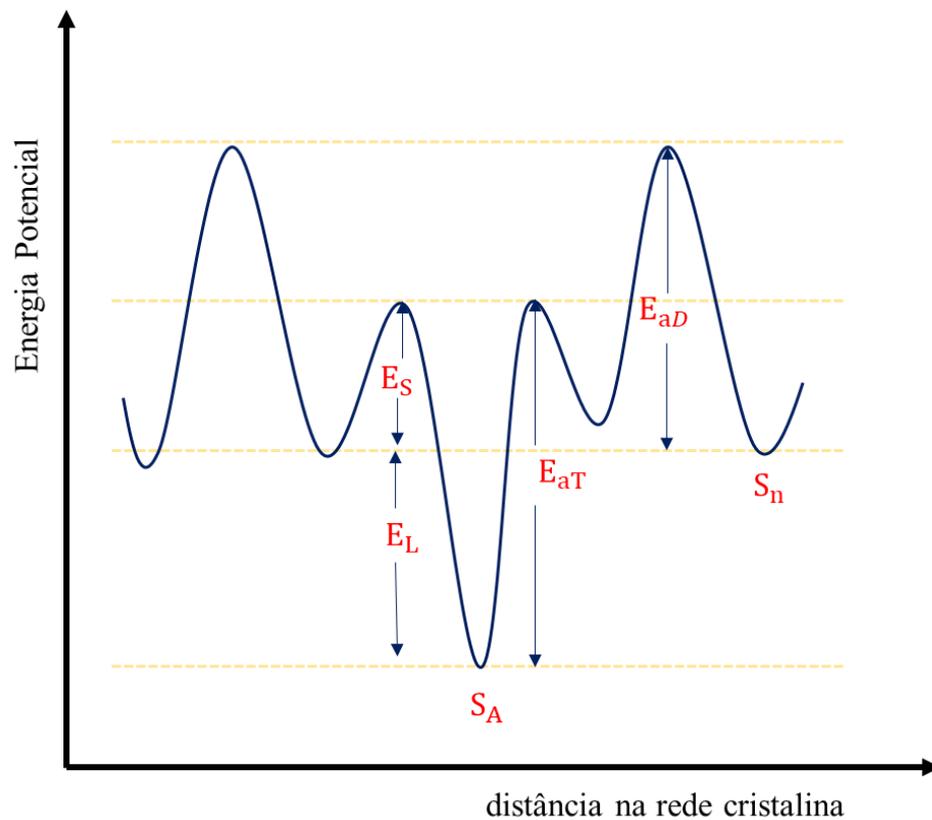
Figura 12 - Sítios aprisionadores de hidrogênio, onde as esferas cinzas e vermelhas representam os átomos da rede cristalina e de hidrogênio, respectivamente.



Onde: (a) ocupa um sítio intersticial; (b) adsorvido à superfície do metal; (c) absorvido subsuperficial; (d) presente no contorno de grão; (e) acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; e (f) alojados em uma lacuna.

Fonte: KIRCHHEIM, 1988.

Figura 13 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador.



Fonte: adaptado de Araújo, 2013.

Parvathavarthini *et al* (2001) classificou os sítios aprisionadores em armadilhas fracas, intermediárias e fortes. Esta classificação depende da energia de ligação com o defeito. A discordância é um exemplo de aprisionador, classificada como fraca. Os precipitados finos e átomos soluto, tais como, o cromo e o molibdênio, são classificados também como fracos aprisionadores, sendo este último com uma energia em torno de 10 kJ/mol (que é metade da energia de aprisionamento para a discordância). Contorno de grão austenítico e ripas de martensita possuem energia de ligação com o hidrogênio em torno de 50 kJ/mol, e são classificados como armadilhas intermediárias. Já os defeitos com energia de ligação em torno de 100 a 120 kJ/mol são classificados como armadilhas fortes.

As armadilhas fracas e intermediárias são chamadas de aprisionadores reversíveis, as quais possuem baixa energia, podem facilmente liberar o hidrogênio aprisionado para difundir-se. As armadilhas fortes são chamadas de aprisionadores irreversíveis, são aqueles nos quais o hidrogênio é mantido aprisionado, deixando de contribuir para o processo difusivo. Quanto maior a energia de ligação entre o hidrogênio e o sítio aprisionador, maior será a energia que deve ser fornecida para que o hidrogênio se liberte deste sítio. A reversibilidade de um sítio está

relacionada a capacidade do hidrogênio se libertar deste (CARRASCO *et al*, 2019). As principais consequências do aprisionamento de hidrogênio nos metais e ligas são:

- Aumento da solubilidade do hidrogênio na matriz; $\uparrow S$
- Diminuição da difusividade do hidrogênio, aumentando o tempo de difusão; $\downarrow D$
- Segregação e aumento da concentração local de hidrogênio, favorecendo os mecanismos de fragilização.

Há um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma microtrinca. 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 (PRESSOUYRE, 1979, PRONSATO *et al*, 2001).

Existem diferentes métodos para avaliar o tipo de aprisionador, dentre eles a técnica de permeação eletroquímica. A partir desta técnica pode-se facilmente observar um aprisionador reversível através de curvas de permeação (transientes), porque este irá predominantemente capturar hidrogênio até atingir o seu nível máximo de saturação, causando um efeito de tempo na permeação do hidrogênio na amostra. A partir desse estudo é possível avaliar a influência da microestrutura na permeabilidade do hidrogênio, difusividade e solubilidade em aço (KURTEN *et al*, 2020).

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 (FAN *et al*, 2019).

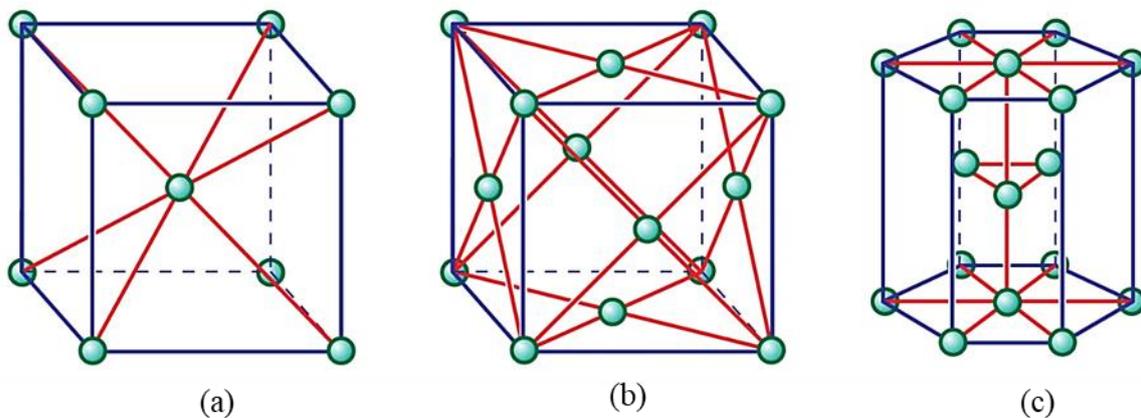
2.4.3 Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade

Devido ao seu pequeno volume, o hidrogênio pode difundir e ocupar espaços intersticiais dentro do material. Muitos metais ao se solidificarem se organizam em uma rede geométrica, a rede cristalina. Esses materiais cristalinos tem uma estrutura altamente organizada

em contraposição aos materiais não cristalinos (amorfos), nos quais não há ordem de longo alcance (WANG *et al*, 2019). A maior parte dos metais cristalizam em uma rede cúbica de face centrada (CFC), uma rede cristalina hexagonal compactada (HC) ou uma rede cúbica de corpo centrado (CCC). A Figura 14 apresenta as estruturas cristalinas Cubo de Corpo Centrado (a), Cubo de Face Centrada (b) e Hexagonal Compacta (c).

- Cubo de Face Centrada (CFC): É uma rede cubica na qual existe um átomo em cada vértice e um átomo no centro de cada face do cubo. Os átomos se tocam ao longo das diagonais das faces do cubo. Exemplos: Al, Ni, Ag, Cu, Au.
- Cubo de Corpo Centrado (CCC): É uma rede cúbica na qual existe um átomo em cada vértice e um átomo no centro do cubo. Os átomos se tocam ao longo da diagonal. Exemplos: Fe, Cr, Nb.
- Hexagonal compacta (HC): Os átomos estão localizados nos vértices do corpo. Exemplos: Mg, Co, Zr.

Figura 14 - As estruturas cristalinas metálicas mais comuns: Cubo de Corpo Centrado (a), Cubo de Face Centrada (b), Hexagonal Compacta (c).



Fonte: Encyclopedia Britannica, Inc, 2012.

A difusão do hidrogênio em um material isotrópico homogêneo, na ausência de qualquer outra força motriz de transporte, pode ser descrita a partir da Primeira e Segunda lei de Fick, para o estado estacionário e regime transiente, expressas pelas Equações 27 e 28, respectivamente (ORIANI, 1970).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (27)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (28)$$

Onde D_H corresponde ao coeficiente de difusão do hidrogênio no aço, c à concentração de hidrogênio atômico, t o tempo e x a distância.

A primeira lei é válida para o estado estacionário, e indica que o fluxo de átomos (J) é proporcional ao seu gradiente de concentração (dC/dx); o coeficiente dessa proporção é o chamado coeficiente de difusão (D_H) e está ligado ao caminho médio das partículas em difusão. O sinal negativo indica que o fluxo ocorre no sentido contrário do gradiente, ou seja, das concentrações mais altas para as mais baixas. A segunda lei pode ser usada no regime transiente, quando a concentração varia ao longo do tempo. Para que se possa avaliar eletroquimicamente os resultados obtidos, a segunda lei de Fick deve ser resolvida satisfazendo as condições de contorno adequadas para o experimento.

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: (BOES e ZUCNER, 1976):

- $C(x, 0) = 0$;
- $J_0 = \text{Constante em } t > 0 \text{ e } x = 0$
- $C(L, t) = 0 \text{ em } t > 0$

Usando o método de separação de várias variáveis, o perfil de concentração para este caso é dado por:

$$C(x, t) = F_0(x - L) + c_L + 2 \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{2c_L(-1)^m}{2m+1} + \frac{4F_0L}{[(2m+1)\pi]^2} \right] \cos\left(\frac{(2m+1)\pi x}{2L}\right) \exp\left(\frac{(2m+1)^2\pi^2 Dt}{L^2}\right) + \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \exp\left(\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (29)$$

Onde $F_0 = \frac{J_{ss}}{D}$

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

$$C(x, t) = F_0(x - L) + 8F_0L \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2\pi^2} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (30)$$

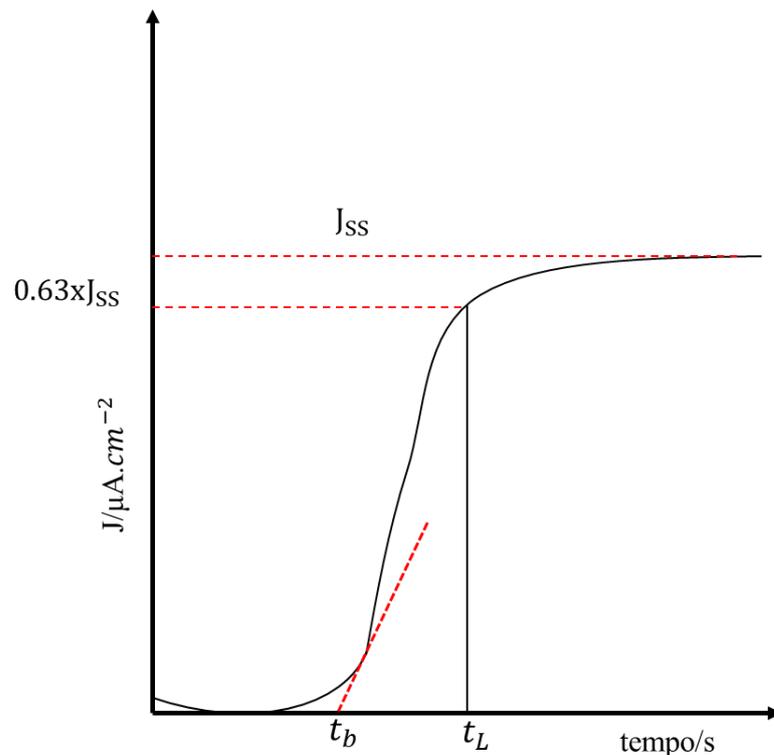
Aplicando o modelo da Primeira Lei de Fick, a Equação 30 se resume na Equação 31 e descreve a distribuição de hidrogênio na membrana metálica:

$$J(L, t) = J_{SS} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right] \quad (31)$$

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.

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 15. Dos parâmetros característicos obtidos a partir da curva de permeação eletroquímica, o coeficiente de difusão, D_H , pode ser encontrado. Estes parâmetros são os tempos de *break-through* e o *time-lag*. A intersecção de uma reta tangente no ponto de inflexão da curva sigmoidal fornece o chamado *break-through time*. Este parâmetro representa o tempo necessário para que as primeiras moléculas de hidrogênio sejam oxidadas (CARVALHO *et al*, 2017).

Figura 15 - Representação esquemática de uma curva de permeação amperométrica, com o *break-through time*, t_b , e o *time-lag*, t_L .



Fonte: Adaptado de Boes e Zuchner, 197L6.

A interseção da linha tangente com o eixo do tempo determina o *time-lag*, t_L , conforme mostra a Figura 15. Esse parâmetro, é o ponto onde começa a ocorrer a saturação da matriz metálica pelo hidrogênio. O intervalo de tempo t_L é definido como o tempo necessário para alcançar uma densidade de corrente correspondente a 63% da densidade de corrente máxima no estado estacionário. O *time-lag* também pode ser calculado a partir de equações características dependendo do método utilizado (ASTM G148-97, 2003, ISO 17081, 2004).

A difusividade calculada pela resolução das leis de Fick normalmente é chamada de difusividade aparente (D_{app}), pois o material estudado geralmente não é homogêneo e possui diferentes fatores que influenciam na difusão do hidrogênio, como contornos de grão, precipitação de fases, tensões residuais, entre outros. A difusividade aparente, D_{app} , no metal base sem revestimento e revestido com a liga Zn-Ni foi calculada usando a Equação 32 (BOES e ZUCHNER, 1976).

$$D_{app} = 0.76 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (32)$$

onde t_b (*break-through time*) se refere ao instante inicial em que a densidade de corrente de oxidação dos primeiros átomos de hidrogênio permeados foi medida na célula de detecção.

O hidrogênio possui uma cinética de difusão diferente para cada material, o que influencia diretamente na susceptibilidade ao fenômeno de fragilização. Ensaio de permeação eletroquímica permitem o estudo desta cinética avaliando propriedades como a difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no material (BOES e ZUCHNER, 1976).

- 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 adsorvido 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.

$$P = J_{SS} \cdot L \quad (33)$$

$$S = \frac{P}{D_{app}} \quad (34)$$

Onde, J_{SS} (mol/m². s) é o fluxo máximo de hidrogênio no estado estacionário sendo uma função da densidade de corrente máxima no estado estacionário J_{∞} (mA/cm²) e da constante de Faraday F (96,485C/mol), conforme a Equação 35.

$$J_{SS} = \frac{J_{\infty}}{F} \quad (35)$$

2.4.4 Técnica de permeação eletroquímica por 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 como: solubilidade, difusividade, permeabilidade e fluxo de hidrogênio (DEVANATHAN e STACHURSKI, 1962).

A técnica eletroquímica de permeação utiliza uma célula de dois compartimentos conforme é mostrado na Figura 16. Inicialmente o método desenvolvido consistia na aplicação de um sistema duplo-potenciostático, onde o hidrogênio era produzido eletroquimicamente por polarização catódica (célula de carga) e oxidado em potencial constante, posteriormente sendo adsorvido à superfície da amostra e atómicamente absorvida na maior parte do material. Na outra célula (célula de detecção) o hidrogênio difundindo, penetra através do metal evolui com o tempo até atingir um estado estacionário.

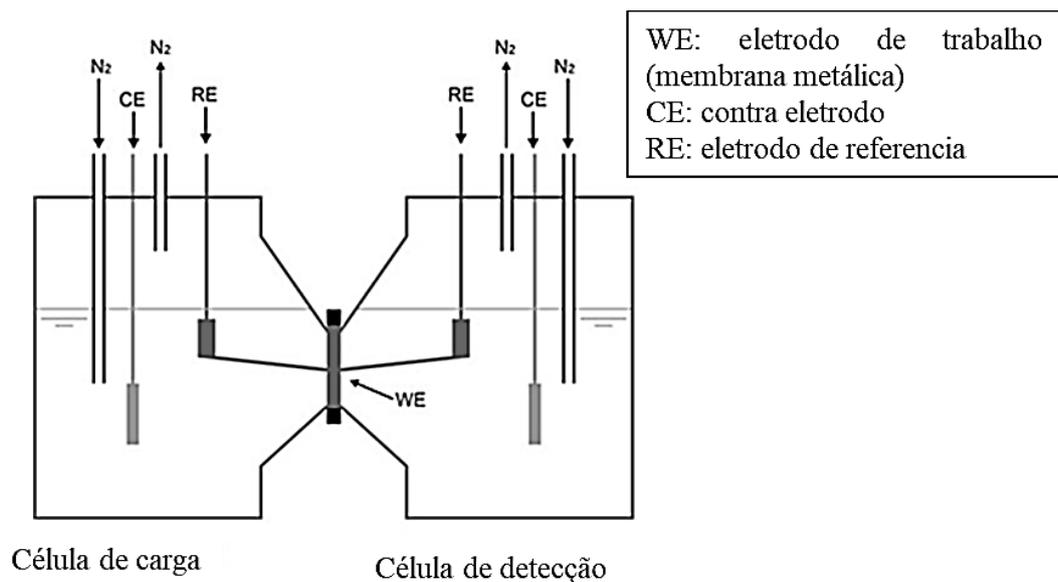
Posteriormente, com o avanço das pesquisas na área da eletroquímica, a técnica de permeação foi aprimorada por outros pesquisadores, dentre eles Boes e Zuchner (1976), os quais implementaram o método potenciostático-galvanostático de permeação, cujo diferencial está na produção de hidrogênio. Enquanto no método duplo-potenciostático aplica-se um potencial na célula de produção de hidrogênio para assegurar uma concentração constante de hidrogênio, no método potenciostático-galvanostático, a superfície de carregamento é exposta a um fluxo constante de hidrogênio através da aplicação de uma corrente ou potencial.

Nas últimas décadas, a técnica eletroquímica de permeação tornou-se uma ferramenta importante e indispensável no estudo da difusão e aprisionamento de hidrogênio em ligas e metais. Análise subsequente da cinética de permeação através das curvas ou transientes pode ser usada para discriminar os sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis (VECCHI *et al*, 2019, KHAN *et al*, 2024). Segundo descrevem a norma ASTM G148 (2003) e a ISO 17081

(2011), que regulamentam a aplicação dessa da técnica eletroquímica de permeação, dentre as das vantagens destacam-se:

- É uma técnica de fácil acesso e baixo custo de operação e manutenção dos equipamentos se comparada à técnica de espectroscopia de dessorção térmica;
- 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 do consumo de hidrogênio do metal exposto.

Figura 16 - Representação de uma célula dupla de Devanathan-Stachurski, 1962.



Fonte: Elaboração própria.

Basicamente, o método consiste em produzir o hidrogênio na célula de carga aplicando-se uma polarização catódica onde o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície da amostra será absorvido para o interior do metal por diferença de concentração até chegar na célula de detecção. Na célula de detecção é aplicada uma polarização anódica de maneira a oxidar o hidrogênio difundido (LIU *et al*, 2020). Ao oxidar, o hidrogênio libera um elétron, e é esta medida de corrente elétrica que indica o processo de permeação através da amostra. Portanto, a

intensidade da corrente de oxidação do hidrogênio atômico é uma medida direta do seu fluxo de permeação. A reação de oxidação do hidrogênio é dada por:



A praticidade desta técnica consiste no fato de que a corrente anódica medida na célula de detecção é uma medida direta da permeação de hidrogênio através da membrana. Ao dividir 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 (FALLAHMOHAMMADI *et al*, 2014).

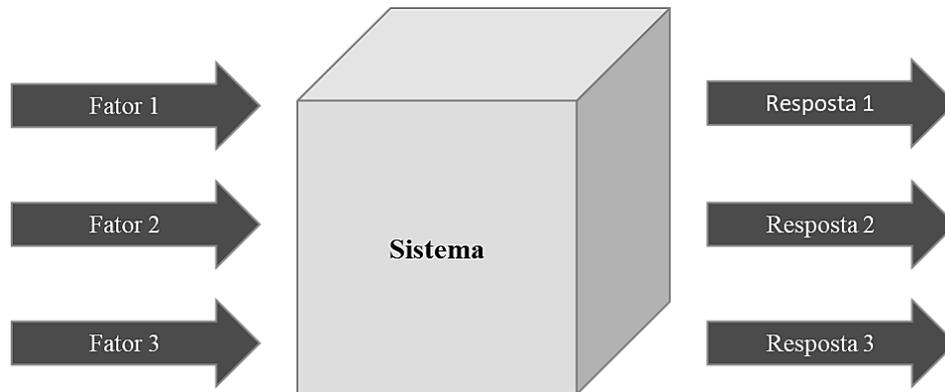
2.5 Planejamento experimental

O planejamento experimental (*DOE-Design of Experiment*) é uma metodologia estatística que ajuda no planejamento, condução e análise de experimentos controlados. O principal objetivo do DOE é obter a quantidade máxima de informações a partir do menor número de execuções experimentais, minimizando os efeitos da variabilidade e incertezas. O DOE pode ser particularmente útil em situações em que múltiplos fatores afetam o resultado, e é necessário entender as interações entre esses fatores. Ao variar sistematicamente os níveis de variáveis de entrada (fatores) e observar as mudanças resultantes nas variáveis de saída (respostas), o planejamento experimental permite que pesquisadores e profissionais:

- Identifique os fatores significativos que influenciam a resposta.
- Determine os níveis ideais dos fatores para alcançar os resultados desejados.
- Avalie as interações entre os fatores.
- Quantificar os efeitos da variabilidade aleatória e incertezas.

A primeira coisa a fazer, no planejamento experimental, é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. O sistema é considerado como uma função que atua sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas (Figura 17). Os fatores são as variáveis controladas pelo experimentador, que tanto podem ser qualitativos como quantitativos.

Figura 17 - Esquema do sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).



Fonte: Adaptado de BARROS NETO *et al*, 2005.

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (MARINHO e CASTRO, 2005). Contudo, para isso, deve-se saber quais são as variáveis que se quer estudar. Assim, selecionadas as variáveis importantes, o próximo passo é avaliar quantitativamente sua influência sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso com o mínimo de experimentos o pesquisador pode empregar planejamentos fatoriais completos. Mas quando o objetivo do experimentador é otimizar o sistema (isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta), ele deve fazer uso de técnicas de otimização como, por exemplo, a metodologia de superfícies de respostas (MSR) (BARROS NETO *et al*, 2005).

Para executar um planejamento fatorial é preciso primeiramente especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Através do planejamento experimental é possível executar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Assim, para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação; e isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator (SPEED, 2006).

2.5.1 Metodologia de Superfície de Respostas (MSR)

A escolha apropriada de um planejamento é muito importante na investigação de superfície de resposta, uma vez que a precisão de uma predição, medida pela dimensão da variância de predição, depende da matriz do planejamento. A metodologia de superfície de respostas, (do inglês *Response Surface Methodology*) é utilizada para modelar e otimizar as relações entre os fatores de entrada e as respostas de saída. Envolve o ajuste de modelos

matemáticos, como polinômios quadráticos ou cúbicos, aos dados experimentais e a busca das configurações ideais dos fatores de entrada. Então, por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR), é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e a resposta do processo. Essa função que relaciona tais variáveis é chamada de superfície de resposta (MENDONÇA, 2012).

A MSR consiste num processo iterativo sendo constituída de duas fases distintas que permite ao investigador adquirir conhecimento sobre o sistema em investigação: modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada.

Numa primeira fase presume-se sobre a forma do modelo empírico a utilizar para aproximar o verdadeiro modelo, que, regra geral, é parcial ou totalmente desconhecido. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. Se a resposta for bem modelada por uma função linear, tem-se, portanto, um modelo de primeira ordem, o qual pode apresentar ou não interações entre os fatores.

Na fase seguinte é realizado o deslocamento que se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. No entanto, se o sistema apresentar curvatura, então, deve-se partir para um polinômio de ordem maior, com adição de termos quadráticos, tendo assim um modelo de segunda ordem (BOX e DRAPER, 2007).

Segue-se a escolha do plano experimental adequado para desenvolver, estimar e testar o modelo da conjectura atual, e a implementação da experiência. Por fim, procede-se à análise dos resultados experimentais com vista à verificação da adequação do modelo conjecturado e à modificação ou definição de nova conjectura, recorrendo a estatísticas, análise de variância e técnicas de análise gráfica.

Na metodologia de superfícies de respostas o número de fatores não é uma restrição, nem o número de respostas. A MSR pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como pode modelar várias respostas ao mesmo tempo. Esta é uma característica importante, porque muitas vezes um produto ou processo tem de satisfazer mais de um critério, como, por exemplo, apresentar o máximo de rendimento com o mínimo de impurezas, ou ter custo mínimo, porém mantendo os parâmetros de qualidade dentro das especificações (BARROS NETO *et al*, 2005).

O objetivo da aplicação da MSR é a exploração progressiva do sistema em investigação, o que proporciona um conhecimento cada vez maior, seja da região experimental seja da combinação de níveis dos fatores que conduz à resposta ótima. Quando as variáveis de entrada são quantitativas e o erro experimental não é demasiado grande em comparação com a área coberta pelas respostas observadas, pode ser proveitoso ajustar um modelo empírico.

A principal vantagem da MSR é que seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes, porque a metodologia é robusta (PERÁZIO, 2010). Pode-se citar ainda, a simplicidade analítica obtida, pois a metodologia gera polinômios. Geralmente, polinômios de duas ou mais variáveis são funções contínuas. Dessa forma, torna-se absolutamente fácil o uso de métodos tradicionais de otimização em processos ou sistemas modelados por superfícies de respostas, até mesmo quando o sistema possui muitos fatores que influenciam a resposta estudada.

2.5.2 Análise de variância (ANOVA)

A ANOVA (Análise de Variância – do inglês *Analysis Of Variance*) é uma técnica estatística que avalia informações sobre médias de populações. O método se preocupa não em testar diferenças entre as médias obtidas, mas com a variabilidade das médias observadas e se a variação é fruto do acaso ou de um efeito real do fenômeno. A ANOVA é uma parte essencial das análises estatísticas utilizadas na metodologia de superfície de resposta. É uma técnica utilizada para comparar as médias de diferentes grupos e testar a significância das diferenças entre eles. Neste contexto, a ANOVA ajuda a determinar o significado dos vários termos no modelo de superfície de resposta ajustada, como efeitos principais, interações e termos quadráticos. É uma parte essencial das análises estatísticas utilizadas na MSR.

Após o ajuste de um modelo polinomial aos dados experimentais, a análise de variância é realizada para testar a hipótese nula de que cada um dos termos do modelo não tem efeito sobre a variável resposta. A análise produz uma estatística F e um valor de p correspondente para cada termo, que pode ser usado para avaliar a significância dos efeitos. Se o valor de p for menor que um nível de significância pré-determinado (por exemplo, 0,05), a hipótese nula é rejeitada e conclui-se que o termo correspondente tem um efeito significativo sobre a variável resposta.

Por outro lado, se o valor de p for maior que o nível de significância, a hipótese nula não é rejeitada, e conclui-se que o termo não tem efeito significativo. A ANOVA ajuda a identificar os fatores críticos e as interações que impulsionam a resposta, permitindo a

simplificação do modelo e uma melhor compreensão das relações subjacentes. Essas informações são valiosas para a tomada de decisões e otimização de processos em metodologia de superfície de resposta.

A seguir serão apresentados alguns conceitos da teoria da estatística usados na ANOVA, que servirão de base para avaliar os resultados deste trabalho. A exposição que segue busca a compreensão do significado de cada conceito e o cálculo de cada medida apresentada não é objetivo desta seção.

- **Variância:** a variância é uma medida de dispersão que mede o quão espalhado um conjunto de dados estão em relação a um valor esperado, que no caso da ANOVA é a média. Uma variância sempre terá um valor positivo e quanto menor, mais próximo o conjunto de dados estará da média. A variância é calculada como o quadrado do desvio padrão;
- **Grau de liberdade:** na estatística, o grau de liberdade de uma variável pode ser entendido como o número mínimo de dados necessário para avaliar a quantidade de informação contida na análise estatística. Uma maneira simples para compreender este conceito é entendê-lo como o número de dados independentes disponível para estimar dados dependentes;
- **R² (Coeficiente de Determinação):** O coeficiente de determinação é uma medida de ajuste dos valores observados a um modelo estatístico. O R² varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R², mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra;
- **Valor-p:** é um valor utilizado para tirar conclusões sobre um resultado de um teste estatístico. O procedimento consiste em comparar o valor-p de um fator a um valor pré-definido (geralmente 0,05). Se o valor-p da variável em questão for menor que o valor pré-definido, a hipótese nula é rejeitada em detrimento da hipótese alternativa. Assim, o resultado é declarado estatisticamente significativo. No caso contrário a hipótese nula não é rejeitada e os efeitos aleatórios são considerados predominantes, e assim, nada se pode concluir. O valor-p pode ser entendido como a probabilidade de erro em se admitir que um dado fator tenha influência sobre determinada resposta e seu valor considerado máximo é geralmente de 5%;
- **Teste F:** o teste F tem a finalidade de comparar as parcelas das estimativas de variâncias (ou graus de liberdade) calculados pela ANOVA. Como já discutido, esta técnica decompõe as variâncias (ou graus de liberdade) em duas parcelas: uma devido a causas conhecidas e controladas (fatores) e outra devido a causas desconhecidas e incontroláveis (resíduos). O

teste F consiste em calcular a razão entre estas duas parcelas, onde no denominador sempre estará a variância (ou graus de liberdade) dos resíduos. Calculado o valor de F para a variável em questão, buscam-se em tabelas de distribuição F (disponíveis 53 nos níveis 1%, 5% e 10% de rejeição) os valores limites de F. Prossegue-se então com a comparação do valor de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . Se $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$, o teste é significativo no nível testado (1%, 5% ou 10%, dependendo da tabela de F usada). Conclui-se então que os efeitos dos tratamentos diferem de forma não aleatória, mas devido às diferenças entre os níveis usados. Se $F_{\text{calc}} \leq F_{\text{tab}}$ o teste não é significativo no nível testado e neste caso não é possível comprovar diferenças entre os efeitos dos níveis dos fatores neste nível de probabilidade. Assim, o teste F é usado para determinar a aceitação ou rejeição de um modelo obtido pelo planejamento experimental.

É importante ressaltar que os pressupostos da ANOVA, como normalidade e variância constante dos resíduos, devem ser verificados antes de tirar conclusões da análise. Ferramentas de diagnóstico, como gráficos residuais e gráficos de probabilidade normal, podem ser usadas para evitar a validade dessas suposições. Se as premissas forem violadas, transformações de dados ou métodos de análise alternativos podem ser necessários.

2.5.3 Planejamento Central Composto (CCD) e Planejamento Fatorial Composto com Ponto Central (FCCCD)

O planejamento central composto (CCD) é um planejamento experimental utilizado na metodologia de superfície de resposta para ajustar uma superfície quadrática à resposta. O CCD é uma extensão de um experimento fatorial ou fatorial completo e inclui pontos adicionais chamados de pontos centrais e pontos axiais (também conhecidos como pontos estrela). Os pontos axiais são uma parte essencial do planejamento central composto usado na metodologia de superfície de resposta. Esses pontos ajudam a estimar a curvatura e permitem ajustar uma superfície quadrática a resposta, sendo estrategicamente colocados ao longo do eixo de cada fator a uma distância específica dos pontos fatoriais, conhecida como distância alfa. A distância alfa determina a posição desses pontos axiais e afeta as propriedades do experimento, como ortogonalidade, rotatividade e região de interesse.

Para evitar pontos estrelas negativos, o que pode acontecer quando um fator for, por exemplo, a variável tempo, pode-se utilizar o Planejamento Fatorial Composto com Ponto Central (FCCCD), onde os pontos estrela (pontos axiais) estão localizados exatamente no centro

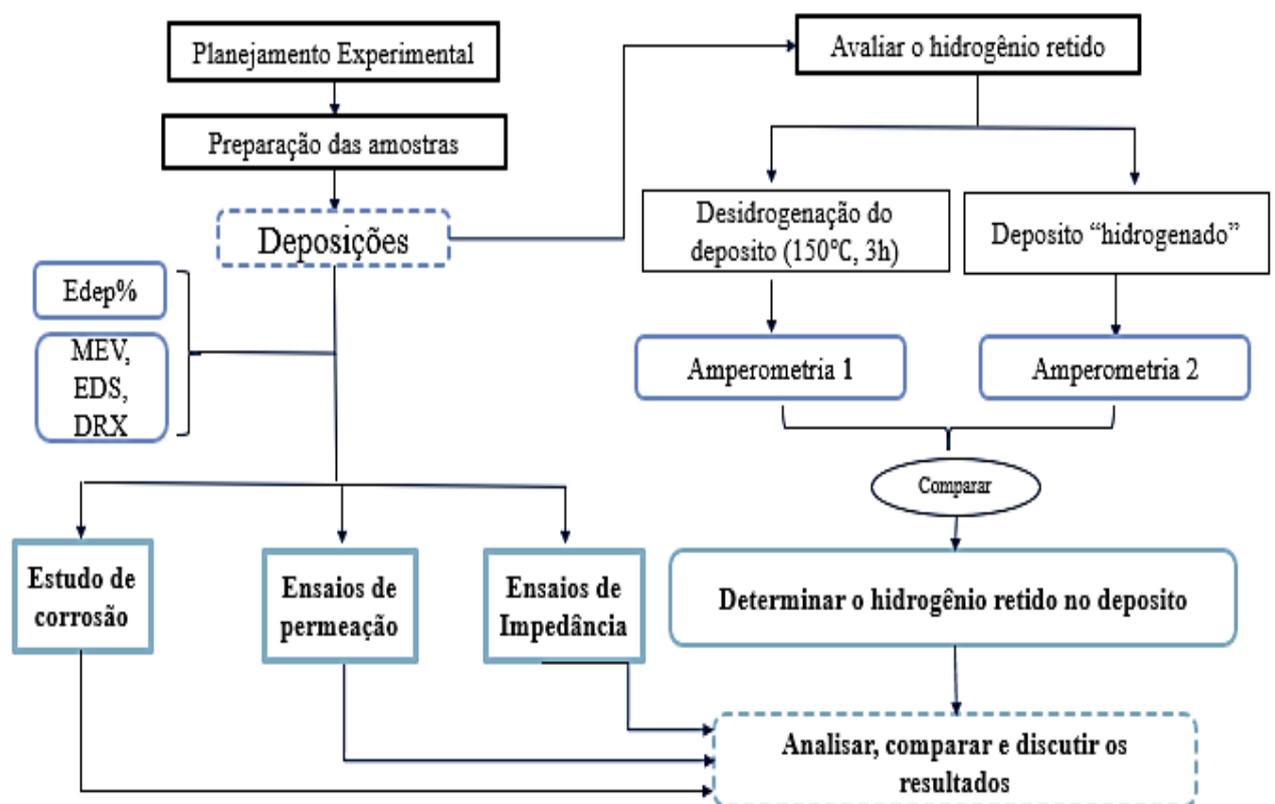
de cada face do espaço de planejamento fatorial. Isto evitará o valor negativo para a variável de tempo (um dos fatores avaliados no planejamento do presente estudo).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os procedimentos realizados no processo de obtenção dos revestimentos da liga Zn-Ni_x através da eletrodeposição e a posterior caracterização desses revestimentos utilizando métodos como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Difração de Raios-x (DRX) e a Energia Dispersiva de Raios-x (EDX). É mostrado também como ocorreram os ensaios de corrosão através da resistência a polarização e da espectroscopia de impedância eletroquímica nos revestimentos obtidos pela eletrodeposição.

Foram levantadas curvas experimentais de permeação de hidrogênio nas amostras revestidas com a liga Zn-Ni_x e do metal de base. Em um segundo momento, foi avaliada a quantidade de hidrogênio retida nos depósitos utilizando a técnica desenvolvida por Zakroczymski (1982) e é exibido o planejamento experimental utilizado como ferramenta de otimização deste processo, avaliando-se a influência da sinergia entre as variáveis estudadas (concentração de níquel e tempo de deposição). De forma resumida, a Figura 18 apresenta o fluxograma experimental utilizado neste trabalho.

Figura 18 - Fluxograma com as etapas realizadas na pesquisa.



Fonte: Elaboração própria.

3.1 Planejamento experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Zn-Ni_x, foi utilizado um planejamento de face centrada (FCCCD), considerando dois fatores avaliados, quatro pontos axiais e dois pontos centrais, totalizando 10 experimentos. A Tabela 4 apresenta as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações para a realização da eletrodeposição dos revestimentos de Zn-Ni_x. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1), um intermediário (0) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão, da corrente de corrosão e da resistência de polarização.

No presente trabalho foram selecionados dois fatores: a concentração de níquel e o tempo de deposição, tendo dois níveis para cada fator: concentração de níquel 0.1 M (-1) e 0.3 M (+1), tempo de deposição 15 min (-1) e 45 min (+1). Os pontos centrais equivalem à média aritmética dos níveis (+1) e (-1) e sua representação é feita com um 0 (zero) na matriz de planejamento. Os pontos centrais utilizados foram: tempo de deposição 30 min (0) e concentração de níquel 0.2 M (0). O nível axial ("ponto de estrela") são os pontos médios de cada extremidade do espaço do planejamento.

O *software* MINITAB *Statistics* 21 foi utilizado para a geração e avaliação do planejamento experimental fatorial e a análise da regressão dos dados experimentais. Para a otimização, os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas medidas foram modelados usando a equação matemática (37) que envolve as variáveis independentes e suas interações para várias respostas medidas geradas pelo planejamento fatorial FCCCD.

$$Y = b_0 + b_1X + b_2Y + b_3XY \quad (37)$$

onde Y é a variável independente (resposta), enquanto b₀ é a interseção, b₁, b₂ e b₃ são coeficientes de regressão; X e Y são as variáveis independentes; XY são as interações entre as variáveis (MALAKAR *et al.*, 2012). A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para estimar a significância do modelo (p < 0,05) e os parâmetros de resposta individual.

Para cada condição estudada, foram avaliadas as seguintes respostas: E_{dep.%} é a eficiência de deposição (%), o hidrogênio retido nos depósitos (H_{Rdep.}), a resistência de polarização do depósito (R_p), o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), a taxa de corrosão (CR), o fluxo máximo de hidrogênio permeado, J_{Hmax}.

Tabela 4 - Planejamento Fatorial Composto com Ponto Central (FCCCD).

VARIÁVEL	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)							
Concentração (mol. L ⁻¹)	0,1	0,2	0,3							
Tempo de banho (min.)	15	30	45							
EXPERIMENTO	Variáveis		Respostas							
	C	t	E _{dep.} %	E _{Cdep}	H _{Rdep}	R _p	E _{corr}	I _{corr}	RC	J _{Hmax}
1	0,1	15								
2	0,3	15								
3	0,1	45								
4	0,3	45								
5	0,1	30								
6	0,3	30								
7	0,2	15								
8	0,2	45								
9	0,2	30								
10	0,2	30								

3.2 Preparação do substrato

Os eletrodos de trabalho utilizados foram substratos de aço SAE 1020 submetidos a um processo de usinagem que resultou em discos com diâmetro de 40,0 mm e espessura final de L = 1 mm, posteriormente as superfícies dos mesmos passaram por um processo de lixamento (lixas d'água com grãos 80, 100, 220, 600 e 1200) e o polimento foi realizado com suspensão de alumina de granulometrias 1 μm, 0,3 μm e 0,05 μm, respectivamente.

A superfície das amostras a serem revestidas com a liga Zn-Ni_x foi submetida à decapagem com uma solução de HCl a 30%, enquanto a superfície oposta foi mantida em um estado isolado por meio de um adaptador. As amostras foram então lixiviadas com uma solução de hidróxido de sódio a 10%, enxaguadas com água destilada e preservadas com pasta de vaselina.

Para a realização dos testes eletroquímicos limpou-se cada amostra com etanol e, 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.

3.3 Eletrodeposição

O banho eletrolítico utilizado para a obtenção da liga binária de Zn-Ni_x foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), especialmente para o estudo. Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e as mesmas foram preparadas com água destilada.

A solução empregada na eletrodeposição da liga Zn-Ni_x foi constituída dos seguintes reagentes: cloreto de zinco, cloreto de níquel, cloreto de potássio e ácido bórico. A Tabela 5 apresenta a concentração utilizada dos reagentes. O pH (4,7-5,0) foi previamente ajustado usando uma solução concentrada de ácido clorídrico.

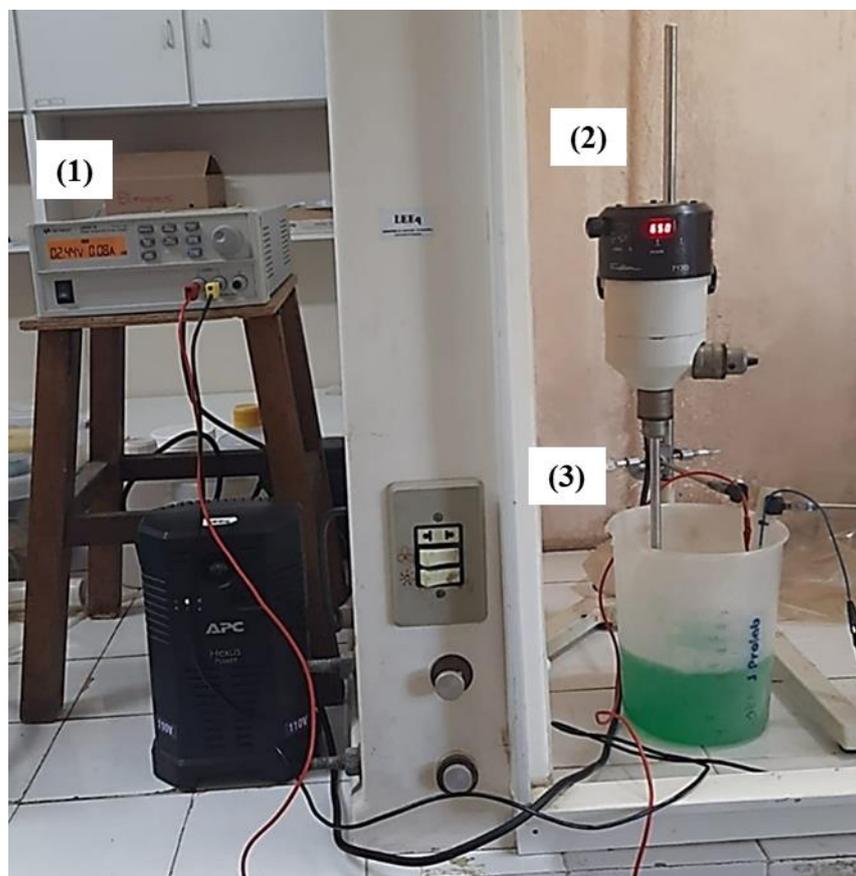
Tabela 5 - Concentração dos reagentes e parâmetros operacionais utilizados no preparo do banho.

Reagente	Concentração	Parâmetros Operacionais
ZnCl ₂	0.1 mol. L ⁻¹ (fonte de zinco)	Temperatura (°C): 25
NiCl ₂ .6H ₂ O	0.1, 0.2 e 0,3 mol. L ⁻¹ (fonte de níquel)	Densidade de corrente: 80 mA.cm ⁻²
KCl	2,8 mol. L ⁻¹ (controle de condutividade)	pH: 4,8-5,0
		Tempo de banho (min.): 45 min.
H ₃ BO ₃	0,32 mol. L ⁻¹ (solução tampão)	

Para manter condições de transporte de massa semelhantes perto da superfície da amostra (9,62 cm²), o processo de galvanoplastia foi realizado em um tanque eletrolítico com as mesmas condições de agitação (450 rpm). Um ânodo DSA® foi usado como contra eletrodo. A partir do cálculo da eficiência de deposição e da análise estatística de ensaios preliminares realizados, o tempo de galvanoplastia foi mantido em 45 min e a composição do banho e a densidade de corrente usadas neste trabalho foram adaptadas de trabalhos anteriores (ABOUKRISHA *et al*, 2007, ELIAZ *et al*, 2010, PEDROZA *et al*, 2012, SORROR e WEI, 2014). A

intensidade da corrente (-77,0 mA) foi controlada por uma fonte de alimentação Agilent DC (modelo E3336A), Figura 19.

Figura 19 - Setup para realização das eletrodeposições sendo composto por uma fonte de alimentação (1), agitador (2), sistema eletroquímico (3).



Fonte: Elaboração própria.

3.4 Caracterização de morfologia e composição química

As análises morfológicas e composicionais dos revestimentos foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB/DEMAT/UFPB) em um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA Essence™ da marca TESCAN. As imagens morfológicas foram obtidas com aproximações de 5000x e 10000x. Foram obtidas imagens para o metal base e as amostras revestidas com a liga Zn-Ni_x.

3.5 Difração de Raio-x

A Difração de raios-X (DRX) é uma técnica analítica versátil e não destrutiva amplamente utilizada para analisar diversas propriedades físicas de materiais, tais como a composição de fase, a estrutura cristalina e a orientação das amostras, sejam elas sólidas, líquidas ou em pó. Muitos materiais são constituídos por pequenos cristalitos, cuja composição química e estrutura são referidas como "fases". Essas fases podem estar presentes em forma de misturas monofásicas ou multifásicas, contendo componentes cristalinos e amorfos. Em um difratômetro de raios X, cada fase cristalina presente produz padrões de difração únicos, permitindo a identificação e a caracterização precisa dos materiais sob análise. A identificação de fase pode ser realizada por meio da comparação dos padrões de difração de raios X obtidos de amostras desconhecidas com os padrões nos bancos de dados de referência.

Para essa análise, foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6100 e o software MATCH versão 3.15 (versão de avaliação). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível – LACCBIO da Unidade Acadêmica de Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.6 Cálculo da eficiência da eletrodeposição

A eficiência de deposição foi calculada pela razão entre a massa da liga efetivamente depositada (m_{dep}) e a massa teórica (m_{teo}) depositada obtida pela lei de Faraday da eletrólise. A massa molar média (M_{med}) calculada é determinada com base nos valores das frações mássicas de zinco e níquel na liga.

$$E_{dep} \% = \frac{m_{dep}}{m_{teo}} \cdot 100 \quad (38)$$

onde,

$$m_{teo} = \frac{M_{med} \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (39)$$

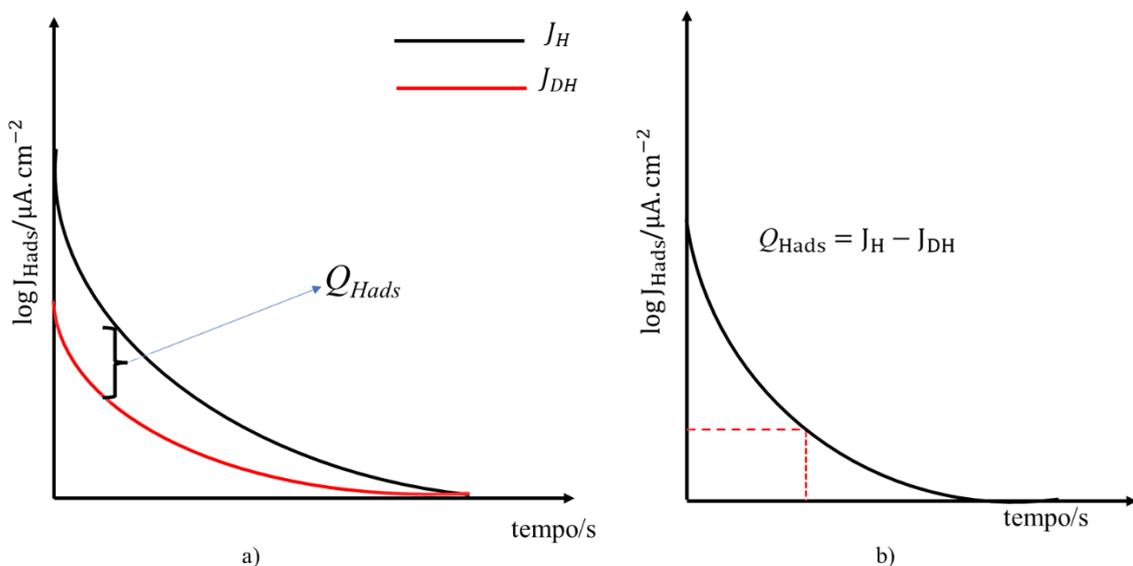
$$M_{med} = \frac{100}{\frac{\%Zn_{dep}}{M_{Zn}} + \frac{\%Ni_{dep}}{M_{Ni}}} \quad (40)$$

onde $E_{\text{dep}}\%$ é a eficiência de deposição, m_{dep} é a massa depositada, m_{teo} é a massa teórica e M_{med} é a massa molar efetiva média calculada usando as frações de massa percentual de $\%Zn_{\text{dep}}$ e $\%Ni_{\text{dep}}$ obtidas pela análise EDS, juntamente com as respectivas massas molares de M_{Zn} e M_{Ni} , z é o número estequiométrico de elétrons, I e t são a intensidade de corrente e o tempo de eletrólise, e $F = 96485,33 \text{ C/mol}$, é a constante de Faraday.

3.7 Cálculo do hidrogênio retido nos depósitos

Para quantificar o hidrogênio retido nos revestimentos durante o processo de galvanoplastia, foi empregada a técnica proposta por Zakrocymski (1982). Dois procedimentos de galvanoplastia foram conduzidos em duas amostras de metais base, com condições de banho eletrolítico idênticas. Posteriormente, duas medidas cronoamperométricas foram conduzidas: uma para o revestimento obtido após o processo de eletrodeposição e outra para o revestimento submetido a um processo de dessorção de hidrogênio, conforme mostra a Figura 20. A cronoamperometria é uma técnica simples, pois consiste na aplicação de um potencial constante ao eletrodo de trabalho, medindo-se a intensidade de corrente em função do tempo (BRETT, BRETT, 1993).

Figura 20 - Variação da densidade de corrente aplicada para a amostra depositada antes e após a desidrogenação (a), subtração dos efeitos de impureza e tratamentos, comparando as amostras antes e após a desidrogenação (b).



Fonte: Adaptado de Zakrocymski (1982).

O processo de dessorção foi conduzido para remover o hidrogênio adsorvido submetendo a amostra a uma temperatura de 150 °C (423 K) por um período de três horas usando um forno (modelo 47900) fabricado pela Furnace. O experimento cronoamperométrico foi conduzido à temperatura ambiente em uma célula de três eletrodos submersa em uma solução de NaOH 0,1 M. A superfície revestida da amostra foi utilizada como eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina foi empregado como eletrodo auxiliar e um SCE foi empregado como eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho foi submetido a um potencial de oxidação de +300,0 mV vs. SCE.

As taxas de dessorção de hidrogênio da amostra desidrogenada (J_{DH} vs tempo – hidrogênio residual) e da amostra hidrogenada (J_H vs tempo), foram medidas durante um período de 1,4 horas (5000,0 segundos). Neste contexto, a diferença ($J_H - J_{DH}$), denota a quantidade de hidrogênio adsorvido no depósito, Q_{Hads} (C/cm²), de acordo com a Equação 41 descrita por Zakrocynski (1982).

$$J_H - J_{DH} = J_{Hads} = \frac{8Q_{Hads}}{\pi^2\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (41)$$

onde τ é uma constante de tempo que pode ser calculada usando a seguinte expressão: $\tau = L^2/\pi^2 D_{rev}$, onde L representa a espessura da camada depositada, enquanto D_{rev} denota o coeficiente de difusão no revestimento.

A linearização da Equação 41 resulta em:

$$\log(J_{Hads}) = \log\alpha + \beta t \quad (42)$$

De acordo com a curva de exemplo ilustrada na Figura 21, os coeficientes lineares e angulares, designados como α e β , respectivamente, são relacionados pelas Equações 43 e 44.

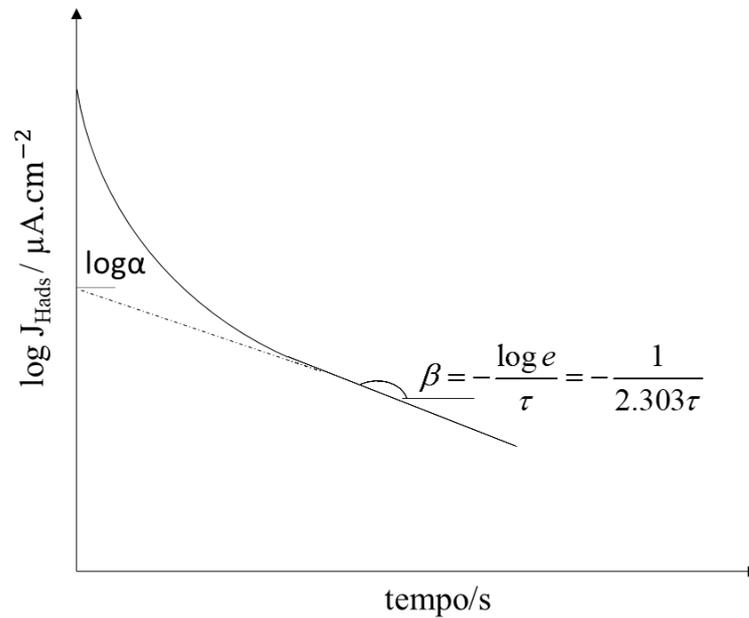
$$\alpha = \frac{8Q_{ads}}{\pi^2\tau} \quad (43)$$

$$\beta = -\frac{\log e}{\tau} = -\frac{1}{2.303\tau} \quad (44)$$

Conclui-se, portanto, que a quantidade de hidrogênio retido nos depósitos, expressa em mols.cm⁻², pode ser calculada relacionando a Equação 45 à constante de Faraday por meio da reorganização das Equações 42, 43 e 44, conforme descrito anteriormente.

$$Q_{Hads}\left(\frac{mol}{cm^2}\right) = -\frac{0.536}{F} \frac{\alpha}{\beta} \quad (45)$$

Figura 21 - Exemplo de uma curva usada para calcular a taxa de dessorção de hidrogênio e a quantidade adsorvida no revestimento.

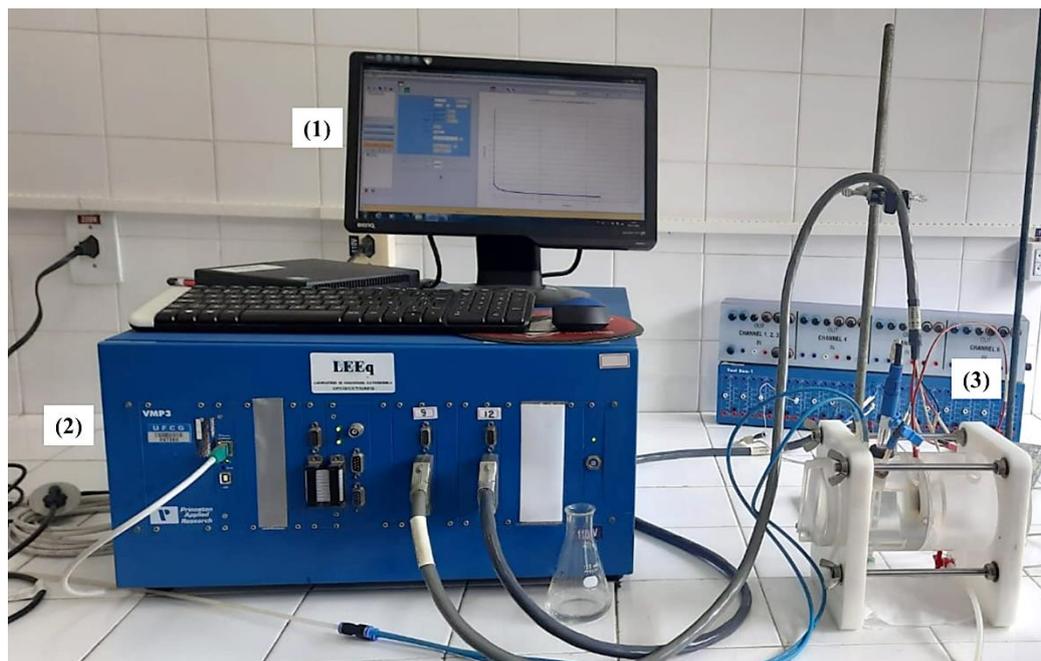


Fonte: Adaptado de Zakroczymski (1982).

3.8 Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão foram desenvolvidos no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) na unidade acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG/CCT/UAEQ) que dispõe de todos os equipamentos necessários a realização deste trabalho. Para a coleta dos dados experimentais, foi utilizado um sistema composto por computador, uma célula eletroquímica e um potenciostato modelo VMP3 da marca Biologic. Os testes foram conduzidos em temperatura ambiente (dentro de uma faixa de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) e os dados foram obtidos e processados usando o software EC-Lab da Biologic (versão 10.40). O sistema para realização dos ensaios eletroquímicos é apresentado em detalhes na Figura 22.

Figura 22 - Sistema para realização dos ensaios eletroquímicos de corrosão sendo composto por computador (1), potenciostato (2), célula eletroquímica (3).



Fonte: Elaboração própria.

3.8.1 Ensaio de resistência a polarização linear (R_p)

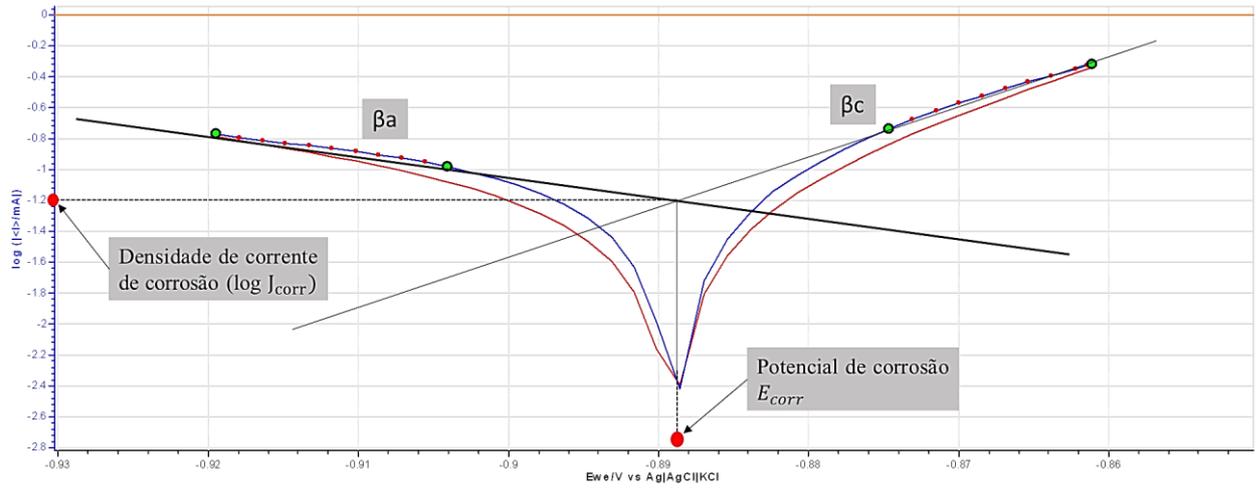
Os testes de resistência a polarização linear foram conduzidos de acordo com a norma ASTM 59-97/2003, usando uma célula de três eletrodos, com o metal base e as amostras revestidas atuando como eletrodos de trabalho. O eletrodo de referência foi $\text{Ag(s)} | \text{AgCl(l)} | \text{KCl (1,0 M)}$, enquanto a platina serviu como contraeletrodo. As amostras, com uma área de superfície de $3,14 \text{ cm}^2$, foram imersas em uma solução de NaCl a 3,5% que foi continuamente purgada com gás N_2 . Os voltamogramas foram obtidos a partir de uma varredura de potencial de 800 mV/min para uma sobretensão de $\pm 30,0 \text{ mV}$ em relação ao potencial de circuito aberto (OCP).

Os declives de Tafel β_a e β_c , foram determinados com o auxílio da ferramenta “Tafel Fit” presente no software EC-Lab V10.40. Em seguida, por meio da ferramenta “ R_p Fit” presente no software supracitado e com os dados de β_a e β_c em mãos, foi possível determinar a resistência a polarização R_p , a densidade de corrente de corrosão J_{corr} , o potencial de corrosão E_{corr} e a taxa de corrosão CR.

Para se obter os dados relacionados a resistência à polarização é necessário que seja feito uma polarização linear e, conseqüentemente, a extrapolação das curvas de Tafel para cada amostra, assim será possível determinar as constantes de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c) que são fundamentais para o cálculo de resistência à polarização.

A título de ilustração nas Figuras 23 e 24 são apresentadas, respectivamente, a curva de Tafel ($\log|J|$ vs. E) e a curva de polarização linear (J vs. E) obtidas para uma amostra qualquer de liga de Zn-Ni_x, visando exemplificar como o software EC-Lab 10.40 determina os parâmetros β_a e β_c , J_{corr} , E_{corr} , CR e R_p por meio das ferramentas “Tafel Fit” e “Rp Fit”.

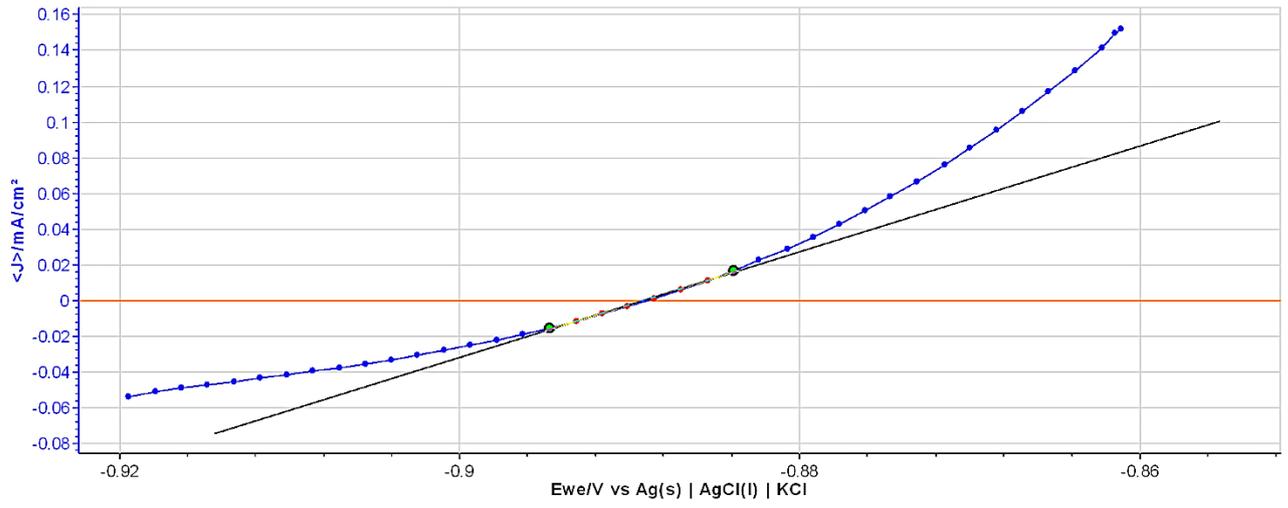
Figura 23 - Extrapolação da curva de Tafel para obtenção dos parâmetros de corrosão.



Fonte: Elaboração própria.

Em seguida, com os valores de β_a e β_c em mãos, utiliza-se a ferramenta “Rp Fit”, conforme a Figura 23, para obtenção da resistência a polarização (R_p) e potencial de circuito aberto (E_{corr}) por uma regressão linear em torno de E_{corr} no gráfico J vs. E . A resistência a polarização (R_p) é dada pelo inverso da inclinação do ajuste linear (Equação 8) e E_{corr} pelo valor de potencial calculado a partir da equação linear para $J = 0$. Uma vez que o “Rp Fit” utiliza os valores dos declives de Tafel β_a e β_c e da resistência a polarização R_p para determinar numericamente o valor da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) por meio da Equação 9, considera-se este último valor mais preciso que o obtido graficamente por meio da ferramenta “Tafel Fit”.

Figura 24 - Polarização linear para obtenção da resistência a polarização e potencial de corrosão.

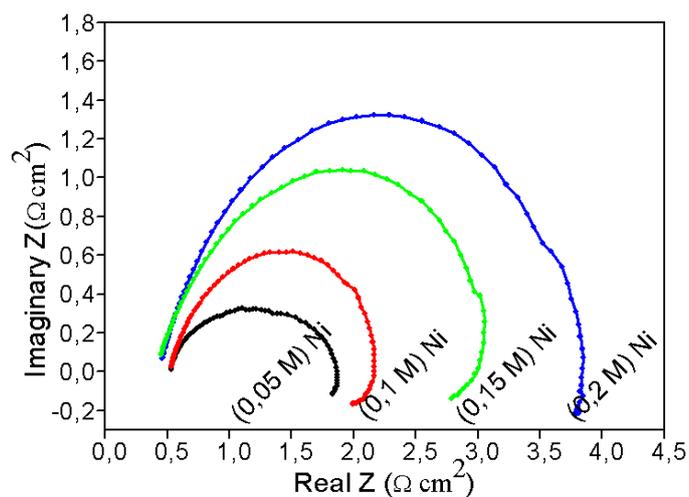


Fonte: Elaboração própria.

3.8.2 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na faixa de frequência de 500 KHz a 500 mHz, em espaço logaritmo com 10 pontos por década logarítmica. A amplitude do sinal de excitação aplicado foi de 10 mV. Foi utilizada NaCl 3,5% como solução eletrolítica. Esta técnica foi realizada tanto para o MB quanto para as amostras eletrodepositadas. A Figura 25 apresenta um exemplo de curvas de impedância obtidas em meio ácido para a liga Zn-Ni.

Figura 25 - Diagramas de Nyquist obtidos para revestimentos de liga Zn-Ni eletrodepositados em diferentes concentrações de Ni.



Fonte: Diafi *et al*, 2015.

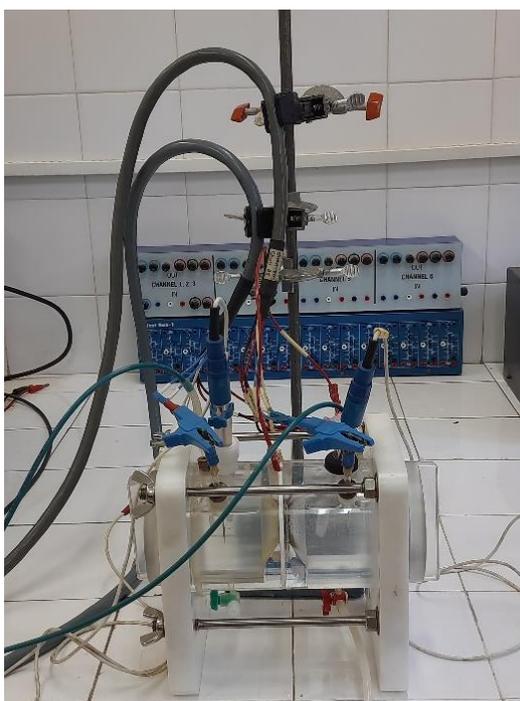
A modelagem dos espectros de impedância eletroquímica foi realizada por meio da ferramenta ZFit, presente no software EC-Lab V10.40 da Biologic. Após a construção de um

circuito elétrico equivalente (ou seleção de um circuito na biblioteca de circuitos da ferramenta) utilizou-se a combinação de dois métodos numéricos (Randomize + Simplex) para realizar o ajuste do modelo matemático equivalente ao espectro de impedância. O primeiro método numérico (Randomize) objetivou determinar as melhores estimativas iniciais para os elementos do circuito elétrico equivalente enquanto o segundo (Simplex) visou minimizar o fator de correlação (X^2), de modo a se obter o melhor ajuste.

3.9 Polarização potenciodinâmica

O teste de polarização potenciodinâmica consiste na etapa previa aos ensaios de permeação eletroquímica por hidrogênio e foi realizado para selecionar a intensidade da corrente de redução para uma taxa de produção de hidrogênio consistente para todas as amostras tendo como referência o metal base. Os testes foram conduzidos usando uma célula de três eletrodos compreendendo um eletrodo auxiliar de platina, um eletrodo de referência SCE e as amostras como o eletrodo de trabalho, conforme mostra a Figura 26. A solução eletrolítica utilizada neste ensaio foi 0,1 mol/L de NaOH. A tensão da célula foi variada de potencial de circuito aberto para -2,0 V vs SCE a uma taxa de varredura de 800,0 mV/min.

Figura 26 - Célula eletroquímica com montagem de três eletrodos contendo o eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar de platina, o eletrodo de referência e a purga de gás nitrogênio.



Fonte: Elaboração própria.

3.10 Permeação eletroquímica por hidrogênio

O teste de permeação foi conduzido de acordo com a norma ASTM G148-97/2003, conforme ilustrado na Figura 22. Este teste foi conduzido para comparar os parâmetros obtidos nos testes de permeação de hidrogênio, incluindo solubilidade (S), permeabilidade (P) e difusividade aparente (D_{app}). O procedimento empregado foi o potenciostático (célula de detecção) utilizando um potencial oxidante de +300,0 mV vs. SCE e galvanostático (célula de produção) com uma corrente de redução de -4,0 mA.

As duas células empregadas usaram um SCE como eletrodo de referência, um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com uma concentração de 0,1 M. Antes do teste de permeação, a área de superfície (3,14 cm²) de todas as amostras situadas dentro da célula de detecção foi passivada por um período de 72 horas. Para não ocorrer a influência de reações eletroquímicas paralelas, como a redução do oxigênio (O₂), utilizou-se uma purga com gás nitrogênio (N₂) quinze minutos antes do início dos ensaios, assim como durante todo o tempo decorrido de ensaio. A difusividade aparente, D_{app} , no metal base sem revestimento e revestido com a liga Zn-Ni_x foi calculada utilizando a Equação 32. As equações (33) e (34) foram utilizadas para calcular a permeabilidade (mol.cm⁻¹s⁻¹) e a solubilidade (mol.cm⁻³), respectivamente.

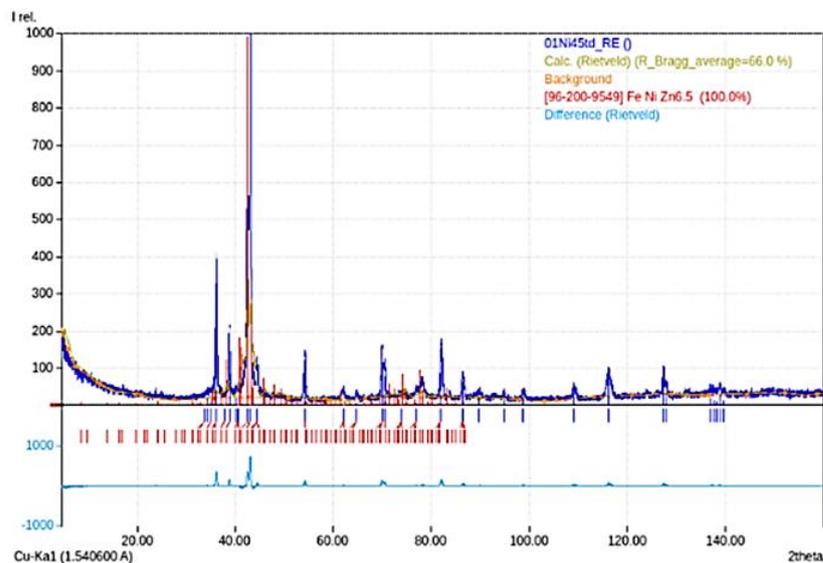
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fase e composição química dos revestimentos de Zn-Ni

A análise de difração de raios-X foi realizada para avaliar a estrutura de fase dos revestimentos obtidos. A estrutura de fase das ligas de Zn-Ni depende das características do banho e do teor de Ni nos revestimentos. De acordo com Fedi *et al* (2016), a liga de Zn-Ni com teor de níquel entre 1 e 20% apresenta três fases a partir do diagrama de fases: (a) 1,2% a 9% de proeminência da fase η , (b) 10 a 12,5% mistura de fases η e γ e (c) 13 a 20% de proeminência da fase γ .

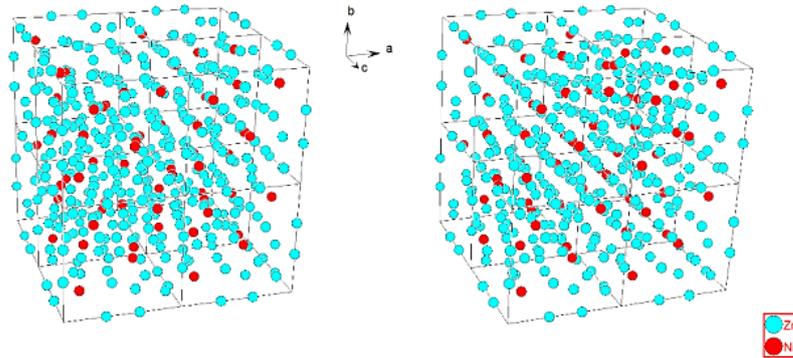
A Figura 27 apresenta os difratogramas das amostras eletrodepositadas. Os resultados de DRX obtidos para as diferentes composições de níquel (% em peso) nos revestimentos mostram praticamente o mesmo padrão com apenas uma única fase γ , onde observa-se a presença de picos finos, característicos de estrutura cristalina. Resultados semelhantes foram obtidos por Pawar *et al* (2017) e Answar *et al* (2019).

Figura 27 – Difratograma de raio-X dos revestimentos de Zn-Ni. Software MATCH versão 3.15 (licença de avaliação).



Fonte: Elaboração própria.

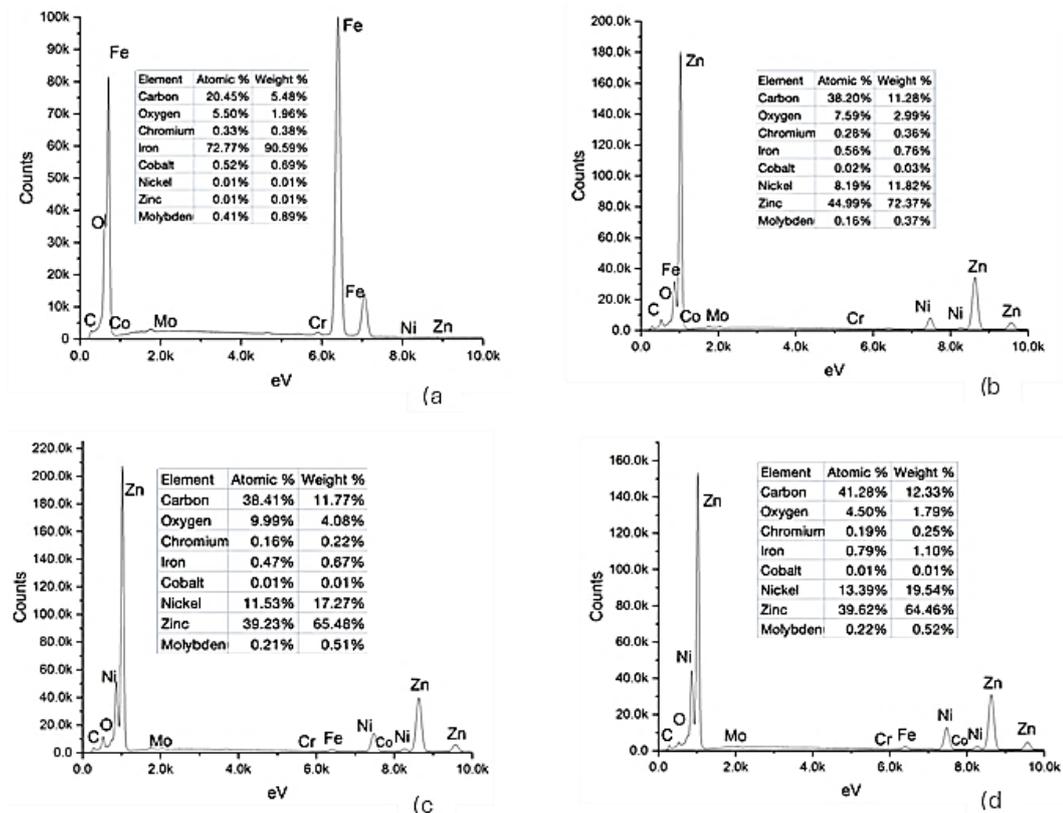
Figura 28 - Estrutura cristalina cúbica depositada.



Fonte: Elaboração própria.

A análise da composição química dos revestimentos foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de Varredura. A Figura 29 (a), (b), (c) e (d) mostra os gráficos obtidos por EDS para o MB e os revestimentos de Zn-Ni. A Tabela 6 ilustra a composição química em % em peso para os revestimentos obtidos usando diferentes concentrações de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no banho eletrolítico.

Figura 29 - Gráficos EDS para o metal base (a) e os revestimentos obtidos em concentrações variáveis de níquel no banho, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M e (d) 0,3 M.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 6 - Composição química (% em peso) para metais básicos e ligas galvanizadas - Zn-Ni por análise EDS.

Elementos	Zn	Ni	C	O	Fe	Mo	Cr	Co
MB	0,01	0,01	5,48	1,96	90,6	0,89	0,38	0,69
NiCl ₂ .6H ₂ O (mol. L ⁻¹)								
0,1	72,37	11,32	11,28	2,99	0,76	0,37	0,36	0,03
0,2	65,49	17,27	11,77	4,08	0,67	0,51	0,22	0,01
0,3	64,46	19,54	12,33	1,79	1,10	0,52	0,25	0,01

A análise de EDS das amostras revelou a existência de Zn, Ni, C e demais íons metálicos em menor proporção. Há um alto teor de zinco no revestimento, ilustrando que uma grande quantidade de Zn²⁺ foi reduzido para deposição do eletrólito em comparação com Ni²⁺ e os demais íons metálicos durante o processo de deposição. O aumento da concentração de NiCl₂.6H₂O no banho (até 0,3 M) aumentou os teores de Ni nos revestimentos e a formação de estruturas de grãos finos atribuídos à nucleação competitiva e ao crescimento de grãos durante a co-deposição das espécies de Zn e Ni. Resultados semelhantes foram observados por Farooq *et al*, 2022, e Chitra Rubini e Kumaraguru, 2022, onde através de seus estudos concluíram que a uniformidade e a resistência à corrosão do aço revestido com a liga Zn-Ni podem ser ajustadas controlando os teores de Ni no banho de galvanoplastia e nos revestimentos.

As ligas de Zn-Ni podem fornecer proteção de sacrifício ou proteção de película para o aço. Para isto, a liga deve ter um teor de Ni abaixo de ~18% em peso (PUSHPAVANAM *et al*, 1991). Esse tipo de proteção é mais utilizado porque a liga atua como uma película sacrificial e pode oferecer proteção mesmo quando apresenta defeitos (DE OLIVEIRA e CARLOS, 2009). De acordo com a Tabela 6, a análise de EDS indica que o teor de Ni dos depósitos variou de 11,82 a 19,54% em peso. Alguns autores afirmam que a melhor proteção sacrificial é obtida quando o teor de Ni na liga está na faixa de 10-15% em peso (GAVRILA *et al*, 2000), enquanto outros preferem a faixa de 15-18% em peso de Ni (PUSHPAVANAM *et al*, 1991).

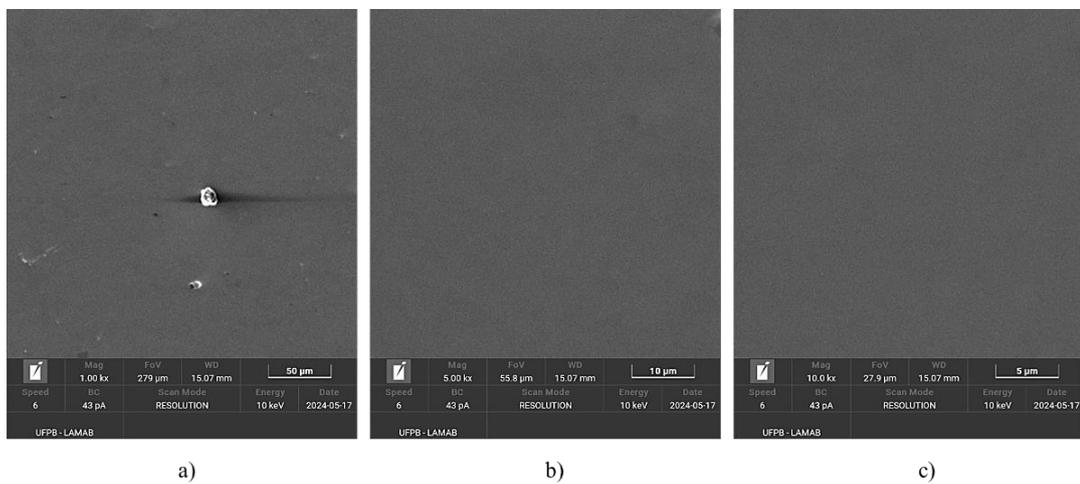
4.2 Morfologia dos revestimentos Zn-Ni

A presença de imperfeições ou falhas no revestimento, como a presença de microfissuras, pode ser um caminho de entrada do meio corrosivo até a superfície do substrato, assim, o processo corrosivo pode ser acelerado devido a ineficiente barreira de proteção

promovida pelo revestimento. A partir da técnica de MEV, com a visualização da presença de microfissuras, foi possível identificar as características que representam a superfície do depósito para as diferentes condições de deposição.

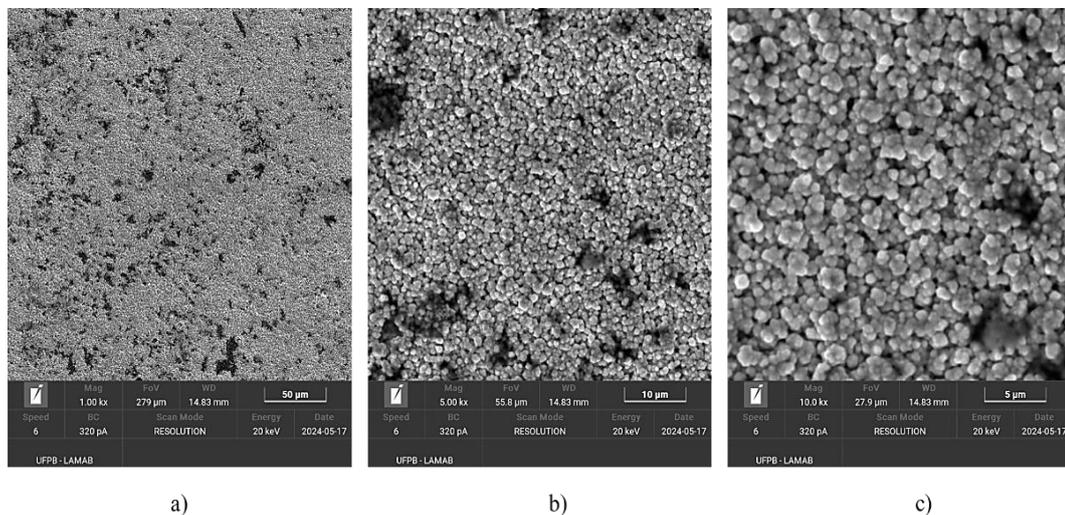
As Figuras 30, 31, 32 e 33 mostram a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Aço SAE 1020 sem o depósito, e para os revestimentos obtidos com as composições de níquel de 11,32%, 17,27% e 19,54%, respectivamente. A concentração de zinco (0,1 M) manteve-se constante em todas as amostras que foram depositadas.

Figura 30 - Microscopia do Aço SAE 1020 (Metal base) com aumentos de: (a) 1.000x; (b) 5.000x; (c) 10.000x.



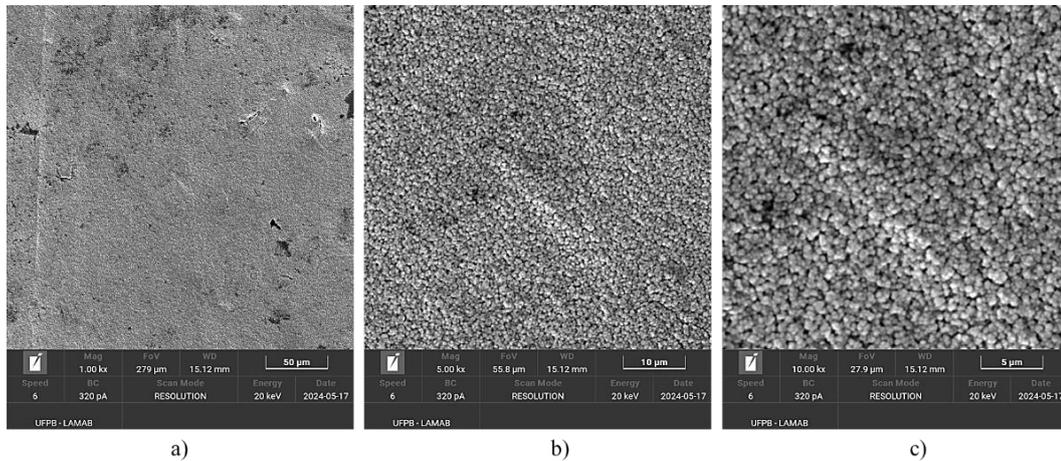
Fonte: Elaboração própria.

Figura 31 - Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni (11,32% de Ni) com aumentos de: (a) 1.000X; (b) 5.000x; (c) 10.000X.



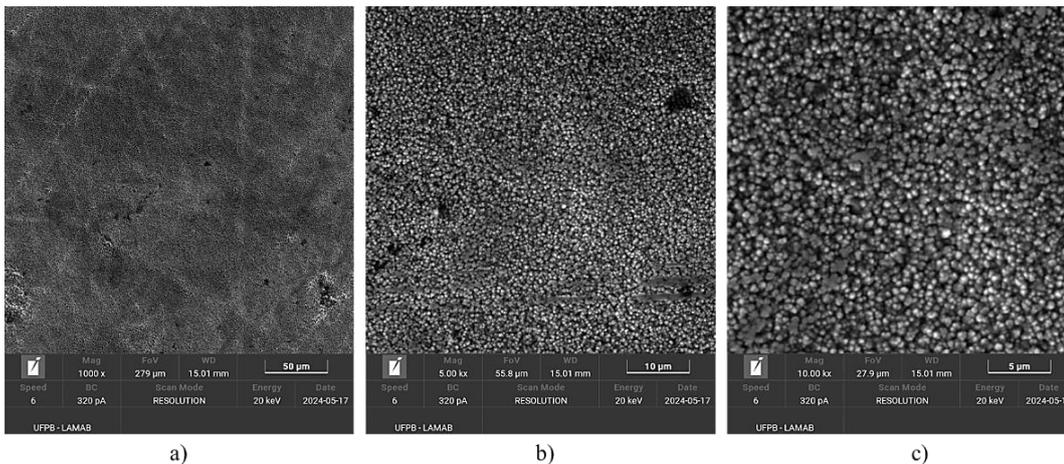
Fonte: Elaboração própria.

Figura 32 - Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni (17,27% de Ni) com aumentos de: (a) 1.000X; (b) 5.000x; (c) 10.000X.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 33 - Microscopia do Aço SAE 1020 eletrodepositado com a liga Zn-Ni (19,54% de Ni) com aumentos de: (a) 1.000X; (b) 5.000x; (c) 10.000X.



Fonte: Elaboração própria.

O metal de base, Figura 30, exibe morfologia homogênea e densa, livre de fissuras perceptíveis. A microestrutura dos depósitos da liga Zn-Ni, relatada nas Figuras 31, 32 e 33, muda claramente com o aumento da quantidade de níquel codepositado com o zinco. Quando uma pequena quantidade de níquel foi introduzida no depósito o refinamento dos grãos ocorreu através de um efeito de liga e os revestimentos passaram a ser constituídos por pequenos grãos aglomerados com formato mais isotrópico.

Com o aumento da concentração de Ni nas soluções de banho, observou-se uma diminuição correspondente no tamanho de grão, provavelmente devido ao aumento da energia

de adsorção resultante do aumento da densidade dos átomos depositados, resultando em uma camada mais compacta, regular e uniforme. Isto acontece porque o níquel é potencialmente adsorvido na superfície do substrato, limitando o crescimento inicial dos grãos, resultando em um depósito mais compacto e regular. Os resultados obtidos apresentaram morfologia semelhante à relatada por Sriraman *et al* (2013) e Singh *et al* (2024).

O revestimento Zn-Ni com teor de níquel de 11,82% em peso, Figura 31, mostra grãos alargados, aproximadamente $1/4\mu$ de diâmetro, floculados e com significativa formação de microporosidade. Comparado à Figura 32, com 17,27% em peso de teor de níquel, onde os grãos são mais refinados, cerca de $1/5\mu$ de diâmetro, formando um revestimento mais compacto e uma superfície menos porosa. Finalmente, na Figura 33, para 19,54% em peso de Ni no revestimento, a redução no tamanho do grão para aproximadamente $1/6\mu$ de diâmetro é mais pronunciada, tornando a superfície do revestimento mais densa, mais refinada e mais uniforme.

Outra característica notável dos revestimentos depositados é a presença de lacunas intermitentes e orifícios entre os grãos na superfície do revestimento. No entanto, com a redução do tamanho dos grãos, menos área fica exposta ao meio corrosivo o que pode promover a elevação da resistência à corrosão. A diminuição do tamanho de grão aumentou a taxa de imersão do grão inicial. Esse aumento promove a transferência de massa, o que por sua vez resulta em uma maior eficiência de deposição. Esse comportamento é consistente com os resultados apresentados na Tabela 7, que mostra que a composição de 19,54% de níquel aumentou a eficiência de deposição.

4.3 Eficiência de Deposição

A Tabela 7 mostra os resultados das eficiências de deposição obtidas pela aplicação das Equações 38, 39 e 40, levando em consideração a faixa de concentrações de cloreto de níquel usada neste estudo.

Tabela 7 - Eficiência de deposição obtida para diferentes concentrações de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no banho de galvanoplastia.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol.L ⁻¹)	Ni (wt.%)	Edep (%)
0,1	11,32	48,50
0,2	17,27	65,96
0,3	19,54	72,20

Fonte: Elaboração própria.

Estes resultados sugerem que, ao aumentar a concentração de níquel no banho, os átomos de hidrogênio e níquel competem pelos locais ativos no aço levando à adsorção preferencial dos íons Ni^{2+} , inibindo a reação de evolução do hidrogênio. Assim, conforme destaca Abou-Krishna *et al* (2007), Qiao *et al* (2013) e Ibrahim *et al* (2016), a diminuição da eficiência de deposição está relacionada ao aumento da evolução do hidrogênio. Resultados semelhantes foram observados por Rashimi *et al* (2017) e Portela *et al* (2020) que, através de seus trabalhos, concluíram que maiores percentuais de níquel aumentam a eficiência de deposição significativamente.

Além disso, como será discutido posteriormente, esse fenômeno também resultou em um aumento na concentração de hidrogênio adsorvido na camada depositada. A eficiência do transporte de massa de íons Ni^{2+} por convecção e difusão (ou seja, do volume da solução para a interface metálica) é reduzida para concentrações de níquel nos banhos eletrolíticos abaixo de 0,3 M, o que contribui para uma redução favorável dos íons H^+ . De acordo com Pedroza *et al* (2012) a redução dos íons pode ocasionar a diminuição na densidade da corrente de deposição e, conseqüentemente, diminuir a eficiência.

Por outro lado, o estudo realizado por Farooq *et al* (2022) sobre a morfologia e composição química deste tipo de revestimento demonstrou que maiores teores de níquel no banho eletrolítico resultam em depósitos mais uniformes, grãos mais finos e compactados, melhorando assim a qualidade dos revestimentos e a eficiência de deposição. O mesmo foi observado na presente pesquisa onde, a partir do estudo da morfologia e composição química dos revestimentos, foi possível constatar que maiores concentrações de níquel resultam em um depósito mais uniforme e compacto o que indica que houve melhoria na qualidade do revestimento com o aumento da eficiência de deposição. Com isto pode-se concluir que a eficiência de deposição está intrinsecamente relacionada com a morfologia do depósito.

4.4 Estudo de corrosão

4.4.1 Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR)

O estudo da resistência à corrosão da liga de Zn- Ni_x eletrodepositada sobre o aço SAE-1020 foi realizado utilizando os ensaios de Resistência a Polarização Linear. A Figura 34 mostra as curvas de Tafel para o metal base (MB) e suas ligas de Zn-Ni revestidas para diferentes composições de níquel depositado.

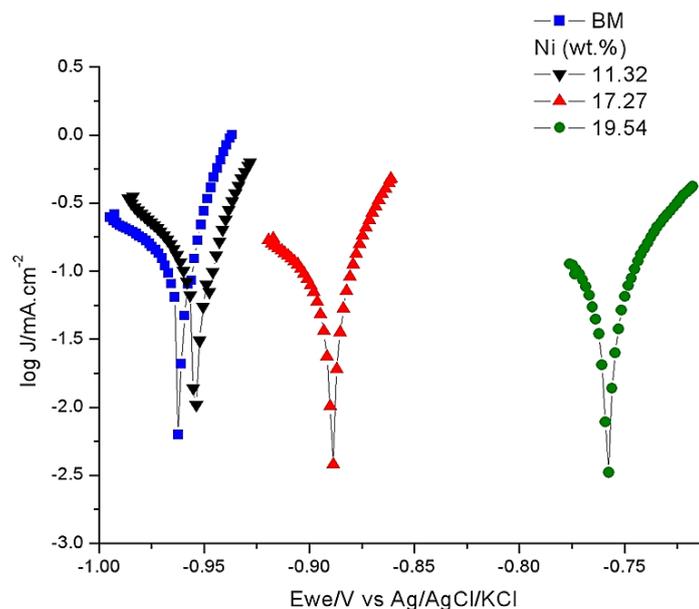
Conforme destaca El-Sayed *et al* (2012) a mudança do potencial de corrosão para a direção mais anódica indica que as taxas de evolução do hidrogênio, reação e dissolução

diminuem com o aumento da concentração de níquel e o tempo de deposição, resultando em maiores valores de R_p e menores taxas de corrosão para depósitos com maiores concentrações de níquel e tempos de deposição. Logo, aumentar o teor de níquel no revestimento ajuda a melhorar a resistência à corrosão da liga de Zn-Ni ao formar uma camada passiva de óxido mais uniforme.

Da mesma forma, o deslocamento para valores menos negativos no potencial de oxidação para maiores concentrações de níquel e tempo de deposição pode ser atribuído à ação de polarização de diferentes fases do revestimento γ -Zn-Ni (% de níquel maior do que 10%). A presença de fases γ -Zn-Ni atua como sítios catódicos na superfície da liga, diminuindo a densidade de sítios ativos na superfície da liga e reduzindo a reação de evolução de hidrogênio em comparação com o metal de base.

A reação de evolução de hidrogênio resulta no aumento de pH na região catódica e causa a formação de $Zn(OH)_2$, que cobre a área catódica e atua como membrana seletiva inibindo o movimento de íons de níquel do eletrólito para a área catódica. Na presença de maiores concentrações de níquel a reação de evolução de hidrogênio é reduzida, resultando no aumento no valor de R_p e, conseqüentemente, a redução na taxa de corrosão.

Figura 34 - Curvas de Tafel para diferentes porcentagens em peso de níquel depositado nos revestimentos.



Fonte: Elaboração própria.

Carvalho (2021) observou que quando a inclinação anódica e catódica de Tafel é menor indica que a camada de Zn-Ni eletrodepositada tem uma energia de ativação de dissolução mais alta em comparação com as outras amostras. Outros autores na literatura como Bai *et al* (2017), e Moreira (2020), confirmam a diferença nos valores dos dados da extrapolação de Tafel, de acordo com a concentração de níquel na eletrodeposição.

A Tabela 8 mostra os parâmetros de corrosão para o metal base (MB) e suas ligas de Zn-Ni revestidas para diferentes composições de níquel depositado. Nota-se que os valores para a corrente de corrosão (I_{corr}) foram maiores para o metal de base e para o teor de 11,32% de níquel no revestimento. Os valores mais altos de R_p para os depósitos com maior teor de níquel e maior tempo de deposição deve-se provavelmente a formação de uma camada passiva mais resistente e significativa, apresentando também uma maior proteção a corrosão.

Os resultados obtidos apontam que a presença de maior teor de níquel nos revestimentos diminui a dissolução do depósito antes da formação da película passiva, favorecendo a resistência à corrosão do depósito porque o desempenho da película protetora passiva não é afetado. A corrente de corrosão representa a interação do fluxo de íons na interface eletrólito/metal, quanto menor essa interação menor será a velocidade do processo corrosivo. Observa-se que os revestimentos com maiores quantidades de níquel na superfície da liga reduzem as densidades das correntes de corrosão e aumentam a resistência à polarização em relação ao metal puro. Esta liga mantém propriedades semelhantes aos revestimentos obtidos por Lotfi *et al* (2018) e Majeed *et al* (2022) que constataram que quanto maior o teor de níquel incorporado à liga, maior a resistência à corrosão do revestimento obtido.

A alta resistência à polarização, R_p , e a baixa taxa de corrosão, CR, são consequência da associação de suas propriedades físico-químicas e microestruturais, incluindo a maior porcentagem de átomos de níquel presentes no depósito, menor tamanho de grão, maior densidade atômica, fase cristalina γ -Zn-Ni mais consistente, microporosidade reduzida e superfície mais uniforme. Esta combinação de fatores pode ser vista para justificar um aumento significativo nos átomos de hidrogênio adsorvidos após a formação do depósito no metal base, como será discutido na seção a seguir.

Tabela 8 - Dados da extrapolação da curva de Tafel.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	R_p (Ω)	CR (mmpy)
Metal Base	-962,89	183,70	52,70	0,68
Liga Zn-Ni				
(Composição em peso de Ni %)				
11,32	-953,88	147,42	57,30	0,60
17,27	-889,14	92,32	108,00	0,36
19,54	-736,59	69,05	145,00	0,26

Fonte: Elaboração própria.

A reação de corrosão de revestimentos Zn-Ni quando expostos em solução de NaCl e a formação de produtos de corrosão são dadas pelas seguintes reações (ABDEL-LATEEF, 2015):

O processo catódico que consiste na redução do oxigênio molecular:



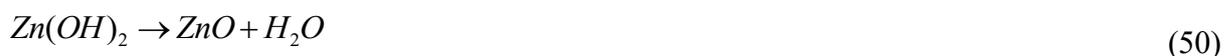
Reações anódicas:



e/ou



Na medida em que o teor de Ni no revestimento Zn-Ni aumenta, a conversão de $Zn(OH)_2$ inicialmente formado em ZnO é retardada. Além disso, a presença de Ni no revestimento pode não apenas formar uma camada de Ni enriquecida, mas também estabilizar a fase $Zn(OH)_2$. Esses produtos atuam como uma barreira na superfície e diminuem a taxa de corrosão. A tendência para a formação de fase ZnO estável como produto de corrosão de $Zn(OH)_2$ deve possivelmente aumentar com o aumento do teor de níquel pela seguinte reação:



Junto com $Zn(OH)_2$ e ZnO , a formação de $Zn_5(OH)_8Cl_2$ como produto de corrosão é esperada devido à presença de íons cloreto. Considerando os potenciais padrões de Zn, Ni e aço 1020 (-760, -250 e -440 mV, respectivamente), pode-se concluir que a taxa de dissolução de Zn pode aumentar pela liga com Ni devido à sua grande diferença de potencial. O aumento no valor E_{corr} para 19,54% de níquel reduziu a diferença no potencial entre o revestimento e o aço, reduzindo assim a cinética da dissolução sacrificial e, conseqüentemente, a taxa de corrosão.

O processo de dissolução de íons Ni para Ni^{2+} em solução de NaCl é lento. Conseqüentemente, o Ni exibe alta resistência à corrosão em ambientes aquosos agressivos. Isso significa que os processos de dissolução anódica e evolução de hidrogênio são lentos na superfície. Esse comportamento pode ser interpretado com base no fato de que o aumento do teor de Ni na liga leva à maior formação da γ -fase. Conseqüentemente, a resistência à corrosão contra o ataque de íons Cl^- é melhorada. Sabe-se que a solução sólida de Zn que contém maior teor de Ni pode ser mais eficiente contra a corrosão em solução de NaCl (CHOUCHANE *et al*, 2010).

Também fica claro na Tabela 8 que o revestimento com 19,54% de níquel tem o potencial de corrosão mais nobre e a menor corrente de corrosão entre todas as amostras. A alta resistência à corrosão do revestimento (maior R_p) Zn-Ni com 19,54% de Ni pode ser devido à sua estrutura de fase γ única com morfologia compacta. Conclui-se que a presença de fases γ -Zn-Ni na liga como uma fase separada atua como sítios catódicos na superfície da liga e a presença de Ni como um elemento de liga diminui a densidade de sítios ativos na superfície.

Por fim, ressalta-se que a resistência à corrosão dos revestimentos de liga está relacionada à espessura do depósito, ao tamanho do grão, à estrutura da superfície dos revestimentos, bem como à composição do banho. Como todos os revestimentos nos experimentos eram semelhantes na espessura, os principais fatores seriam então atribuídos principalmente ao tamanho do grão fino, à estrutura da superfície e ao teor de níquel nos depósitos. Com base nas análises anteriores, os revestimentos 19,54% de Ni apresentaram o tamanho de grão fino, estrutura compacta e menos poros, que proporcionaram melhor resistência à corrosão.

Com relação a taxa de corrosão observa-se, através da Tabela 8, uma relação linear inversa entre a resistência a polarização e a taxa de corrosão, quanto maior o valor de R_p menor a taxa de corrosão, isto está coerente tendo em vista que quanto maior a resistência a polarização mais eficiente será o depósito no que diz respeito a mitigar a corrosão no metal de base, logo,

mesmo que o material futuramente venha a deteriorar-se será necessário um longo tempo até o processo de corrosão superar o revestimento e chegar ao metal de base.

A redução na taxa de corrosão das ligas é característica de maior teor de níquel no depósito. A baixa taxa de corrosão para os depósitos com maiores concentrações de níquel está de acordo com o valor da resistência a polarização, que avalia a capacidade isolante do filme passivo formado sobre a superfície metálica.

Na Tabela 8 pode-se observar o valor de 145 Ohm para a composição de 19,54% de Ni na liga Zn-Ni, este foi o maior valor de R_p entre todas as amostras, e esta amostra também obteve a menor taxa de corrosão, 0,26 mm/ano, em relação a todas as outras amostras. Isto pode ser explicado pelo fato de o filme passivo ter sido formado e estabilizado num curto espaço de tempo.

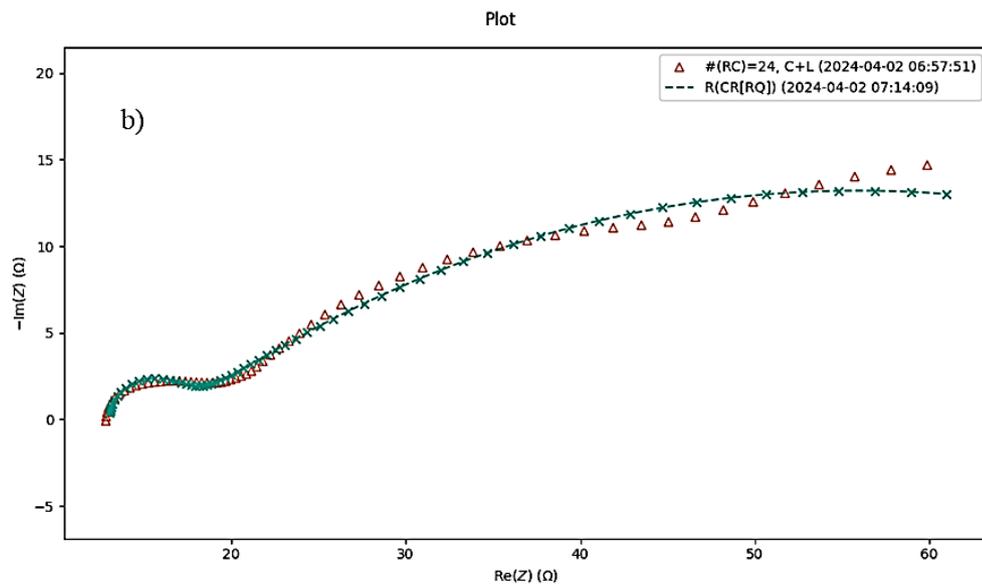
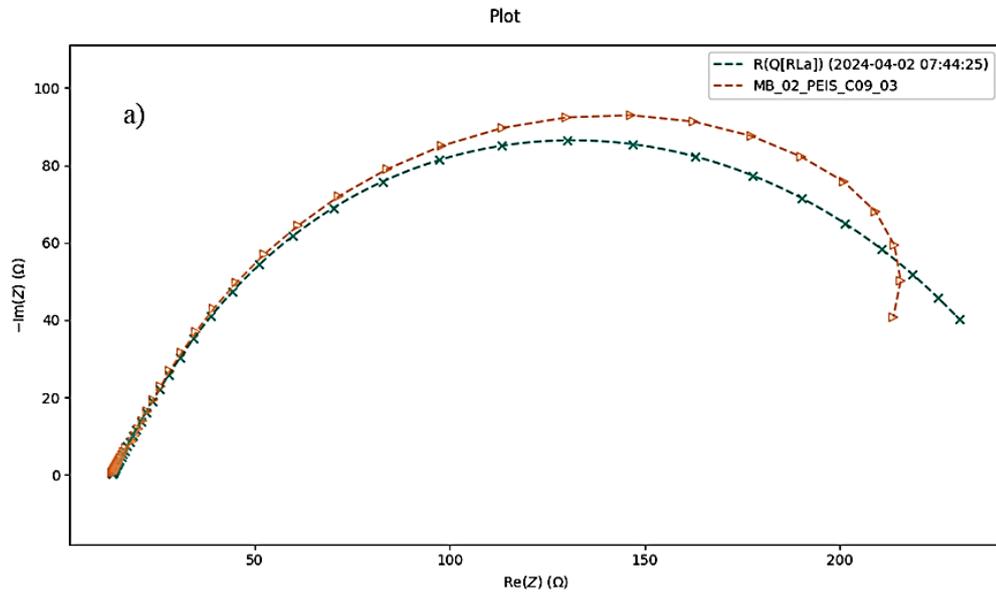
Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que os revestimentos de Zn-Ni são uma alternativa atraente para melhorar as propriedades anticorrosivas do metal de base. Diante do exposto pode-se afirmar que as condições ideais de galvanoplastia para a deposição da liga ZnNi resultam em uma atividade mínima de corrente de corrosão (I_{corr}) e, conseqüentemente, melhores valores para o parâmetro de resistência a polarização e taxa de corrosão podem ser determinados.

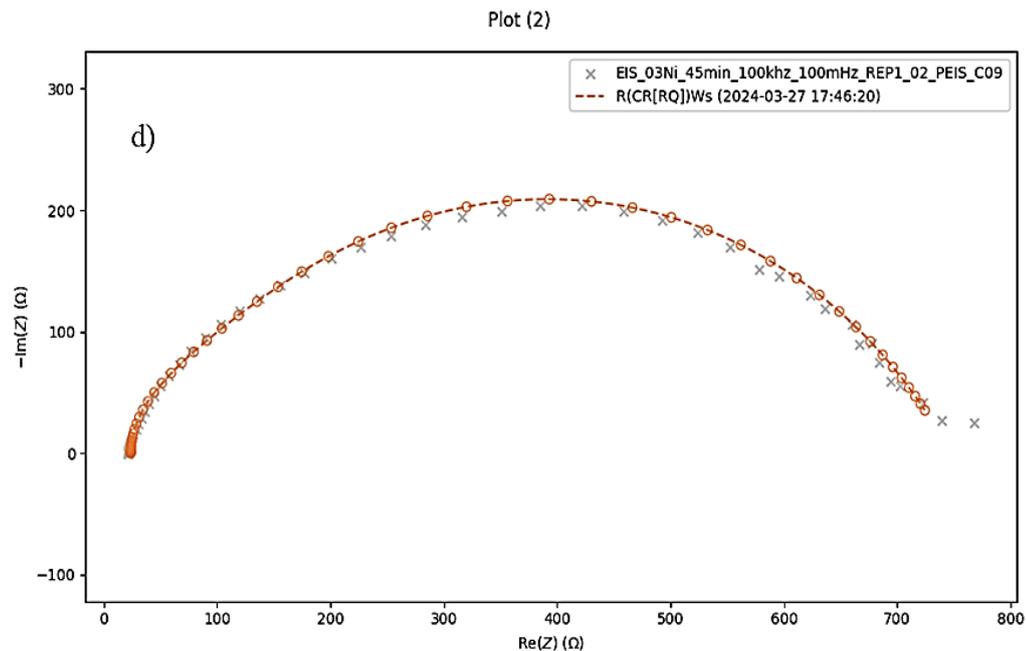
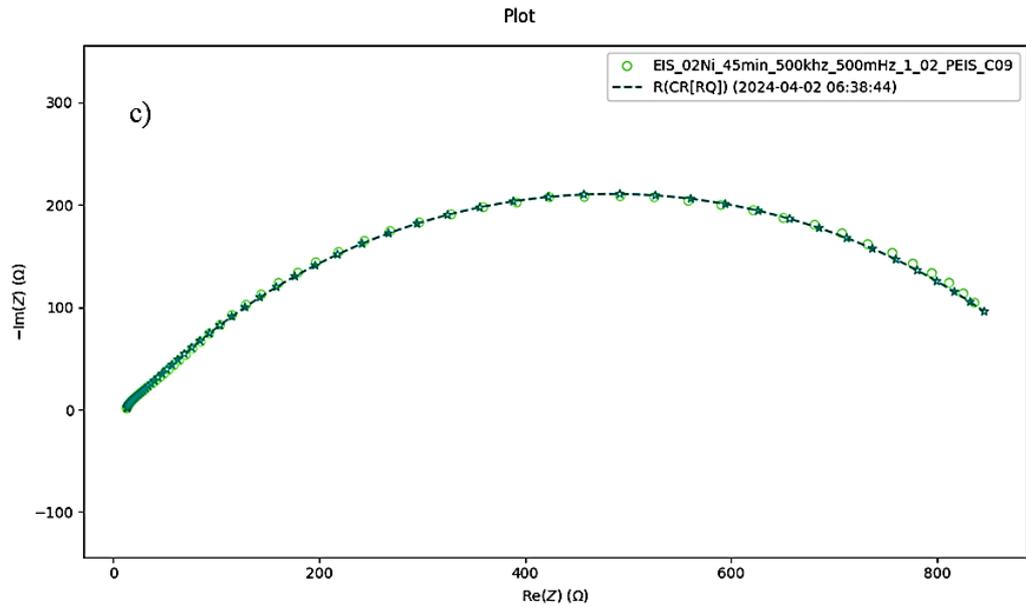
4.4.2 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica

A Figura 35 mostra os gráficos de Nyquist utilizando o software DearEIS (v.4.2.1) dos espectros de impedância experimentais e ajustados para o metal de base e para a deposição da liga Zn-Ni a partir de banhos com diferentes concentrações de níquel. Em ambos os casos, a correlação entre os dados experimental e simulado foi bastante aceitável.

O espectro registrado para o metal de base, Figura 35 (a), mostra um loop capacitivo em faixa de alta frequência (HF) seguido por um arco ligeiramente curvo ou deprimido na região de baixa frequência. Isto geralmente indica que há um processo distribuído ou não uniforme ocorrendo na dupla camada eletroquímica. Esta distribuição não uniforme pode ser resultado da não homogeneidade da superfície do eletrodo, como a variação da rugosidade da superfície, a presença de defeitos superficiais ou a distribuição desigual dos locais ativos, causando um arco deprimido no gráfico de Nyquist devido ao comportamento não ideal da sua superfície.

Figura 35 - Diagrama de Nyquist: metal de base (a), 11.32% de Ni (b), 17.27% de Ni (c), 19.54% de Ni (d).





Fonte: Elaboração própria.

Observa-se que a resposta da impedância mudou significativamente após a adição dos íons metálicos na camada eletrodepositada. Verifica-se que as parcelas de Nyquist obtidas não produzem semicírculos perfeitos devido à dispersão de frequência, bem como à heterogeneidade da superfície dos eletrodos resultante da rugosidade superficial, impurezas e formação de camadas porosas. De acordo com Vo *et al* (2024) a razão para os gráficos de Nyquist não formarem semicírculos perfeitos como previsto pela teoria EIS pode ser explicada também da seguinte forma: A interface eletrificada entre o substrato e o meio não cabe em um

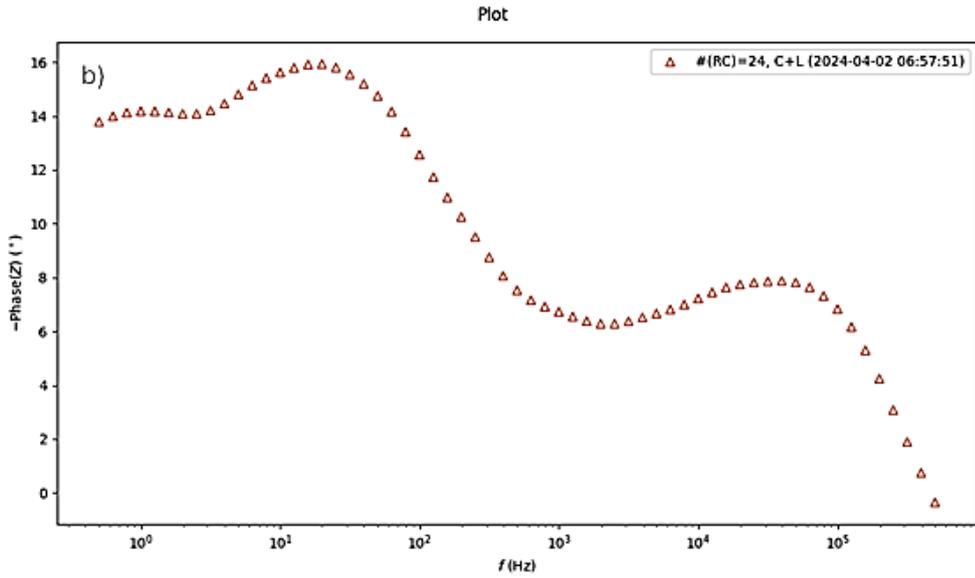
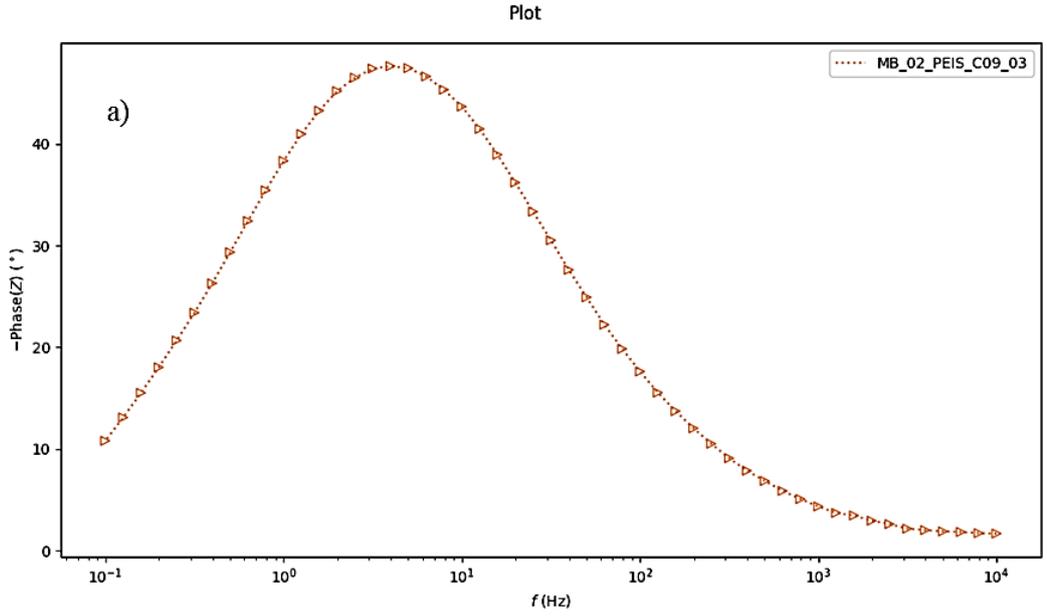
capacitor real. A distribuição de carga é governada por íons no lado da solução, enquanto os elétrons a governam no lado do metal. Como os íons são significativamente maiores que os elétrons, eles ocuparão uma quantidade significativa de espaço no lado da solução da dupla camada.

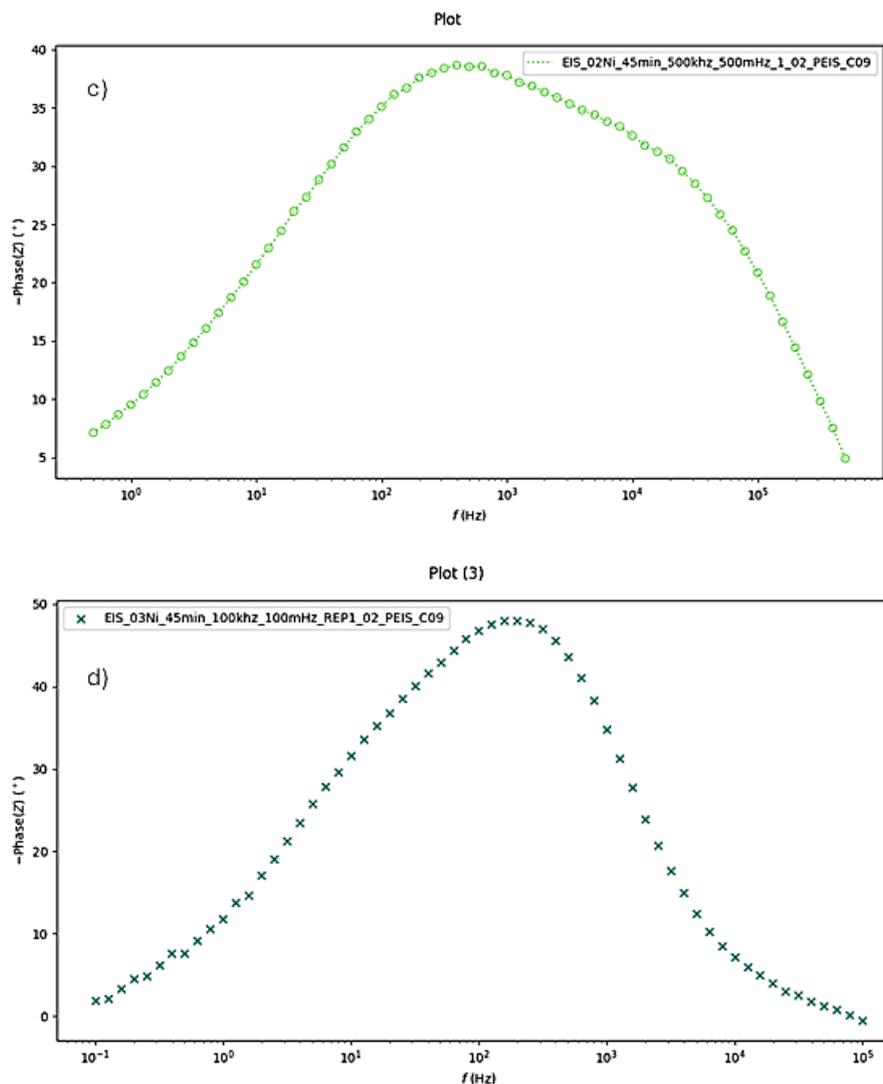
O gráfico de Nyquist para a composição de 11,32% de Ni no revestimento difere do comportamento apresentado pelas demais condições exibindo duas constantes de tempo que são caracterizadas pelo aparecimento de dois semicírculos. Estes arcos podem ocorrer devido à formação de uma camada porosa de óxido. Assim, esses óxidos podem ser produtos de corrosão da liga, como ZnO, Zn(OH)₂, ZnCO₃, Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ e n₅(OH)₈C₁₂·H₂O que ocorrem mais comumente para baixas concentrações de níquel. À medida que a concentração de níquel aumenta, a resistência à corrosão do revestimento aumenta progressivamente devido ao enriquecimento da superfície com Ni (SRIRAMAN *et al*, 2013).

Embora não se forme um semicírculo perfeito, pode-se observar que maiores teores de níquel nos revestimentos (17,27 e 19,54%) provoca a formação de um arco mais capacitivo, comparado à curva do metal de base e para a composição de 11,32% de níquel, o que induz um aumento no diâmetro do arco. A interseção da curva com o eixo x (Re(Z)) fornece dados de resistência à polarização, pode-se dizer que a relação entre o diâmetro do arco e o aumento da resistência à polarização é direta. Diagramas de Nyquist compostos por arcos capacitivos de maior diâmetro sugerem ligas com maior resistência à corrosão (TOZAR e KARAHAN, 2014, JYOTHEENDER *et al*, 2023). Portanto, de acordo com a Figura 35, as ligas com maiores concentrações de níquel na composição do banho foram mais resistentes à corrosão, indicando que houve melhora nas propriedades anticorrosivas da liga. Estes resultados são consistentes com os estudos de resistência a polarização linear anteriormente realizados.

A Figura 36 apresenta o diagrama de Bode para o metal de base e para as amostras revestidas com a liga zinco-níquel. O diagrama de Bode auxilia na identificação do número de constantes de tempo (RC ou RQ) relacionado ao circuito elétrico equivalente. No entanto, os picos ficam pouco evidente nas figuras 36 (c) e 36 (d), sendo apenas identificadas pelo software. Na Figura 36 (b), identifica-se claramente duas constantes de tempo para $R_{ct}C_{dl}$ e $R_{ct}Q_{dl}$.

Figura 36 - Diagrama de Bode: metal de base (a), 11,32% de níquel (b), 17,27% de níquel (c), 19,54% de níquel (d).





Fonte: Elaboração própria.

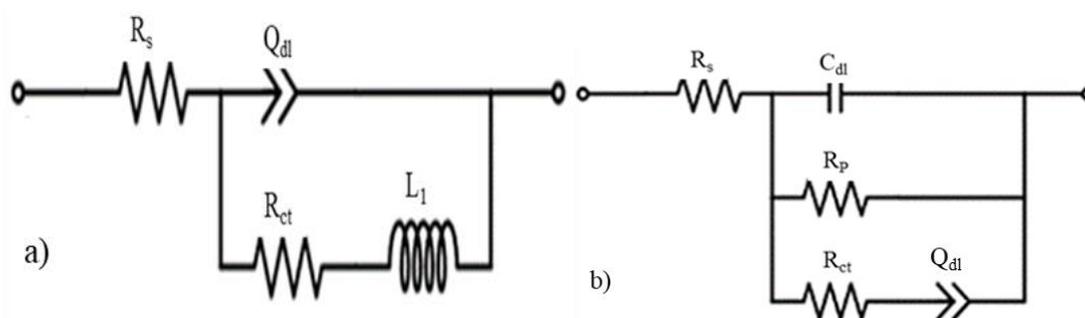
A seleção de um circuito equivalente apropriado é fundamental para ajustar e interpretar com precisão os dados de EIS. O circuito equivalente deve ser fisicamente significativo e relevante para o sistema eletroquímico que está sendo estudado, e deve ser o mais simples possível, enquanto ainda captura as características importantes do sistema, porque a adição de muitos elementos de circuito pode levar ao “overfitting”, o que pode resultar em previsões de modelo ruins e dificuldade em interpretar os parâmetros ajustados. Ele deve fornecer um bom ajuste aos dados experimentais, e isso pode ser avaliado calculando-se a raiz quadrada do erro quadrático médio.

Ajustando o gráfico de Bode a um modelo de circuito equivalente, é possível estimar vários parâmetros do sistema, como a resistência da solução, resistência de transferência de carga, a capacitância da dupla camada eletroquímica, entre outros. Os espectros de impedância foram analisados utilizando o software dearEIS (v.4.2.1), e a qualidade do ajuste foi avaliada

comparando-se os dados experimentais com os dados simulados e calculando-se o valor do qui-quadrado. Um valor de qui-quadrado em torno de 10^{-5} significa um ajuste altamente preciso com um número mínimo de componentes (BOUKAMP, 1986).

Todos os elementos do circuito equivalente foram consistentes com os dados. O circuito equivalente que apresenta um equilíbrio adequado entre relevância física e simplicidade está representado na Figura 37 e foi utilizado para modelar os parâmetros da dupla camada eletroquímica com base nos ajustes dos dados experimentais dos espectros de impedância.

Figura 37 - Circuitos equivalentes usados para ajustar resultados experimentais de impedância eletroquímica: (a) Metal de base. (b) Eletrodeposição Zn-Ni.



Fonte: Elaboração própria.

Os elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 37 utilizado para ajustar os dados de impedância para o MB e para as ligas eletrodepositadas são descritos a seguir:

- R_s é a resistência ôhmica da solução ácida;
- Q_{dl} é o elemento de fase constante da dupla camada elétrica;
- R_{ct} é a resistência à transferência de carga através da dupla camada elétrica, podendo ser entendida como a resistência à transferência de carga global do processo;
- L_1 é o elemento do circuito indutivo;
- Q_p é o elemento de fase constante da camada porosa de cloreto de níquel;
- R_p é a resistência oferecida pela camada porosa de zn-ni;
- C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica.

Os parâmetros de impedância para o MB e para as ligas eletrodepositadas são mostrados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente, e foram obtidos por meio do ajuste aos dados experimentais de impedância utilizando a ferramenta Zfit do Software Ec-Lab V11.01.

Tabela 9 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente para o metal de base (Obs: $n_{dl} < 1$ para um capacitor não ideal e $n_L < 1$ para um indutor não ideal).

Efeito	$R_s(\Omega)$	$Q_{dl}(S.s(n_{dl}))$	n_{dl}	$R_{ct}(\Omega)$	$L [H*s^{(n_L-1)}]$	n_L	Chi-quadrado
MB	13,3	0,00196	0,689	246	46	0,711	9×10^{-5}

Tabela 10 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente para as ligas eletrodepositadas. (Obs: $n_{dl} < 1$ para um capacitor não ideal).

Composição de níquel (%em peso)	$R_s(\Omega)$	$Q_{dl}(S.s^{(n)})$	n_{dl}	$R_{ct}(\Omega)$	$R_p(\Omega)$	$C_{dl}(F)$	Chi-quadrado
11,32	13	0,00573	0,415	4,08	82	$8,25 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$
17,27	13,5	$9,89 \times 10^{-5}$	0,536	12,2	940	$1,93 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-5}$
19,54	22,2	$13,2 \times 10^{-5}$	0,602	79,4	751	$66,2 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-5}$

Observa-se que a resistência do eletrólito, R_s , se apresenta praticamente a mesma para todos os efeitos, exceto para o teor de níquel de 19,54%, isto indica que a adição de concentrações maiores de níquel ao banho altera a condutividade da solução causando um aumento no valor de R_s . Enquanto isso, R_p representa a resistência dos poros no filme passivo e está ligado à condução iônica dentro da estrutura da camada passiva, revelando o grau de proteção contra a corrosão fornecido pelo filme passivo à liga base. R_{ct} representa a resistência à corrosão dos depósitos investigados, e seus valores são obtidos após o ajuste dos dados experimentais com os valores simulados utilizando o circuito equivalente.

A resistência à transferência de carga (R_{ct}) deve ser alta para obter uma alta resistência à corrosão. Da mesma forma, a capacitância de camada dupla indica a quantidade de segregação de carga, ou seja, um valor maior indica a dissolução do revestimento e a formação de produtos de corrosão. Portanto, o valor de R_{ct} deve ser alto para obter alta resistência à corrosão, e o valor de capacitância de camada dupla deve ser menor.

O aumento do R_{ct} que se correlaciona com o aumento do potencial, observado a partir das curvas de Tafel, é atribuído a mudanças nas características da camada protetora formada na superfície da amostra. Especificamente, a camada torna-se cada vez mais compacta e mais espessa, como visto na diminuição da capacidade C_{dl} com o potencial crescente. Esses baixos valores de C_{dl} são devido ao aumento na espessura da dupla camada elétrica, sugerindo que

maiores concentrações de níquel inibem a corrosão do metal via adsorção na interface metal/solução.

O aumento da concentração de níquel nas ligas eletrodepositadas resultou nos menores valores para o elemento de fase constante, Q_{dl} , indicando que a dupla camada elétrica formada, nestes casos, apresenta menor acúmulo de cargas iônicas, que pode ser atribuído às reações faradaicas mais intensas nesta condição. Pode-se observar que o valor de n_{dL} aumenta com o aumento da concentração de níquel, isto pode ocorrer devido a diminuição da heterogeneidade superficial, devido a adsorção dos íons metálicos na sua forma reduzida sobre a superfície da liga Zn-Ni.

4.5 Cálculo do hidrogênio retido nos depósitos

A absorção de hidrogênio durante a eletrodeposição é um fenômeno preocupante, pois a difusão do hidrogênio através do revestimento e, posteriormente, no substrato pode modificar as propriedades do depósito e torná-lo inútil (HILLIER; ROBINSON, 2004). Essa absorção de hidrogênio pode causar a fragilização severa do aço, entretanto, dependendo dos parâmetros de galvanização, a retenção de hidrogênio nos depósitos pode ser algo benéfico tendo em vista que o hidrogênio ficará retido nos depósitos e não se difundirá para o metal de base.

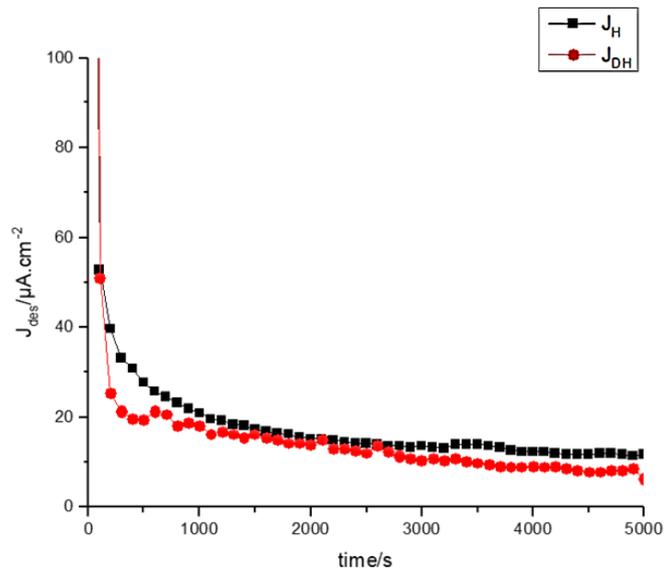
Sabe-se que a galvanoplastia de Zn-Ni é acompanhada pela geração de hidrogênio como reação lateral durante o processo de deposição. O hidrogênio produzido durante o processo de revestimento pode estar na interface aço-revestimento ou difundir-se para dentro do substrato de aço, o que pode levar ao fenômeno de fragilização por hidrogênio (RAVIKUMAR *et al*, 2024).

De acordo com Carr e Robinson (1995) a quantidade de hidrogênio absorvida pelos depósitos é criticamente dependente da composição da deposição. Dependendo das condições de deposição, grandes quantidades de hidrogênio ficam retidas nos revestimentos e continuam a se difundir no aço por longos períodos após a conclusão do processo de galvanização. O cálculo da quantidade de hidrogênio retido nos depósitos foi realizado baseando-se na técnica desenvolvida por Zakroczymsky (1982). O procedimento consiste em realizar duas cronoamperometrias comparativas: uma medição de corrente em relação ao tempo com o metal hidrogenado através da eletrodeposição e, em seguida, realiza-se o mesmo procedimento após a amostra depositada ser desidrogenada à 150°C.

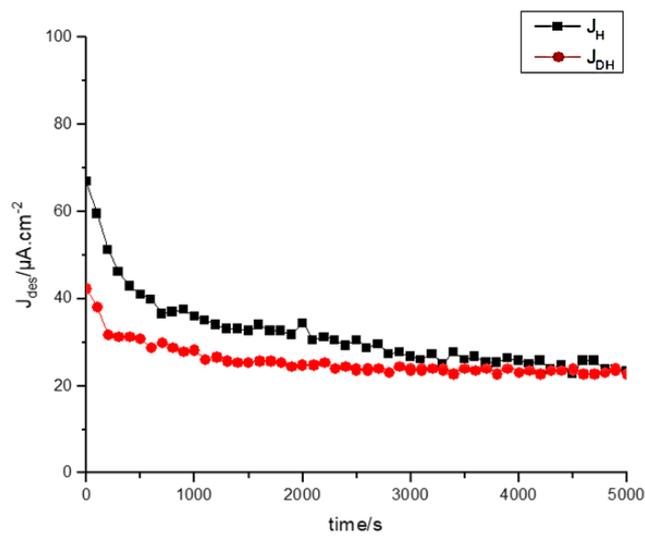
As Figuras 38 (a), (b) e (c) mostram as curvas (linhas pretas) das taxas de desorção de hidrogênio adsorvido pelo revestimento de Zn-Ni e as demais curvas (linhas vermelhas)

representam as taxas de dessorção obtidas para as demais amostras revestidas de AISI 1020, porém submetidas ao processo de dessorção térmica por 3 horas a uma temperatura de 150°C (J_{DH}).

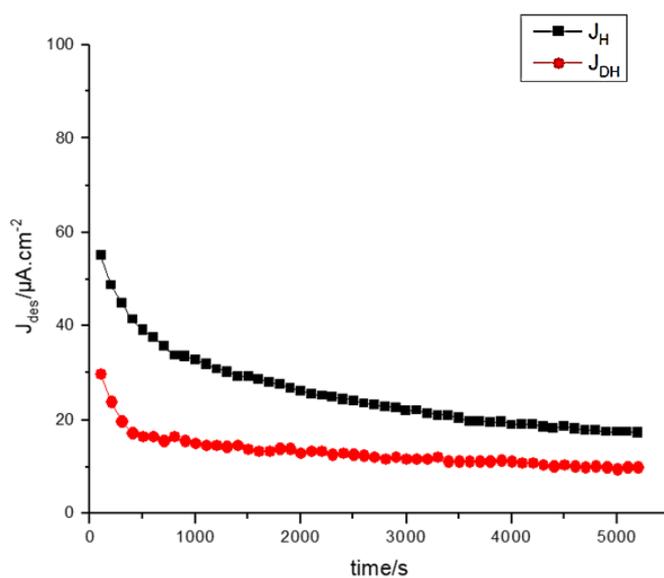
Figura 38 - Taxa de dessorção de hidrogênio para as seguintes porcentagens em peso de níquel nos revestimentos: (a) 11,32% Ni; (b) 17,27% Ni e (c) 19,54% Ni.



(a)



(b)

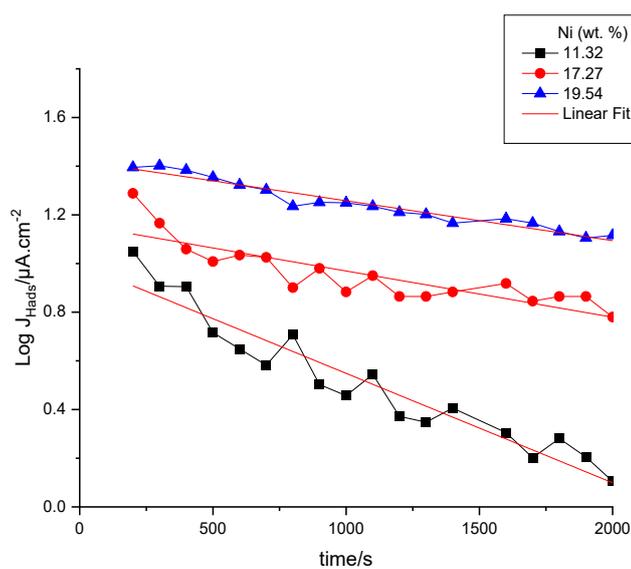


(c)

Fonte: Elaboração própria.

Os dados obtidos usando a Equação 45 são mostrados na Tabela 11. Esses resultados estimam a quantidade de hidrogênio ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) adsorvida no revestimento de Zn-Ni e provavelmente uma certa quantidade solubilizada na subsuperfície do substrato AISI 1020.

Figura 39 - Taxa de dessorção de hidrogênio adsorvido na liga Zn-Ni para diferentes composições de níquel em peso (%).



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 11 - Valores obtidos para a quantidade de hidrogênio adsorvido nos depósitos durante a eletrodeposição.

Ni (% em peso)	α (A/cm ²) x10 ⁶	β (s ⁻¹) x10 ⁴	Q _{Hads} (C/cm ²)	Q _{Hads} /F(mol/cm ²) x10 ⁷
11,32	9,95	-4,49	0,022	2,28
17,27	14,42	-1,96	0,073	7,56
19,54	26,36	-1,66	0,158	16,37

Fonte: Elaboração própria.

A partir dos dados apresentados na Tabela 11, pode-se afirmar que a quantidade de hidrogênio retido nos depósitos relaciona-se com as diferentes composições de níquel. Observa-se que a quantidade de hidrogênio retido foi maior para os ensaios com maiores teores de níquel. Isto acontece porque a adição de níquel ao banho altera as condições e a natureza dos depósitos, influenciando diretamente na absorção e difusão de hidrogênio no metal.

O níquel (Ni) e o zinco (Zn) têm diferentes configurações eletrônicas que afetam suas interações com átomos de hidrogênio. O arranjo dos átomos na superfície da liga pode levar à formação de sítios aprisionadores mais ou menos favoráveis à adsorção de hidrogênio. Por outro lado, fica claro que imperfeições do revestimento, como rachaduras, microporosidade e distribuição anisotrópica de átomos, podem desempenhar um papel significativo na adsorção de hidrogênio.

Alterar a proporção de zinco para níquel altera a estrutura eletrônica e morfológica do revestimento, o que pode ter um efeito sinérgico nas energias de adsorção. As propriedades eletrônicas do Ni significam que superfícies ricas neste elemento ligam o hidrogênio mais fortemente. A adsorção de hidrogênio em superfícies contendo apenas zinco é menor do que naquelas contendo níquel, mas a adição de Zn fornece maior resistência à corrosão (aumento da camada passiva) e também contribui para a melhoria adsortiva do revestimento.

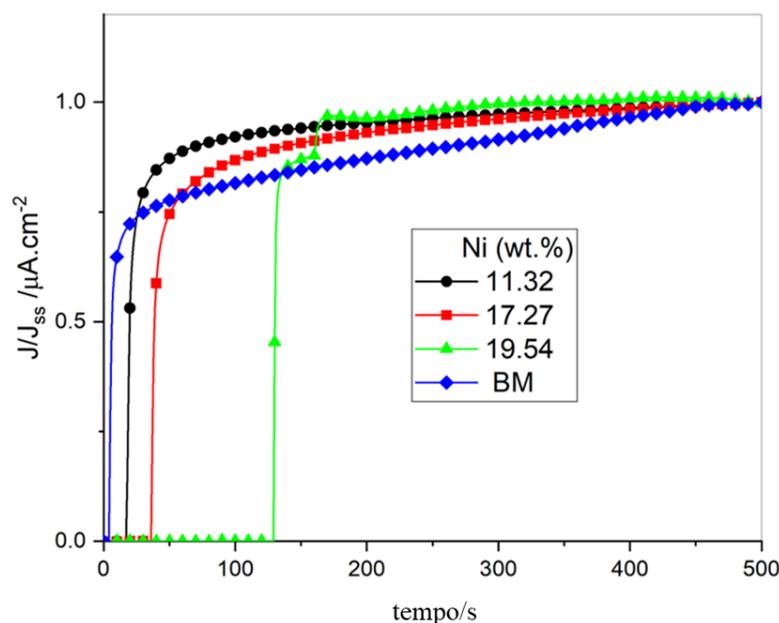
Yu *et al.*, 2021, constataram que após a eletrodeposição da liga zinco-níquel sobre o aço avaliado os átomos de hidrogênio permaneceram fortemente presos dentro das camadas de revestimento e na interface entre a camada de revestimento e o substrato de aço, de modo que dificilmente conseguiriam permear o substrato de aço. A eletrodeposição simultânea de Zn e Ni sobre o aço reduz o coeficiente de difusão de hidrogênio e, conseqüentemente, o hidrogênio permanece absorvido na superfície do depósito, não se difundindo para o interior do metal de base.

A quantidade máxima de hidrogênio se encontra na interface do depósito, onde existe uma camada rica em níquel, onde 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 pelo metal de base (EL-HAJJAMI *et al*, 2008). Sadananda *et al* (2021) realizaram uma extensa revisão da galvanoplastia de ligas Zn-Ni e sua estabilidade sob fragilização por hidrogênio. De acordo com os autores, a fragilização pelo hidrogênio torna-se uma limitação intrínseca desses revestimentos, uma vez que a emissão de hidrogênio é inevitável durante a galvanoplastia. Entretanto, os autores concluíram que os revestimentos de Zn-Ni são mais adequados como revestimentos do que apenas o zinco puro.

4.6 Permeação Eletroquímica por Hidrogênio

A partir da densidade de corrente normalizada (J/J_{SS}) mostrada na Figura 40, os resultados apresentados na Tabela 12 mostram o *break-through time* (t_b), difusividade aparente (D_{app}), permeabilidade (P) e solubilidade (S) do aço AISI 1020 revestido (BM/Zn-Ni) e do metal base (MB). Como o AISI 1020 é um aço de baixo carbono com estrutura ferrítica (CCC), pode-se observar que a difusividade do hidrogênio através desta liga metálica é relativamente alta. No entanto, há uma diminuição gradual na difusividade do hidrogênio com o teor de Ni depositado, resultando em um aumento no tempo de ruptura de 5 para 129 segundos. Este fenômeno pode ser atribuído ao aumento do teor de Ni no revestimento Zn-Ni, que leva a um refinamento e redução do tamanho do grão, contribuindo para uma maior densidade de átomos e, portanto, um aumento na adsorção de hidrogênio. Essas descobertas apoiam a suposição de que um aumento do teor de Ni no revestimento resulta na formação de uma barreira mais eficaz à difusão de hidrogênio no metal base (CARVALHO *et al*, 2017, ARAUJO *et al*, 2014).

Figura 40 - Curvas de permeação de hidrogênio normalizadas para diferentes composições de níquel por peso (%).



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 12 - Estimativa dos parâmetros de *break-through time* (t_b), difusividade aparente (D_{app}), permeabilidade (P) e solubilidade (S).

	t_b (s)	$D_{app} \times 10^5$ (cm^2/s)	$P \times 10^{10}$ ($\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$)	$S \times 10^8$ (mol/cm^3)
Metal Base	5	15,40	3,28	2,13
Liga Zn-Ni				
(composição em peso % de Ni)				
11,32	17	4,53	3,63	8,02
17,27	36	2,14	1,25	5,85
19,54	129	0,15	2,74	45,8

Fonte: Elaboração própria.

O aumento observado no tempo de ruptura (t_b), conforme ilustrado na Tabela 12 e na Figura 40, oferece evidências eletroquímicas indiretas, porém significativas, de um melhor aprisionamento irreversível de hidrogênio. O atraso gradual no início da corrente de oxidação do hidrogênio no lado da detecção sugere que uma porção maior de hidrogênio fica aprisionada em locais profundos ou irreversíveis dentro do revestimento, levando a uma diminuição na difusividade efetiva. Esta observação é consistente com as interpretações encontradas na

literatura, que associam tempos de ruptura mais longos à maior imobilização do hidrogênio nos locais de aprisionamento.

A solubilidade (S) é definida como a quantidade de hidrogênio que pode ser dissolvida no metal base revestido sob condições específicas de temperatura e pressão. A solubilidade do hidrogênio em aços ferríticos, como o AISI 1020, é relativamente baixa em comparação aos aços austeníticos. A estrutura cristalina cúbica centrada no corpo (CCC) da ferrita não acomoda hidrogênio tão facilmente quanto a estrutura cúbica de face centrada (CFC) da austenita. No entanto, entre os parâmetros mais significativos para investigar danos por hidrogênio em ligas metálicas está a permeabilidade ao hidrogênio (P).

O conceito de permeabilidade integra os efeitos da difusividade e solubilidade, fornecendo assim uma compreensão abrangente da interação entre o hidrogênio e a matriz cristalina da liga metálica. É evidente que a medição dessa permeabilidade será influenciada pelo revestimento de uma liga eletrodepositada em uma amostra. É reconhecido que o hidrogênio tem uma energia de adsorção maior em níquel (Ni) do que em zinco (Zn). No entanto, isso não significa que o hidrogênio permanecerá permanentemente adsorvido em Ni. A adsorção é um processo dinâmico e reversível influenciado por várias condições, mesmo sem uma mudança na temperatura.

A presença de impurezas, óxidos ou outras espécies adsorvidas, rugosidade, defeitos cristalinos, a distribuição proporcional entre armadilhas de hidrogênio reversíveis e irreversíveis e características morfológicas da superfície podem influenciar a adsorção. Alterar a concentração de níquel Ni em ligas Zn-Ni enquanto mantém a concentração de Zn constante pode afetar significativamente a adsorção de hidrogênio devido aos efeitos sinérgicos entre os dois elementos.

O ligeiro aumento na permeabilidade de 3,28 para $3,63 \times 10^{-10}$ ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) pode ser observado quando o metal base foi revestido com 11,82% em peso de Ni, indicando que o aumento no hidrogênio solubilizado foi parcialmente retido. O maior teor de Ni obtido levou à descoberta de que, apesar da maior solubilidade de $45,8 \times 10^{-8}$ (mol.cm^{-3}) para 19,54% em peso de Ni, uma menor permeabilidade estimada de $2,74 \times 10^{-10}$ ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) foi determinada.

É importante notar que, apesar do aumento na adsorção com Ni, outro fator importante a ser considerado é a relação entre as armadilhas de hidrogênio reversíveis e irreversíveis presentes tanto no revestimento quanto no metal base. A proporção de Zn para Ni pode alterar a solubilidade do hidrogênio e a densidade de defeitos cristalinos. Em geral, a adição de Ni ao Zn melhora a resistência à corrosão e pode alterar o número e o tipo de locais de retenção.

Ligas com mais Ni podem ter mais precipitados e outros defeitos que atuam como sítios irreversíveis. A interação do hidrogênio com a microestrutura da liga pode levar à formação de compostos intermetálicos e/ou hidratos. Esses compostos podem, por sua vez, atuar como armadilhas irreversíveis se o hidrogênio for quimicamente incorporado à estrutura do material. De particular interesse foi a observação de um efeito intrigante para o teor intermediário de 17,27% em peso de Ni, que resultou em um resultado estimado de permeabilidade ($1,25 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) que foi menor do que o das outras composições.

A relação entre sítios de hidrogênio reversíveis e irreversíveis em uma liga de Zn-Ni é um fenômeno complexo dependente de fatores microestruturais, composição, mecanismos sinérgicos e condições de carga e exposição ao hidrogênio. Em ligas com alta densidade de defeitos, como precipitados e inclusões, espera-se um número maior de sítios irreversíveis, enquanto ligas com estrutura mais homogênea ou menor densidade de defeitos podem favorecer sítios reversíveis. É possível que um efeito sinérgico tenha ocorrido para essa composição, contribuindo para a formação de uma proporção maior de sítios de aprisionamento irreversíveis no revestimento.

4.7 Análise Estatística dos dados

Através das variáveis utilizadas no planejamento experimental para a realização da eletrodeposição dos revestimentos de Zn-Ni e dos resultados obtidos foi feita a análise dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência de deposição, resistência a polarização e taxa de corrosão dos revestimentos utilizando o software *Minitab Statistics 21* para estimar o efeito das variáveis sobre as respostas. O objetivo da análise estatística foi definir as condições ótimas para a realização dos ensaios experimentais. A Tabela 13 mostra a matriz de planejamento com as variáveis avaliadas e as respectivas respostas.

Tabela 13 - Matriz de planejamento FCCCD de duas variáveis de entrada com os resultados experimentais para a eficiência de deposição.

Experimento	Fator 1 Concentração de níquel (mol. L ⁻¹)	Fator 2 Tempo de deposição (min.)	Eficiência de deposição (%)	Rp (Ω)	CR (mmpy)
1	0,1	15	48,15	53,60	0,68
2	0,3	15	64,42	80,50	0,33
3	0,1	45	48,50	57,30	0,60
4	0,3	45	72,20	145,0	0,26
5	0,1	30	46,52	55,80	0,48
6	0,3	30	66,51	130,0	0,30
7	0,2	15	64,86	59,70	0,39
8	0,2	45	65,96	108,0	0,36
9	0,2	30	65,12	91,20	0,24
10	0,2	30	65,14	93,10	0,22

Fonte: Elaboração própria.

A Equação 52 apresenta a equação de regressão em unidades codificadas para a eficiência de deposição. O modelo que mais ajustou-se aos dados foi o modelo matemático linear, onde C_{Ni} é a concentração de níquel, t_{dep} é o tempo de deposição e $C_{Ni} \cdot t_{dep}$ é o efeito da interação dos fatores. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos mais significativos. Os resultados são apresentados na tabela ANOVA (Tabela 14). O resultado da Equação 52 foi avaliado pelo teste F, realizado a partir da análise de variância, e o teste de hipóteses “p”, ambos validaram o modelo estatístico linear obtido.

$$E_{dep\%} = 60,74 + \mathbf{9,99} C_{Ni} + 1,54 t_{dep} + 1,86 C_{Ni} t_{dep} \quad (52)$$

Tabela 14 - Tabela ANOVA para os dados de eficiência de deposição ($E_{dep\%}$).

Fonte de variação	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-p
Modelo	3	627,367	209,122	8,70	0,013
Linear	2	613,579	306,790	12,77	0,007
C_{Ni}	1	599,376	599,376	24,95	0,002
t_{dep}	1	14,203	14,203	0,59	0,471
Interação com 2 Fatores	1	13,788	13,788	0,57	0,477
$C_{ni} * t_{dep}$	1	13,788	13,788	0,57	0,477
Erro	6	144,150	24,025		
Falta de ajuste	5	144,150	28,830	240875,24	0,002
Erro puro	1	0,000	0,000	*	*
Total	9	771,517			

Fonte: *Minitab Statistics 21*.

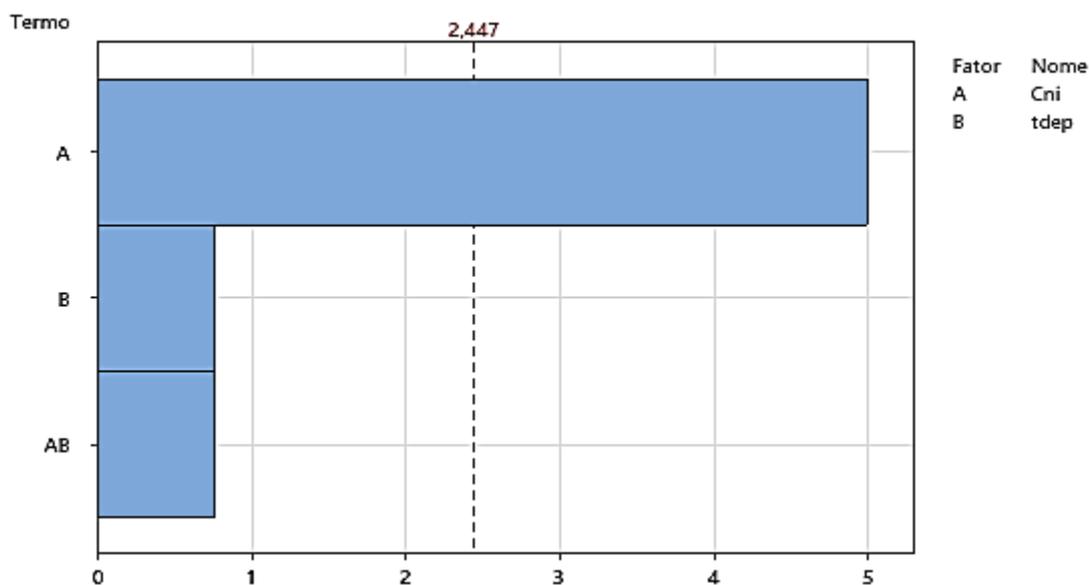
O valor de “p” para cada termo testa a hipótese nula de que o coeficiente é igual a zero (sem efeito). Um valor de p baixo ($< 0,05$) indica que se pode rejeitar a hipótese nula. Na Tabela 14, pode-se observar que a única variável preditora significativa é a concentração de níquel, pois apresenta valor de $p < 0,05$. No entanto, o valor de “p” para o tempo de deposição e a interação entre os fatores (0,471 e 0,477, respectivamente) é maior do que o alfa comum de 0,05, o que indica que os mesmos não são estatisticamente significativos.

A razão entre as médias quadráticas do Modelo e Erro é utilizada no teste F e avaliada comparando com o valor tabelado na distribuição de Fisher, considerando os graus de liberdade para obter o valor tabelado. Por exemplo, na Tabela 14, o F tabelado é $F_{2,6} = 5,14$ e o valor calculado é 12,77. Como o valor calculado é superior ao tabelado, tem-se que o modelo linear obtido é significativo pois os resíduos deixados pelo modelo são pequenos.

A Figura 41 mostra o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada

efeito é representada através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p=0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

Figura 41 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Eficiência de deposição (Edep%).



Fonte: *Minitab Statistics 21*.

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 41), apenas a concentração de níquel foi significativa para a eficiência de deposição, com isto pode-se confirmar com 95% de confiança que a concentração de níquel é a única variável que exerce influência significativa no processo de eletrodeposição resultando em maiores valores para as eficiências do processo de deposição.

A Equação 53 apresenta a equação de regressão em unidades codificadas para a resistência a polarização (R_p). O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo matemático linear. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos mais significativos. Os resultados são apresentados na tabela ANOVA (Tabela 15).

O resultado apresentado na Equação 53 foi avaliado pelo teste F, realizado a partir da análise de variância, e pelo teste de hipóteses “p”, ambos validaram o modelo linear obtido.

$$R_p = 87,42 + \mathbf{31,47} C_{Ni} + \mathbf{19,42} t_{dep} + \mathbf{15,20} C_{Ni} * t_{dep} \quad (53)$$

Tabela 15 - Tabela ANOVA para os dados de resistência a polarização (Rp).

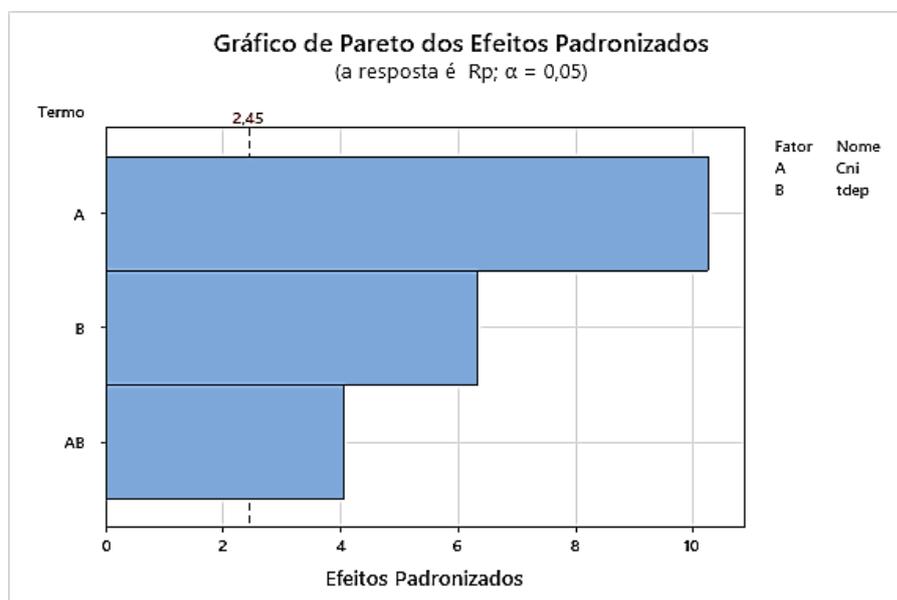
Fonte de variação	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-p
Modelo	3	9127,11	3042,37	53,91	0,000
Linear	2	8202,95	4101,47	72,68	0,000
Cni	1	5940,91	5940,91	105,27	0,000
tdep	1	2262,04	2262,04	40,08	0,001
Interação com 2 Fatores	1	924,16	924,16	16,38	0,007
Cni*tdep	1	924,16	924,16	16,38	0,007
Erro	6	338,61	56,43		
Falta de ajuste	5	336,80	67,36	37,32	0,124
Erro puro	1	1,80	1,80	*	*
Total	9	9465,72			

Fonte: *Minitab Statistics 21*.

Na Tabela 15 pode-se observar que as duas variáveis preditoras (Cni e tdep), assim como a interação entre elas, são estatisticamente significativas de acordo o teste de hipóteses pois apresentam valor de $p < 0,05$. A partir do teste F observa-se que o valor de F calculado (72,68) é superior ao valor tabelado ($F_{2,6} = 5,14$) validando o modelo linear obtido (Equação 53). De acordo com o modelo obtido, a concentração de níquel e o tempo de deposição influenciam a resposta. Ou seja, mantendo-se constante a concentração de níquel e aumentando-se o tempo de deposição percebe-se que o parâmetro Rp aumenta. Isto justifica a significância de ambos os parâmetros apontada no gráfico de Pareto (Figura 42).

De acordo com o gráfico de Pareto, Figura 42, pode-se confirmar com 95% de confiança que a concentração de níquel é a variável que exerce maior influência sobre os valores de Rp obtidos. O tempo de deposição também exerce influência sobre a resposta, entretanto, esta influência apresenta-se de forma secundária em menor significância.

Figura 42 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Resistencia a Polarização (Rp).



Fonte: *Minitab Statistics 21*.

A Equação 54 apresenta a regressão em unidades codificadas para a taxa de corrosão (CR). O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo matemático quadrático. A Tabela 16 apresenta a ANOVA para os dados de taxa de corrosão. O resultado apresentado na Equação 54 foi avaliado pelo teste F, realizado a partir da análise de variância, e pelo teste de hipóteses “p”, ambos validaram o modelo quadrático obtido.

$$\begin{aligned}
 CR (mmpy) = & 0,3029 - 0,1117 C_{Ni} - 0,1133 t_{dep} + 0,0493 C_{Ni} * C_{Ni} + 0,1843 t_{dep} * \\
 & t_{dep} - 0,0475 C_{Ni} * t_{dep}
 \end{aligned}
 \tag{54}$$

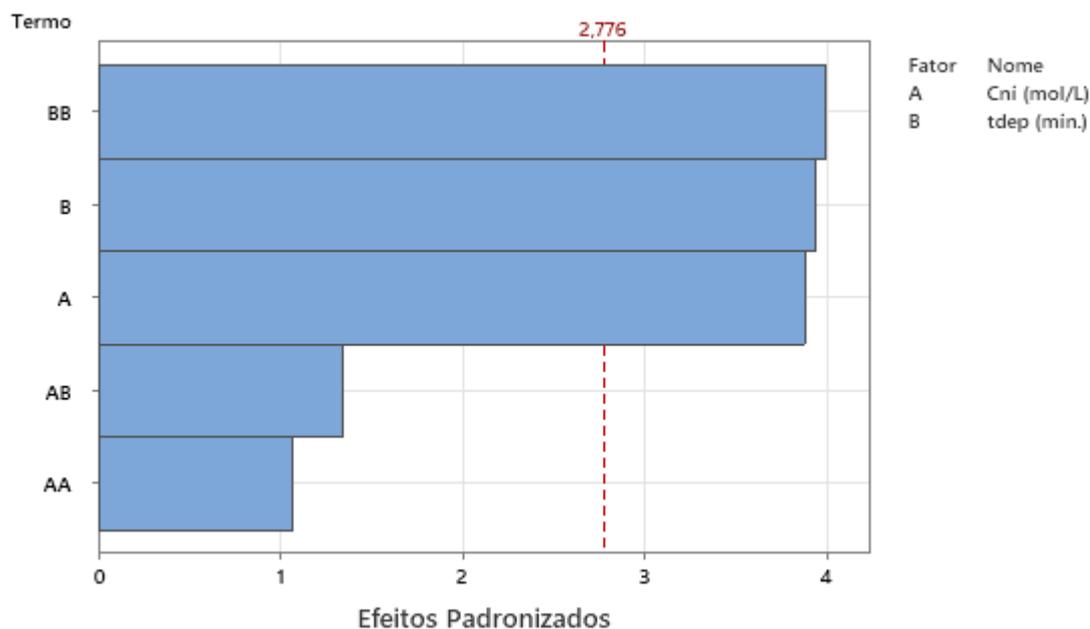
Tabela 16 - Tabela ANOVA para os dados de taxa de corrosão (CR).

Fonte de variação	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-p
Modelo	5	0,255511	0,051102	10,27	0,021
Linear	2	0,151883	0,075942	15,27	0,013
Cni	1	0,074817	0,074817	15,04	0,018
tdep	1	0,077067	0,077067	15,49	0,017
Quadrado	2	0,094603	0,047301	9,51	0,030
Cni*Cni	1	0,005668	0,005668	1,14	0,346
tdep*tdep	1	0,079243	0,079243	15,93	0,016
Interação com 2 fatores	1	0,009025	0,009025	1,81	0,249
Cni*tdep	1	0,009025	0,009025	1,81	
Erro	4	0,019899	0,004975		
Falta de ajuste	3	0,0019449	0,006483	14,41	0,0191
Erro puro	1	0,000450	0,000450	*	*
Total	9	0,275410			

Fonte: *Minitab Statistics 21*.

Na Tabela 16 pode-se observar que as duas variáveis preditoras (C_{ni} e t_{dep}), assim como o quadrado da variável tempo de deposição, são estatisticamente significativas de acordo com o teste de hipóteses pois apresentam valor de $p < 0,05$. A partir do teste F observa-se que o valor de F calculado (9,51) é superior ao valor tabelado ($F_{2,4} = 6,94$) validando o modelo quadrático obtido (Equação 54). De acordo com o gráfico de Pareto, Figura 43, pode-se afirmar que a concentração de níquel e o tempo de deposição são estatisticamente significativos ao nível 0,05 com os termos do modelo quadrático obtido para a taxa de corrosão apresentado na Equação 54.

Figura 43 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Taxa de Corrosão (CR).



Fonte: *Minitab Statistics 21*.

Como o diagrama de Pareto exibe o valor absoluto dos efeitos, é possível determinar quais efeitos são grandes, mas não é possível determinar quais efeitos aumentam ou diminuem a resposta. A partir dos coeficientes codificados dos efeitos no modelo obtido pode-se observar que a concentração de níquel e o tempo de deposição atuam na direção oposta aos efeitos. Isto está coerente tendo em vista que a taxa de corrosão diminui para maiores concentrações de níquel e tempo de deposição.

A partir da análise estatística e dos diagramas de Pareto foi possível observar que a concentração de níquel é a variável mais significativa para todas as situações avaliadas e o tempo de deposição tem efeito secundário, sendo que para o tempo de 45 minutos foram obtidos melhores resultados para as respostas estudadas: eficiência de deposição, resistência a polarização e taxa de corrosão. Diante disto, o tempo de galvanoplastia foi mantido em 45 min e a composição do banho e a densidade de corrente utilizadas neste trabalho foram adaptadas dos trabalhos (ABOU-KRISHA *et al*, 2007, ELIAZ *et al*, 2010, SORROR e WEI, 2014) e os resultados são discutidos a seguir, conforme citado anteriormente.

5 CONCLUSÕES

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

- A análise de difração de raios X confirmou que todos os revestimentos de liga Zn-Ni_x exibiram uma única estrutura cúbica de fase γ , independentemente do teor de níquel.
- A microscopia eletrônica de varredura revelou que o aumento do teor de níquel levou a um refinamento progressivo do tamanho dos grãos, resultando em depósitos mais compactos e homogêneos.
- Testes de corrosão eletroquímica demonstraram que maiores concentrações de níquel nos revestimentos aumentaram significativamente a resistência à corrosão, atribuída à formação de uma camada passiva mais densa e à morfologia superficial aprimorada.
- Experimentos de dessorção de hidrogênio indicaram que a quantidade de hidrogênio adsorvido aumentou com o teor de níquel, sugerindo interações hidrogênio-metal mais fortes e a formação de sítios de retenção mais eficazes.
- O revestimento Zn-Ni_x com 17,52% em peso de Ni apresentou uma redução pronunciada na permeabilidade ao hidrogênio, atribuída a um efeito sinérgico entre Zn e Ni que favorece a formação de armadilhas de hidrogênio irreversíveis. Além disso, observou-se uma diminuição perceptível e gradual na difusividade aparente do hidrogênio à medida que o teor de níquel aumentava, reforçando ainda mais o papel do revestimento em impedir a entrada de hidrogênio dentro do substrato metálico.

Esses resultados ressaltam o papel crítico da composição da liga no ajuste da microestrutura e do comportamento da interação do hidrogênio em revestimentos de Zn-Ni para maior proteção contra corrosão e fragilização por hidrogênio em componentes de aço.

6 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. Como sugestão para trabalhos futuros são propostos os seguintes temas:

- Analisar outros parâmetros de eletrodeposição, por exemplo, o pH, temperatura, etc.;
- Avaliar a resistência à corrosão em outros meios corrosivos;
- Estudar outras ligas metálicas depositadas do tipo binárias ou até mesmo ternárias, com o intuito de avaliar seu potencial mitigador da permeação por hidrogênio;

REFERÊNCIAS

- ABDEL-LATEEF, H. M., Abdel-Rahman, E. S., & Mohran, H. S. (2015). Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(8), 2807-2816
- ABOU-KRISHA, M.M., ASSAF, F.H. and TOGHAN, A.A. (2007), Electrodeposition of Zn–Ni alloys from sulfate bath. *J. Solid State Electrochem.*, 11, 244–252.
- ALMEIDA, A. F. de. O estudo da eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante. 2019. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2019.
- ALMEIDA, M. R. H. DE; BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F. DE; TULIO, P. C.; CARLOS, I. A. Copper–zinc electrodeposition in alkaline-sorbitol medium: Electrochemical studies and structural, morphological and chemical composition characterization. *Applied Surface Science*, v. 333, p. 13-22, 2015.
- ANDO, S. (2016). Electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys produced from sulfate solutions at high current densities. *Materials transactions*, 57(11), 1908-1914.
- ANWAR, S., KHAN, F., ZHANG, Y., & CAINES, S. (2019). Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(9), 2426-2439.
- 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.
- ARAUJO, D.F. VILAR, E.O., CARRASCO, J.P. (2014). A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys. *Int J Hydrogen Energy* 39:12194–12200.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT – NBR NM 172/2000: Critério de Classificação dos Aços. Rio de Janeiro, 2000.
- ASTM G 148-97. 2003. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique.
- ASTM G 59-97. 2003. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- AZEVEDO, C. A. C., WORMSBECKER, L. E., ADAIME, L. M., MILEK, J. L., & SCHEER, S. (2017, February). *Corrosão em estruturas metálicas*.
- BAI, Y., WANG, Z. H., LI, X. B., HUANG, G. S., LI, C. X., & LI, Y. (2017). Corrosion behavior of low pressure cold sprayed Zn-Ni composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 194-202.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, São Paulo: Editora Unicamp, 2005.

BEHESHTI, M., ISMAIL, M. C., KAKOOEI, S., SHAHRESTANI, S., MOHAN, G., & ZABIHIAZADBONI, M. (2018). Influence of deposition temperature on the corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings: Einfluss der Abscheidetemperatur auf die Korrosionsbeständigkeit von galvanisch aufgebracht Zink-Nickel-Beschichtungen. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 49(4), 472-482.

BOCKRIS, J. O. M., REDDY, A. K. N. (1977). Modern electrochemistry, 6th printing. *ed: Plenum Press, New York*.

BOCKRIS, J. M., REDDY, A. K. N., GAMBOA-ALDECO, M., & PETER, L. M. (2002). Comprehensive Modern Electrochemistry: Modern Electrochemistry, in 3 Volumes: Volume 1 Ionics, 1998, 767 pages, Volume 2A Fundamentals of Electrodeics, 2000, 763 pages, Volume 2B Electrodeics in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science, 2000, 514 pages. *Platinum Metals Review*, 46(1), 15-17.

BOES, N., ZUCHNER, H. (1976). Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *Journal of the Less Common Metals*, 49, 223-240.

BORIES, C., BONINO, J. P., & ROUSSET, A. (1999). Structure and thermal stability of zinc-nickel electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 1045-1051.

BOUKAMP, B. A. (1986). A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid state ionics*, 20(1), 31-44.

BOX, G., DRAPER, N. (2007). Response surfaces, mixtures and ridge analyses; 2ed.. WSPS, Wiley: New York, NY, USA Box, G. E., & Hill, W. J. (1967). Discrimination among mechanistic models. *Technometrics*, 9(1), 57-71.

BREHM, J. W., WRIGHT, R. A., SOLOMON, S., SILKA, L., GREENBERG, J. (1983). Perceived difficulty, energization, and the magnitude of goal valence. *Journal of Experimental Social Psychology*, 19(1), 21-48

BRENNER, A. Electrodeposition of alloys. Academic Press, New York, 1963.

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

BYK, T. V., GAEVSKAYA, T. V., & TSYBULSKAYA, L. S. (2008). Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface and coatings technology*, 202(24), 5817-5823.

BUDMAN, E. (1995). Alkaline noncyanide zinc plating. *Metal Finishing*, 93(2), 60-64.

CALCIOLARI, F.L. (2011) 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 em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CALLISTER Jr, W. D., RETHWISCH, D. G. (2008). Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 7 Edição. *São Paulo*.

CARDONA, D. M. M., WONGSA-NGAM, J., JIMENEZ, H., LANGDON, T. G. (2017). Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(4), 355-360.

CARR, M. J; ROBINSON, M.J. (1995) The Effects of Zinc Alloy Electroplating on the Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels, *Transactions of the IMF*, 73:2, 58-64,

CARRASCO, J. P., DINIZ, D. D. S., BARBOSA, J. M. A., SILVA, A. A., dos SANTOS, M. A. (2019). Numerical simulation of the hydrogen trapping effect on crack propagation in API 5CT P110 steel under cathodic overprotection. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 3230-3239.

CARVALHO, J. P. D. D. (2021). Avaliação da permeação do hidrogênio através da liga Zn-Ni eletrodepositada sobre o aço SAE 1020. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande.

CARVALHO, J. P. D., VILAR, E. O., ARAÚJO, B. A. (2017). 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*, 42(1), 681-688.

CASCIANO, P. F. S. Eletrodeposição e Caracterização de Revestimentos de Co-Mo e Avaliação Frente à Corrosão e à Reação de Desprendimento de Hidrogênio. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

CHANG, L. M., CHEN, D., LIU, J. H., & ZHANG, R. J. (2009). Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1-2), 489-493.

CHI, L., LI, W., LI, Z., WANG, Z., LU, S., & LIU, Q. (2022). Investigation of the hydration properties of cement with EDTA by alternative current impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Composites*, 126, 104365.

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

CHITRA RUBINI, C., KUMARAGURU, S., KALE, V. N., RAJESH, J., & GNANAMUTHU, R. M. (2022). Development of anti-corrosion properties using ternary electrodeposited Zn–Ni–Co alloys from acidic electrolyte for automobile applications. *Transactions of the IMF*, 100(2), 111-116.

CHOUCHANE, S., LEVESQUE, A., ZABINSKI, P., REHAMNIA, R., & CHOPART, J. P. (2010). Electrochemical corrosion behavior in NaCl medium of zinc–nickel alloys electrodeposited under applied magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds*, 506(2), 575-580.

COLEMAN, D. H., POPOV, B. N., & WHITE, R. E. (1998). Hydrogen permeation inhibition by thin layer Zn–Ni alloy electrodeposition. *Journal of applied electrochemistry*, 28, 889-894.

DE OLIVEIRA, E. M., & CARLOS, I. A. (2009). Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of applied electrochemistry*, 39, 1849-1856.

- DE SARNO, L., MAJIDIAN, A., & KARAGIANNAKIS, G. (2021). The effect of atmospheric corrosion on steel structures: A state-of-the-art and case-study. *Buildings*, 11(12), 571.
- DEVANATHAN, M. A. V., STACHURSKI, Z. (1962). The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 270(1340), 90-102.
- DIAFI, M., BELHAMRA, N., TEMAM, H. B., GASMI, B., & BENRAMACHE, S. (2015). Effect of Ni doping on some properties of electrodeposited zinc alloy coatings. *Acta Metallurgica Slovaca*, 21(3), 226–235.
- 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.
- EL HAJJAMI, A., GIGANDET, M.P, de PETRIS-WERY, M., CATONNE, J.C, DUPRAT, J.J, THIERY, L., RAYLIN, F., STARCK, B., REMY, P. (2008) Hydrogen permeation inhibition by zinc–nickel alloy plating on steel XC68. *Applied Surface Science*, 255, 1654–1660.
- EL-SAYED, A. R., MOHRAN, H. S., & ABD EL LATEEF, H. M. (2012). Corrosion study of zinc, nickel, and zinc-nickel alloys in alkaline solutions by Tafel plot and impedance techniques. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43, 619-632.
- ELIAZ, N., VENKATAKRISHNA, K., & HEGDE, A. C. (2010). Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. *Surface and coatings technology*, 205(7), 1969-1978.
- FALLAHMOHAMMADI, E., BOLZONI, F. A. B. I. O., FUMAGALLI, G., RE, G., BENASSI, G., & LAZZARI, L. (2014). Hydrogen diffusion into three metallurgical microstructures of a C–Mn X65 and low alloy F22 sour service steel pipelines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(25), 13300-13313.
- 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.
- FAROOQ, A., AHMAD, S., HAMAD, K., & DEEN, K. M. (2022). Effect of Ni concentration on the surface morphology and corrosion behavior of Zn-Ni alloy coatings. *Metals*, 12(1), 96.
- FASHU, S., GU, C. D., WANG, X. L., & TU, J. P. (2014). Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, 242, 34-41.
- FIGUEROA, D., & ROBINSON, M. J. (2008). The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels. *Corrosion Science*, 50(4), 1066-1079.
- 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.
- GAVRILA, M., MILLET, J. P., MAZILLE, H., MARCHANDISE, D., & CUNTZ, J. M. (2000). Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface and coatings technology*, 123(2-3), 164-172.

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

GENTIL, V. Corrosão, 6 ed, Rio de Janeiro: LTC, 2011. 360 p

GIURLANI, W., ZANGARI, G., GAMBINOSSI, F., PASSAPONTI, M., SALVIETTI, E., Di Benedetto, F., INNOCENTI, M. (2018). Electroplating for decorative applications: recent trends in research and development. *Coatings*, 8(8), 260.

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.

GRUPTA, R. K., & BIRBILIS, N. (2015). The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review. *Corrosion Science*, 92, 1-15.

HALIM J; ABDEL-KARIM R; EL-RAGHY S; NABIL M; WAHEED A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, p. 1-9, 2012.

HAMMAMI, O., DHOUBI, L., BERCOT, P., & REZRAZI, E. M. (2013). Effect of phosphorus doping on some properties of electroplated Zn-Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 219, 119-125.

HILLIER, E. M. K., & ROBINSON, M. J. (2004). Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys. *Corrosion science*, 46(3), 715-727.

IBRAHIM, S., BAKKAR, A., AHMED, E., & SELIM, A. (2016). Effect of additives and current mode on zinc electrodeposition from deep eutectic ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 191, 724-732.

ISHAK, M., SHAH, L. H., AISHA, I. S. R., HAFIZI, W., ISLAM, M. R. (2014). Study of resistance spot welding between aisi 301 stainless steel and AISI 1020 carbon steel dissimilar alloys. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 6(1), 793-806.

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

JYOTHEENDER, K. S., MATHAI, M., MAKINENI, S. K., & SRIVASTAVA, C. (2023). Nickel partitioning in ZnNi coatings (Ni less than 4 wt.%) and its effect on the coating corrosion behaviour. *Philosophical Magazine*, 103(18), 1701-1716.

JONES, D. A. 1996. Principle and Prevention of Corrosion. 2. ed. USA: Pearson Education.

KHAN, T., BEADLING, A. R., TAUFIQURRAHMAN, M., & BRYANT, M. G. (2024). Evaluation of hydrogen permeation in fretting corrosion interfaces with Ti-6Al-4V alloy and varying lubricants using a modified Devanathan-Stachurski cell. *Tribology Transactions*, (just-accepted), 1-14.

KICHIGIN, V. I., SHEIN, A. B. (2020). The kinetics of hydrogen evolution reaction accompanied by hydrogen absorption reaction with consideration of subsurface hydrogen as an adsorbed species: Polarization curve. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114427.

KIRCHHEIM, R. "Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals" *Progress in Materials Science*, vol. 32, pp. 261-325, 1988.

KURTEN, D., KHADER, I., KAILER, A. (2020). Determining the effective hydrogen diffusion coefficient in 100Cr6. *Materials and Corrosion*, 71(6), 918-923

LASCHUK, N. O., EASTON, E. B., & ZENKINA, O. V. (2021). Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RSC advances*, 11(45), 27925-27936.

LIU, F., DENG, Y., HAN, X., Hu, W., ZHONG, C. (2016). Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 163-170.

LIU, X., HUANG, Y., LI, J., YANG, D., XU, Y., KUNTE, H. J. (2020). Effect of microbial hydrogen consumption on the hydrogen permeation behaviour of AISI 4135 steel under cathodic protection. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4054-4064.

LOTFI, N., ALIOFKHAZRAI, M., RAHMANI, H., & DARBAND, G. B. (2018). Zinc–nickel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 54, 1102-1140.

MAJEED, M. N., YOUSIF, Q. A., & BEDAIR, M. A. (2022). Study of the Corrosion of Nickel–Chromium Alloy in an Acidic Solution Protected by Nickel Nanoparticles. *ACS omega*, 7(34), 29850-29857.

MANIAM, K. K., & PAUL, S. (2020). Progress in electrodeposition of zinc and zinc nickel alloys using ionic liquids. *Applied Sciences*, 10(15), 5321.

MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W.B. Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores. In: Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, 2005.

McCAFFERTY, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion science*, 47(12), 3202-3215.

MENDONÇA, L. A. Desempenho do Delineamento Composto Central em Experimentos com Alto Coeficiente de Variação. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria, Universidade Federal de Viçosa, 2012.

MKAWI, E. M., IBRAHIM, K., ALI, M. K. M., FARRUKH, M. A., Mohamed, A. S., ALLAM, N. K. (2014). Effect of complexing agents on the electrodeposition of Cu–Zn–Sn metal precursors and corresponding Cu₂ZnSnS₄-based solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 735, 129-135

MOAZZAM, P., LUCIANO, G., RAZMJOU, A., AKBARI, E., UL'YANOV, P. G., MAHANTY, S. (2019). Effect of molecular-scale surface energy alteration of aluminium on its corrosion resistance behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 562, 26-33.

MOREIRA, F. L., COSTA, J. M., & de ALMEIDA NETO, A. F. (2020). Anticorrosive Zn–Ni alloys: An alternative for the treatment of electroplating industry wastewater. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100263.

MOURA DE SOUSA, M. A. Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo. São Carlos -SP: USP, 2013.

- NAKANO, H., MATSUNO, M., OUE, S., YANO, M., KOBAYASHI, S., & FUKUSHIMA, H. (2004). Mechanism of anomalous type electrodeposition of Fe-Ni alloys from sulfate solutions. *Materials transactions*, 45(11), 3130-3135.
- NOCE, R. DELLA; BENEDETTI, A. V.; MAGNANI, M.; PASSAMANI, E. C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D. R.; OSPINA, C. A. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co-Fe-W alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 611, p. 243–248, 2014.
- PAOLINELLI, L. D., PÉREZ, T., & SIMISON, S. N. (2008). The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion. *Corrosion Science*, 50(9), 2456-2464.
- PATHIRANA, M., LALEH, M., SOMERS, A., HINTON, B., & TAN, M. Y. (2023). The critical effect of rust layers on localised corrosion of steel exposed to waterline environments. *Corrosion Science*, 221, 111333.
- PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. K., & KHATAK, H. S. (2001). Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr–1% Mo ferritic steel: correlation with microstructure. *Journal of Nuclear Materials*, 288(2-3), 187-196.
- PAWAR, C. S., GUJAR, M. P., & MATHE, V. L. (2017). Optical properties of spin-deposited nanocrystalline Ni-Zn ferrite thin films processed by sol-gel. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30, 615-625.
- PEDROZA, G. A. G., De SOUZA, C. A. C., CARLOS, I. A., & de ANDRADE LIMA, L. R. P. (2012). Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 206(11-12), 2927-2932
- PERÁZIO, B. A. A. Efeitos dos pontos axiais e centrais sobre a influência do delineamento composto central. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria, Universidade Federal de Viçosa, 2010.
- PEREZ, N. *Electrochemistry and Corrosion Science*. 2016. 2th ed. Switzerland: Springer.
- PINTOSSI, D., SAAKES, M., BORNEMAN, Z., & NIJMEIJER, K. (2019). Electrochemical impedance spectroscopy of a reverse electro dialysis stack: A new approach to monitoring fouling and cleaning. *Journal of Power Sources*, 444, 227302.
- PLATT, J. A., GUZMAN, A., ZUCCARI, A., THORNBURG, D. W., RHODES, B. F., OSHIDA, Y., MOORE, B. K. (1997). Corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics*, 112(1), 69-79.
- PORTELA, D. G., de MORAIS, N. T. C., COSTA, J. M., & de ALMEIDA NETO, A. F. (2020). Two-stages electrodeposition for the synthesis of anticorrosive Ni–W-Co coating from a deactivated nickel bath. *Materials Science and Engineering: B*, 260, 114611
- 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.

- PUSHPAVANAM, M., NATARAJAN, S. R., BALAKRISHNAN, K., & SHARMA, L. R. (1991). Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of applied electrochemistry*, 21, 642-645.
- QIAO, X., LI, H., ZHAO, W., & LI, D. (2013). Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings. *Electrochimica Acta*, 89, 771-777.
- RAMANAUSKAS, R., QUINTANA, P., MALDONADO, L., POMÉS, R., & PECH-CANUL, M. A. (1997). Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 92(1-2), 16-21.
- RASHMI, S., ELIAS, L., & HEGDE, A. C. (2017). Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel. *Engineering science and technology, an international journal*, 20(3), 1227-1232.
- RAVIKUMAR, A., HOCHÉ, D., FEILER, C., LEKKA, M., SALICIO-PAZ, A., ROHWERDER, M., ... & ZHELUDKEVICH, M. (2024). Exploring the Effect of Microstructure and Surface Recombination on Hydrogen Effusion in Zn–Ni-Coated Martensitic Steels by Advanced Computational Modeling. *steel research international*, 95(2), 2300353.
- SADANANDA, K., YANG, J. H., IVYER, N., PHAN, N., & RAHMAN, A. (2021). Sacrificial Zn–Ni coatings by electroplating and hydrogen embrittlement of high-strength steels. *Corrosion Reviews*, 39(6), 487-517.
- SALEHI, M., MOZAMMEL, M., EMARATI, S. M. (2019). Superhydrophobic and corrosion resistant properties of electrodeposited Ni-TiO₂/TMPSi nanocomposite coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 573, 196-204.
- SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Ecletica Química*, v. 28, p. 69– 76, 2003.
- SCHLESEINGER, M., & PAUNOVIC, M. (Eds.). (2011). *Modern electroplating*. John Wiley & Sons.
- SILVA, S. C.; AMARANTE, T. A.; ALMEIDA NETO, A. F. Eletrodeposição de Ligas Metálicas de Zn-Ni para Revestimento Anticorrosivo. In: International Corrosion Congress (INTERCORR), em Búzios/RJ, 2016.
- SINGH, R., ARAB, A., CACERES, A., EYBEL, R., & MEDRAI, M. (2024). Establishing industrial Zn-Ni brush electroplating process without post-plating hydrogen embrittlement relief baking. *Surface and Coatings Technology*, 478, 130363.
- SORROR, G. WEI, G. (2014), Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath; *Applied Surface Science*, 311, 30, 635-642,
- SOUSA Mikarla Baía de. Estudo da liga de Zn-Ni-Cu-P obtida por eletrodeposição em aço 1020 para aplicação como revestimento metálico. 2021.133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2021.
- SPEED, T. Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery. *Journal of the American Statistical Association*, v.101, n. 476, p. 1720–1721, 2006.

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

STERN, M., GEARY, A. L. (1957). Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the electrochemical society*, *104*(1), 56.

SUN, X., KONG, H., WANG, H., & ZHANG, Z. (2018). Evaluation of corrosion characteristics and corrosion effects on the mechanical properties of reinforcing steel bars based on three-dimensional scanning. *Corrosion Science*, *142*, 284-294.

SUNG, M., SPIEKER, A. J., NARAYANASWAMI, P., & RUTKOVE, S. B. (2013). The effect of subcutaneous fat on electrical impedance myography when using a handheld electrode array: the case for measuring reactance. *Clinical Neurophysiology*, *124*(2), 400-404.

SWAIN, R. K., UPADHYANY, P., NAG, A., BANERJEE, A., BHAGAT, A. N., BASU, A., & MALLIK, A. (2022). Electro-galvanization of zinc and zinc-nickel onto mild steel for improved corrosion resistance. *Materials Today: Proceedings*, *62*, 6257-6264.

TAFEL, J. (1905). Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, *50*(1), 641-712.

TORABINEJAD, V.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ASSAREH, S.; ALLAHYARZADEH, M. H.; ROUHAGHDAM, A. S. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings – A review. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 691, p. 841–859, 2017.

TORRES, J. R. J.; VILAR, E.O. (2022). Hydrogen permeation in metals and alloys: A Brief Review. *International Journal of Development Research*, (12), 58509-58516.

TOZAR, A., & KARAHAN, I. H. (2014). Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*, *318*, 15-23.

TRAUTMANN, A., MORI, G., OBERNDORFER, M., BAUER, S., HOLZER, C., & DITTMANN, C. (2020). Hydrogen uptake and embrittlement of carbon steels in various environments. *Materials*, *13*(16), 3604.

VAN DEN EECKHOUT, E., De BAERE, I., DEPOVER, T., VERBEKEN, K. (2020). The effect of a constant tensile load on the hydrogen diffusivity in dual phase steel by electrochemical permeation experiments. *Materials Science and Engineering: A*, *773*, 138872.

VECCHI, L., PECKO, D., MAMME, M. H., VAN LAETHEM, D., DEPOVER, T., VAN DEN EECKHOUT, E., TERRYN, H. (2019). Numerical interpretation to differentiate hydrogen trapping effects in iron alloys in the Devanathan-Stachurski permeation cell. *Corrosion Science*, *154*, 231-238

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

VO, T. H., NGUYEN, P. T. H., Nguyen, T. T., Nguyen, N. T., Nguyen, D. D., & La, D. D. (2024). Phyllanthus urinaria extract as a potential anti-corrosion agent for steel reinforcement in simulated marine environments. *Anti-Corrosion Methods and Materials*.

WANG, F., & HAN, Y. (2019). Transformations of body-centered cubic crystals composed of hard or soft spheres to liquids or face-centered cubic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 150(1).

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. Edusp, 2003. v. 49.

YOU, Z., SHEN, K., WU, Z., WANG, X., & KONG, X. (2012). Electrodeposition of Zn-doped α -nickel hydroxide with flower-like nanostructure for supercapacitors. *Applied surface science*, 258(20), 8117-8123.

YOUNES, O., & GILEADI, E. (2002). Electroplating of Ni/W alloys: I. Ammoniacal citrate baths. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(2), C100.

YU, S.H., LYU, A., JANG, I.S., PARK, H.S., JANG, M., LEE, K.Y., LEE, Y.K. (2021). Hydrogen absorption, desorption and embrittlement of Zn and ZnNi-electrodeposited bolts. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 1604-1610.

ZAKROCZYMSKI, T. (1982) An electrochemical method for hydrogen determination in steel. *Corrosion* 38:218–223.

ZHANG, T., WANG, Z., QIU, Y., IFTIKHAR, T., & LIU, H. (2023). “Electrons-siphoning” of sulfate reducing bacteria biofilm induced sharp depletion of Al-Zn-In-Mg-Si sacrificial anode in the galvanic corrosion coupled with carbon steel. *Corrosion Science*, 216, 111103.

ZHOU, P., LI, W., ZHAO, H., & JIN, X. (2018). Role of microstructure on electrochemical hydrogen permeation properties in advanced high strength steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 10905-10914

ZOLDAN, V. C. Eletrodeposição de Fe em Si monocristalino. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.