



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

JULIERMES CARVALHO PEREIRA

EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Zn-Sn e Zn-Sn-In

FORTALEZA

2021

JULIERMES CARVALHO PEREIRA

**EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Zn-Sn e Zn-Sn-In**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P492e Pereira, Juliermes Carvalho Pereira.
EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS DE Zn-Sn e Zn-Sn-In / Juliermes Carvalho Pereira Pereira. – 2021.
103 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

1. Eletrodeposição. 2. Solvente Eutético. 3. Ligas de Zinco . 4. Corrosão. I. Título.

CDD 620.11

JULIERMES CARVALHO PEREIRA

**EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Zn-Sn e Zn-Sn-In**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Aprovado em: 20/10/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Walney Silva Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Othon Souto Campos
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Prof^ª. Dr. Ivani Aparecida Carlos
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Com muita honra, dedico esse trabalho aos meus pais Maria do Amparo Carvalho Sousa e Sebastião de Amorim Pereira.

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus pela força e saúde concedida em tempos difíceis, aos meus pais, familiares e amigos que sempre me fizeram acreditar que tudo pode ser possível quando se tem fé, objetividade, coragem e determinação para se chegar a uma conquista.

Ao professor Doutor Pedro de Lima Neto, por ter me recebido como seu orientando e durante o caminho trilhado através de sua paciência, compreensão, difusão de conhecimentos, contribuição para as publicações e a construção desta Tese. Ao Prof. Doutor Othon Souto pela troca de conhecimentos durante todo o curso.

Aos coordenadores e professores do Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCOR) pela concessão de sua infraestrutura, pela convivência diária, pelas trocas de experiências e conhecimentos. Em especial ao apoio incondicional dos amigos Luiz Paulo e Ana Aline pelos treinamentos experimentais no início do curso. Aos amigos Joelson Oliveira, David Alves, Francisco Gilvane e Stefane Nunes pela parceria diária e por todas as contribuições para este trabalho.

A UFC através do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), Grupo de pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), Laboratório de Raios X (LRX) e Central Analítica pela concessão e disponibilização da infraestrutura e técnica analíticas prestadas durante todo o curso.

A Universidade Estadual do Maranhão (UEMA) pela concessão de licença para dedicação exclusiva aos estudos acadêmicos e em particular ao Departamento de Matemática e Física do Centro de Estudos Superiores de Caxias (CESC) pelo apoio deste projeto.

A mais bela coisa que podemos vivenciar é o mistério. Ele é fonte de qualquer arte verdadeira e qualquer Ciência. Aquele que desconhece esta emoção, aquele que não para mais para pensar e não se fascina, está como morto: seus olhos estão fechados.

“Albert Einstein”

RESUMO

A influência dos parâmetros operacionais de eletrodeposição na morfologia, na composição química da camada, na eficiência do processo de eletrodeposição e na resistência à corrosão foi investigada para os revestimentos de Zn-Sn e Zn-Sn-In. Estes revestimentos foram obtidos sobre aço carbono 1020 em meio de solvente eutético a base de cloreto de colina e etilenoglicol na razão molar de 1:2. Para efeito de comparação, revestimentos de Zn foram obtidos nas mesmas condições. Para estes revestimentos, o teor de Zn aumentou com a concentração de espécies Zn^{2+} no banho, com a temperatura de eletrodeposição e com o deslocamento do potencial de eletrodeposição para valores mais negativos. A adição de In às camadas de Zn-Sn promoveu um maior refino no tamanho de grão e um aumento na resistência à corrosão em NaCl 3,5% em comparação aos revestimentos de Zn e Zn-Sn. Todos os revestimentos obtidos em potencial mais negativo que $-1,3$ V eram porosas e pouco aderente ao substrato. Os difratogramas de raios-x evidenciaram que não houve formação de fases intermetálicas nos revestimentos de Zn-Sn, enquanto no eletrodepósito ternário a fase In-Sn₄ foi detectada, o que também foi confirmado pela ensaios de eletrodissolução galvanostática. Por fim, a camada Zn₆₄Sn₂₃In₁₃ foi a que apresentou a maior resistência à corrosão.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Solvente Eutético, Ligas de Zinco e Corrosão.

ABSTRACT

The influence of the electrodeposition operational parameters on the morphology, chemical composition of the layer, on the efficiency of the electrodeposition process and on the corrosion, resistance was investigated for the Zn-Sn and Zn-Sn-In coatings. These coatings were obtained on 1020 carbon steel in a eutectic solvent medium based on choline chloride and ethylene glycol in a molar ratio of 1:2. For comparison purposes, Zn coatings were obtained under the same conditions. For these coatings, the Zn content increased with the concentration of Zn^{2+} species in the bath, with the electrodeposition temperature and with the displacement of the electrodeposition potential to more negative values. The addition of In to the Zn-Sn layers promoted greater grain size refinement and an increase in corrosion resistance in 3.5% NaCl compared to Zn and Zn-Sn coatings. All coatings obtained at potential more negative than -1.3 V were porous and poorly adherent to the substrate. The X-ray diffractograms showed that there was no formation of intermetallic phases in the Zn-Sn coatings, while in the ternary electrodeposit the In-Sn₄ phase was detected, which was also confirmed by the galvanostatic electrodisolution tests. Finally, the $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ layer showed the highest corrosion resistance.

Key-words: Electrodeposition, Eutectic Solvent, Zinc Alloys and Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1 – | Custo da corrosão nas categorias do setor analisadas em um estudo nos EUA..... | 16 |
| Figura 2 – | Processo corrosivo em embarcações causado pela atmosfera salina..... | 17 |
| Figura 3 – | Dupla camada elétrica na interface metal-solução em presença de íons metálicos..... | 18 |
| Figura 4 – | Diagrama da energia potencial em função da energia livre de Gibbs na interface metal- eletrólito..... | 20 |
| Figura 5 – | Curva de polarização linear para um processo anódico..... | 21 |
| Figura 6 – | Proteção catódica com o uso de anodos de sacrifício..... | 23 |
| Figura 7 – | Ânodos de sacrifício (objeto arredondado) fixado no casco de um grande navio..... | 24 |
| Figura 8 – | Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição..... | 26 |
| Figura 9 – | Célula eletroquímica composta por eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo ligados ao potenciostato..... | 27 |
| Figura 10 – | Diagrama de Pourbaix para o Zinco em meio aquoso à 25°C..... | 28 |
| Figura 11 – | Diagrama de Pourbaix para o Estanho em meio aquoso à 25°C..... | 29 |
| Figura 12 – | Diagrama de Pourbaix para o Índio em meio aquoso à 25°C..... | 30 |
| Figura 13 – | Evolução da produção científica sobre eletrodeposição em Solventes eutéticos..... | 31 |
| Figura 14 – | Voltamogramas cíclicos relativo substrato de aço 1020 em meio de 1ChCl:2EG em diferentes temperaturas (a) e íon Zn^{2+} no Banho I em diferentes temperaturas (b)..... | 43 |
| Figura 15 – | Voltametria cíclica em diferentes temperaturas (30, 60 e 90 °C) referente ao íon Sn^{2+} presente no Banho II (a) e íons In^{3+} no Banho III (b) | 44 |
| Figura 16 – | Voltametria cíclica referente aos íons Zn^{2+} e Sn^{2+} no Banho VI em diferentes temperaturas (a) e íons de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} no Banho IX a 90 °C (b). | 45 |
| Figura 17 – | Transientes de tempo para a redução de espécies de Zn^{2+} (a), Sn^{2+} (b) e In^{3+} (c) obtidos em diferentes temperaturas. Inserido, existe a dependência linear de Cottrell por meio de $I(t)$ por $t^{-1/2}$ e Relação entre temperatura e Coeficiente de difusão para cada espécie (d)..... | 47 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 18 – | Gráficos de Arrhenius ($\ln D$ em função do inverso da temperatura absoluta) para espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} (a) e Gráfico de Stokes-Einstein (D em função de T/η) para as espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} (b), todos para o meio de 1ChCl:2EG..... | 48 |
| Figura 19 – | Transientes de corrente <i>versus</i> de tempo da eletrodeposição para revestimentos obtidos através dos banhos VII, VIII e XI a temperatura de 90 °C (a) e banho XI a 90 °C em vários potenciais de eletrodeposição (b)..... | 50 |
| Figura 20 – | Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura das morfologias superficiais das camadas de Zn eletrodepositadas em aço carbono 1020 obtidas com o banho I nas seguintes temperaturas (a) 30 °C (b) 60 C e (c) 90 °C..... | 51 |
| Figura 21– | Histograma obtido a partir das micrografias eletrônicas mostradas na Figura 17: a) 30 °C, b) 60 °C e c) 90 °C..... | 51 |
| Figura 22 – | Imagens micrográficas das morfologias superficiais dos revestimentos de Zn-Sn obtidas nas seguintes condições: banho IV a 30 °C (a1), 60 °C (a2) e 90 °C (a3); banho V a 30 °C (b1), 60 °C (b2) e 90 °C (b3) e banho VI a 30 °C (c1), 60 °C (c2) e 90 °C (c3)..... | 52 |
| Figura 23 – | Histograma obtido a partir das micrografias eletrônicas mostradas na Figura 19. banho III: (a1) 30 °C, (a2) 60 °C e (a3) 90 °C; banho IV: (b1) 30 °C, (b2) 60 °C e (b3) 90 °C e banho V: (c1) 30 °C, (c2) 60 °C e (c3) 90 °C | 53 |
| Figura 24 – | Imagens micrográficas das morfologias de superfície dos revestimentos de Zn-Sn, em aço carbono, obtidas no banho VI a temperatura de 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais: (a) –1,1 V (b) –1,3 V e (c) –1,4V..... | 54 |
| Figura 25 – | Histograma obtido das micrografias eletrônicas mostradas na Figura 21: a) –1,1 V, b) –1,3 V e c) –1,4 V..... | 54 |
| Figura 26 – | Mapa de composição química e análise de EDS do revestimento de Zn-Sn obtido através do banho VI a 90 °C e eletrodepositado a –1,3 V..... | 55 |
| Figura 27 – | Imagens das morfologias superficiais dos revestimentos de Zn-Sn-In obtidos por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos obtidos pelos banhos I (a1), II (b1) e III (c1), todos a temperatura de 363 K e eletrodepositados em –1.2 V; Histogramas dos revestimentos $Zn_{70}Sn_{28}In_2$ (a2), $Zn_{64}Sn_{27}In_9$ (b2) e $Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$ (c2)..... | 57 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 28 – | Histogramas dos revestimentos $Zn_{70}Sn_{28}In_2$ (a2), $Zn_{64}Sn_{27}In_9$ (b2) e $Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$ (c2)..... | 57 |
| Figura 29 – | Imagens das morfologias superficiais dos revestimentos de Zn-Sn-In obtidos por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos obtidos pelo banho IX a 90 °C e eletrodepositados em -1,3 V (a1) e -1,4 V (b1); Histogramas dos revestimentos $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ (a2) e $Zn_{77}Sn_{15}In_8$ (b2)..... | 58 |
| Figura 30 – | Histogramas dos revestimentos $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ (a2) e $Zn_{77}Sn_{15}In_8$ (b2)..... | 58 |
| Figura 31 – | Mapa de composição química via EDS do revestimento de Zn-Sn-In obtido através do banho IX (400Zn-20Sn-20In) a 90 °C e eletrodepositado a -1,3V. | 59 |
| Figura 32 – | Difratogramas de raios X típicos obtidos para os revestimentos Zn_{90} , $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ obtidos para os banhos I, VI e IX a temperatura de 90°C (a) e difratogramas os revestimentos após imersão em solução de NaCl 3,5% (b)..... | 60 |
| Figura 33 – | Curvas de decapagem anódica galvanostática (GES) do substrato (aço 1020), revestimentos de Zn e Zn-Sn eletrodepositados em diferentes banhos nas temperaturas de 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c); e (d) revestimentos ternários de Zn-Sn-In eletrodepositados a 90°C em diferentes concentrações de In^{3+} | 63 |
| Figura 34 – | Curvas de tempo potencial obtidas por decapagem anódica galvanostática de: a) revestimentos de Zn-Sn obtidos a partir dos banhos IV, V e VI; b) revestimentos de Zn-Sn-In obtidos a partir dos banhos VII, VIII, e IX, todos e eletrodepositados em diferentes potenciais..... | 64 |
| Figura 35 – | Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos de Zn e Zn-Sn eletrodepositados em diferentes banhos nas temperaturas de: 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c); e revestimentos ternários de Zn-Sn-In eletrodepositados a 90°C em diferentes banhos (d)..... | 63 |
| Figura 36 – | Monitoramento de OCP em meio NaCl 3,5% para o substrato (curvas pretas) e para os revestimentos de Zn-Sn obtidos a partir do banho VI a 90 °C (a); revestimentos de Zn-Sn-In obtidos a partir do banho IX a 90 °C (b), todos eletrodepositados em diferentes potenciais..... | 67 |
| Figura 37 – | Curvas de polarização linear potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos de Zn e Zn-Sn eletrodepositados em diferentes banhos nas | |

| | | |
|-------------|--|----|
| | temperaturas de 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c); e Gráfico da composição de Sn nas camadas em função de j_{corr} (d)..... | 68 |
| Figura 38 – | Curvas de polarização linear potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos: a) de Zn-Sn obtidos a partir do banho VI a 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais; b) Gráfico do potencial de eletrodeposição função de j_{corr} | 70 |
| Figura 39– | Curvas de Polarização em meio NaCl 3,5% para o substrato (curvas pretas) e para os revestimentos obtidos através do banho VII (curva vermelha), banho VIII (curva azul) e banho IX (curva verde) a 90 °C e eletrodepositados em –1,2 V (a) e revestimentos obtidos no banho IX a 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais (b)..... | 72 |
| Figura 40 – | Gráficos de Nyquist em meio NaCl 3,5% para os revestimentos obtidos no banho I (curva verde), banho IV (curva azul), banho V (curva vermelho) e banho VI (curva laranja) a 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c) e Gráfico da composição de Sn nas camadas em função de R_p (d)..... | 75 |
| Figura 41 – | Gráficos de Bode para os diagramas de Impedância da Figura 36a..... | 77 |
| Figura 42 – | Gráficos de Nyquist em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos: a) de Zn-Sn obtidos a partir do banho VI a 90 °C e eletrodepositados em –1,2 V, –1,3V e –1,4 V; b) Gráfico do potencial de eletrodeposição função de R_p | 78 |
| Figura 43 – | Gráficos de Nyquist em meio de NaCl 3,5% para os revestimentos ternários (a) obtidos através do banho VII (curva vermelha), banho VIII (curva azul) e banho IX (curva verde) a 90 °C e eletrodepositados no potencial de pico (–1.2 V) e (b) revestimentos obtidos no banho IX a 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais..... | 79 |
| Figura 44 – | Gráficos de Bode para os diagramas de Impedância da Figura 39a..... | 80 |
| Figura 45 – | Gráficos de Nyquist obtidos em diferentes tempos de imersão em uma solução de NaCl 3,5% para o revestimento Zn90 (a), revestimento binário Zn ₈₆ Sn ₁₄ (b) e revestimento ternário Zn ₆₄ Sn ₂₃ In ₁₃ (c); gráfico com os valores de R_p em função dos tempos de imersão em NaCl 3,5%..... | 82 |
| Figura 46 – | Relação entre C_1 (capacitância da dupla camada elétrica) em função do tempo de imersão em meio NaCl 3,5% dos revestimentos Zn90, Zn ₈₆ Sn ₁₄ e Zn ₆₄ Sn ₂₃ In ₁₃ | 83 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela 1 – | Composição química das soluções de eletrodeposição..... | 39 |
| Tabela 2 – | Efeito da temperatura na viscosidade, condutividade e coeficientes de Difusão das espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} nos banhos eletroquímicos I, II e III respectivamente..... | 46 |
| Tabela 3 – | Eficiência do processo de eletrodeposição, composição química dos revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In obtidos via eletrodissolução anódica. | 65 |
| Tabela 4 – | Efeito do potencial de eletrodeposição sobre a eficiência e composição química dos revestimentos obtidos no banho VI e IX a 90 °C via eletrodissolução anódica..... | 65 |
| Tabela 5 – | Convenção para as amostras de acordo com EDS, Tamanho de grão, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão dos revestimentos de Zn e Zn-Sn..... | 69 |
| Tabela 6 – | Convenção para as amostras de acordo com EDS, tamanho de grão, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão dos revestimentos obtidos a partir dos banhos VII, VIII e XI a temperatura de 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais..... | 73 |
| Tabela 7 – | Parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para revestimentos de liga de Zn e Zn-Sn em NaCl 3,5%..... | 94 |
| Tabela 8 – | Parâmetros de circuito equivalentes obtidos ajustando os espectros EIS em 3,5% NaCl para revestimentos obtidos através do banho V a 90 °C e eletrodepositados em -1,2 V ($Zn_{84}Sn_{16}$), -1,3V ($Zn_{86}Sn_{14}$) e -1,4 V ($Zn_{88}Sn_{12}$)..... | 95 |
| Tabela 9 – | Parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para revestimentos de liga de Zn-Sn-In em NaCl 3,5%..... | 96 |
| Tabela 10 – | Parâmetros de circuito equivalentes obtidos ajustando os resultados dos espectros EIS obtidos em diferentes tempos de imersão em uma solução de NaCl 3,5% para os revestimentos de Zn_{90} , $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ eletrodepositados nos banhos I, VI e IX a temperatura de 90 °C..... | 97 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| AISI | American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e Aço). |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais) |
| NACE | <i>National Association of Corrosion Engineers</i> (Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão) |
| Hv | Vickers hardness (Dureza Vickers). |
| pH | Potencial de Hidrogênio. |
| PIB | Produto interno bruto. |
| DES | Deep Eutetic Solvents (Solventes eutéticos profundos) |
| UPD | Subpotential deposition region (região de deposição em subpotenciais) |
| AFM | Microscopia de força atômica. |
| DMSO | dimetilsulfóxido |
| EDTA | etileno diamino tetracetato |
| HEDTA | ácido hidroxietilenediaminotriacético |
| IDRANAL | ácido etilendiamino tetra-acético |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão. |
| EDS | espectroscopia de energia dispersiva |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura. |
| DRX | Difração de Raios X |
| CPE | Constant Phase Element (Elemento de Fase Constante) |
| EIS | Electrochemical impedance spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) |
| LPP | <i>Linear Potentiodynamic Polarization</i> (polarização linear potenciodinâmica) |
| OCP | <i>Open Circuit Potential</i> (Potencial de Circuito Aberto) |
| ICSD | Inorganic Crystal Structure Database |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------------|---|
| $^{\circ}\text{C}$ | Grau Celsius |
| Mol L^{-1} | Concentração Molar |
| % | Porcentagem |
| © | Copyright |
| ® | Marca Registrada |
| ∅ | Planos de distribuição de cargas. |
| Q | Unidade de carga em coulomb (C) |
| η | Sobretensão em Volt (V) |
| i | Densidade de corrente em ampere (A) |
| T | Temperatura kelvin (K) |
| ~ | Aproximadamente |
| Ω | Unidade Resistência (ohm) |
| cm^2 | Unidade de área |
| mm/ano | Taxa de corrosão |
| κ | Condutividade medida em siemens (S) |
| mV s^{-1} | Velocidade de varredura. |
| D | Coefficiente de difusão |
| F | Constante de faraday |
| M% | Porcentagem de um metal. |
| λ | Comprimento de onda em metros (m) |
| j_{corr} | Densidade de corrente de corrosão |
| E_{corr} | Potencial de corrosão |
| Hz | Medida de frequência |
| ppm | partes por milhão. |
| J | Medida de energia em joule |
| kg | Unidade de massa (quilograma) |
| ± | Mais ou menos |
| χ^2 | Qualidade de ajuste (qui-quadrado) |
| R | Resistencia à transferência de carga |
| C | Capacitância medida em faraday (F) |
| Y_0 | Admitância elétrica medida em siemens (S) |
| n | Expoente do elemento de fase constante |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 | Aço baixo carbono: Propriedade e aplicações..... | 15 |
| 1.2 | Corrosão: considerações básicas..... | 16 |
| 1.3 | Princípios e prevenção para corrosão em metais..... | 22 |
| 1.4 | Proteção catódica dos metais..... | 23 |
| 1.5 | Revestimentos anticorrosivos..... | 24 |
| 1.6 | Eletrodeposição de metais e ligas..... | 25 |
| 1.7 | Estado da Arte..... | 32 |
| 1.7.1 | <i>Eletrodeposição de revestimentos de Zn.....</i> | <i>32</i> |
| 1.7.2 | <i>Eletrodeposição de revestimentos de ligas de Zn-Sn.....</i> | <i>33</i> |
| 1.7.3 | <i>Eletrodeposição de revestimentos de Zn-Sn-In.....</i> | <i>36</i> |
| 2 | OBJETIVOS | 38 |
| 3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 39 |
| 3.1 | Produtos químicos e preparação dos eletrólitos | 39 |
| 3.2 | Propriedades de transporte dos eletrólitos | 39 |
| 3.3 | Caracterização eletroquímica | 40 |
| 3.4 | Eletrodeposição dos revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In | 40 |
| 3.5 | Caracterização dos revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In | 41 |
| 3.6 | Testes eletroquímicos de corrosão..... | 41 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 4.1 | Caracterização Eletroquímica | 42 |
| 4.2 | Ensaio de viscosidade, condutividades e coeficientes de Difusão..... | 45 |
| 4.3 | Eletrodeposição dos revestimentos | 49 |
| 4.4 | Morfologia e caracterização química | 50 |
| 4.4.1 | <i>Revestimentos de Zinco puro (Zn)</i> | <i>50</i> |
| 4.4.2 | <i>Revestimentos Binários de Zn-Sn</i> | <i>51</i> |
| 4.4.3 | <i>Revestimentos Ternários de Zn-Sn-In</i> | <i>56</i> |
| 4.5 | Caracterização Física dos revestimentos..... | 60 |
| 4.6 | Ensaio de eletrodissolução anódica dos revestimentos..... | 62 |
| 4.7 | Monitoramento de Potencial de Circuito aberto (OCP) | 66 |
| 4.8 | Curvas de Polarização Potenciodinâmicas | 67 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.8.1 | <i>Influência da adição de Sn no banho, temperatura e potencial de Eletrodeposição.....</i> | 68 |
| 4.8.2 | <i>Influência da adição de In no banho e do potencial de Eletrodeposição.....</i> | 72 |
| 4.9 | Testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) | 74 |
| 4.9.1 | <i>Influência da adição de Sn no banho, temperatura e potencial de Eletrodeposição.....</i> | 76 |
| 4.9.2 | <i>Influência da adição de In no banho e do potencial de Eletrodeposição.....</i> | 79 |
| 4.9.3 | <i>Testes de EIS em imersão em revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In.....</i> | 81 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 84 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 85 |
| 7 | APÊNDICE..... | 94 |
| 8 | ANEXO..... | 99 |

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Aço baixo carbono: Propriedade e aplicações.

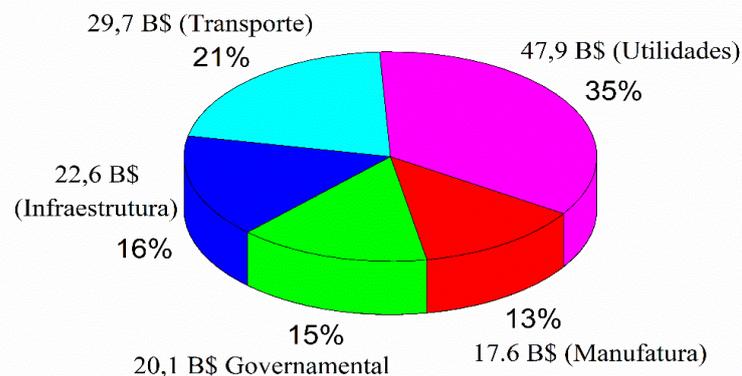
A produção e o consumo de aço são considerados indicadores do grau de desenvolvimento econômico e social das nações, uma vez que o setor siderúrgico fornece insumos indispensáveis ao processo industrial e o seu consumo cresce proporcionalmente à construção civil, à geração de energia, aos meios de transporte e à produção de bens de capital (ISLAM; RASHED, 2019). Em geral o aço carbono, é classificado de acordo com a quantidade de carbono em sua composição, geralmente, de 0,008% a 2,0%. De acordo com a norma SAE-AISI, o aço classificado como baixo carbono possui no máximo 0,30% do elemento, apresentando uma boa resistência mecânica, ductilidade e soldabilidade (SINGH, 2020). Neste contexto, o aço baixo carbono AISI 1020 (0,2% C) vem se destacado devido a extensão de seu uso em todos os campos da engenharia como nas estruturas fixas de edifícios, na indústria ferroviária, automobilística, naval, aeronáutica, etc. Estes materiais apresentam uma microestrutura bifásica composta por ferrita e perlita, com dureza de aproximadamente 174 Hv e são comercializados sem tratamento térmico (MARULANDA CARDONA et al., 2017). A sua versatilidade em aplicações, grande disponibilidade e baixo custo de produção, faz do aço baixo carbono um dos materiais mais consumidos no mundo inteiro. No entanto, quando estes aços são expostos em atmosfera contendo água ou umidade, eles se oxidam e mais rapidamente a temperaturas elevadas, o que pode causar colapsos por corrosão (CHEN; XU; QU, 2005).

A inspeção e detecção de danos em tempo hábil é de extrema importância para a integridade estrutural destes materiais, do contrário, danos acumulados pode finalmente causar o colapso parcial ou total da estrutura, resultando em perda econômica e acidente que ponha risco à vida humana (LEYGRAF, CHRISTOFER AND GRAEDEL, THOMAS E AND TIDBLAD, JOHAN AND WALLINDER, 2000). A história conta com vários casos de desastres desse tipo, como por exemplo o acidente de 1980 em uma plataforma offshore localizado em Ekofisk da Noruega que levou a 123 mortos, segundo os laudos técnicos, a causa do acidente foi provocada pela propagação de trincas e rachaduras causados pela corrosão sob tensão e fadiga de braçadeiras de sustentação da estrutura da plataforma (WOOD, MAUREEN HERATY, A. VETERE ARELLANO, 2013). Desta forma, a busca por alternativas que aumentem a vida útil dos aços é de grande importância, pois isso possibilita reduzir custos de manutenção e com isso aumentando a produtividade de equipamentos que se utilizam destes materiais.

1.2 Corrosão: considerações básicas.

Uma preocupação constante da indústria mundial do aço é a corrosão, isso porque esse processo natural faz com que aproximadamente 30% da produção mundial do aço seja desperdiçada (WOOD, MAUREEN HERATY, A. VETERE ARELLANO, 2013). De acordo com Koch e colaboradores (KOCH et al., 2002), o custo com corrosão nos Estados Unidos em 2002 foi estimado para vários setores de consumo como mostra a Figura 1, quando somados, o custo total se aproxima dos US\$ 137,9 bilhões de dólares americanos ao ano. Além do mais, o último relatório levantado pela NACE (E. BOWMAN, N. THOMPSON, D. GL, O. MOGHISSI, M. GOULD, 2016), estimaram que os custos globais da corrosão chegaram a 3,4 % do PIB mundial em 2013.

Figura 1 - Custo da corrosão nas categorias do setor analisadas em um estudo nos EUA.



Fonte: (NACE Int. 2002)

O termo corrosão é derivado do latim *corrodere*, cujo significado é ruir em pedaços. Em geral, a corrosão ocorre por meio de uma reação entre um material e seu ambiente de uso e consequentemente a deterioração de suas propriedades. De acordo com Jones (JONES, 1992), a corrosão é a interação destrutiva de um material com o ambiente, seja por reação química ou eletroquímica que ocorre em meio aquoso. O efeito da corrosão pode ser visualizado através da Figura 2 onde um navio se mostra fora de operação por conta da degradação de sua estrutura metálica devido a sua interação com a água do mar. De acordo com Likun Xu e colaboradores (XU et al., 2021), a atmosfera marinha associada com a água do mar se mostram ambientes fortemente agressivos para estruturas metálicas imersas como navios, plataformas offshore e

outras instalações marinhas e quando não protegidas adequadamente sofrerão corrosão severa até o dano total.

A corrosão, seu controle e prevenção é uma ciência interdisciplinar, que inclui a metalurgia, a eletroquímica, as ciências dos materiais, a física, a química computacional e a engenharia química (OBOT, 2014). A corrosão de metais ocorre em meios onde o oxigênio dissolvido estiver presente, como água fresca e salgada, independentemente do pH do meio, formando assim compostos tais como óxidos, hidróxidos e sulfetos. As reações básicas da corrosão em meio aquoso se originam em células eletroquímicas através de reações de oxidação ($M_e \rightarrow M_e^{z+} + z_e$) onde os elétrons são cedidos em determinada região anódica e consequentemente recebidos através de reações de redução ($M_e^{z+} + z_e \rightarrow M_e$) em regiões catódicas, levando assim a formação de pilhas galvânicas (ANA MARIA OLIVEIRA BRETT, 2000).

Figura 2 – Processo corrosivo em embarcações causado pela atmosfera salina.



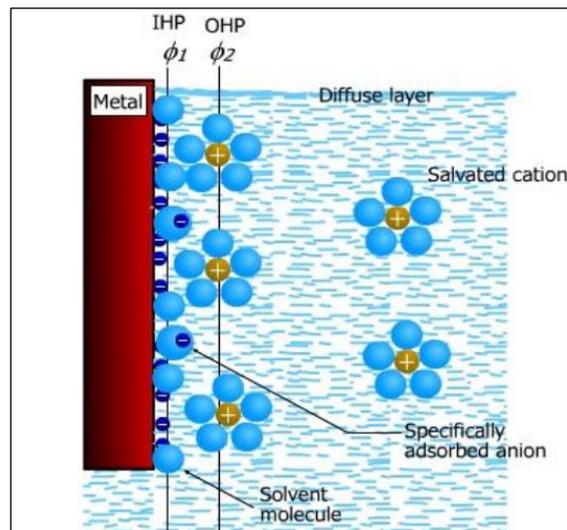
Fonte: adaptado (P&Q Engenharia Jr. 2017)

O mecanismo da corrosão envolve uma importante grandeza que se denomina “potencial de eletrodo” e o seu aparecimento se baseia em um princípio geral segundo o qual, sempre que um metal é imerso em uma dada solução eletrolítica, imediatamente a reação de oxidação do metal dá origem a formação de íons complexados (solvatados) do metal (M_e^{z+}) dentro da solução e com a permanência de elétrons dentro do metal, estes elétrons carregam eletricamente a superfície do metal e criam um campo elétrico dentro da solução, isso faz com que os íons metálicos complexados, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução, em consequência disto, após um tempo curto, se estabelece uma situação de equilíbrio formada pelas distribuições de cargas dos planos \emptyset_1 e \emptyset_2 ,

dando origem assim a formação de uma *dupla camada elétrica* também conhecida como Helmholtz Double Layer (WOLYNEC, 2003) como ilustra a Figura 3.

Se a dupla camada elétrica for dependente de uma única reação e se este sistema não estiver ligado a uma fonte elétrica, então, esta reação atingirá uma situação de equilíbrio ($M_e^{z+} + z_e \rightleftharpoons M_e$), um eletrodo nesta condição apresentará um potencial de equilíbrio, chamado de potencial reversível, sendo indicado por (E_e).

Figura 3 – Dupla camada elétrica na interface metal-solução em presença de íons metálicos.



Fonte: adaptado (Pierre 2008)

A espontaneidade destas reações de oxi-redução pode ser prevista através da lei da termodinâmica que relaciona o potencial reversível do eletrodo (E_e) envolvida com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) do processo como mostra a equação 1.

$$\Delta G = -z F E_e \dots\dots\dots (1)$$

Nesta equação, z representa o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$) e E_e representa o potencial reversível do eletrodo. A tendência de uma reação acontecer é dada pelo valor da variação da energia livre de Gibbs, no caso da energia livre de Gibbs for positiva ($\Delta G > 0$) teremos uma reação não espontânea, ou caso contrário, a energia livre de Gibbs for negativa ($\Delta G < 0$) teremos uma reação espontânea e se o valor deste parâmetro for nulo ($\Delta G = 0$) teremos um equilíbrio químico destas reações. Deve ser lembrado que a termodinâmica examina e quantifica a tendência da corrosão e das reações parciais ocorrerem, sem fornecer dados com relação à velocidade com que elas ocorrem (PIERE, 2008).

No entanto, se um potencial externo for imposto ao eletrodo em situação de equilíbrio ($M_e^{z+} + z_e \rightleftharpoons M_e$), o potencial (E_e) será deslocado desse equilíbrio, com isso dizemos que o eletrodo sofreu uma *polarização*. E a extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio é chamada de *sobretensão* e é determinado pela equação 2.

$$\eta = E - E_e \dots\dots\dots (2)$$

Quando η é negativo, tem-se então uma polarização catódica ou sobretensão catódica (η_a) e se η é positivo, tem-se uma polarização anódica ou sobretensão anódica (η_c) (WOLYNEC, 2003). Quando se conecta uma célula de corrosão a um potenciostato (fonte de tensão externa), chama-se de polarização anódica quando o potencial do eletrodo de trabalho é tornado mais nobre, ou seja, mais positivo, em relação ao potencial de equilíbrio, fazendo com que as cargas liberadas na reação ($M_e^{z+} + z_e \rightleftharpoons M_e$) sejam removidas. Assim, o equilíbrio é deslocado no sentido da dissolução do metal com uma densidade de corrente (i_a) dada pela Equação 3.

$$(i_a = i_{ox} - |i_{red}| > 0) \dots\dots\dots (3)$$

De forma análoga, a polarização catódica se dá quando se impõe um potencial ao eletrodo de trabalho menos nobre, ou seja, mais negativo, em relação ao potencial de equilíbrio, deslocando o equilíbrio da reação ($M_e^{z+} + z_e \rightleftharpoons M_e$) no sentido da deposição do metal com uma densidade de corrente (i_c) dada pela Equação (4)

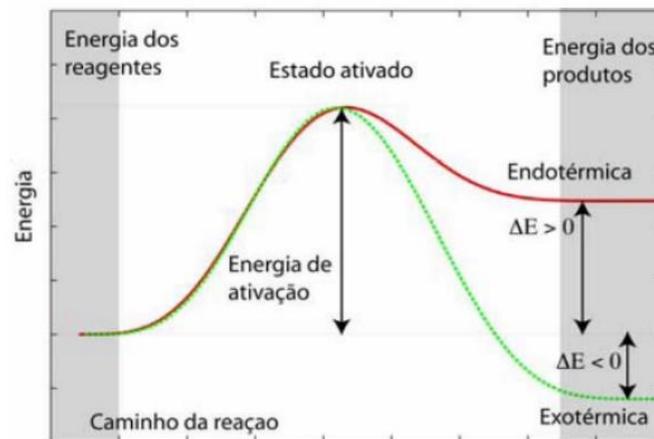
$$(i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0) \dots\dots\dots (4)$$

Do ponto de vista cinético, a velocidade da reação de corrosão pode ser limitada ou controlada por umas das seguintes etapas:

- ✓ Pela velocidade de difusão, transporte de massa do oxidante ou dos produtos das reações (*polarização por concentração*).
- ✓ Pelas propriedades dos filmes passivos ou pela resistividade do eletrólito (*polarização ôhmica*).
- ✓ Pela cinética das reações de transferência de cargas anódicas ou catódicas na interface metal-eletrólito. Esta etapa limitante provoca uma sobretensão de ativação, chamada de *polarização por ativação*.

A polarização por ativação é causada devido à reação do eletrodo, e requerer uma determinada **energia de ativação** para acontecer. Quando um eletrodo metálico sofre polarização a configuração da variação de energia livre na interface metal-solução, correspondentes às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos de dissolução anódica e de redução catódica como mostra a Figura 4. Assim, supõe-se que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma **barreira energética de ativação**, situada dentro da interface metal-solução (WOLYNEC, 2003).

Figura 4 – Diagrama da energia potencial em função da energia livre de Gibbs na interface metal- eletrólito.



Fonte: Adaptada (Pierre, 2008)

Butler-Volmer deduziu uma equação para o processo de transferência de carga, também conhecida como equação geral da cinética do eletrodo (equação 5), que relaciona a densidade de corrente resultante i com a sobretensão aplicada.

$$i = i_0 \left\{ \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Nesta equação, i representa a corrente total do sistema, i_0 é a densidade de corrente de troca, α é o coeficiente de transferência, K representa a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema, η é a sobretensão e as outras unidades foram citadas anteriormente.

Quando tentamos escrever a equação de Butler-Volmer em termos de η em função de i , o procedimento matemático se mostra inviável devido ao grau de complexidade da equação. No entanto, ela pode ser simplificada com boa aproximação em condições em que os

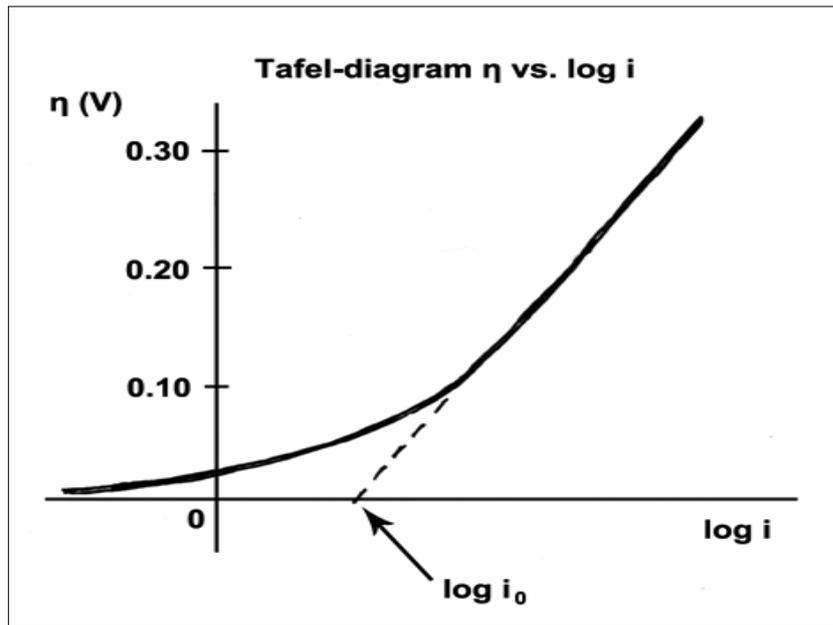
valores de sobretensão, assumem valores superiores a 30mV, nesta situação, um dos termos da equação exponencial de Butler-Volmer se torna desprezível com relação ao outro termo.

Desta forma, para as reações de corrosão de um metal (reações anódicas), em que a sobretensão anódica η_a é maior que 30mV, a equação de Butler-Volmer se reduz na forma da equação 6.

$$i_a = i_0 \left\{ \exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

Como a equação 6 é uma equação exponencial, ela pode ser descrita por um gráfico de uma função exponencial natural, que também é muito conhecida por *curva de polarização linear*, como ilustra a Figura 5.

Figura 5 – Curva de polarização linear para um processo anódico.



Fonte: Adaptado (Jones,1992)

Assim para para $\eta_a > 30\text{mV}$, esta função possui um comportamento linear (região de Tafel). Entretanto, para a equação 6 assumir a forma do tipo ($y = b + ax$), devemos aplicar a função *log* em ambos os membros desta equação e assim isolar a variável η , com isso teremos uma nova relação de Butler-Volmer dada pela equação 7.

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln|i_0| + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln|i| \dots \dots \dots (7)$$

Desta maneira, na região de Tafel, a equação 7 toma uma forma linear, tal que o seu coeficiente linear é $b = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln|i_0|$ e seu coeficiente angular é $a = \frac{RT}{(1-\alpha)F}$. Assim, a equação 7 pode ser reescrita de forma mais simplificada como mostra a equação 8, conhecida na literatura clássica da eletroquímica como *equação de Tafel*.

$$\eta = a \cdot \log(i) + b \dots\dots\dots(8)$$

De acordo com Wolyneec (WOLYNEC, 2003), esta equação ainda é muito utilizada até nos dias atuais para interpretações de resultados das curvas de polarização eletródica para inúmeras situações experimentais controladas pela cinética de transferência de carga.

1.3 Princípios e prevenção para corrosão em metais

A contenção do processo corrosivo dos materiais deve ser determinado a partir de um estudo prévio do seu mecanismo específico, o que depende de variáveis como; o tipo de metal empregado (aço, alumínio, ou tipo da liga), o meio em que ele está inserido (atmosfera, submerso em água, composição química de cada meio) e as possíveis solicitações mecânicas a que ele estará sujeito (REVIE, 2008). Neste contexto, a proteção contra a corrosão é um estudo que deve ser feito em paralelo com o tipo de corrosão que o material sofrerá, pois este conhecimento prévio determinará os meios mais eficientes de conseguir uma boa proteção.

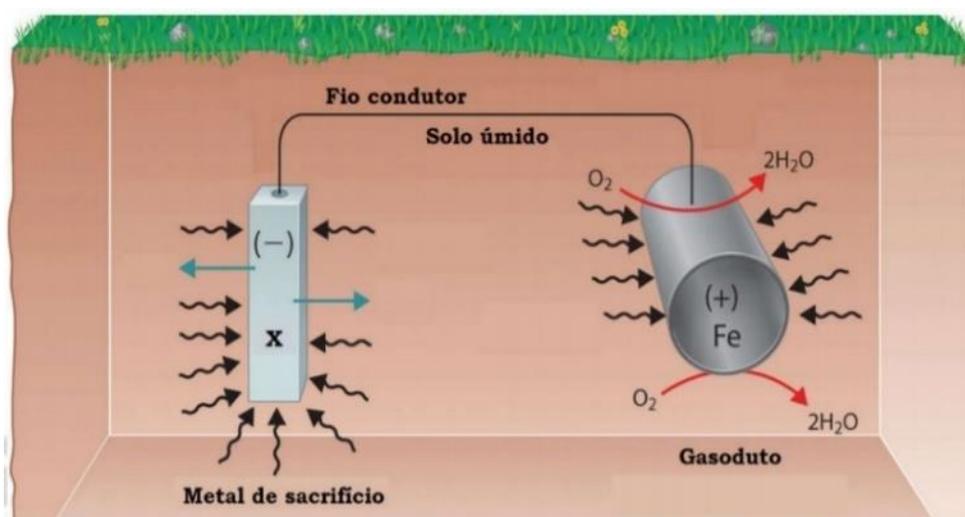
Um processo de corrosão em um metal, se não puder ser eliminado, poderá, pelo menos, ter sua cinética diminuída, se estratégias corretas forem utilizadas. Koch e colaboradores (KOCH et al., 2002), estimam que, com a utilização de técnicas de proteção contra corrosão, a economia nos Estados Unidos poderia chegar a R\$ 72 bilhões por ano. Assim, estes indicadores financeiros têm motivado a busca por novos processos e tecnologias que aumentem o tempo de vida útil dos materiais metálicos.

Atualmente, existem vários métodos utilizados para proteger ou mitigar os processos corrosivos nos metais como por exemplo: modificação do meio corrosivo (desaeração do meio aquoso, adição de inibidores de corrosão), modificação do metal (adição de elementos de liga, aumento da pureza), adição de revestimentos protetores (revestimentos orgânicos, inorgânicos, metálicos ou óxidos protetores resultantes da oxidação do próprio metal) ou ainda a modificação do processo (projeto da estrutura, proteção catódica) (UHLIG, HERBERT HENRY; REVIE, 1985).

1.4 Proteção catódica dos metais

A proteção catódica é empregada para proteger instalações metálicas submersas ou enterradas, como gasodutos e plataformas submarinas de produção de petróleo, entre outros, e tem a vantagem de garantir boa proteção contra a corrosão a estruturas que não podem ser inspecionadas periodicamente (VON BAECKMANN, WALTER AND SCHWENK, WILHELM AND PRINZ, 1997). O princípio básico desta proteção consiste em conectar o metal a ser protegido a um "metal de sacrifício" mais facilmente corrosível para atuar como o ânodo, com isso o metal de sacrifício então é corroído no lugar do metal a ser protegido como ilustra a Figura 6.

Figura 6 – Proteção catódica com o uso de anodos de sacrifício.

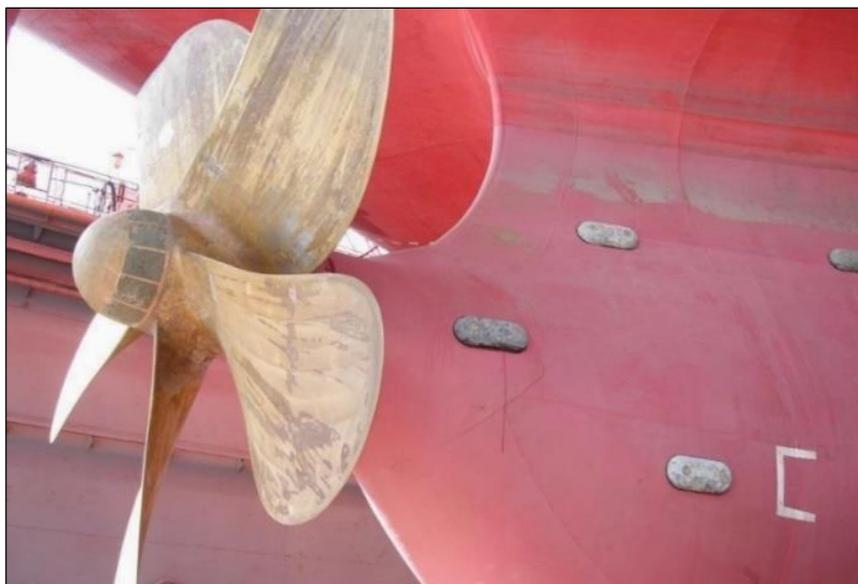


Fonte:(Jambo, 2008)

A estrutura metálica mais nobre (positiva) neste par galvânico é catodicamente polarizada, enquanto que o metal menos nobre (negativo) é anodicamente polarizado, essa diferença de potencial induz uma corrente de eletros do ânodo para o cátodo. Desta forma o metal (x), menos nobre irá sofrer oxidação ($M_e \rightarrow M_e^{z+} + z_e$) preferencial, atuando como ânodo de sacrifício. Por outro lado, o metal mais nobre irá sofrer uma reação catódica de redução do oxigênio dissolvido no meio ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$). Os ânodos de sacrifício são utilizados na proteção catódica porque possuem uma tensão mais "ativa" (potencial de eletrodo mais negativo) do que o metal da estrutura alvo (tipicamente aço). Dos ânodos de sacrifício, o mais utilizado é o de Magnésio e o Zinco. Apesar da baixa eficiência do Magnésio ($\pm 50\%$), ele tem um potencial bastante negativo, o que permite elevados valores de correntes (JUÁREZ-ISLAS; GENESCA; PÉREZ, 1993). A proteção catódica nos navios é frequentemente implementada

por ânodos galvânicos ligados ao casco da estrutura como mostra a Figura 7. Uma vez que os navios são regularmente removidos da água para inspeções e manutenção, é uma tarefa simples substituir os ânodos galvânicos à medida que eles são consumidos pela dissolução anódica.

Figura 7 – Ânodos de sacrifício (objeto arredondado) fixado no casco de um grande navio.



Fonte: P&Q Engenharia Jr. 2017.

1.5 Revestimentos anticorrosivos.

Atualmente, os revestimentos anticorrosivos têm sido bastante utilizados pela indústria na proteção contra corrosão devido à grande diversidade de materiais que podem ser empregados no recobrimento de metais e pela facilidade de aplicação dos mesmos, além de propiciarem um efeito estético (POPOOLA; OLORUNNIWO; IGE, 2014). Um sistema de revestimento anticorrosivo consiste em diferentes camadas de revestimentos com diferentes propriedades. Para desempenhar sua função de forma eficaz, um revestimento anticorrosivo deve possuir durabilidade, adesão e tenacidade para resistir a impactos e rachaduras, bem como manter sua aparência quando sujeito a tensão, dilatação ou desgaste (POPOOLA; OLORUNNIWO; IGE, 2014; SØRENSEN et al., 2009). Dependendo das propriedades exigidas, os revestimentos individuais podem ser inorgânicos, orgânicos ou metálicos (SØRENSEN et al., 2009).

A aplicação de revestimentos por pintura é uma das formas mais utilizadas para combater o problema da corrosão. Atualmente, estes revestimentos não têm um papel apenas estético e decorativo, mas também um carácter funcional, de onde se destaca a capacidade de

proteção anticorrosiva. Os revestimentos por pintura podem proteger os substratos metálicos contra a corrosão atuando como barreira, passivação ou proteção catódica. As eficiências inibitórias de revestimentos por pintura dependem de vários fatores como; espessura, presença de defeitos, da qualidade e de sua composição, em especial aquelas com pigmentos compósitos de fosfato de zinco ou cromatos de zinco (ELSNER et al., 2003).

Outro tipo de revestimento muito utilizado pela indústria, é o uso de revestimentos metálicos que atuam como camadas catódicas (sacrificiais) ao metal e são utilizados quando se deseja conferir, além da proteção contra corrosão, uma ou mais propriedades adicionais ao revestimento, tais como; dureza, brilho, condutividade elétrica e resistência à abrasão (SANDER, 2019). Um dos revestimentos mais populares e usual para a proteção do aço contra a corrosão, são os revestimentos de zinco (JONES, 1992). Princípio básico desta proteção está relacionado ao fato de que, quando o aço carbono revestido com uma camada de zinco entra em contato com um ambiente corrosivo, a camada de Zn atua com ânodo de sacrifício, corroendo preferencialmente, assim o ferro do aço é protegido pela natureza catódica do par galvânico Zn/Fe (PORTER, 1994).

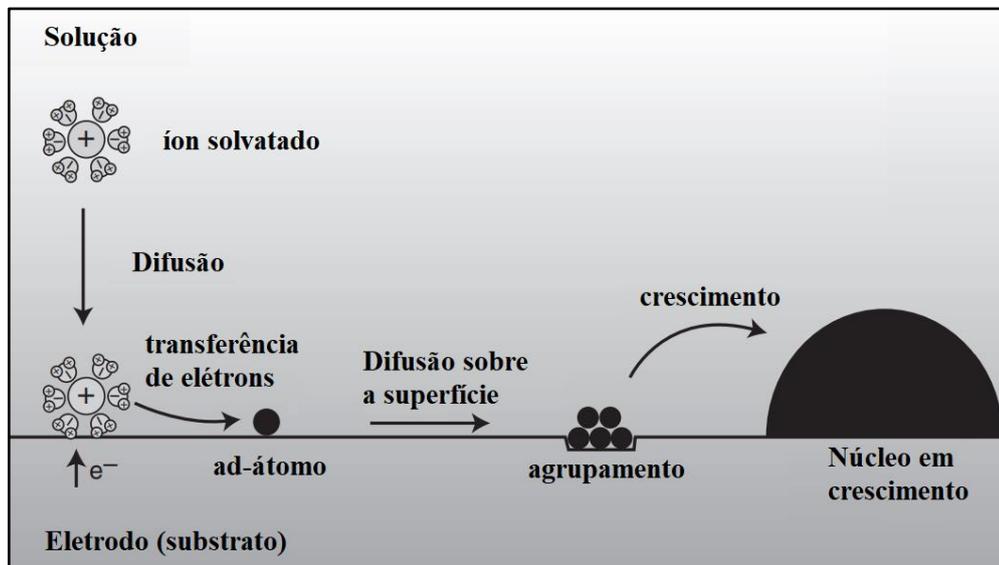
Nesse contexto, é necessário desenvolver revestimentos metálicos a base zinco que sejam mais resistentes à corrosão, mas que continuem sendo menos nobres que aço carbono (LIU; LI; LI, 2013; TUAWERI; ADIGIO; JOMBO, 2013). A estratégia adotada tem sido a de depositar o Zn conjuntamente com metais mais nobres como; Sn, Cu, Ni, Co e outros. Entretanto, o percentual do metal, ou metais, depositados junto com o Zn tem que ser suficiente para aumentar a resistência à corrosão da camada, mas sem perder a proteção catódica do revestimento a base de zinco.

1.6 Eletrodeposição de metais e ligas

Várias técnicas têm sido empregadas para a produção de revestimentos anticorrosivos, como; a galvanização a quente (LIU; LI; LI, 2013), eletrodeposição (TUAWERI; ADIGIO; JOMBO, 2013), pulverização e cementação (VOURLIAS et al., 2006). Do ponto de vista industrial, a galvanização a quente é o método mais eficiente, embora requeira operação na faixa de temperatura entre 673 a 743 K, seguida de resfriamento rápido para impedir a formação de fases deletérias e todo esse processo demanda custos na linha de produção (MARDER, 2000). Por outro lado, a eletrodeposição é uma técnica de baixo custo e fácil manipulação que se destaca na produção de revestimentos metálicos (WALSH; WANG; ZHOU, 2020). Segundo Kanani (KANANI, 2004), a eletrodeposição é uma técnica de

recobrimento de metais que se baseia na redução eletrolítica de um dado elemento, inicialmente na forma iônica, na superfície de um substrato metálico, como resultado da migração de íons do metal de interesse em solução aquosa, sob a ação de uma corrente elétrica. Esta técnica permite o controle de propriedades físicas e químicas das camadas eletrodepositadas, tais como; composição química, composição de fases, microestrutura e espessura. Estas propriedades são dependentes das condições operacionais do processo de eletrodeposição, tais como; Potencial aplicado, concentração dos sais, temperatura do banho, presença de aditivos e a natureza do substrato. A redução eletroquímica das espécies metálicas e o crescimento do revestimento, é em geral, complexo e muitas vezes é dividido em seis etapas, como ilustra a Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição.



Fonte: (Pires, 2020.)

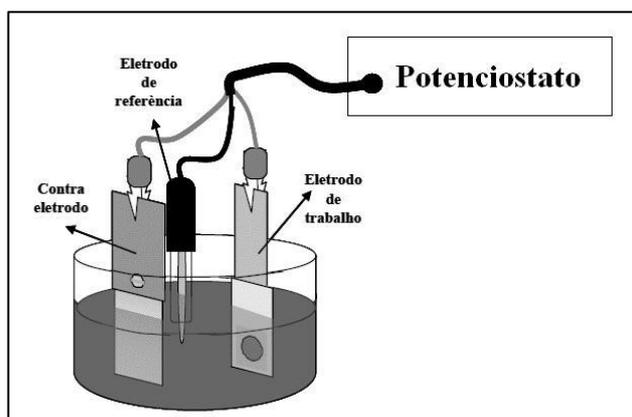
Primeiramente, ocorre o transporte de íons do seio da solução até a região de interface com a superfície do substrato, sobre a qual será formada a fase sólida. A etapa seguinte é a reação de transferência de carga, que pode não produzir um átomo neutro, mas uma espécie com algum dipolo residual e que retém parcialmente sua camada de solvatação ao se adsorver ao substrato, denominada ad-átomo. A quantidade de moléculas do solvente retidas na formação do ad-átomo depende da localização do sítio em que ocorre a transferência de carga. Se o sítio estiver em um plano superficial, as moléculas do solvente podem ficar retidas e a energia de ativação para a transferência de carga é menor. Desse modo, a perda das moléculas de solvente remanescentes tem relação tanto com a ocupação de sítios mais impedidos quanto com a substituição dessas moléculas por demais átomos electrocristalizados, até que o átomo é

incorporado à superfície e se torna indistinguível dos seus vizinhos (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 1998).

A próxima etapa é a nucleação de centros de crescimento (formação de núcleos), fenômeno que, por sua importância, tem recebido destaque no estudo da formação de fases sólidas por via eletroquímica. Em se tratando do crescimento de uma monocamada, o processo de nucleação e crescimento pode ser entendido como um agrupamento de ad-átomo, que formam núcleos cilíndricos com espessura de um átomo, os quais crescem pela incorporação de novos ad-átomo à periferia do cilindro e coalescem para formar um depósito contínuo. Nesse caso, tem-se uma eletrocristalização bidimensional. Para a formação de depósitos com múltiplas camadas, pode-se ter o crescimento de várias monocamadas umas sobre as outras ou a formação de núcleos de crescimento tridimensional, cuja geometria é influenciada pela natureza da interação depósito / substrato e crescem até sobreporem-se lateralmente, dando origem a filmes contínuos (BARD; FAULKNER, 2002; KANANI, 2004).

Geralmente, uma célula eletroquímica é utilizada como aparato experimental no processo de eletrodeposição de revestimentos de metais e ligas como mostra a Figura 9, a mesma é composta por um eletrodo de trabalho (metal a ser revestido), um eletrodo de referência usados para controle do potencial aplicado e um eletrodo inerte de platina usado para fechar o circuito elétrico e registro da corrente das reações eletroquímicas de oxidação. Estes três eletrodos são imersos no eletrólito em que os íons metálicos de interesse estão dissolvidos. Este sistema eletroquímico é então conectado a um potenciostato (fonte de energia externa) onde é aplicado um potencial adequado e ao mesmo tempo é realizado a leitura da corrente e o monitoramento de todo o processo de eletrodeposição.

Figura 9- Célula eletroquímica composta por eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo ligados ao potenciostato.

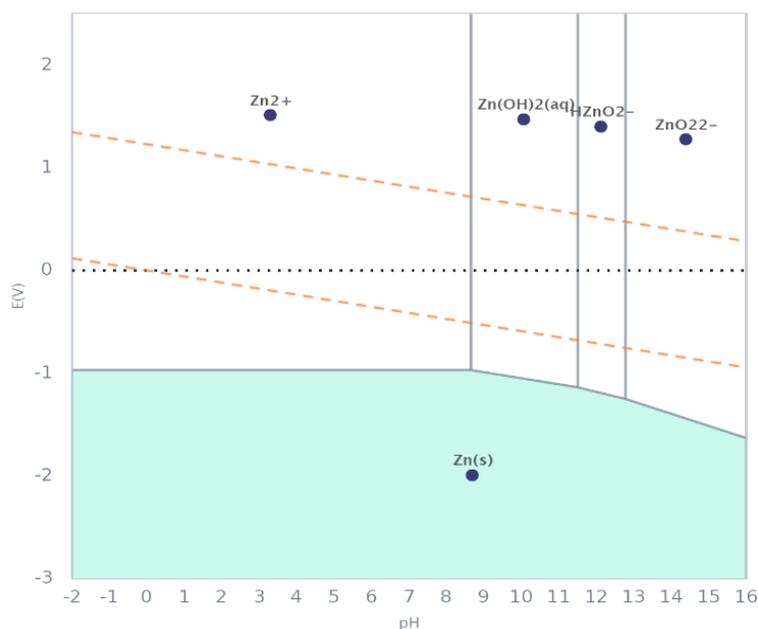


Fonte: Adaptado (Kanani, 2004).

Tradicionalmente, soluções aquosas são utilizadas para a eletrodeposição de revestimentos como o Zn e outras ligas como; Zn-Ni (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016), Zn-Cu (MILOŠEV; MIKIĆ; GABERŠČEK, 2006) e Zn-Sn (KAZIMIERCZAK et al., 2014). O uso de banhos aquosos é justificado pelo baixo custo e a grande capacidade em dissolver diversos sais metálicos. Contudo, a qualidade e as propriedades dos revestimentos, obtidos em meio aquoso, é comprometida pelo pequeno intervalo eletroquímico, baixa estabilidade térmica, alta pressão de vapor e a ocorrência da reação de evolução de hidrogênio (REH) que acontece na superfície do eletrodo simultaneamente à eletrodeposição do Zn (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Além do mais, muitos íons metálicos são instáveis em meio aquoso.

Por exemplo, de acordo com o diagrama de Pourbaix referente ao Zn em meio aquoso (Figura 10), a precipitação de hidróxido de zinco e formação do óxido correspondente se dá em pH acima de 9, conforme a reação abaixo. Além do mais, a eletrodeposição do zinco em solução aquosa pode ser sobreposta pela redução do próton em solução, o que é uma desvantagem na eletrodeposição desse metal em água.

Figura 10- Diagrama de Pourbaix para o Zinco em meio aquoso à 25°C.

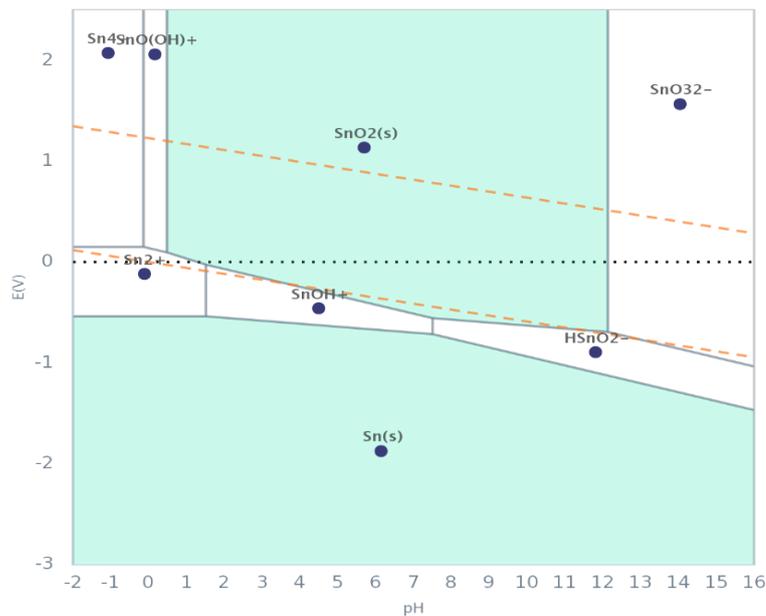


Fonte: Compilado de Atlas de equilíbrios eletroquímicos (POURBAIX, 1974).



Da mesma forma, a escolha do banho para a eletrodeposição de estanho sobre um determinado substrato deve respeitar alguns critérios. De acordo com o diagrama de Pourbaix da Figura 11, o estanho é solúvel em meios aquosos para valores de pH abaixo de 2 e acima de 12. Por outro lado, o estanho em meio aquoso sofre hidrólise e se oxida, levando o Sn^{2+} a Sn^{4+} , espécie mais estável tanto meio ácido como em meio básico.

Figura 11- Diagrama de Pourbaix para o Estanho em meio aquoso à 25°C.

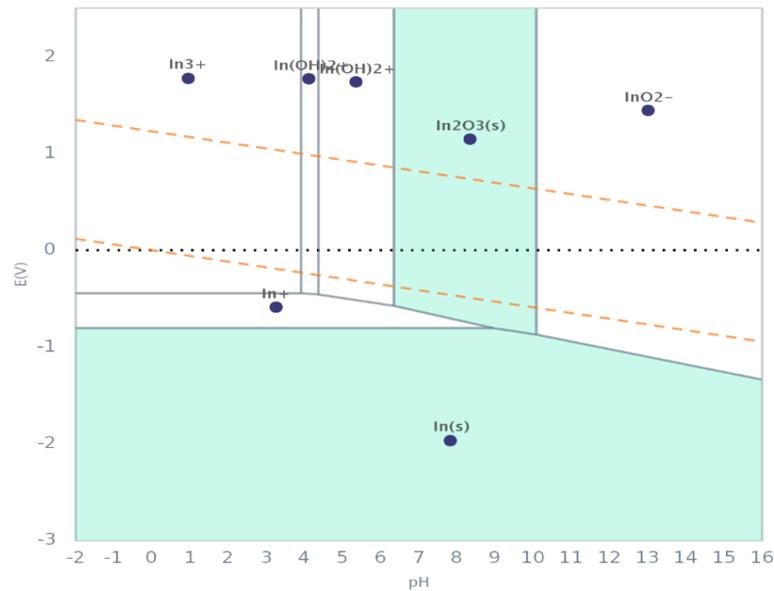


Fonte: Compilado de Atlas de equilíbrios eletroquímicos (POURBAIX, 1974).



De maneira bem semelhante, a eletrodeposição de o índio em meio aquoso é bem complexa pois de acordo com o com o diagrama de Pourbaix da Figura 12, o índio se oxida em três etapas, havendo uma etapa intermediária contendo a hidrólise do íon In^+ , formando uma espécie In(OH)^{2+} , que por sua vez formará hidróxido de índio, formando a seguir o óxido de índio, mais estável e insolúvel. Entre pH 4 e 6,5, essa reação de hidrólise ocorrerá, enquanto que abaixo de pH 4, a oxidação do índio se dá por etapas sem hidrólise como mostra as reações abaixo.

Figura 12- Diagrama de Pourbaix para o Índio em meio aquoso à 25°C.



Fonte: Compilado de Atlas de equilíbrios eletroquímicos (POURBAIX, 1974).

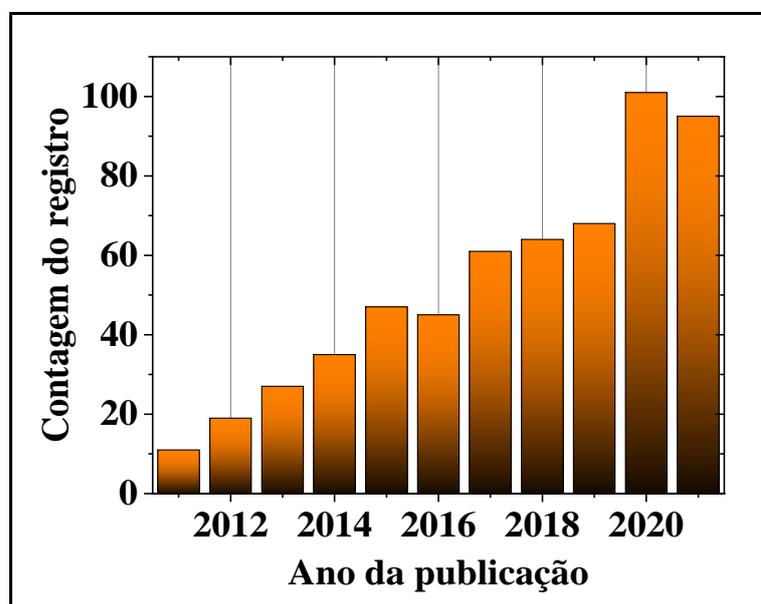


Com isso, no intuito de se minimizar a hidrólise destas espécies em meio aquoso, é necessário o uso de aditivos ou complexantes para manter a estabilidade química destes íons em solução, tais como: o íon cianeto, compostos derivados de aminas, aldeídos heterocíclicos aromáticos, cetonas aromáticas, dentre outros. Entretanto, o uso destes aditivos leva a produção de águas residuárias industriais que não são ambientalmente amigáveis (WALSH; LOW, 2016).

Assim, para superar os problemas da eletrodeposição em soluções aquosas, a última década viu surgir o uso dos denominados Solventes Eutéticos Profundos (DESS, do inglês *deep eutectic solvents*) na formulação de banhos de eletrodeposição de metais. A divulgação de trabalhos relacionados a síntese e desenvolvimento dos solventes eutéticos para aplicação

industrial teve origem no começo deste século através das publicações de Abbott e colaboradores (ABBOTT et al., 2004). A Figura 13 mostra a evolução do número de artigos publicado na literatura no período de 2010 a setembro de 2021. Estes dados foram obtidos da base de dados Web of Science usando as palavras-chaves: *deep eutectic solvents and electrodeposition*. Percebe-se claramente que nestes últimos 11 anos é crescente o número de trabalhos publicados, chegando a mais de 90 publicações só em 2021, isso devido ao desenvolvimento de novos processos para sua síntese e conseqüentemente a ampliação de seu uso em diversas áreas da engenharia (HANSEN et al., 2021).

Figura 13- Evolução da produção científica sobre eletrodeposição em Solventes eutéticos.



Fonte: Web of Science.

Os DES são geralmente formados pela mistura de um sal quaternário de amônio como um aceitador de ligações de hidrogênio (como por exemplo, cloreto de colina, *ChCl*) e um doador de ligações de hidrogênio (como por exemplo, etilenoglicol, *EG*) (TOMÉ et al., 2018). As interações predominantes nos solventes eutéticos profundos (DES) são as ligações de hidrogênio que provocam a diminuição do ponto de fusão da mistura em comparação a seus componentes puros (TOMÉ et al., 2018). Estes solventes possuem boa condutividade, amplo intervalo de potenciais, baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e são líquidos à temperatura ambiente (ABBOTT; FRISCH; RYDER, 2013; Q. ZHANG S. ROYER, F. JÉRÔME, 2012). Além disso, os DES são de baixo custo, fácil preparação, recicláveis e ambientalmente amigáveis, pois não requerem a adição de aditivos para a eletrodeposição de metais e ligas (WAGLE; ZHAO; BAKER, 2014).

1.7 Estado da arte.

1.7.1 Eletrodeposição de revestimentos de Zn.

Os revestimentos de zinco são amplamente utilizados para proteção contra corrosão do aço, uma vez que possuem resistência mecânica suficientemente alta e também fornecem proteção catódica. O custo mais baixo e as reservas substanciais de zinco em comparação com outros metais, bem como sua não toxicidade e reciclabilidade, tornam-no o revestimento protetor mais amplamente utilizado (ZHANG, 2013). De acordo com a International Zinc Association (ASSOCIATION., 2019), mais de 5 milhões toneladas de zinco por ano são usadas para proteger o aço contra a corrosão (60% da produção total) em todo o mundo.

Vieira e colaboradores (VIEIRA; SCHENNACH; GOLLAS, 2016) obtiveram revestimentos de Zinco em eletrodos de Carbono vítreo, aço inoxidável, Au, Pt, Cu e Zn através de Solvente eutético a base de Cloreto de colina e etileno glicol (1ChCl:2EG) a 30 °C. Os voltamogramas mostraram a influência do material eletrodo no mecanismo de redução das espécies de Zn^{2+} . Enquanto que a voltametria para espécies de Zn^{2+} em carbono vítreo e aço inoxidável indicaram um pico catódico apenas na varredura reversa, um pico catódico adicional também foi encontrado na varredura direta para eletrodos de Au, Pt, Cu e Zn. Este comportamento está de acordo com o mecanismo proposto de deposição de zinco através de uma espécie intermediária Z com fórmula geral $[Zn (RO)_x Cl_{4-x}]^{2-}$, cuja formação depende do potencial de redução catódica do solvente. Devido a presença de traços de água, a redução voltamétrica do eletrólito envolve a evolução do hidrogênio e como resultado a formação de Z e sua redução a zinco dependem do superpotencial de hidrogênio para cada material eletródico. Estudos de potencial de inversão mostrou que, quanto mais negativo era o limite catódico, mais espécies intermediárias Z eram formadas, favorecendo assim a redução de Zinco. No entanto, em eletrodos de aço inoxidável, o aumento da velocidade de varredura reduzia a cinética de formação de Z, desfavorecendo assim a redução de Zn neste eletrodo.

Gutiérrez e Colaboradores (GUTIÉRREZ, 2017) utilizaram solventes eutéticos profundos preparados pela mistura de cloreto de colina com ureia, tiouréia e etilenoglicol (razão molar 1:2) para estudar o comportamento eletroquímico de Zn^{2+} em eletrodos de aço carbono 1018 além de analisar seu comportamento corrosivo em NaCl 3%. Os resultados voltamétricos mostraram picos catódicos de Zn^{2+} em $-1,68V$ para ChCl-U, $-1,50V$ para ChCl-TU e $-1,44V$ para ChCl-EG, segundo estes autores, o deslocamento do potencial catódico está associado a uma menor viscosidade do solvente que influencia diretamente no coeficiente de difusão. O

comportamento corrosivo em solução de NaCl dos revestimentos de Zn obtidos nos três DESs empregados foi semelhante. No entanto, a taxa de dissolução do revestimento de Zn depositado em ChCl-EG foi maior se comparado daqueles revestimentos obtidos com os banhos a base de ChCl-U e ChCl-TU.

Pereira e colaboradores (PEREIRA et al., 2017), estudaram a eletrodeposição de Zn a partir de solvente eutético a base de cloreto de colina e etileno glicol contendo acetamida, dimetilacetamida e dimetilsulfóxido como aditivos. As imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura mostraram que os aditivos influenciam diretamente a morfologia dos revestimentos. A difração de raios-X confirmou a presença de zinco cristalino e revelou o efeito de refinamento do grão obtido pelo uso os aditivos, se destacando o obtido na presença de dimetilsulfóxido com grão de 31,7 nm. As curvas de Polarização mostraram que, dentre as amostras avaliadas, o revestimento de Zn eletrodepositado na presença de dimetilsulfóxido mostrou o melhor comportamento anticorrosivo, apresentando $i_{corr} = 1,3 \mu\text{A cm}^{-2}$, sendo, portanto, cinco vezes menor se comparado ao revestimento de Zn eletrodepositados sem aditivos.

Hani e colaboradores (ISMAIL, 2020) eletrodepositaram revestimentos de Zn em eletrodos de cobre através de um banho a base de cloreto de colina e etilenoglicol a temperatura de 70 °C e adicionado de nicotinato de metila como aditivo orgânico. Os resultados voltamétricos mostraram que a presença do aditivo diminuiu os picos de redução do Zn, provocou o seu deslocando para potenciais mais negativos e diminuiu a eficiência do processo de eletrodeposição de 98,99% para 82,16%. No entanto, a presença deste aditivo foi benéfica para a obtenção de camadas mais lisas e brilhantes, com redução da rugosidade de 153 nm para 12 nm. Os difratogramas dos revestimentos de Zn com aditivos mostraram uma mudança no crescimento cristalográfico, o que segundo os autores foi causado pela adsorção do aditivo sobre o substrato, alterando assim o mecanismo de Nucleação e crescimento.

1.7.2 Eletrodeposição de revestimentos de Zn-Sn.

A codeposição de ligas binárias de zinco e estanho foi introduzida pela primeira vez por Marino em 1915 (MARINO, 1915), mas a aplicação de revestimento de liga de zinco-estanho (contendo mais que 50% em peso de estanho) só foi estabelecida comercialmente na década de 1940. As ligas de Zn-Sn têm se destacado na última década devido às suas propriedades anticorrosivas e abrasivas, tornando-se substitutas promissoras para revestimentos tóxicos de Cd (DUBENT; MERTENS; SAURAT, 2010; ESFAHANI et al., 2018a). De acordo

com Dubent e Colaboradores (DUBENT; MERTENS; SAURAT, 2010), cada metal protege o aço por um mecanismo diferente, o estanho protege o aço formando um invólucro resistente a corrosão ao seu redor, já o zinco atua como revestimento de sacrifício, além de oferecer melhor dureza, brilho, ductilidade e vida útil com a menor formação de produtos de corrosão branca quando se comparado aos revestimentos de zinco puro.

Kim e Yang (KIM; YANG, 1994) realizaram um estudo eletroquímico e resistência a corrosão em solução de NaCl 3,5% em revestimentos de Zn-Sn depositadas em aço através do processo de evaporação a vácuo no sentido de superar as deficiências dos processos de imersão a quente e eletro galvanização. Estes autores obtiveram revestimento com morfologia composta por cristais aglomerados de Zn-Sn com um teor de Sn inferior a composição eutética da liga (Zn-91%Sn) e durante o processo de eletrodeposição, foi observado que o Sn sempre se depositava preferencialmente na interface entre o revestimento e o substrato formando assim a fase FeSn₂. Durante os ensaios de Polarização em NaCl, foi observada duas regiões de passivação que, segundo estes autores são referentes a oxidação do Sn e a outra devido a formação de hidróxidos de zinco. De acordo com as curvas de polarização, das amostras avaliadas, o revestimento com 69,8% de Zn apresentou melhor comportamento anticorrosivo.

Abbott e colaboradores (ABBOTT et al., 2007) eletrodepositaram Zn-Sn em substrato de Cu a partir de uma mistura composta por cloreto de colina (ChCl) com uréia (U) ou com etileno glicol (EG), na razão molar de 1:2, a 313 K e aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Estes autores observaram depósitos com maior conteúdo de Sn (~40-45% Sn e ~50-55% Zn) e apresentando morfologia similar em ambos os banhos formulados, embora que nos revestimentos produzidos a partir de ChCl-U, estruturas dendríticas distribuídas sobre a superfície das camadas tenham sido observadas, as quais foram reveladas serem de Sn puro.

Nuno e colaboradores (NUNO et al., 2012) investigaram os efeitos da adição do etileno diamino tetracetato (EDTA), ácido N-(2-hidroxietil) etileno diamino-N',N',N'-triacético (HEDTA) e sal de ácido trisódico N-(2-2-hidroxietil) etileno diamino-N',N',N'-triacético (IDRANAL VII) na morfologia de revestimentos de Zn-Sn eletrodepositados sobre substrato de platina em meio de 1ChCl:2EG a temperatura de 348 K. Estes pesquisadores observaram que a eficiência catódica diminui na presença dos aditivos. Além do mais, a morfologia dos revestimentos obtida principalmente, na presença de IDRANAL VII em (83 mmol L⁻¹) se tornou mais uniforme e com grãos reduzidos. A presença de aditivos aumentou o teor de Zn nos revestimentos em ~21%, obtidos a partir dos banhos livres de aditivos, para 42% em eletrodeposições conseguidos na presença de IDRANAL VII.

Zhang e colaboradores (ZHANG; GU; TU, 2017) obtiveram revestimentos de Zn-Sn em substratos de ferro através da eletrodeposição potenciodinâmica de $-0,5V$ a $-1,5V$ a partir de cloreto de colina e etilenoglicol a 323 K e sem a presença de aditivos. O conteúdo de Zn nos revestimentos de Zn-Sn era de aproximadamente 26,5%. Os resultados de microscopia de transmissão MET mostraram uma estrutura de dupla camada no revestimento, que contém uma camada interna rica em Sn e uma camada externa composta por Zn-Sn. A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X mostrou que a formação de hidróxidos de Zn na superfície é responsável pela passivação do revestimento. Amostras passivadas de Zn-Sn foram obtidas por tratamentos de polarização a $-0,8V$ e $-0,5V$ e em seguida foram conduzidas a ensaios de impedância eletroquímica onde o maior valor de resistência à polarização ($10,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) foi obtida através da amostra Zn-Sn passivada em $-0,8V$ enquanto que a amostra não passivada mostrou uma resistência à polarização de $1,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

Oladijo e colaboradores (OLADIJO et al., 2018) estudaram o comportamento anticorrosivo de revestimentos de Zn-Sn obtidos por pulverização a plasma em aço macio. Revestimentos obtidos nas proporções de Zn-Sn (25/75), (50/50) e (75/25) apresentaram morfologia irregular com estruturas densas com aglomerados de Zn. De acordo com as curvas de polarização em solução 1M de H_2SO_4 , a melhor resistência à corrosão foi exibida pelo revestimento Zn-Sn (25/75) e em solução de NaCl 3,65%, a maior resistência à corrosão foi exibida pelo revestimento Zn-Sn 50/50, isso devido a uma morfologia mais uniforme e densa.

Esfahani e colaboradores (ESFAHANI et al., 2018b) estudaram a eletrodeposição de ligas de Zn-Sn em eletrodos de carbono vítreo a partir de banhos aquosos (pH entre 4,3 e 4,6) a base de sulfato ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) e adicionado de gluconato como aditivo. Os perfis voltamétricos mostraram que a adsorção de aditivos na superfície do eletrodo, desloca o potencial de redução do Zn e Sn para valores mais negativos, no entanto esse efeito provoca uma mudança na morfologia dos depósitos, levando a um refinamento das estruturas e isso resultou na produção de revestimentos nanocristalinos de Zn-Sn que, de acordo com EDS, sempre apresentava com baixo teor de estanho (<35% em peso).

Recentemente Hasan e colaboradores (ALESARY et al., 2020) estudaram os efeitos de aditivos (ácido bórico, cloreto de amônio e ácido nicotínico) na eletrodeposição de ligas de Zn-Sn em eletrodos de Cobre a partir de um solvente a base de 1ChCl:2EG a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Estudos voltamétricos mostraram que a redução de Zn^{2+} e Sn^{2+} é influenciada pela presença de aditivos adsorvidos na superfície do eletrodo. Além disso, a morfologia e composição dos depósitos de Zn-Sn foram significativamente influenciados pela presença destes aditivos, se destacando os revestimentos brilhantes Zn-Sn (28,24% de Zn) eletrodepositados na presença de ácido

bórico, apresentado a menor rugosidade (92 nm) se comparado aos revestimentos sem aditivos com rugosidade de 267 nm. As curvas de polarização mostraram que todos os revestimentos Zn-Sn obtidos com aditivos tiveram valores de E_{corr} mais nobres que o Zn puro e Zn-Sn livre de aditivos e a menor taxa de corrosão ($3,05 \times 10^{-2}$ mm/ano) foi obtida para o revestimento Zn-Sn (19,8% de Zn) obtido na presença de cloreto de amônio.

1.7.3 Eletrodeposição de revestimentos de Zn-Sn-In.

Nos últimos anos, vários esforços tem sido desenvolvidos no sentido de aprimorar ainda mais os revestimentos binários a base de Zn, isso devido a crescente necessidade de desenvolver materiais que operem em condições cada vez mais severas, principalmente na indústria petrolífera, aeronáutica e espacial (PORTER, 1994). Nesse contexto, várias pesquisas mostraram que as ligas binárias anticorrosivas de Zn podem ser aperfeiçoadas ao adicionar mais um elemento de liga para formar um revestimento ternário com alta resistência à corrosão e na literatura existem vários exemplos de destaque como as ligas de Zn-Ni-Fe (ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2016), Zn-Mn-Sn (FASHU; KHAN; ZULFIQAR, 2017) e Zn-Ni-Sn (FASHU; KHAN, 2016) que possuíram maior resistência à corrosão se comparado às suas respectivas ligas binárias.

Nas últimas décadas, o índio (In) vem se mostrado bastante promissor em várias aplicações como eletrodos transparentes de ITO, filmes semicondutores para células solares, soldas elétricas e ligas (MONTEIRO et al., 2019). Além do mais, pesquisas anteriores têm mostrado que a presença do índio (In) em revestimentos metálicos tem se mostrado promissor para a proteção contra a corrosão (EL-SAYED; MOHRAN; ABD EL-LATEEF, 2009; ELROUBY; EL -SHAFY SHILKAMY; ELSAYED, 2021; MCCORMACK; JIN, 1993; MONTEIRO et al., 2019; YIN et al., 2019; ZHANG, J. U. A. N., NING, T. A. N. G., YONG-JIA, S. H. A. N. G., & FEI, 2012). Isso porque que a presença de uma quantidade apropriada de índio como elemento de liga, tem a capacidade de melhorar o estado de passivação devido a precipitação de alguns compostos ($\text{In}(\text{OH})_3$ e In_2O_3) em alguns revestimentos para aplicações anódicas (EL-SAYED; MOHRAN; ABD EL-LATEEF, 2009; ELROUBY; EL -SHAFY SHILKAMY; ELSAYED, 2021) ou em soldas eutéticas (MCCORMACK; JIN, 1993).

Alcanfor e colaboradores (ALCANFOR et al., 2017) reportaram que é possível realizar a eletrodeposição de índio a partir de InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido na mistura de cloreto de colina e etilenoglicol (1ChCl:2EG). Os autores utilizaram o cobre como eletrodo de trabalho e de acordo com resultados voltamétricos, o aumento da temperatura de 25 °C para 80 °C

favoreceu o processo de redução do índio, uma vez que a corrente catódica referente a este processo foi favorecida com a temperatura. Além disso, os transientes de corrente obtidos a partir da Cronoamperometria indicaram um crescimento tridimensional, que ocorre via nucleação progressiva, baseado no modelo de Scharifker-Hills.

Várias pesquisas apontam a crescente demanda do uso do índio como elemento de liga metálica empregada em vários setores da engenharia como relatado anteriormente, no entanto, até o momento da publicação deste trabalho, não foram encontrados relatos na literatura sobre o uso de revestimentos ternários a base de Zn-Sn-In aplicados como camadas anticorrosivas para proteção catódica de aço carbono. No entanto, Muhammad e colaboradores (MOHD NAZERI; MOHAMAD, 2016), avaliaram a resistência à corrosão de junta de soldas ternárias de Sn-9Zn-xIn ($x = 0$ a 6%) e os ensaios de polarização em solução de KOH 6M mostraram que a presença de até 4% de In na liga ternária melhora a resistência à corrosão se comparado a liga de solda a base de Sn-9Zn e isso se deu pela melhor passivação do filme imposta pelo índio.

Como visto até aqui, poucos dos artigos publicados com relação à eletrodeposição de camadas de Zn-Sn ou Zn-Sn-In usaram o aço como substrato e a maioria foram produzidos sempre com maior teor de Sn na camada. Entretanto, revestimentos com elevado teor de Sn não são adequados para a proteção catódica do aço carbono contra a corrosão, pois estes revestimentos se mostram mais nobres do que o substrato (aço carbono), logo, se uma falha (arranhão) ocorrer no revestimento que venha a expor o aço ao meio agressivo, o aço é que sofrerá corrosão preferencial, pois o mesmo atuará como o ânodo do par galvânico aço/liga.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral.

Este trabalho tem como objetivo a síntese de revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In com resistência à corrosão aprimorada pela investigação dos melhores parâmetros de trabalho (adição adequada de Sn e In, temperatura do banho e potencial de eletrodeposição), sendo eletrodepositados sobre aço carbono 1020 a partir da mistura eutética de cloreto de colina e etileno glicol.

2.2 Objetivos específicos.

- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico das espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} In^{3+} em meio a (1ChCl: 2EG) através da técnica de voltametria cíclica, bem como determinar os coeficientes de difusão destas espécies em diferentes temperaturas de trabalho;
- ✓ Realizar um estudo sobre as propriedades de transporte dos eletrólitos usados no processo de eletrodeposição de zinco, estanho e índio afim de determinar a viscosidade, condutividade e energia de ativação em diferentes temperaturas de trabalho;
- ✓ Utilizar a técnica eletroquímica de decapagem galvanostática para calcular o rendimento das eletrodeposições e quantificar o percentual de Zn, Sn e In;
- ✓ Avaliar a influência da composição do eletrólito, temperatura e do potencial de eletrodeposição na morfologia, composição química e estrutura cristalina dos revestimentos a partir de MEV, EDX e DRX, respectivamente;
- ✓ Analisar a resistência à corrosão dos revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In em meio de NaCl 3,5% através de curvas de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica bem como obter revestimentos otimizados com maior tempo de vida útil.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Produtos químicos e preparação dos eletrólitos

Os reagentes utilizados na preparação do Solvente Eutético (DESs) foram; cloreto de colina ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, Sigma-Aldrich, 98%) e etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sigma-Aldrich, 99,8%). O (DES) foi sintetizado a partir da mistura do cloreto de colina (ChCl) e etilenoglicol (EG) na proporção molar de 1:2 (1ChCl:2EG), seguido de aquecimento a 80 °C, até a formação de um líquido homogêneo e incolor, de acordo com a metodologia descrita por Abbott e colaboradores (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Em seguida os sais de ZnCl_2 , SnCl_2 e InCl_3 foram dissolvidos ao (DES), sob constante agitação. A composição química dos banhos para as eletrodeposições é apresentada na Tabela 1. Por fim, o teor de água dos banhos foi determinado via titulação coulométrica Karl-Fischer (Metrohm-Eco Chemie®).

Tabela 1 – Composição química das soluções (banhos) de eletrodeposição.

| Banho | Composição química do banho | | |
|-------------|--|--|--|
| | $[\text{Zn}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$ | $[\text{Sn}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$ | $[\text{In}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$ |
| I | 0,4 | - | - |
| II | - | 0,020 | - |
| III | - | - | 0,020 |
| IV | 0,4 | 0,005 | - |
| V | 0,4 | 0,010 | - |
| VI | 0,4 | 0,020 | - |
| VII | 0,4 | 0,020 | 0,005 |
| VIII | 0,4 | 0,020 | 0,010 |
| IX | 0,4 | 0,020 | 0,020 |

3.2 Propriedades de transporte dos eletrólitos.

As viscosidades (η) das soluções de eletrodeposição foram determinadas por um viscodensímetro da marca Anton Paar® modelo Stabinger SVM-3000 nas temperaturas de 30, 60 e 90 °C. A condutividade (κ) de cada solução de trabalho foi determinada pelo Condutivímetro TEC-4MP da marca MS TECNOPON Instrumentação®, com constante de

célula de igual a $0,1 \text{ cm}^{-1}$, que foi previamente calibrado com solução KCl 1 mmol L^{-1} e que tem condutividade igual a $146,9 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ na temperatura ambiente ($\cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.3 Caracterização eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos das espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} em 1ChCl: 2EG foram obtidos na faixa eletroquímica de $-0,3$ a $-1,5 \text{ V}$ a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} nas temperaturas de 30 , 60 e $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e utilizando uma célula eletroquímica de vidro com capacidade de 20 mL e três eletrodos. Um disco de aço carbono 1020 cilíndrico de $0,2 \text{ cm}^2$, uma placa de platina ($99,5 \%$) de 1 cm^2 e um fio de Ag ($99,5 \%$) recoberto com filme de Ag/AgCl imerso em 1ChCl:2EG foram usados como eletrodo de trabalho, auxiliar e pseudo-referência, respectivamente. Antes de cada experimento, o eletrodo de trabalho foi polido com lixa de 600 mesh, seguido de lavagem com água purificada (Milli-Q). A aquisição e tratamentos de dados foram feitos pelo software NOVA versão 2.1 que controlou o potenciostato/galvanostato PGSTAT30 (Metrohm-Eco Chemie®). Os coeficientes de difusão (D), das espécies individuais, foram determinados pela técnica Cronoamperometria, que consistiu em aplicar um salto de potencial de uma região em que não havia processo Faradáicos, para uma região de controle difusional da redução dos íons investigados. Os transientes de corrente foram ajustados com a equação de Cottrell (BARD; FAULKNER, 2001), Equação 19:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (19)$$

Nesta equação, I é a corrente (A), n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C é a concentração da espécie em solução (mol L^{-1}) e t é o tempo (s).

3.4 Eletrodeposição dos revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In.

A eletrodeposição dos revestimentos sobre o aço carbono foi realizada potenciostaticamente aplicando os potenciais de picos de redução do Zn^{2+}/Zn observados nos respectivos voltamogramas como mostra a Tabela 5. Para calcular a eficiência de eletrodeposição (ϵ), os revestimentos foram eletrodepositados com carga de -1 C e em seguida decapados em eletrólito à base de NaCl ($3,4 \text{ mol L}^{-1}$) e ZnSO_4 ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob

controle galvanostático aplicando uma densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} (SILVA et al., 2006). Curvas de eletrodissolução anódica foram utilizadas para calcular a eficiência do processo de eletrodeposição, composição química dos revestimentos. A eficiência (ε) foi calculada pela razão entre carga de dissolução anódica (Q_{ox}) das camadas com a carga de deposição catódica (Q_{re}) considerando -1 C como mostra a Equação 20.

$$\varepsilon = \frac{Q_{ox}}{Q_{re}} \cdot 100\% \quad (20)$$

A composição específica de cada metal ($M\%$) foi determinada pela razão entre a carga específica de oxidação desse Metal ($Q_{ox(M)}$) e a carga de oxidação total do revestimento ($Q_{ox(c)}$), como mostrado na Equação 21.

$$M\% = \frac{Q_{ox(M)}}{Q_{ox(c)}} \cdot 100\% \quad (21)$$

3.5 Caracterização dos revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In.

As morfologias das camadas foram caracterizadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (FEI-Quanta 450), operando a tensão de 20 kV. A composição química foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico. Os histogramas das estruturas observadas via MEV foram coletados por meio do software ImageJ[®]. As estruturas cristalográficas foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando-se um difratômetro PANalytical[®] (X-Pert PRO) com radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=0,1789 \text{ nm}$). O software X-Pert HighScore Plus[®] versão 3.0.4 e o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database) foram usados para identificar as fases.

3.6 Testes eletroquímicos de corrosão

Para os ensaios de corrosão, todos os revestimentos foram obtidos sob controle potencioestático e aplicando-se uma carga total de $-3,5 \text{ C}$, determinada pela lei de Faraday (equação 22) para obtenção de camadas com espessura teórica de $10 \mu\text{m}$.

$$Q_{re(c)} = \int i \cdot dt = \frac{F\rho Ae}{E} \quad (22)$$

Na Equação 14, $Q_{re(c)}$ é a densidade de carga aplicada (C) para a eletrodeposição do revestimento, i é a corrente elétrica (A), t é o tempo, F é a constante de Faraday ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$), ρ é a densidade média da liga, A é a área do eletrodo (cm^2), e representa a espessura do depósito e E é o equivalente químico médio dos íons Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} .

Uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, onde o disco de aço ($0,2\text{ cm}^2$) revestido com Zn, Zn-Sn ou Zn-Sn-In, uma placa de Pt (1 cm^2) e um fio de $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^-$ (aq. KCl Saturado) foram utilizados como eletrodos de trabalho, auxiliares e de referência, respectivamente, todos imersos em meio NaCl 3,5% à temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). As curvas de polarização foram registradas após 1 h de imersão para estabilizar o potencial de circuito aberto (OCP), em seguida foram obtidas variando o potencial do ramo catódico para o ramo anódico (-250 mV a 250 mV referente ao OCP) e a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018). Em meio neutro, a reação de redução de oxigênio é a principal reação catódica, que é controlada por difusão. Portanto, a avaliação da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) das camadas de Zn e Zn-Sn foi determinada com boa aproximação extrapolando a região linear do ramo anódico para o potencial de corrosão (E_{corr}) (MCCAFFERTY, 2005). As medições de impedância eletroquímica foram realizadas usando uma gaiola de Faraday na faixa de frequência de 20 kHz a 6 mHz com amplitude sinusoidal de 10 mV. Para garantir uma boa reprodutibilidade dos resultados, todos os testes eletroquímicos relatados neste trabalho foram realizados em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

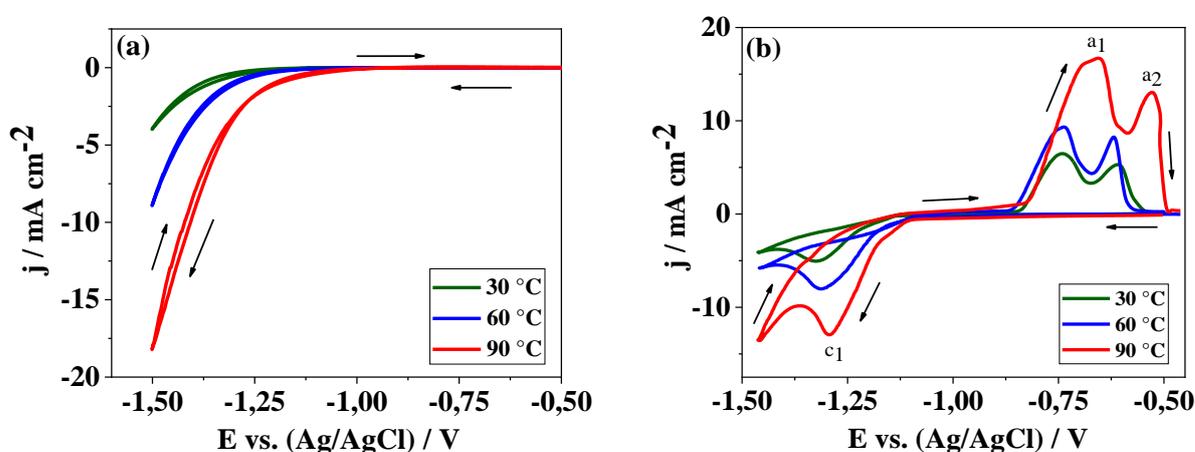
4.1 Caracterização eletroquímica

Antes de iniciar a caracterização eletroquímica, foi realizada uma análise preliminar do teor de água dos banhos. Os resultados obtidos por Karl-Fischer mostraram que as soluções absorveram menos de 1% de água (concentração inferior a 25 ppm), significando que o teor de água absorvido pelo solvente não influenciará significativamente nos resultados eletroquímicos (BEZERRA-NETO et al., 2018). Em seguida, experimentos de voltametria cíclica foram realizados a uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} no intervalo de potencial entre $-0,4$ até $-1,5\text{ V}$, sendo possível identificar os processos eletroquímicos do sistema estudado.

Os perfis voltamétricos obtidos para o aço carbono 1020 em meio 1ChCl:2EG, nas temperaturas de 30, 60 e $90\text{ }^\circ\text{C}$ são mostrados na Figura 14a. Esta Figura mostra a ausência de processos de transferência de carga relacionados à oxidação do aço carbono dentro da faixa de

potencial. No entanto, o potencial de decomposição do solvente eutético é antecipado à medida que a temperatura aumenta, o que está correlacionado à redução eletroquímica dos grupos hidroxila do etilenoglicol, íons colina (Ch^+) e vestígios de água (VIEIRA; SCHENNACH; GOLLAS, 2016). Junto com a antecipação de potencial, o aumento da temperatura do banho intensifica a corrente de descarga do solvente, uma vez que a corrente eletroquímica pode ser favorecida com o aumento da temperatura, conforme pode ser visto na Figura 14a.

Figura 14: voltamogramas cíclicos relativo substrato de aço 1020 em meio de 1ChCl:2EG em diferentes temperaturas (a) e íon Zn^{2+} no Banho I em diferentes temperaturas (b).

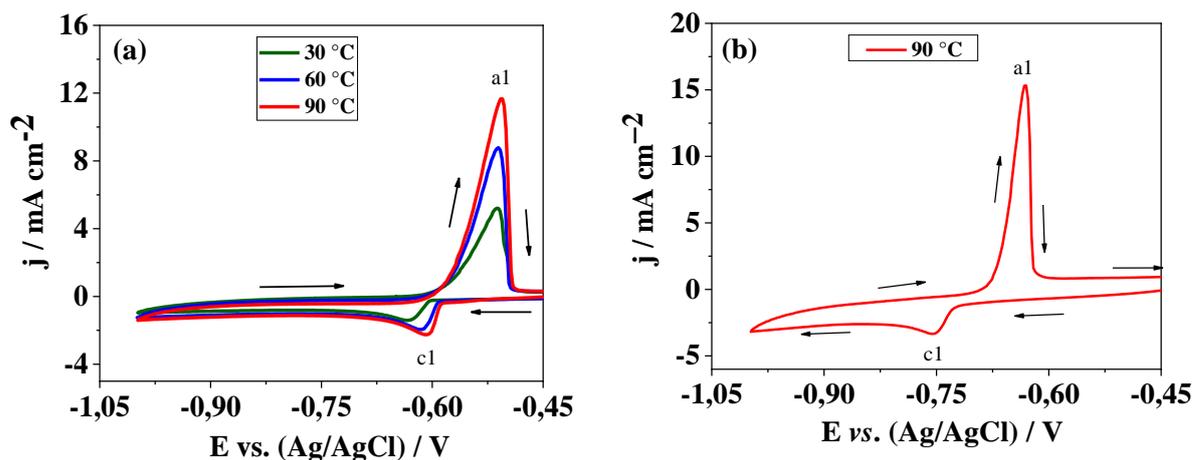


A Figura 14b mostra os voltamogramas obtidos para a solução 1ChCl:2EG contendo apenas íons Zn^{2+} (banho I) em diferentes temperaturas (30, 60 e 90 °C). A cada temperatura de trabalho, os voltamogramas obtidos para as espécies de Zn^{2+} apresentaram um pico de redução na varredura direta que é denominado c1. Antes de c1, os potenciais de início de redução de Zn no banho estudado iniciaram em torno de $-1,1$ V até o pico catódico em c1. Esses resultados concordam com os obtidos por Alesary e colaboradores (ALESARY et al., 2019) que apresentou resultados semelhantes usando o mesmo eletrólito para eletrodeposição de Zn em um eletrodo de platina. Os dois picos anódicos são atribuídos à eletrodissolução de duas fases diferentes de Zn; o pico a1 refere-se à dissolução do Zn nanoestruturado e o pico a2 refere-se à dissolução anódica dos microcristalitos remanescentes de a1, o que está de acordo com os resultados obtidos por Abbott (ABBOTT et al., 2007) e Whitehead (WHITEHEAD; PÖLZLER; GOLLAS, 2010).

Os voltamogramas cíclicos obtidos para as espécies de Sn^{2+} em meio 1ChCl:2EG (banho II) são mostrados na Figura 15a. Nesta Figura, existe um processo de redução entre $-0,65$ e $-0,60$ V (c1) que é atribuído à redução das espécies de Sn^{2+} a Sn metálico. Na varredura

reversa, há um pico em torno de $-0,50$ V (a1) que é atribuído à eletrodissolução do metal. Este perfil voltamétrico é semelhante ao relatado por Zarkana et al. (ZANKANA; BARZINJY, 2017) para eletrodeposição, Sn em eletrodos de platina em meio relina (1ChCl:2U, U = uréia).

Figura 15: Voltametria cíclica em diferentes temperaturas (30, 60 e 90 °C) referente ao íon Sn^{2+} presente no Banho II (a) e íons In^{3+} no Banho III (b).



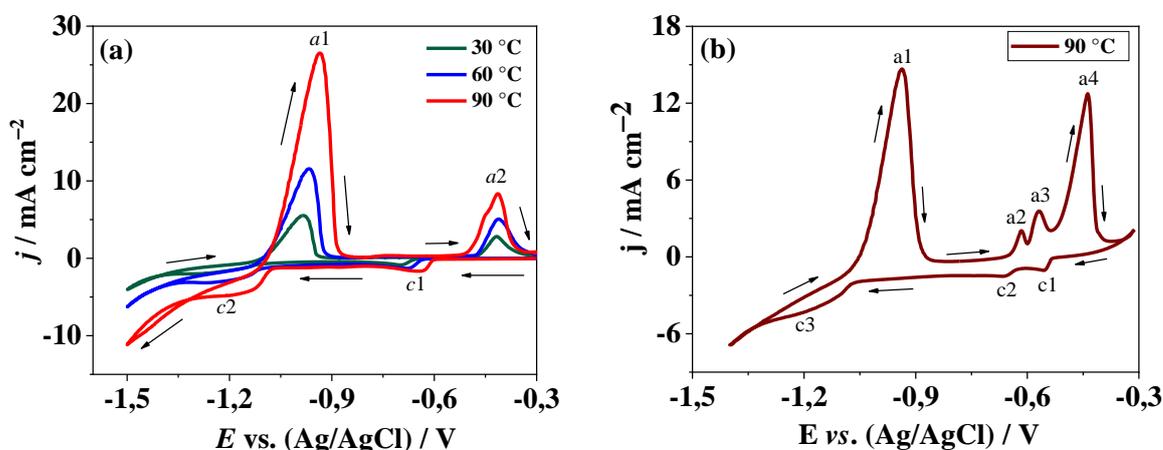
Em relação as espécies de In^{3+} , os voltamogramas cíclicos obtidos para estas espécies em meio 1ChCl:2EG (banho III) são mostrados na Figura 15b. Nesta Figura, existe um processo em aproximadamente $-0,74$ V (c1) que é atribuído à redução das espécies In^{3+} a In metálico. Na varredura reversa, há um pico em torno de $-0,62$ V (a1) que é atribuído à eletrodissolução do metal. Este perfil voltamétrico é semelhante ao relatado por Alcanfor e colaboradores (ALCANFOR et al., 2017) para a eletrodeposição de In em eletrodos de platina em DES contendo 1ChCl:2EG.

A Figura 16a mostra os voltamogramas cíclicos para os íons Zn^{2+} e Sn^{2+} no banho VI nas três temperaturas de trabalho. Na varredura direta, esses voltamogramas mostram os picos de redução de Sn^{2+} e Zn^{2+} em torno de $-0,65$ V (c1) e $-1,2$ V (c2), respectivamente. Na varredura anódica, os picos correspondentes à dissolução de Zn e Sn estão localizados em torno de $-1,0$ V (a1) e $-0,4$ V (a2), respectivamente. Além disso, pode-se notar que na varredura anódica não aparece nenhum pico adicional de dissolução, indicando que a eletrodeposição de Zn e Sn ocorre separadamente.

A Figura 16b mostra a voltametria cíclica dos íons Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} no Banho IX a 90°C. No início da varredura para potenciais negativos, é possível notar picos em $-0,55$ V (c1) e $-0,66$ V (c2) sendo referentes às reduções de Sn^{2+}/Sn e In^{3+}/In , respectivamente. Em

potenciais mais negativos, é possível perceber outro pico em torno de $-1,2$ V (c3) relacionado a redução em massa de Zn^{2+}/Zn . Quando a varredura é invertida, a dissolução gradual das fases de Zn, In e Sn aparecem em picos que se localizam em $-0,93$ V (a1), $-0,61$ V (a2) e $-0,43$ V (a4), respectivamente. Além do mais, a presença de um pico adicional, precisamente em $-0,57$ V (a3), sugere uma possível formação de fase de In-Sn.

Figura 16: Voltametria cíclica referente aos íons Zn^{2+} e Sn^{2+} no Banho VI em diferentes temperaturas (a) e íons de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} no Banho IX a 90 °C (b).



4.2 Ensaios de viscosidade, condutividades e coeficientes de Difusão.

Com o propósito de investigar as propriedades de transporte dos íons de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} no em meio de (1ChCl: 2EG), foram medidos experimentalmente os valores da viscosidade (η) e da condutividade (κ) bem como os coeficiente de difusão das espécies eletroativas em função da temperatura. Os resultados podem ser vistos na Tabela 2. Conforme esperado, em todas as amostras analisadas, o aumento da temperatura provocou uma queda nos valores das viscosidades, o que está de acordo com os achados de Mjalli e colaboradores (GHAREH BAGH et al., 2015).

A redução da viscosidade com o aumento da temperatura sugere uma melhora no transporte de massa para o eletrólito e isso foi refletido diretamente no aumento gradual dos valores das condutividades dos eletrólitos. Este é um comportamento esperado para a maioria dos materiais, pois o aumento da temperatura carrega as moléculas da matéria com energia adicional e excita as espécies iônicas no eletrólito (GHAREH BAGH et al., 2015).

Os valores dos coeficientes de difusão foram obtidos a partir dos ajustes dos transientes de corrente registrados na região de potencial caracterizada pela difusão das espécies de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} como vistos na Figura 17a-c. Todos os gráficos de Cottrell apresentados na inserção da Figura 17a-c apresentam uma boa linearidade e mostraram um R^2 (coeficiente de determinação) sempre maiores que 0,98. Os coeficientes de difusão calculados a partir dos coeficientes angulares destas das retas ajustados pela equação de Cottrell estão apresentados na Tabela 2.

Como esperado, a elevação da temperatura dos banhos promoveu um aumento do coeficiente de difusão das três espécies estudadas e isto está associada a diminuição da viscosidade dos banhos I, II e III com a temperatura. Observa-se ainda que, na faixa de temperatura estudada, os valores para o coeficiente de difusão da espécie de Zn^{2+} foram maiores que os valores obtidos para as espécies de Sn^{2+} e In^{3+} em meio de 1 ChCl:2EG (Figura 17d), sugerindo que a eletrodeposição do Zn é facilitada em relação as duas espécies mais nobres.

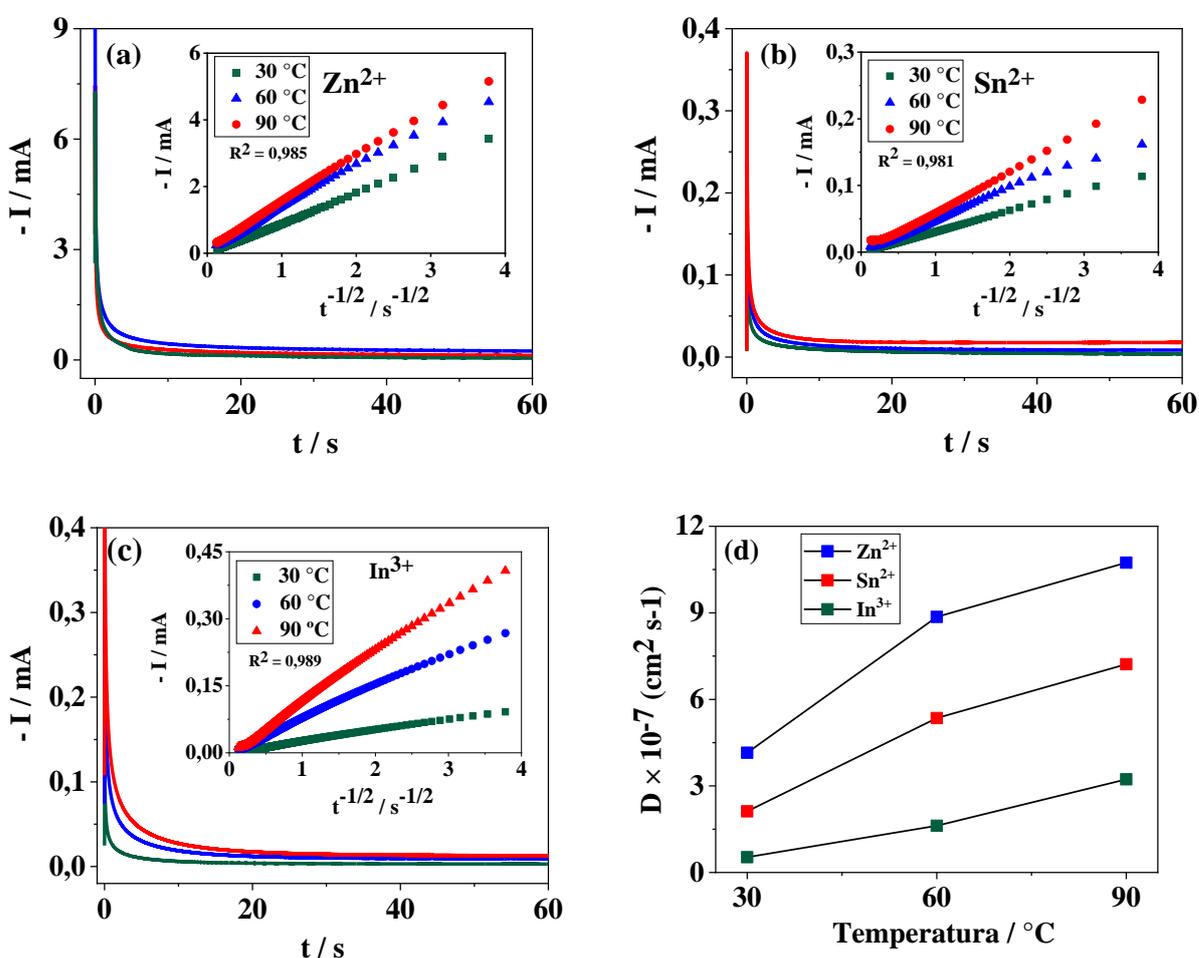
Tabela 2: Efeito da temperatura na viscosidade, condutividade e coeficientes de difusão das espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} nos banhos eletroquímicos I, II e III respectivamente.

| Banho | T (°C) | η (mPa.s) | κ ($\mu S\ cm^{-1}$) | $D \times 10^{-7}$ ($cm^2\ s^{-1}$) |
|--------------------|----------|----------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| I – (Zn^{2+}) | 30 | 38,25 | 11,5 | $4,15 \pm 0,23$ |
| | 60 | 11,23 | 17,2 | $8,86 \pm 0,74$ |
| | 90 | 6,95 | 22,8 | $10,74 \pm 0,36$ |
| II– (Sn^{2+}) | 30 | 31,48 | 8,9 | $2,12 \pm 0,15$ |
| | 60 | 9,52 | 13,2 | $5,35 \pm 0,29$ |
| | 90 | 6,12 | 17,7 | $7,22 \pm 0,59$ |
| III– (In^{3+}) | 30 | 35,75 | 9,5 | $0,53 \pm 0,15$ |
| | 60 | 12,95 | 15,2 | $1,62 \pm 0,22$ |
| | 90 | 6,77 | 19,4 | $3,25 \pm 0,18$ |

Tomando a temperatura de 30 °C como referência, o coeficiente de difusão do Zn^{2+} foi de $4,15 \times 10^{-7}\ cm\ s^{-1}$ (Tabela 3) o que é um valor bem próximo de $4,98 \times 10^{-7}\ cm\ s^{-1}$ determinado em meio de 1ChCl:2EG a 40 °C por Pereira e colaboradores (PEREIRA et al., 2012). Já o coeficiente de difusão encontrado para as espécies de Sn^{2+} foi de $2,12 \times 10^{-7}\ cm\ s^{-1}$ sendo bem próximo do valor de $1,96 \times 10^{-7}\ cm\ s^{-1}$ relatado por Ghosh e colaboradores

(GHOSH; RYDER; ROY, 2014) para o coeficiente de difusão do Sn^{2+} em 1ChCl:2EG a 23 °C. Enquanto que para as espécies de In^{3+} o valor encontrado neste trabalho foi de $0,53 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, estando também em boa concordância com valor de $0,37 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ calculado nas pesquisas de Alcanfor e colaboradores (ALCANFOR et al., 2017) para o coeficiente de difusão de espécies de In^{3+} em 1ChCl:2EG a 25 °C.

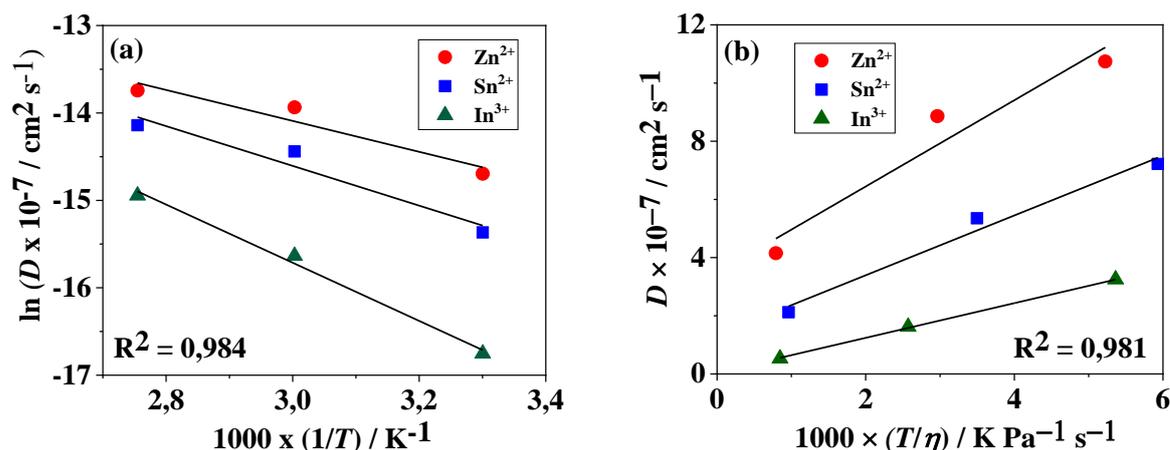
Figura 17: Transientes de corrente para a redução de espécies de Zn^{2+} (a), Sn^{2+} (b) e In^{3+} (c) obtidos em diferentes temperaturas. Inserido, existe a dependência linear de Cottrell por meio de $I(t)$ por $t^{-1/2}$ e relação entre temperatura e coeficiente de difusão para cada espécie (d).



Além do mais, os coeficientes de difusão para as espécies de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} em meio de 1ChCl:2EG foram ajustados por uma equação do tipo Arrhenius, com mostrado na Figura 18a. As entalpias de ativação para os processos foram obtidas a partir da inclinação dessas retas, como sendo $14,71 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o banho I, $18,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o banho II e $25,69$

KJ/mol para o banho III. Este resultado indica que, se comparado aos banhos II e III, o transporte iônico no banho I requer menos energia térmica para promover o transporte das espécies de Zn^{2+} do seio da solução até a superfície do eletrodo.

Figura 18: Gráficos de Arrhenius para às espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} (a) e Gráfico de Stokes-Einstein para as espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} (b), todos para o meio de 1ChCl:2EG.



O coeficiente de difusão de uma dada espécie metálica está relacionado com a viscosidade do meio pela relação de Stokes-Einstein, equação (23), sendo que k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta, r é o raio solvatação das espécies iônicas e η é a viscosidade cinemática da solução de eletrodeposição (mostrados na Tabela 2).

$$D_o = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (23)$$

De acordo com Bockris (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 1998), a relação de Stokes-Einstein é baseada em uma grande esfera que se move em um líquido contínuo e incompressível, sendo, portanto, uma teoria aproximada para descrever a difusão de espécies metálicas em líquidos não aquosos, como os líquidos iônicos e misturas eutéicas. A validade da equação (23) foi testada e os resultados dos gráficos de Stokes-Einstein para 1ChCl:2EG contendo íons Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} são apresentados nas Figuras 18b. Os gráficos de Stokes-Einstein mostram uma ótima linearidade ($R^2 > 0,98$) entre D e T/η , o que permite calcular os valores dos raios médios (r_m) para as espécies de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} a partir da inclinação das retas. Os valores de r_m para as espécies de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} foram de 0,495 nm, 0,711 nm e 0,896 nm respectivamente. Estes valores são superiores aos raios iônicos dessas

espécies em cristais ($Zn^{2+}=0,083$ nm, $Sn^{2+}=0,215$ nm e $In^{3+}=0,193$ nm)(SMITHELLS, 1967). Estes resultados sugerem que todos os íons metálicos se encontram complexados em solução.

Hartley e colaboradores (HARTLEY et al., 2014) realizaram medidas de espectroscopia de absorção de raios-X em 1CHCl:2EG contendo íons metálicos dissolvidos e observaram a formação de complexos $[ZnCl_4]^{2-}$ e $[SnCl_4]^{2-}$ com raios em torno de 0,227 nm e 0,248 nm, respectivamente. Malaquias (MALAQUIAS et al., 2013) também usou a relação de Stokes-Einstein para determinar o raio da partícula solvatada de espécies de In^{3+} em meio de (1ChCl:2U) a 60°C, segundo o autor, o valor encontrado foi de aproximadamente 0,640 nm. Com isso, é visto que estes resultados são menores do que os valores calculados nesta pesquisa para as espécies de Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} , o que sugere a formação de complexos com outras espécies químicas além do Cl⁻.

Adicionalmente, o valor de r_m da espécie de Sn^{2+} é aproximadamente 1,4 maior que o da espécie de Zn^{2+} , enquanto que o valor de r_m da espécie de In^{3+} é aproximadamente 1,8 maior que o da espécie de Zn^{2+} . Essa maior proporção observada para as espécies de In^{3+} em relação as espécies de Zn^{2+} e Sn^{2+} pode ser explicada pelo número de complexação mais alto (ou seja, mais ligantes por centro no metal), o fazendo interagir mais fortemente com o meio (MALAQUIAS et al., 2013). Assim, este fato explica porque os coeficientes de difusão da espécie Sn^{2+} e In^{3+} em todas as temperaturas de trabalho, serem inferiores aos coeficientes de difusão do Zn^{2+} e, conseqüentemente, também explica a exigência de um maior aporte térmico requerido para promover a transporte de massa nos banhos II e III em relação ao banho I.

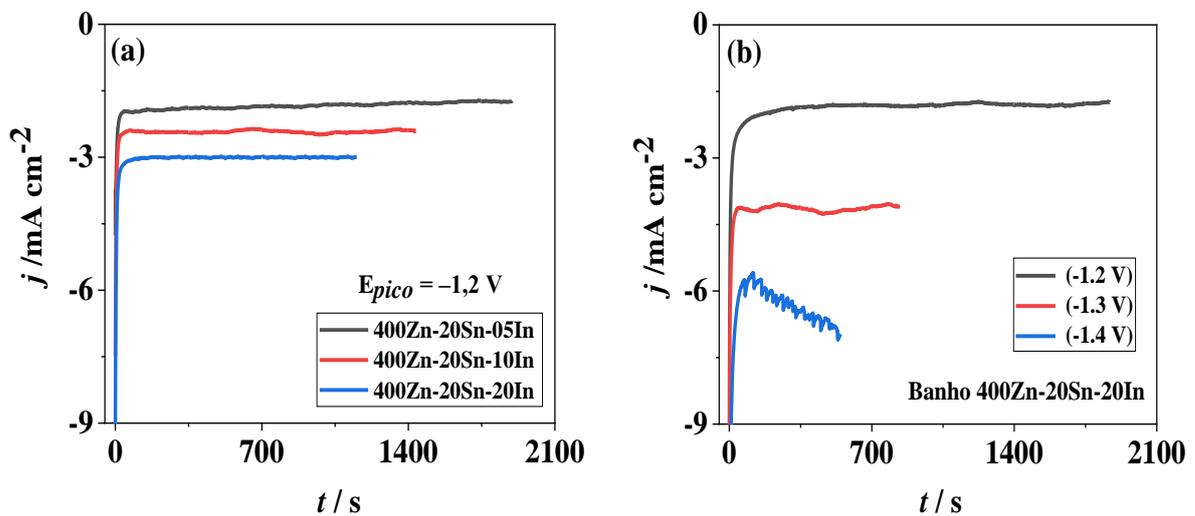
4.3 Eletrodeposição dos revestimentos.

Curvas cronoamperométricas obtidas durante a eletrodeposição de todos os revestimentos apresentaram o mesmo perfil, portanto a Figura 19 mostra as curvas cronoamperométricas representativas para os revestimentos de Zn-Sn-In. Na fase inicial da eletrodeposição, ocorre um aumento da corrente de deposição, que se deve à redução das espécies Zn^{2+} , Sn^{2+} e In^{3+} indicando que a eletrodeposição de metais é um processo controlado de transferência de carga. Posteriormente, a corrente de eletrodeposição atinge um platô, sugerindo que o processo de eletrodeposição atingiu o regime difusional (BASAVANNA; ARTHOBA NAIK, 2009).

Além disso, através da Figura 19a, é possível notar que um aumento gradual de íons de In^{3+} no banho aumentou a densidade de corrente e com isso o tempo para atingir a carga de deposição foi reduzido e esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da

condutividade do banho (Tabela 2) pela maior concentração de íons de In^{3+} em solução. Por outro lado, o aumento da densidade de corrente seguido da queda do tempo de recobrimento observado na Figura 19b se deve ao aumento do potencial de eletrodeposição, favorecendo assim uma maior cinética do processo de redução. Além do mais, foi observado oscilações de corrente durante o processo de deposição dos revestimentos eletrodepositados em $-1,4\text{ V}$ onde foi observado bolhas de hidrogênio gasoso adsorvidas na superfície do eletrodo, o que pode ser explicado pela ocorrência de reações paralelas envolvendo a evolução de hidrogênio durante a redução do Zn (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Figura 19: Transientes de corrente *versus* de tempo da eletrodeposição para revestimentos obtidos nos banhos VII, VIII e XI a temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ e eletrodepositados no potencial de pico $E_{pico} = -1,2\text{ V}$ (a) e banho XI a $90\text{ }^\circ\text{C}$ em vários potenciais de eletrodeposição (b).



4.4 Morfologia e caracterização Química.

4.4.1 Revestimentos de Zinco puro (Zn)

As imagens morfológicas das camadas de Zn eletrodepositadas com o banho I nas temperaturas de 30 , 60 e $90\text{ }^\circ\text{C}$ são mostradas na Figura 20. Essas imagens mostram uma morfologia típica para revestimentos de Zn, que são caracterizados por uma microestrutura contendo estruturas policristalinas com morfologia hexagonal facetados. Essas micrografias foram semelhantes às obtidas por Alessary e colaboradores (ALESARY et al., 2019) que eletrodepositaram Zn em eletrodos de Cobre em meio $1\text{ChCl} : 2\text{EG}$, contendo $0,4\text{ mol L}^{-1}$ de ZnCl_2 , a 353 K e aplicando uma densidade de corrente de $3,3\text{ mA cm}^{-2}$ por 2 h .

Figura 20: Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura das morfologias superficiais das camadas de Zn eletrodepositadas em aço carbono 1020 obtidas com o banho I nas seguintes temperaturas (a) 30 °C (b) 60 °C e (c) 90 °C e eletrodepositados nos potenciais de pico 1,36V, 1,35V e 1,30V respectivamente.

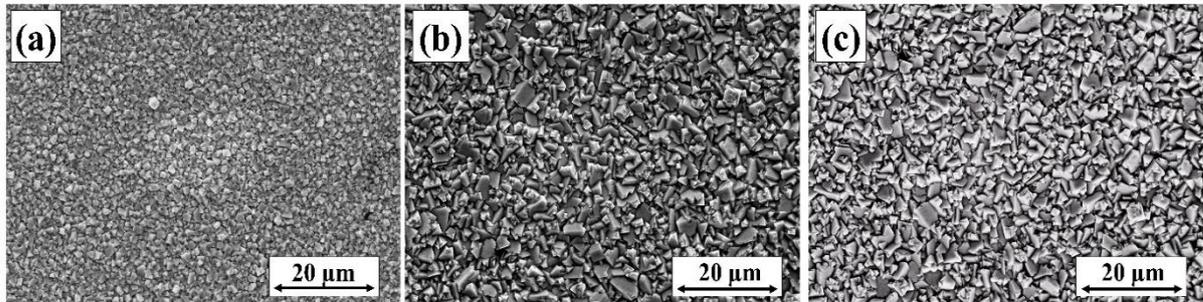
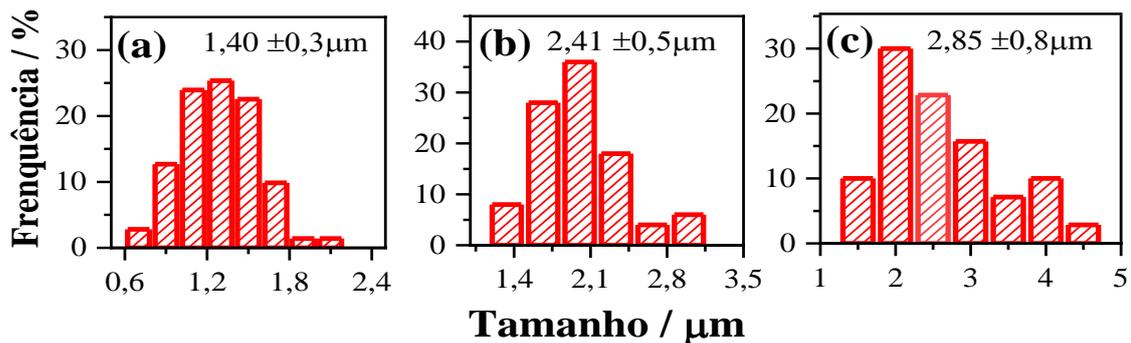


Figura 21: Histograma obtido a partir das micrografias eletrônicas mostradas na Figura 20: a) 30 °C, b) 60 °C e c) 90 °C.

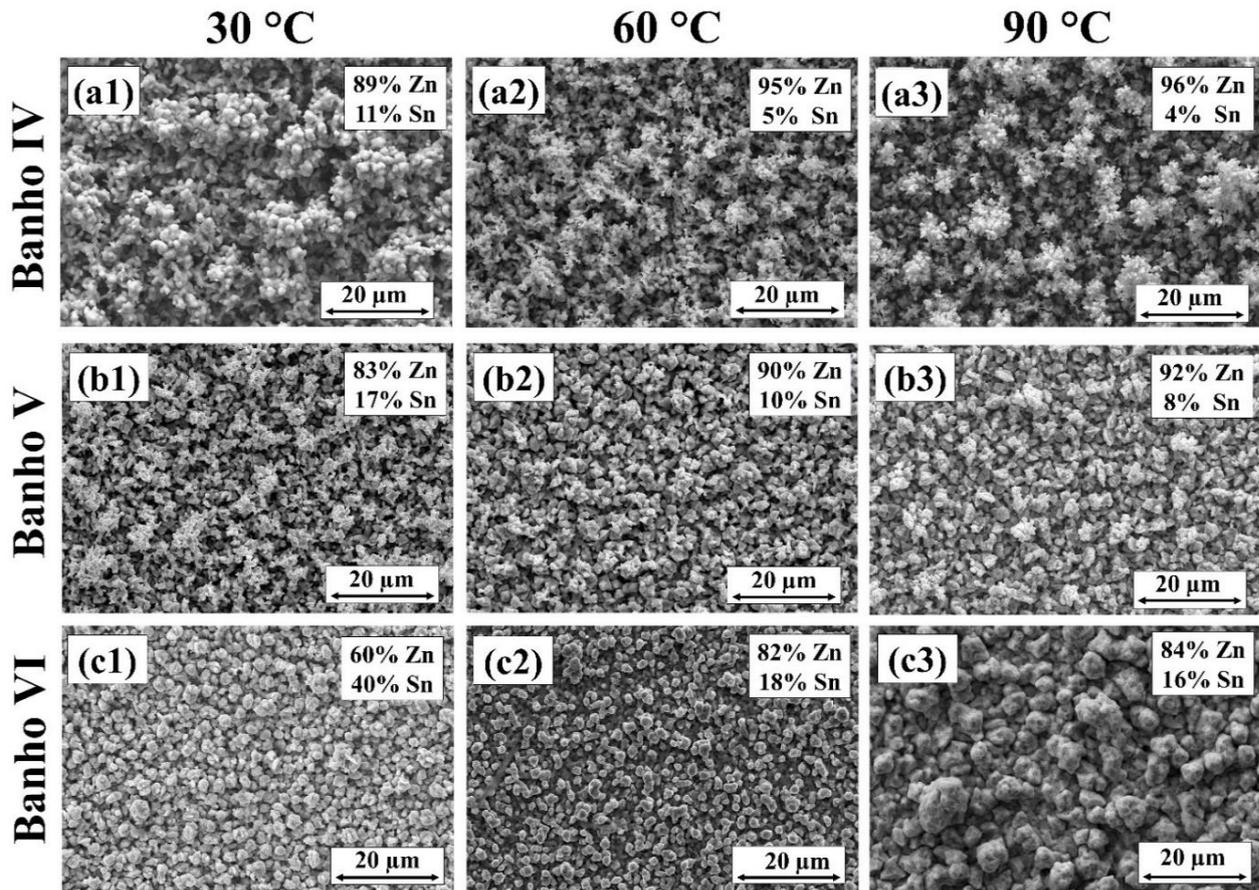


Os histogramas obtidos a partir de micrografias eletrônicas (Figura 20) são mostrados na Figura 21. Os diâmetros médios das estruturas presentes nos revestimentos eletrodepositados em 30, 60 e 90 °C foram $1,40 \pm 0,30$, $2,41 \pm 0,50$ e $2,85 \pm 0,80$ μm , respectivamente, revelando que um aumento na temperatura de eletrodeposição promoveu um aumento no tamanho médio dos policristais de Zn.

4.4.2 Revestimentos Binários de Zn-Sn.

As morfologias das camadas de Zn-Sn obtidos dos banhos IV, V e VI em aço carbono 1020 nas temperaturas de 30, 60 e 90 °C são mostradas na Figura 22. Esta figura mostra que todos os revestimentos de Zn-Sn obtidos com os banhos IV e V apresentam uma morfologia dendrítica, enquanto que aqueles obtidos com o banho VI apresentam uma morfologia de superfície mais granular.

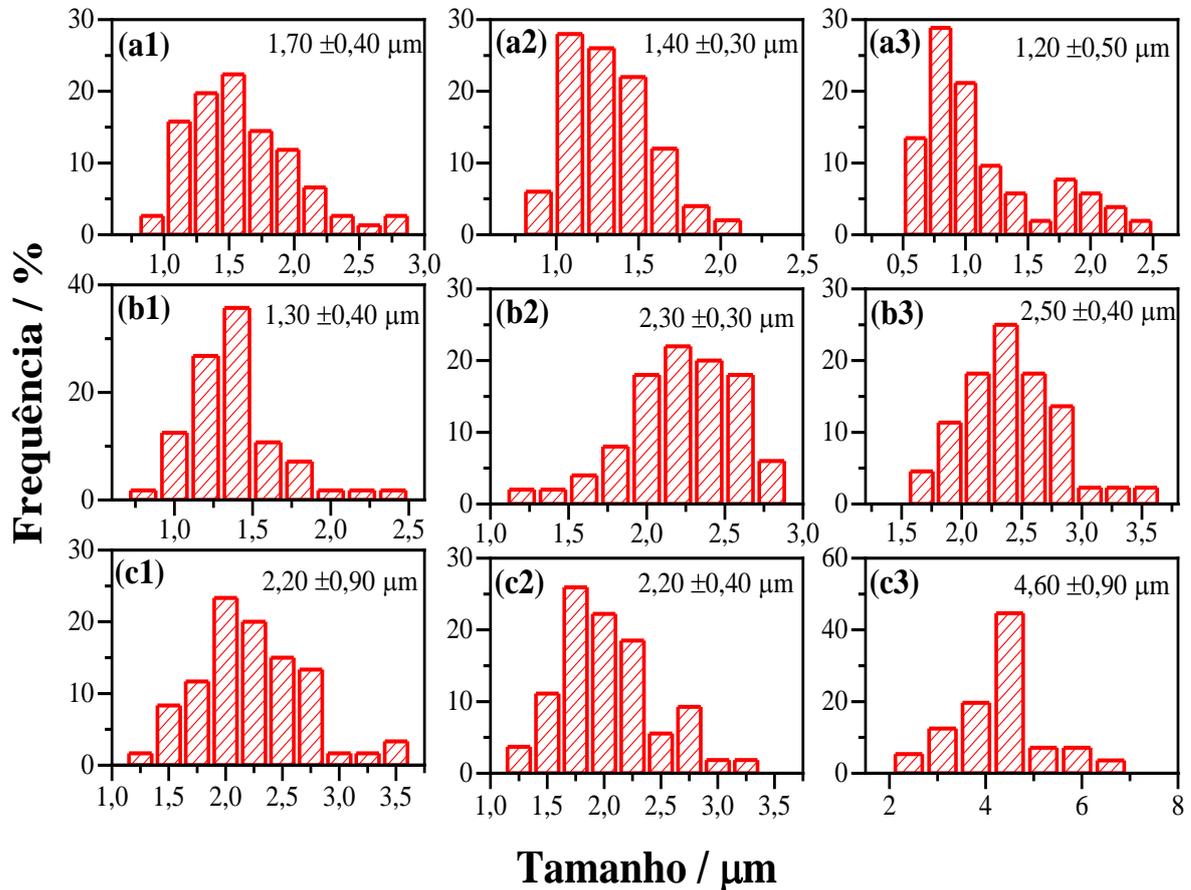
Figura 22: Imagens micrográficas das morfologias superficiais dos revestimentos de Zn-Sn obtidas nas seguintes condições: banho IV a 30 °C (a1), 60 °C (a2) e 90 °C (a3); banho V a 30 °C (b1), 60 °C (b2) e 90 °C (b3) e banho VI a 30 °C (c1), 60 °C (c2) e 90 °C (c3).



Os histogramas obtidos a partir dessas imagens são mostrados na Figura 23. Para as camadas obtidas do banho IV (Figura 22a1-a3), o tamanho médio dos grãos diminui com o aumento da temperatura de eletrodeposição, variando de $1,70 \pm 0,40 \mu\text{m}$, para os revestimentos obtidos a 30 °C, a $1,20 \pm 0,50 \mu\text{m}$ para os revestimentos obtidos a 90 °C. Portanto, o aumento na temperatura de eletrodeposição promoveu um refinamento no tamanho de grão nas camadas obtidas do banho IV.

Em relação a outros banhos como V e VI, a temperatura favorece o aumento do tamanho médio do grão. Para os eletrodepositados obtidos no banho V, o tamanho médio de grão variou entre $1,30 \pm 0,40 \mu\text{m}$ a $2,50 \pm 0,40 \mu\text{m}$ para as camadas eletrodepositadas obtidas a 30 e 90 °C, respectivamente (Figura 22b1-b3). Para camadas eletrodepositadas do banho VI, a faixa está entre $2,20 \pm 0,90 \mu\text{m}$ e $4,60 \pm 0,40 \mu\text{m}$ para 30 e 90 °C, respectivamente. Por fim, a análise dos histogramas revela que o aumento percentual de Sn nas camadas, aumenta o tamanho de grão dos revestimentos de Zn-Sn.

Figura 23: Histograma obtido a partir das micrografias eletrônicas mostradas na Figura 22. banho III: (a1) 30 °C, (a2) 60 °C e (a3) 90 °C; banho IV: (b1) 30 °C, (b2) 60 °C e (b3) 90 °C e banho V: (c1) 30 °C, (c2) 60 °C e (c3) 90 °C.



A composição química dos revestimentos, determinada por EDS, pode ser visto nas micrografias mostradas na Figura 22. Os resultados mostram que para todos os níveis de temperatura, um aumento da concentração de espécies de Sn^{2+} no banho levou a camadas mais ricas em Sn, se destacando o revestimento eletrodepositado no Banho VI a 30 °C apresentando 40% de Sn. No entanto, em todos os casos, o aumento de temperatura levou a camadas mais ricas em Zn, se destacando o revestimento eletrodepositado no banho IV a 90 °C apresentado 96% de Zn, esse comportamento pode ser explicado pelo maior coeficiente de difusão das espécies de Zn^{2+} como comentado na secção 4.2.

A Figura 24 mostra as imagens obtidas por MEV das superfícies dos revestimentos de Zn-Sn obtidos no banho VI a temperatura de 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais. Observa-se que a morfologia dos revestimentos foi sensível às mudanças no potencial de eletrodeposição. Os revestimentos obtidos em $-1,1$ V (Figura 24a) apresentaram uma camada compacta uniforme com a presença de aglomerados distribuídos aleatoriamente na superfície. O histograma deste revestimento é mostrado na Figura 25a e revela clusters com

tamanhos variando de 0,70 a 3,4 μm com uma média de $1,70 \pm 0,60 \mu\text{m}$. A análise da composição química do revestimento revelou uma camada rica em Sn, com teor de Zn igual a 13 %.

Figura 24: Imagens micrográficas das morfologias de superfície dos revestimentos de Zn-Sn, em aço carbono, obtidas com o banho VI a temperatura de 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais: (a) -1,1 V (b) -1,3 V e (c) -1,4 V.

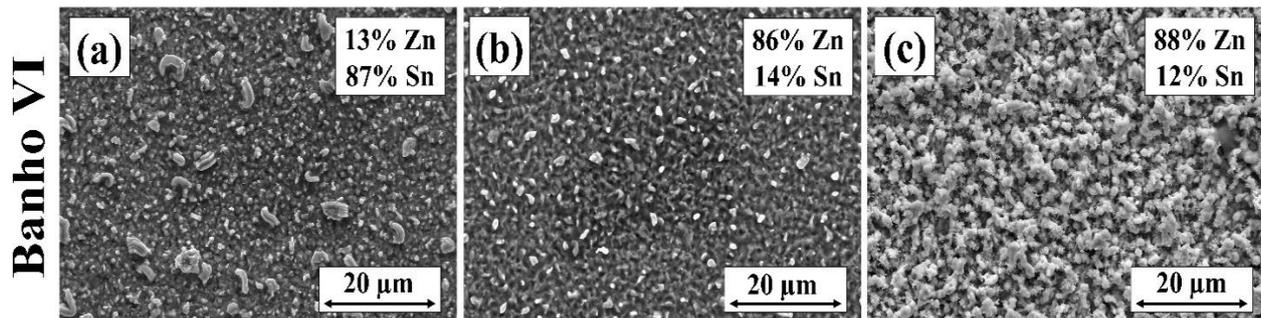
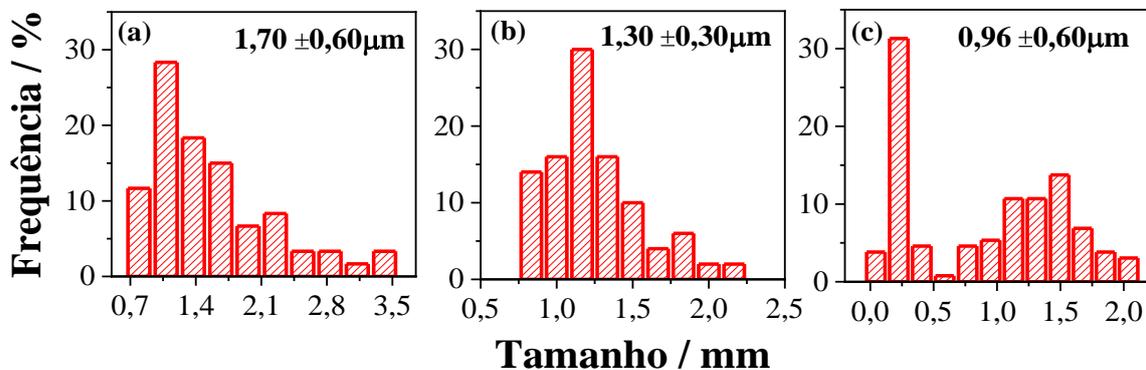
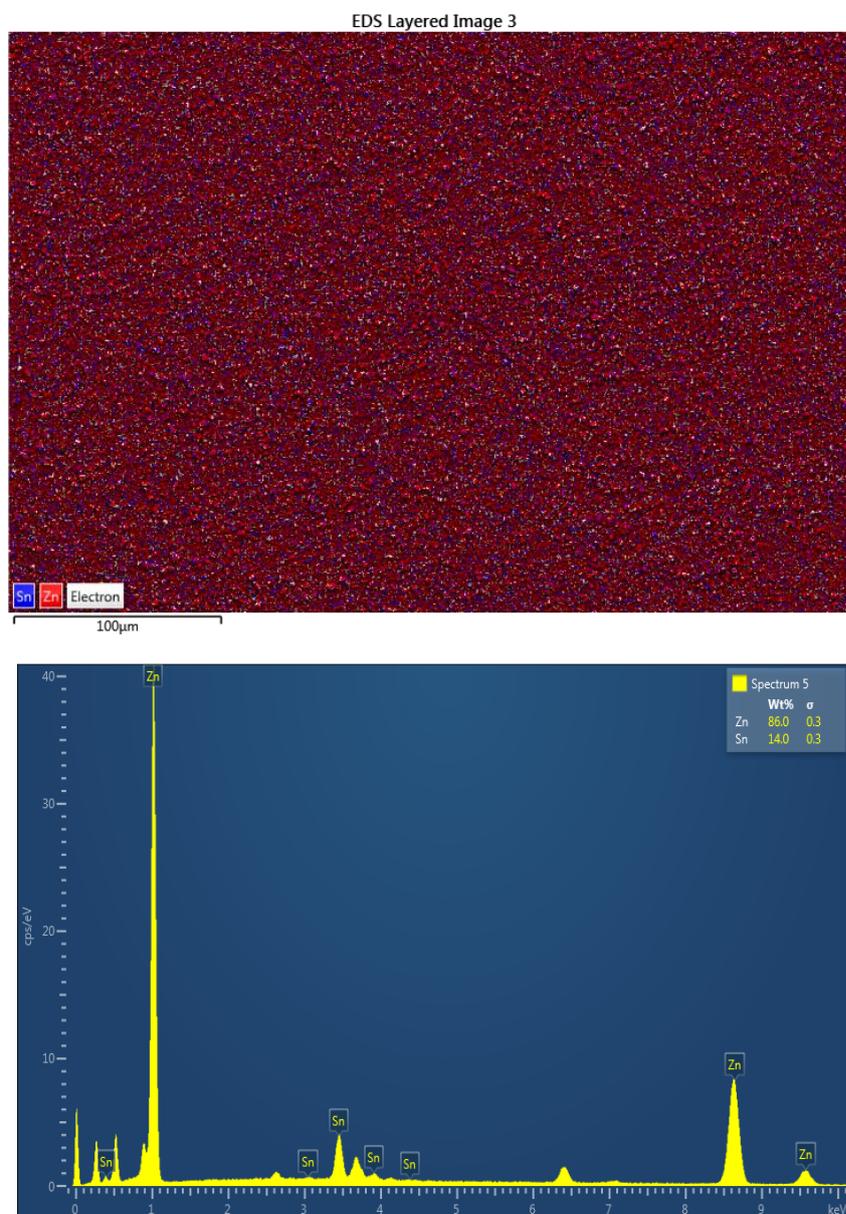


Figura 25: Histograma obtido das micrografias eletrônicas mostradas na Figura 21: a) -1,1 V, b) -1,3 V e c) -1,4 V.



Os revestimentos obtidos em -1,3 V (Figura 24b) revela uma camada mais compacta e densa, além dos aglomerados distribuídos aleatoriamente na superfície. Os histogramas obtidos para esta micrografia são mostrados na Figura 25b e revelaram uma redução no tamanho médio dos clusters, que variam de 0,80 a 2,2 μm e uma média de $1,30 \pm 0,30 \mu\text{m}$. A Figura 26 mostra um mapa de composições obtidas pela análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) representativo para o revestimento obtido através do banho VI e eletrodepositado em -1,3V onde a composição química revelou um depósito rico em Zn com percentual igual a 86%.

Figura 26: Mapa de composição química e análise de EDS do revestimento de Zn-Sn obtido através do banho VI a 90 °C e eletrodepositado a $-1,3$ V.



Finalmente, a micrografia obtida para o revestimento eletrodepositado em $-1,4$ V é mostrada na Figura 24c. Ao contrário das amostras obtidas nos potenciais anteriores, este revestimento apresenta uma camada mais granular com aglomerados uniformemente distribuídos pela superfície, apresentando o tamanho médio das estruturas de $0,96 \pm 0,60$ μm como observadas na Fig. 25c. De acordo com as análises de composição via EDS, é possível perceber que o aumento no potencial de eletrodeposição facilita a redução de Zn^{2+} . Assim, dentre todos os revestimentos de Zn-Sn, a amostra eletrodepositada em $-1,4$ V foi a que apresentou um maior conteúdo de Zn (88%). No entanto, esse potencial de eletrodeposição

produziu revestimentos que se mostraram pouco aderentes ao substrato e isso pode ser explicado pela observação da formação de bolhas de hidrogênio adsorvidas na superfície do eletrodo durante todo o experimento.

Efeito similar sobre a influência do potencial de eletrodeposição foi relatado por Faïd e colaboradores (FAID et al., 2017), estes pesquisadores estudaram o efeito do potencial de deposição nas propriedades de corrosão de revestimentos de Zn-Ni eletrodepositados em $-1,20$ V, $-1,25$ V e $-1,30$ V em eletrodos de aço AISI 301 através de banhos de Sulfato. As imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) mostraram que a rugosidade superficial dos depósitos diminuiu com potenciais de deposição mais negativos, variando de $88,5$ nm para $67,7$ nm para revestimentos obtidos em $-1,2$ V e $-1,3$ V respectivamente. A rugosidade dos revestimentos também influenciou na resistência a corrosão dos revestimentos em NaCl 3,5%, onde testes de impedância eletroquímica registrou um aumento na resistência à polarização de $261 \Omega\text{cm}^2$ para revestimentos eletrodepositados em $-1,2$ V e $450 \Omega\text{cm}^2$ para revestimentos eletrodepositados em $-1,3$ V.

4.4.3 Revestimentos Ternários de Zn-Sn-In.

As Figuras 27a-c apresentam as micrografias eletrônicas obtidas dos revestimentos obtidos a partir dos banhos VII, VIII e XI a temperatura de 90 °C e eletrodepositados no potencial de $-1,2$ V. Como pode ser observado, as micrografias revelam que todos os revestimentos apresentam uma morfologia superficial granular uniformemente distribuída pela superfície do eletrodo.

A Figura 27d mostra o comportamento da composição química dos revestimentos, os dados mostraram que com o aumento na concentração de In^{3+} nos eletrólitos, o percentual de Zn nos revestimentos sofreu uma redução de $\sim 70,1$ para $\sim 58,7\%$, por outro lado, o teor percentual de Sn apresentou uma pequena diminuição de $\sim 27,6$ para $\sim 25,8\%$. É claro que a composição percentual de índio nos revestimentos aumentou proporcionalmente a sua presença no banho, passando de $\sim 2,3$ para $\sim 15,4\%$. Portanto, a partir da análise de EDS, os três revestimentos ternários foram assim denominados: $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{28}\text{In}_2$, $\text{Zn}_{64}\text{Sn}_{27}\text{In}_9$ e $\text{Zn}_{59}\text{Sn}_{26}\text{In}_{15}$. Além do mais, os histogramas obtidos a partir da análise das micrografias mostradas na Fig. 27a-c estão apresentados na Fig. 28a-c. Os diâmetros médios dos grãos dos revestimentos $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{28}\text{In}_2$, $\text{Zn}_{64}\text{Sn}_{27}\text{In}_9$ e $\text{Zn}_{59}\text{Sn}_{26}\text{In}_{15}$ foram de $3,71 \pm 1,15$, $2,05 \pm 0,52$ e $1,57 \pm 0,33$ μm , respectivamente, revelando que a adição de índio nos revestimentos induziu a uma redução gradual no tamanho de grãos.

Figura 27: Imagens das morfologias superficiais dos revestimentos de Zn-Sn-In obtidos por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos obtidos pelos banhos VII (a), VIII (b) e IX (c), todos a temperatura de 90 °C e eletrodepositados em -1,2 V; Gráfico concentração de In^{3+} em função da composição (d).

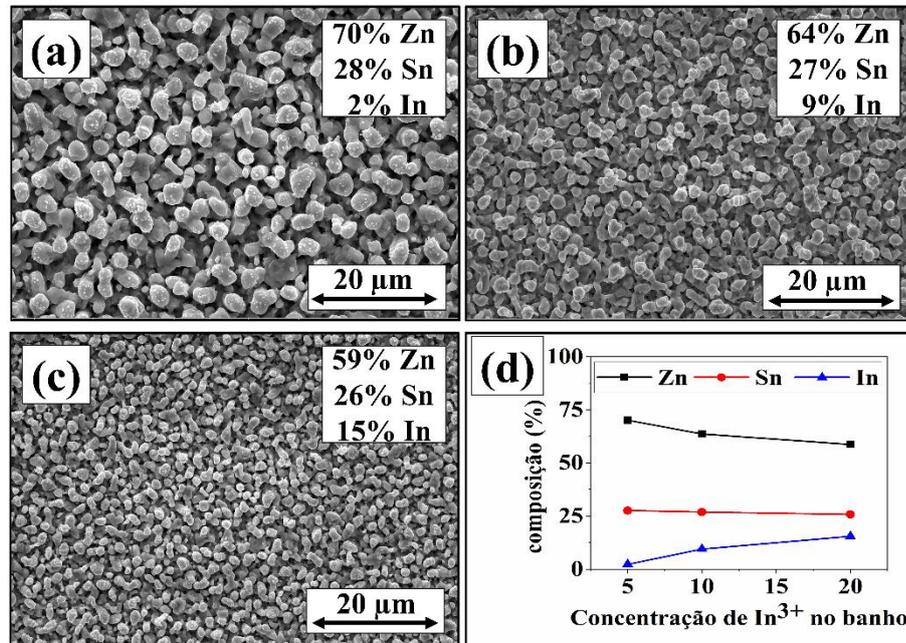
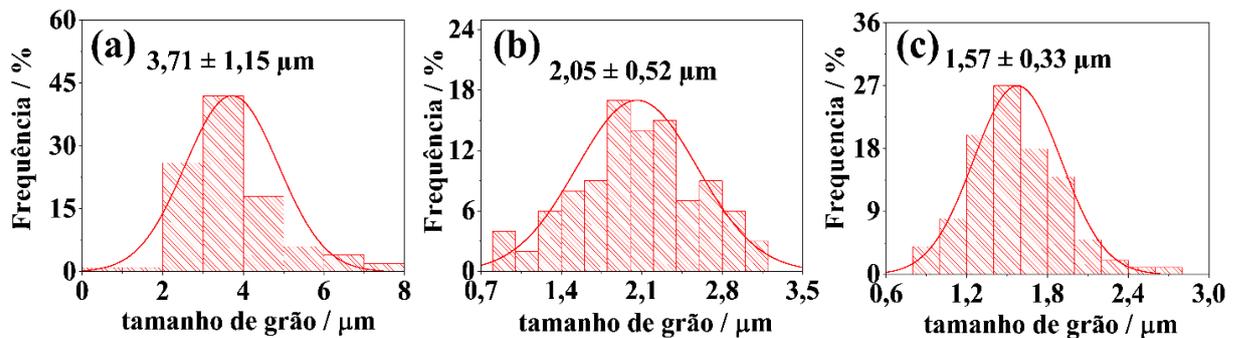


Figura 28: Histogramas dos revestimentos $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{28}\text{In}_2$ (a), $\text{Zn}_{64}\text{Sn}_{27}\text{In}_9$ (b) e $\text{Zn}_{59}\text{Sn}_{26}\text{In}_{15}$ (c).



A Fig. 29a-c mostra as imagens das superfícies dos revestimentos de Zn-Sn-In obtidos a partir do banho IX a temperatura de 90 °C e eletrodepositados nos potenciais de -1,2V, -1,3V e -1,4 V. Foi visto que a morfologia e composição química dos revestimentos foi sensível às mudanças no potencial de eletrodeposição. Além do mais, a eletrodeposição realizada no potencial de -1,3 V (Fig. 29b) produziu um revestimento mais compacto, denso e com grãos distribuídos uniformemente em toda a superfície e apresentando uma média de $1,02 \pm 0,17 \mu\text{m}$ conforme mostra seus histogramas (Fig. 30a)

Figura 29: Imagens das morfologias superficiais dos revestimentos de Zn-Sn-In obtidos por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos obtidos pelo banho IX a 90 °C e eletrodepositados em -1,2 V (a), -1,3 V (b) e -1,4 V (c); Relação entre potencial de eletrodeposição e composição química.

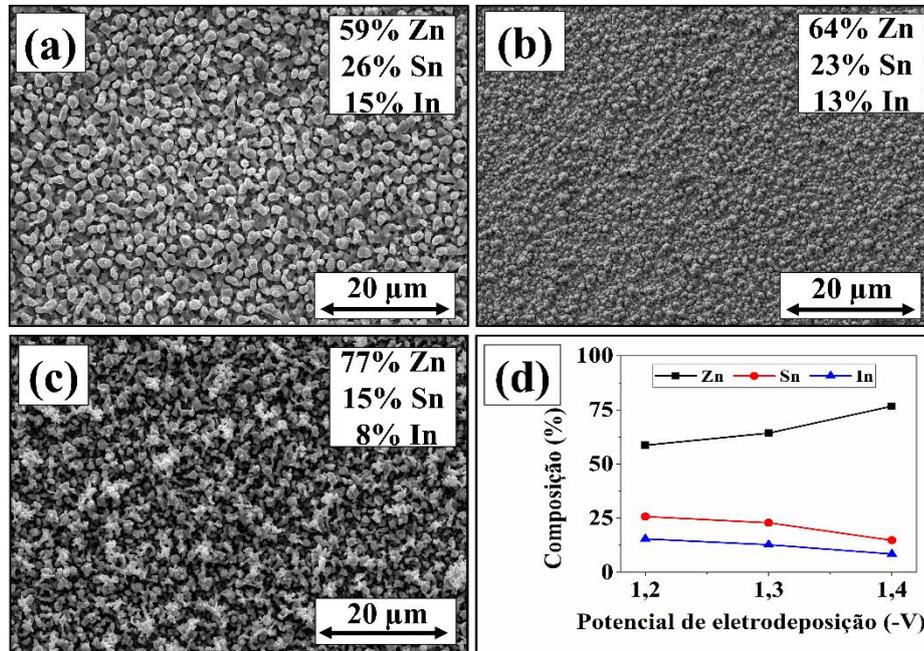
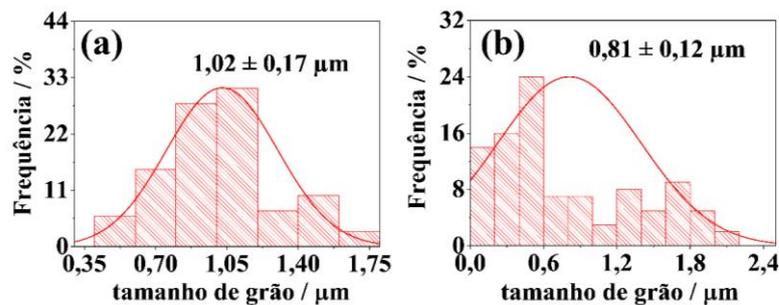


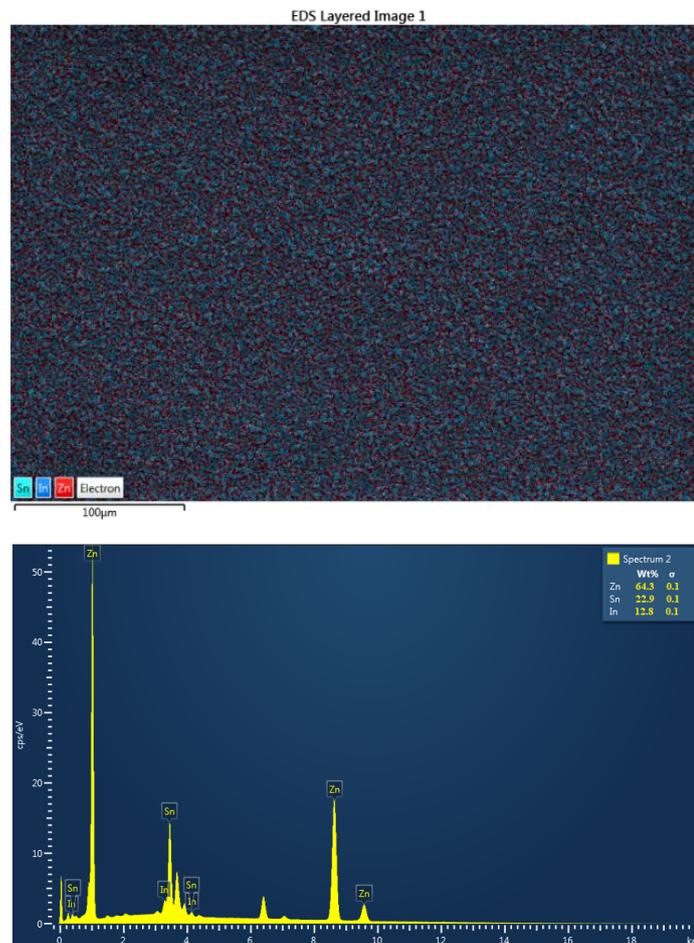
Figura 30: Histogramas dos revestimentos $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ (a) e $Zn_{77}Sn_{15}In_8$ (b).



A Figura 28 mostra um mapa de composições e EDS representativo para este revestimento onde a composição química revelou que o depósito possui 64,3% de Zn, 22,9% de Sn e 12,8% de In. Assim como realizado anteriormente, este revestimento foi chamado de $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$. Por outro lado, a micrografia obtida para o revestimento eletrodepositado em -1,4 V e apresentada na Fig. 26c revelou a presença de grãos com diâmetro na ordem $0,81 \pm 0,12 \mu m$, como visto no histograma apresentado na Fig. 27b. Contudo, embora este revestimento apresente uma diminuição no tamanho dos grãos, neste potencial, as reações de redução eletroquímica do solvente ocorrem simultaneamente à redução dos íons metálicos e

isso gerou microporos ao longo da superfície do revestimento, o que pode ter efeito deletério na capacidade anticorrosiva da camada, além disso, observou-se ainda que o revestimento foi pouco aderente ao substrato. Os espectros de EDS desse revestimento mostraram que a camada possui 77% de Zn, 15 % de Sn e 8% de In, assim esse revestimento foi identificado como $Zn_{77}Sn_{15}In_8$.

Figura 31: Mapa de composição química via EDS do revestimento de Zn-Sn-In obtido através do banho IX (400Zn-20Sn-20In) a 90 °C e eletrodepositado a -1,3 V.



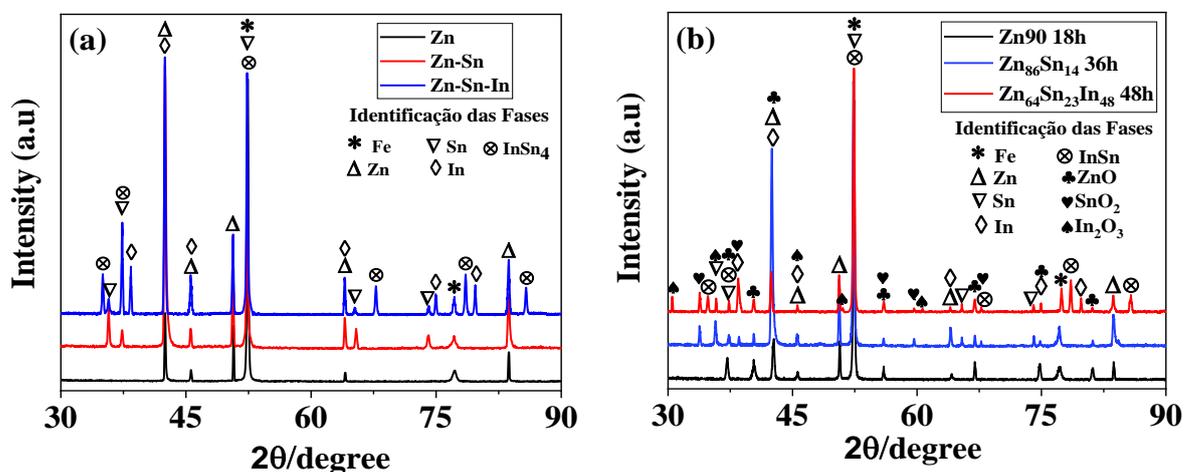
Finalmente, as análises da composição química mostraram que a eletrodeposição em potenciais mais negativos promove um enriquecimento de Zn nos revestimentos, seguido de um refino de grão e do empobrecimento dos elementos mais nobres. Efeito similar sobre a influência do potencial de eletrodeposição sobre a microestrutura de revestimentos de Ligas de Zinco acompanhado de redução no tamanho de grão também foi relatado por outros pesquisadores (FAID et al., 2017; FASHU et al., 2014). De acordo com Pletcher e colaboradores (PLETCHER, DEREK AND WALSH, 2012), o aumento da densidade de corrente de

eletrodeposição, torna o campo elétrico do cátodo mais intenso, aumentando assim a velocidade de descarregamento de íons, desta maneira favorecendo a nucleação e a formação de grãos cristalinos mais finos. No entanto, esse efeito ocorre até o valor da densidade de corrente limite e, se ultrapassado, haverá desprendimento de H_2 resultando em depósitos porosos, esponjosos e pouco aderentes.

4.5 Caracterização Física dos revestimentos.

A Figura 32a mostra os difratogramas de raios-X típicos que foram obtidos para os revestimentos de Zn90, Zn₈₆Sn₁₄ e Zn₆₄Sn₂₃In₁₃. O difratograma do revestimento de Zn puro apresenta picos localizados em $2\theta = 52,4$ e $77,2^\circ$ referentes ao aço carbono que correspondem à fase ferrítica apresentado estrutura de corpo centrado do Fe (grupo espacial Fm-3m com ICSD 102894). Resultados semelhantes foram relatados na literatura (FASHU et al., 2015).

Figura 32: Difratogramas de raios X típicos obtidos para os revestimentos Zn90, Zn₈₆Sn₁₄ e Zn₆₄Sn₂₃In₁₃ obtidos para os banhos I, VI e IX a temperatura de 90°C (a) e difratogramas os revestimentos após imersão em solução de NaCl 3,5% (b).



No mesmo difratograma, os picos localizados em $2\theta = 42,6, 45,6, 50,8, 64,2$ e $84,1^\circ$ correspondem à estrutura cristalina de Zn (grupo espacial P63 / mmc e ICSD 647139). O difratograma do revestimento Zn₈₆Sn₁₄ (curva vermelha) mostra, além dos picos de difração associados à estrutura cristalina do Fe e Zn, picos de difração a $2\theta = 35,8, 37,4, 52,7, 65,4$ e $74,3^\circ$, que se referem à fase Sn (grupo espacial I41/ e com ICSD 040037). Como pode ser visto, o difratograma de raios-X deste revestimento (Zn₈₆Sn₁₄) também mostram que não há formação

intermetálica no processo de eletrodeposição conjunta de Zn e Sn, colaborando assim com os resultados de dissolução anódica (GES). Para o difratograma referente ao revestimento ternário $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$, (curva azul) além dos picos de difração associados à estrutura do Fe, Zn e Sn, foi possível identificar mais duas fases distintas. A primeira com picos localizados em $2\theta = 38,4, 42,44, 45,81, 65,21, 74,96, \text{ e } 79,76^\circ$ que se referem à estrutura tetragonal de In (grupo espacial I4/mmm e ICSD 64794). E a fase com picos fixados em $2\theta = 35,0, 37,6, 52,2, 67,8, 78,5 \text{ e } 85,8^\circ$ que foi caracterizado como sendo uma fase intermetálica com fórmula molecular de $InSn_4$ apresentando uma estrutura cristalina do tipo hexagonal (grupo espacial P6/mmm e COD: 00-007-0396). Assim, os padrões de difração de raios-X do revestimento ternários $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ não mostram uma formação de fase intermetálica do Zn associado com os metais nobres (Sn e In), o que está de acordo com seus diagramas de fase (BAKER, HUGH AND OKAMOTO, 1992) onde mostram uma solubilidade mútua muito baixa na mistura. No entanto, foi caracterizado a presença de picos referentes a uma fase intermetálica de $InSn_4$, também caracterizadas por outros autores (JEONG; YEO, 2012; ZHANG et al., 2019), colaborando assim com as observações voltamétricas da Figura 16b.

Afim de investigar a presença de possíveis produtos de corrosão, os mesmos revestimentos (Zn_{90} , $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$) foram caracterizados após imersão em solução de NaCl 3,5%. A Figura 32b mostra os difratogramas de raios-X típicos que foram obtidos para estes revestimentos. Para o revestimento Zn_{90} 18h (curva preta), além dos picos de difração associados à estrutura do Fe e Zn, foi possível identificar picos fixados em $2\theta = 37,1, 40,3, 42,4, 56,0, 66,9, 74,8 \text{ e } 81,1^\circ$ que se referem à estrutura hexagonal da fase de ZnO (grupo espacial P63-mmc e COD: 01-079-0205). Ortiz e colaboradores (ORTIZ et al., 2009) reportaram um estudo sobre a caracterização dos produtos de corrosão de revestimentos de Zn, Zn-Co e Zn-Mn eletrodepositados sobre aço AISI 1018. Os difratogramas dos eletrodos revestidos e ensaiados em névoa salina mostrou a presença de óxido de Zinco (ZnO) como principal constituinte dos produtos de corrosão do Zinco e de suas ligas. O difratograma do revestimento $Zn_{86}Sn_{14}$ 36h (curva azul) mostra, além dos picos de difração associados à estrutura cristalina do Fe, Zn, Sn e ZnO, também foi possível identificar picos de difração a $2\theta = 34,81, 38,8, 56,1, 59,6 \text{ e } 67,7^\circ$ sendo associado a estrutura tetragonal da fase de SnO_2 (grupo espacial P42-mmm e COD:01-072-1012). Este produto de corrosão é consistente com os resultados de Liu e colaboradores (LIU et al., 2016b) quando caracterizaram os produtos de corrosão de ligas de Sn-Zn em solução aerada de NaCl por meio das técnicas DRX. Para o revestimento $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ 48h (curva vermelha), além dos picos de difração associados à estrutura cristalina do Fe, Zn, Sn, ZnO e SnO_2 , também foi possível identificar picos de difração fixados em $2\theta = 30,5, 35,4,$

45,6, 51,0 e 60,6° sendo associado a estrutura bixbyita cúbica de face centrada da fase de In_2O_3 (grupo espacial Ia-3 e COD: 00-006-0416). Este conjunto de picos é semelhante aos picos de DRX de estruturas cristalinas de óxido de índio reportado por Mengmeng e colaboradores (SUN; CHEN; BU, 2015). Assim, foi possível comprovar a presença de vários produtos de corrosão como: ZnO nos revestimentos de Zn puro, ZnO e SnO_2 nos revestimentos binários de Zn-Sn e ZnO , SnO_2 e In_2O_3 para os revestimentos ternários de Zn-Sn-In.

4.6 Ensaio de eletrodissolução anódica dos revestimentos (GES).

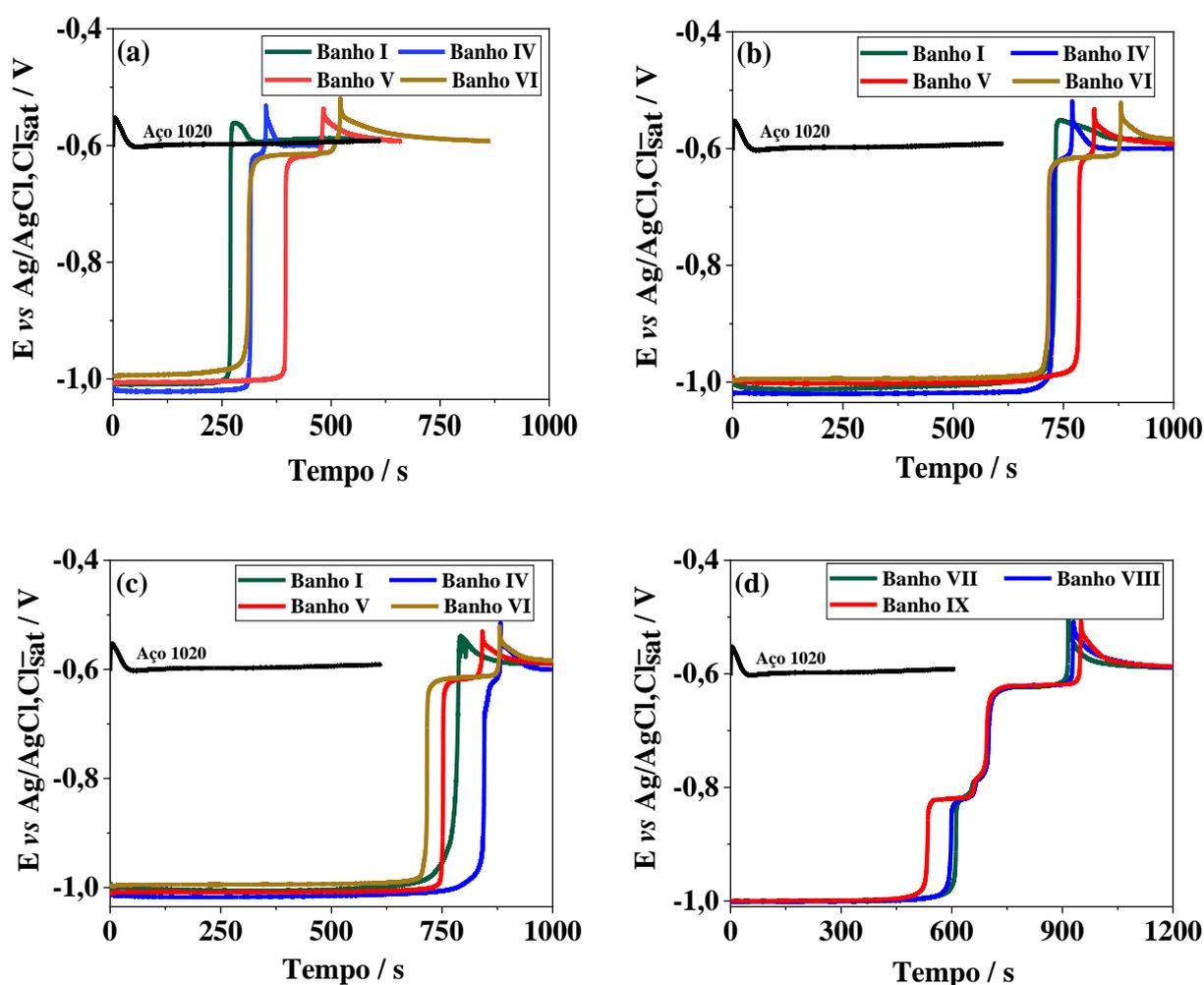
A Figura 33a-d mostra as curvas de potencial-tempo (curvas pretas) para eletrodissolução anódica para o substrato (aço 1020), esta curva mostra um platô em torno de $-0,59$ V, referente à dissolução ativa do Fe. A Figura 33a-c mostra as curvas de potencial-tempo (curvas verdes) para eletrodissolução anódica das camadas de Zn puro obtidos no banho I em diferentes temperaturas, estas curvas apresentam dois platôs de potencial, o primeiro está localizado em torno de $-1,0$ V, que é devido à dissolução da camada de Zn, enquanto o segundo em torno de $-0,60$ V é devido à dissolução do substrato. Observa-se que o aumento da temperatura de eletrodeposição aumentou o teor de Zn no revestimento, que se caracteriza por um aumento no tempo necessário para a eletrodissolução total do revestimento.

A Figura 33a-c mostram as curvas de potencial-tempo para eletrodissolução anódica para os revestimentos de Zn-Sn obtidos nos banhos IV, V e VI nas temperaturas de 30, 60 e 90°C. Todas as curvas apresentaram três platôs característicos, sendo o primeiro devido à dissolução do Zn, o segundo que está localizado a $-0,58$ V, que pode ser atribuído à eletrodissolução de Sn, e por fim, o último localizado em torno de $-0,60$ V está associado à dissolução do aço carbono. Além disso, o aumento da largura do platô da eletrodissolução do Sn está relacionado com o aumento da concentração das espécies Sn^{2+} no banho de eletrodeposição, indicando um aumento na porcentagem de Sn na camada. Nessas figuras, a ausência de platô entre $-1,0$ V e $-0,58$ V corrobora com os voltamogramas cíclicos, mostrados na Fig. 16a, que, nas condições estudadas, não evidenciou a formação de liga de Zn-Sn durante a eletrodeposição conjunta desses dois metais.

A Figura 33d mostra as curvas de decaagem dos revestimentos de Zn-Sn-In obtidas através dos banhos VII, VIII e IX a temperatura de 90 °C. Em geral, todas as curvas mostram o mesmo perfil e apresentam quatro patamares de potencial distintos e bem definidos. O primeiro, em torno de $-1,0$ V, é atribuído à dissolução do elemento menos nobre, no caso o Zn. Em seguida, observa-se um patamar em torno de $-0,81$ V, o qual é referente à dissolução

da fase de In metálico. Foi observado um ombro em $-0,78$ V, o qual foi atribuído à dissolução de uma fase intermediária, que de acordo com os resultados da difração de raios-X é InSn_4 (ver Fig. 32). A eletrodissolução de Sn metálico foi observada no patamar localizado em torno de $-0,61$ V. Por fim, o platô localizado em $-0,59$ V é característico da dissolução do substrato.

Figura 33: Curvas GES do aço 1020, revestimentos de Zn e Zn-Sn eletrodepositados em diferentes banhos nas temperaturas de 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c); e revestimentos ternários de Zn-Sn-In eletrodepositados a 90 °C em diferentes concentrações de In^{3+} (d).

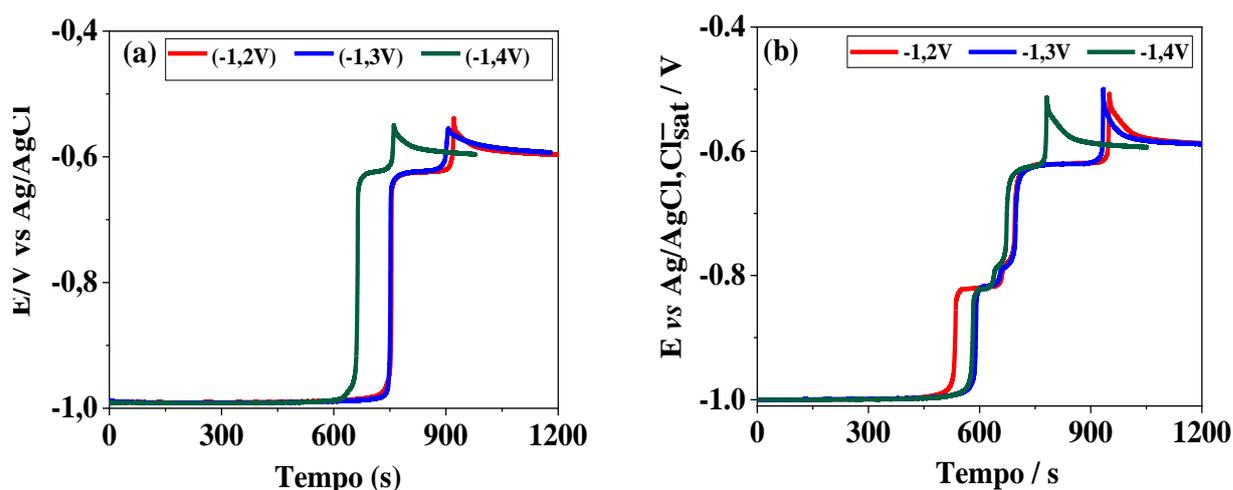


Os valores calculados para a eficiência de eletrodeposição e a composição química dos revestimentos obtidos a partir das curvas de eletrodissolução da Figura 33 estão listados nas Tabelas 3. Pode-se notar que as eficiências de eletrodeposição aumentaram com o aumento da temperatura de trabalho e com o aumento no conteúdo de espécies Sn^{2+} no banho de eletrodeposição das ligas binárias (Zn-Sn) bem como da adição de In^{3+} no banho das ligas ternárias (Zn-Sn-In). Este fato é explicado pelo aumento da mobilidade iônica e da

condutividade iônica com o aumento da temperatura e da concentração de íons mais nobres (Sn^{2+} e In^{3+}) no banho. É importante notar que a eficiência da eletrodeposição é muito baixa em temperatura ambiente.

Para investigar o efeito do potencial de eletrodeposição na eficiência e composição química do processo, os revestimentos de Zn-Sn e Zn-Sn-In foram eletrodepositados a partir dos banhos VI e IX respectivamente na temperatura de 90 °C e aplicando diferentes potenciais de eletrodeposição (-1,2, -1,3 e -1,4 V). As curvas de eletrodissolução das Figuras 34a e Figura 34b apresentaram perfis semelhantes às curvas de eletrodissolução das ligas de Zn-Sn e Zn-Sn-In apresentados na Figura 33.

Figura 34: Curvas de tempo potencial obtidas por decapagem anódica galvanostática de revestimentos de Zn-Sn obtidos a partir dos banhos IV, V e VI (a); revestimentos de Zn-Sn-In obtidos a partir dos banhos VII, VIII e IX (b), todos eletrodepositados em diferentes potenciais.



Os valores calculados para a eficiência de eletrodeposição e a composição química dos revestimentos obtidos a partir das curvas de eletrodissolução da Figura 33 estão listados na Tabela 4. Os resultados mostram que as eficiências (ϵ) diminuem com o deslocamento do potencial de eletrodeposição para valores mais negativos. Este fato está relacionado às reações paralelas de redução eletroquímica do solvente (ALCANFOR et al., 2017).

Comportamento semelhante foi relatado em pesquisas recentes sobre revestimentos de Zn-Mn (BUČKO et al., 2013; GANESAN; PRABHU; POPOV, 2014). Além disso, a Tabela 4 mostra que o aumento no potencial de eletrodeposição, favorece a redução de Zn tanto para os revestimentos de Zn-Sn como para os revestimentos de Zn-Sn-In

Tabela 3: Eficiência do processo de eletrodeposição, composição química dos revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In obtidos via eletrodissolução anódica

| Bath | T / °C | amostras | ϵ / % | Zn / % | Sn / % | In / % |
|-------------|--------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| I | 30 | Zn30 | 27,1(\pm 1,2) | 100 | - | - |
| | 60 | Zn60 | 73,2(\pm 1,1) | 100 | - | - |
| | 90 | Zn90 | 78,5(\pm 1,3) | 100 | - | - |
| IV | 30 | Zn ₈₉ Sn ₁₁ | 35,1(\pm 1,8) | 87,2(\pm 1,2) | 12,8(\pm 1,2) | - |
| | 60 | Zn ₉₅ Sn ₅ | 76,9(\pm 1,6) | 93,8 (\pm 1,9) | 6,2(\pm 1,9) | - |
| | 90 | Zn ₉₆ Sn ₄ | 81,6(\pm 0,6) | 97,2 (\pm 2,4) | 2,8(\pm 2,4) | - |
| V | 30 | Zn ₈₃ Sn ₁₇ | 47,9(\pm 1,5) | 81,6 (\pm 1,5) | 18,4(\pm 1,5) | - |
| | 60 | Zn ₉₀ Sn ₁₀ | 84,1(\pm 0,9) | 89,5 (\pm 0,8) | 10,5(\pm 0,8) | - |
| | 90 | Zn ₉₂ Sn ₈ | 88,2(\pm 0,8) | 93,8 (\pm 2,5) | 6,2(\pm 2,5) | - |
| VI | 30 | Zn ₆₀ Sn ₄₀ | 52,2(\pm 0,3) | 62,1 (\pm 2,9) | 37,9(\pm 2,9) | - |
| | 60 | Zn ₈₂ Sn ₁₈ | 87,9(\pm 0,6) | 83,2 (\pm 1,6) | 16,8(\pm 1,6) | - |
| | 90 | Zn ₈₄ Sn ₁₆ | 91,8(\pm 0,7) | 85,6 (\pm 1,7) | 14,4(\pm 1,7) | - |
| VII | 90 | Zn ₇₀ Sn ₂₈ In ₂ | 91,6 (\pm 0,8) | 67,0 (\pm 2,4) | 29,9 (\pm 1,5) | 3,40 (\pm 0,8) |
| VIII | 90 | Zn ₆₄ Sn ₂₇ In ₉ | 93,2 (\pm 0,5) | 64,9 (\pm 1,7) | 27,0 (\pm 1,6) | 8,10 (\pm 1,9) |
| IX | 90 | Zn ₅₉ Sn ₂₆ In ₁₅ | 94,6 (\pm 0,9) | 56,3 (\pm 2,9) | 27,9 (\pm 2,7) | 15,7 (\pm 1,5) |

Tabela 4: Efeito do potencial de eletrodeposição sobre a eficiência e composição química dos revestimentos obtidos nos banhos VI e IX a 90 °C via eletrodissolução anódica.

| E_d /V | amostras | ϵ / % | Zn / % | Sn / % | In / % |
|----------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| -1,2 | Zn ₈₄ Sn ₁₆ | 91,8(\pm 0,7) | 85,6(\pm 1,7) | 14,4(\pm 1,7) | - |
| -1,3 | Zn ₈₆ Sn ₁₄ | 90,1(\pm 0,8) | 89,2(\pm 1,3) | 10,8(\pm 1,3) | - |
| -1,4 | Zn ₈₈ Sn ₁₂ | 75,8(\pm 0,6) | 90,3(\pm 0,9) | 9,7(\pm 0,9) | - |
| -1,2 | Zn ₅₉ Sn ₂₆ In ₁₅ | 94,6 (\pm 0,9) | 56,3 (\pm 2,9) | 27,9 (\pm 2,7) | 15,7 (\pm 1,5) |
| -1,3 | Zn ₆₄ Sn ₂₃ In ₁₃ | 93,0 (\pm 0,5) | 63,2 (\pm 1,7) | 23,8 (\pm 1,4) | 13,0 (\pm 1,8) |
| -1,4 | Zn ₇₇ Sn ₁₅ In ₈ | 77,9 (\pm 0,7) | 74,7 (\pm 2,1) | 16,1 (\pm 2,3) | 9,20 (\pm 1,5) |

Ainda de acordo com as Tabelas 3 e 4, é possível notar que os valores da composição química de todos os revestimentos calculados a partir das curvas de eletrodissolução, estão bem próximos dos valores obtidos pela técnica de caracterização química via EDS conforme Figuras 22, 24, 27 e 29 da secção 4.4.

4.7 Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP).

As Figuras 35 e 36 mostram as variações do OCP em solução de NaCl 3,5% por um período de 60 mim referente ao substrato e revestimentos de Zn-Sn e Zn-Sn-In obtidos em vária condições. Os resultados mostram que, todos os revestimentos apresentam uma pequena queda nos valores de OCP logo após o início da imersão, o que pode estar relacionado à dissolução ou evolução dos filmes finos de óxidos (LI et al., 2007; SUZUKI, 1985).

Figura 35: Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos de Zn e Zn-Sn eletrodepositados em diferentes banhos nas temperaturas de: 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c); e revestimentos ternários de Zn-Sn-In eletrodepositados a 90°C em diferentes banhos (d).

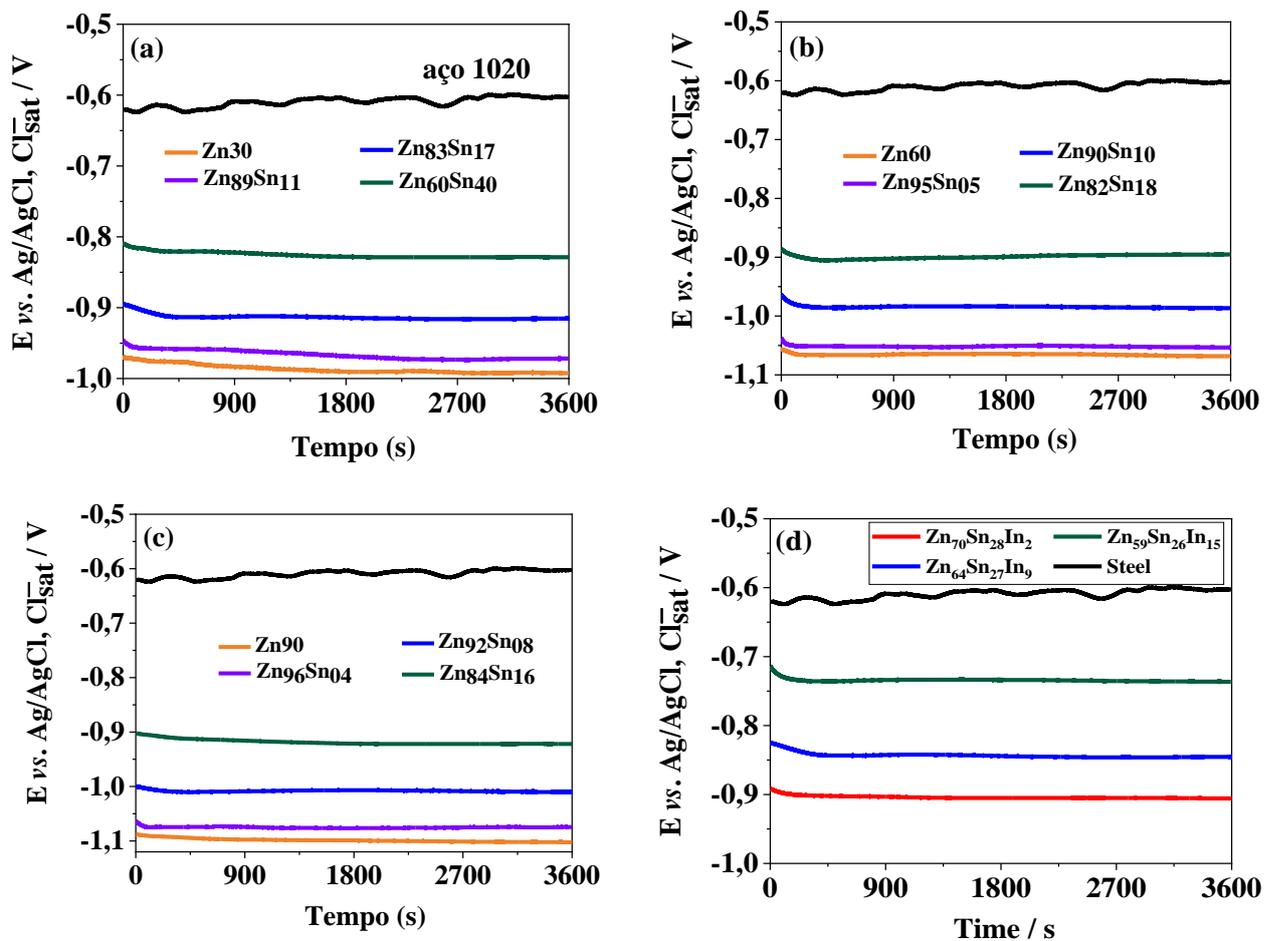
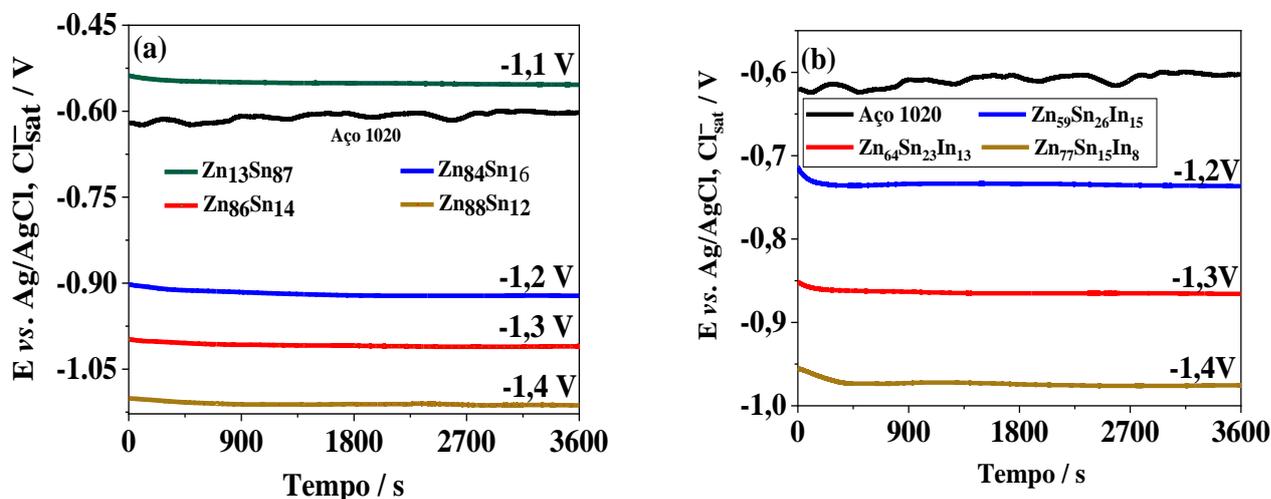


Figura 36: Monitoramento de OCP em meio NaCl 3,5% para o substrato (curvas pretas) e para os revestimentos de Zn-Sn obtidos a partir do banho VI a 90 °C (a); revestimentos de Zn-Sn-In obtidos a partir do banho IX a 90 °C (b), todos eletrodepositados em diferentes potenciais.



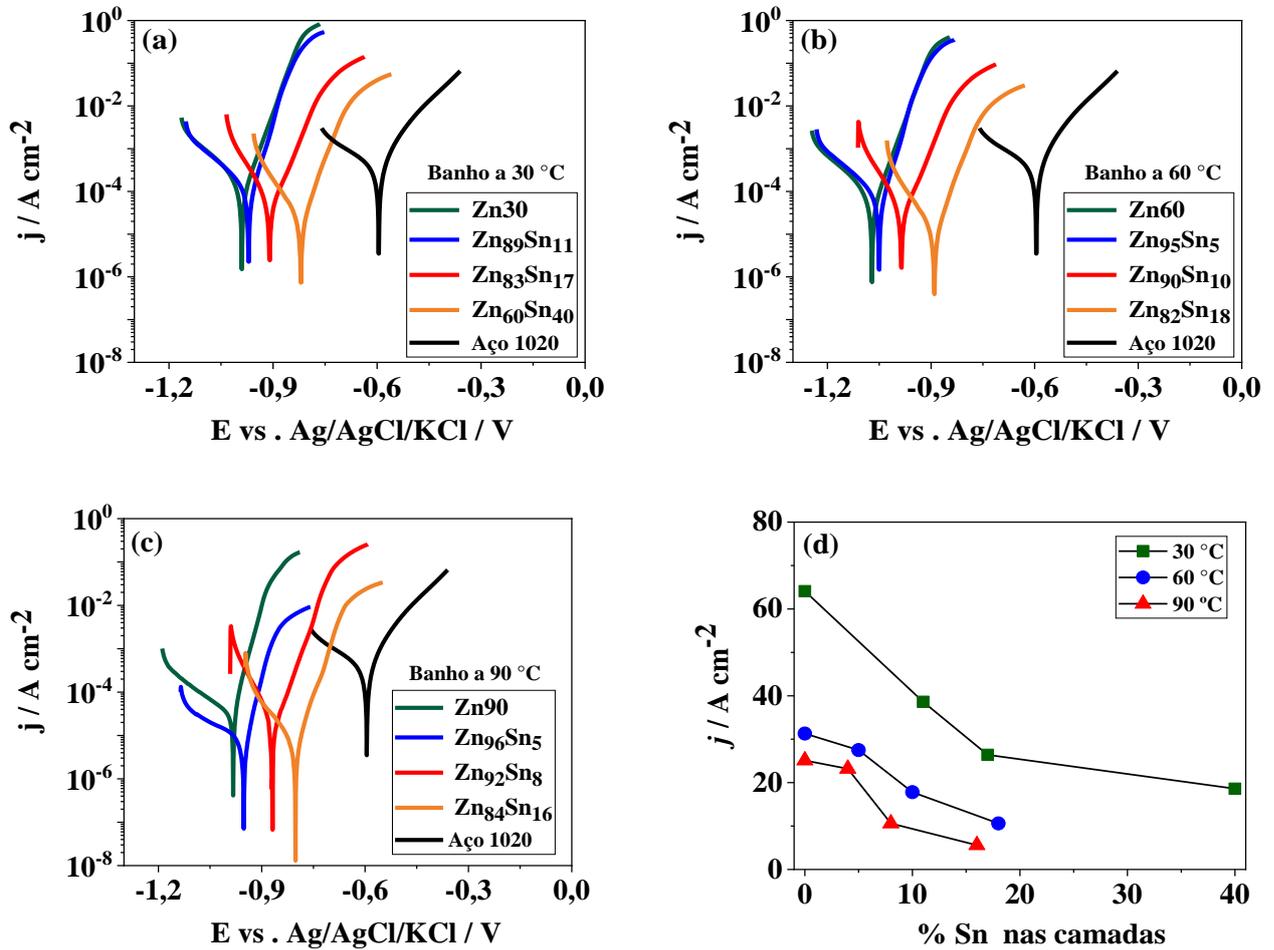
Logo após cerca de 15 min, valores de OCP foram estabilizados até o final do monitoramento. Além do mais, pode ser visto que, exceto para a amostra $Zn_{13}Sn_{87}$ (Figura 36a), todas as outras apresentaram valores OCP mais negativos do que o substrato, evidenciando que estes revestimentos podem ser usados como proteção catódica ao aço 1020 quando expostos no meio corrosivo.

4.8 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas.

A investigação do comportamento corrosivo do aço 1020 e dos revestimentos de Zn e Zn-Sn foram obtidas a partir das curvas de polarização medidas após estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) como mostra a Figura 37a-c. Como os testes foram conduzidos em meio neutro, todas as curvas apresentaram na região catódica uma corrente difusional caracterizada pela reação de redução do oxigênio dissolvido, enquanto que a região anódica é caracterizada pela presença de uma corrente típica do processo de oxidação ativa dos metais (FLITT; SCHWEINSBERG, 2010).

Em relação ao eletrodo de aço carbono 1020 (substrato), o valor do potencial de corrosão (E_{corr}) foi de aproximadamente $-0,60$ V enquanto que a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) ficou estimada em torno de $277 \mu A cm^{-2}$, o que está de acordo com valores relatados na literatura (KHARMACHI et al., 2017).

Figura 37: Curvas de polarização linear potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos de Zn e Zn-Sn eletrodepositados em diferentes banhos nas temperaturas de 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c); e Gráfico da composição de Sn nas camadas em função de j_{corr} (d).



4.8.1 Influência da adição de Sn no banho, temperatura e potencial de Eletrodeposição.

A Figura 37 mostra que o aumento de Sn nas camadas de Zn-Sn, levam a um deslocamento de E_{corr} para valores mais positivos, o que reduz gradualmente a diferença de potencial do par galvânico revestimento/substrato, no entanto, estas curvas continuam sendo catódicas se comparado ao aço. De acordo com Zhang et al. (ZHANG; GU; TU, 2017), a redução na diferença de potencial do par galvânico revestimento/Fe associada a um aumento no teor de outro metal mais nobre na liga promove uma redução na taxa de dissolução do revestimento quando exposto a meios corrosivos. Os valores das densidades de correntes de corrosão (j_{corr}) extraídos das curvas de polarização dos revestimentos Zn e Zn-Sn (Figuras 37a-c) são relatados na Tabela 5 e seus valores são plotados em função da composição de Sn na liga para as três temperaturas de eletrodeposição como mostra Figura 37d.

Tabela 5: Convenção para as amostras de acordo com EDS, tamanho de grão, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão dos revestimentos de Zn e Zn-Sn.

| Bath | T / °C | E _d /V | Amostras (EDS) | Tanho de grão (µm) | E _{corr} / V | j _{corr} / µA cm ⁻² |
|-----------|--------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------|--|
| I | 30 | -1,36 | Zn30 | 1,40 ±0,3 | -0,99 ±0,02 | 64,1 ±3,2 |
| | 60 | -1,35 | Zn60 | 2,41 ±0,5 | -1,07 ±0,01 | 31,2 ±2,5 |
| | 90 | -1,30 | Zn90 | 2,85 ±0,8 | -1,10 ±0,03 | 25,1 ±1,2 |
| IV | 30 | -1,28 | Zn ₈₉ Sn ₁₁ | 1,70 ±0,4 | -0,97 ±0,01 | 38,6 ±1,9 |
| | 60 | -1,24 | Zn ₉₅ Sn ₅ | 1,40 ±0,3 | -1,05 ±0,03 | 27,5 ±1,5 |
| | 90 | -1,20 | Zn ₉₆ Sn ₄ | 1,20 ±0,5 | -1,07 ±0,01 | 23,2 ±2,3 |
| V | 30 | -1,28 | Zn ₈₃ Sn ₁₇ | 1,30 ±0,4 | -0,91 ±0,02 | 26,5 ±2,1 |
| | 60 | -1,24 | Zn ₉₀ Sn ₁₀ | 2,30 ±0,3 | -0,98 ±0,04 | 17,8 ±1,5 |
| | 90 | -1,20 | Zn ₉₂ Sn ₈ | 2,50 ±0,4 | -1,01 ±0,01 | 10,6 ±1,3 |
| VI | 30 | -1,28 | Zn ₆₀ Sn ₄₀ | 2,20 ±0,9 | -0,82 ±0,04 | 18,6 ±2,1 |
| | 60 | -1,24 | Zn ₈₂ Sn ₁₈ | 2,20 ±0,4 | -0,89 ±0,02 | 10,5 ±1,5 |
| | 90 | -1,20 | Zn ₈₄ Sn ₁₆ | 4,60 ±0,9 | -0,92 ±0,01 | 5,60 ±1,2 |
| | 90 | -1,10 | Zn ₁₃ Sn ₈₇ | 1,70 ±0,6 | -0,55 ±0,03 | 6,8 ±1,3 |
| | 90 | -1,30 | Zn ₈₆ Sn ₁₄ | 1,30 ±0,3 | -1,00 ±0,05 | 0,9 ±0,3 |
| | 90 | -1,40 | Zn ₈₈ Sn ₁₂ | 0,96 ±0,6 | -1,11 ±0,03 | 7,1 ±2,3 |

Os resultados mostram que todos os revestimentos Zn-Sn apresentaram um j_{corr} menor em comparação com os revestimentos Zn puro e que a adição de Sn nos revestimentos promove a redução dos valores de j_{corr} , sugerindo que a adição de Sn melhora a resistência à corrosão dos revestimentos Zn-Sn, se destacando o revestimento Zn₈₄Sn₁₆ obtido através do banho VI a 90°C que apresentou o menor valor de j_{corr} .

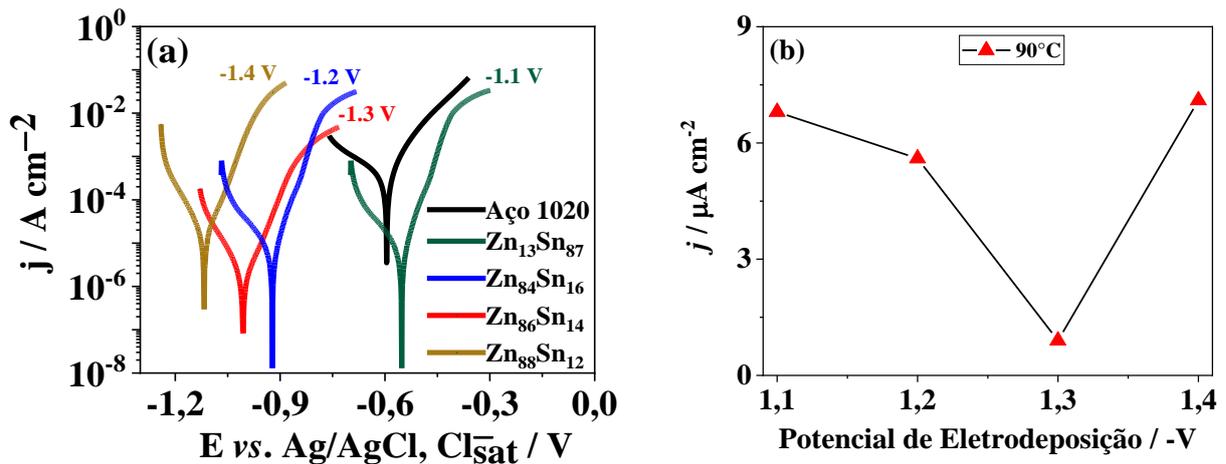
A Figura 37d também mostra que os valores de j_{corr} dos revestimentos de Zn-Sn diminuem com a temperatura de eletrodeposição. Este fato pode estar relacionado ao maior efeito de barreira pela obtenção de revestimentos mais eficientes e mais espessos obtidos através de banhos a temperaturas mais altas, favorecendo assim a redução do processo corrosivo. Em termos de equilíbrio termodinâmico, um efeito plausível depende da seguinte reação entre o Zn e Sn. Considerando o par eletroquímico (MARON; PRUTTON; LANDO, 1974).



Podemos concluir que o Sn é mais nobre que Zn, e o aumento deste elemento nos revestimentos tende a deslocar o equilíbrio para a dissolução do Zn conforme previsto pelo princípio de Le Chatelier (MARON; PRUTTON; LANDO, 1974), e este fato termodinâmico também é observável em medições de polarização e circuito aberto. O equilíbrio absorve parte da densidade de carga da dissolução anódica do Zn e a outra parte vai para o substrato, inibindo sua corrosão. A temperatura também afeta o equilíbrio, pois o aquecimento do banho eletroquímico favorece o aumento do teor de Zn no revestimento. Mas o equilíbrio foi afetado por um excesso de Zn, e o efeito Le Chatelier atua sobre a Equação (24) para favorecer a dissolução do Zn e restaurar o próprio equilíbrio (MARON; PRUTTON; LANDO, 1974).

A investigação da influência do potencial de eletrodeposição no comportamento anticorrosivo dos revestimentos de Zn-Sn foi realizada com o banho VI a 90 °C, uma vez que estes dois parâmetros levaram a revestimentos binários (Zn-Sn) com maior eficiência eletroquímica e menor densidade de corrente de corrosão como mostra a Tabela 5. Nesse contexto, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmicas de revestimentos eletrodepositados em -1,1V, -1,2V, -1,3V e -1,4V como mostra a Figura 38, bem como os parâmetros obtidos a partir destas curvas, podem ser observados na Tabela 5.

Figura 38: Curvas de polarização linear potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos de Zn-Sn obtidos a partir do banho VI a 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais (a) e Gráfico do potencial de eletrodeposição função de j_{corr} (b).



A curva de polarização registrada para o revestimento $Zn_{13}Sn_{87}$, eletrodepositado em -1,1 V foi desviada para potenciais mais positivos em relação ao aço 1020. Esse deslocamento foi promovido devido ao alto teor de Sn, tornando o revestimento mais nobre que

o substrato e portanto, inadequado para proteção catódica do aço. Ainda de acordo com (WANG; PICKERING; WEIL, 2001), ligas de Zn-Sn com alto teor de Sn são macias e não são aplicáveis em ambientes onde alta dureza é importante, por exemplo, em aplicações aeronáuticas.

Por outro lado, as curvas de polarização dos revestimentos $Zn_{84}Sn_{16}$, $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{88}Sn_{12}$ depositados em $-1,2$ V, $-1,3$ V e $-1,4$ V, respectivamente, foram deslocadas para potenciais mais negativos se comparado com a curva de polarização do aço 1020 como visto na Figura 38a. Os valores de E_{corr} obtidos para esses revestimentos tornam-se mais negativos com o aumento do potencial de deposição e isso se deve ao aumento gradativo do Zn na liga conforme mostrado na Tabela 5. Esse resultado corrobora com os resultados relatados por Fashu (FASHU et al., 2015) que atribuiu o deslocamento do E_{corr} dos revestimentos de Zn-Sn para valores mais negativos à redução do teor de Sn devido à mudança no potencial de deposição de $-1,3$ para $-1,5$ V.

Os valores das densidades de correntes de corrosão (j_{corr}) extraídos das curvas de polarização dos revestimentos de Zn-Sn (Figuras 38a) são relatados na Tabela 5 e seus valores são plotados em função do potencial de eletrodeposição como mostra Figura 38b. Os resultados mostram que o aumento no potencial de eletrodeposição até $-1,3$ V reduziu a densidade de corrente de corrosão e um efeito oposto ocorreu em revestimentos eletrodepositados em $-1,4$ V e isso ocorreu devido as reações paralelas envolvendo a evolução de hidrogênio durante a redução do Zn em altas correntes (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014), levando a revestimentos porosos e pouco aderentes como reportado na secção 4.4.2.

Assim, dentre todos os revestimentos binários, o revestimento otimizado de $Zn_{86}Sn_{14}$, obtido no banho VI a temperatura de $90^{\circ}C$ e eletrodepositado em $-1,3$ V mostrou uma menor densidade de corrente de corrosão ($0,9 \mu A cm^{-2}$) e isso se deu pela ótima eficiência do processo de eletrodeposição, camadas mais uniformes, compactas e com redução do tamanho de grão.

Oladijo e colaboradores (OLADIJO et al., 2018) mostraram dados a respeito da eficiência anticorrosiva de ligas Zn-Sn depositadas por plasma. Em termos de j_{corr} , a melhor composição de liga depositada (Sn-Zn 1:1) teve $44,4 \mu A cm^{-2}$ e o valor de E_{corr} foi $-1,10$ V. Quando comparado com a amostra $Zn_{86}Sn_{14}$, o E_{corr} foi menor, mas j_{corr} foi significativamente pequeno ($0,9 \mu A cm^{-2}$) do que o procedimento de plasma, mostrando que o efeito sinérgico entre a composição, morfologia e temperatura são fatores relevantes para a análise de revestimentos anticorrosivos de Zn-Sn eletrodepositados a partir de solventes eutéticos.

4.8.2 Influência da adição de In no banho e do potencial de Eletrodeposição.

A influência da adição de índio nas camadas frente ao comportamento corrosivo pode ser percebida através das curvas de polarização na Figura 39a sendo relativo aos revestimentos $Zn_{70}Sn_{28}In_2$, $Zn_{64}Sn_{27}In_9$ e $Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$ obtidos através dos banhos VII, VIII e IX a 90 °C respectivamente e eletrodepositados em $-1,2$ V. A Figura 39a mostra que o aumento gradual de In nas camadas, deslocou as curvas de polarização para potenciais mais positivos, tornando assim os revestimentos cada vez mais nobres, o que reduz gradualmente a diferença de potencial do par galvânico revestimento/substrato, no entanto, estas curvas continuam sendo catódicas se comparado ao substrato. Os valores das densidades de correntes de corrosão (j_{corr}) extraídos das curvas de polarização são mostrados na Tabela 6. Os dados mostram que a adição de In nas camadas eletrodepositadas em $-1,2$ V reduziu gradualmente os valores das densidades de corrente de corrosão, se destacando o revestimento $Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$ obtido através do banho IX que apresentou um $j_{corr} = 1,15 \mu A cm^{-2}$. A queda nos valores de j_{corr} dos revestimentos ternários está associado aos efeitos sinérgicos de redução no tamanho de grão (Tabela 6), queda da diferença de potencial do par galvânico revestimento/substrato, morfologia compacta e densa, favorecendo assim uma redução na taxa de dissolução da camada quando exposta a meios agressivos (ZHANG; GU; TU, 2017).

Figura 39: Curvas de Polarização em meio NaCl 3,5% para o substrato (curvas pretas) e para os revestimentos obtidos através do banho VII (curva vermelha), banho VIII (curva azul) e banho IX (curva verde) a 90 °C e eletrodepositados em $-1,2$ V (a) e revestimentos obtidos no banho IX a 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais (b).

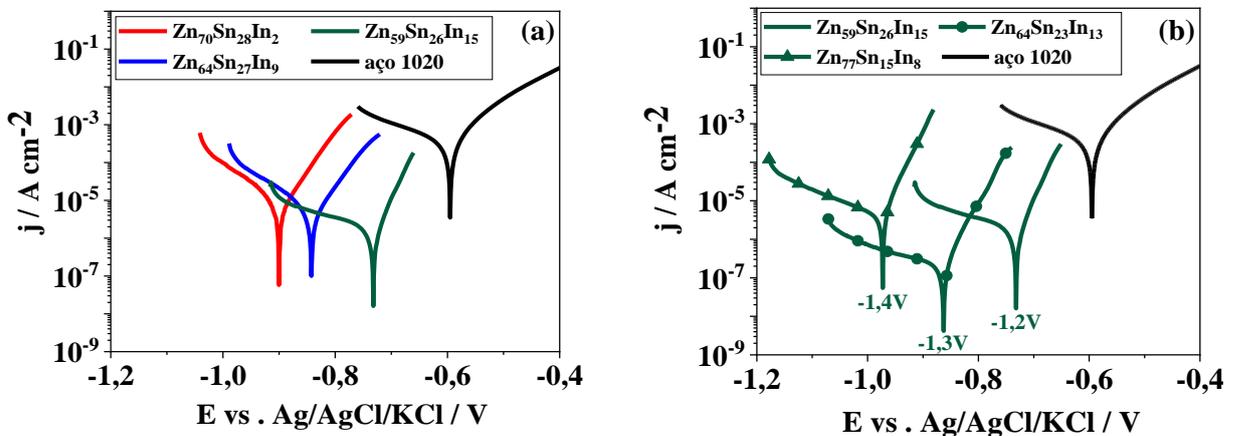


Tabela 6 Convenção para as amostras de acordo com EDS, tamanho de grão, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão dos revestimentos obtidos a partir dos banhos VII, VIII e XI a temperatura de 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais.

| Bath | $E_{(dep)}$ (-V) | Samples (EDS) | Grain size (μm) | $-E_{corr}$ (V) | j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) |
|-------------|--|--|--|---------------------------------------|---|
| VII | 1,2 | Zn ₇₀ Sn ₂₈ In ₂ | 3,71 \pm 1,15 | 0,90 \pm 0,03 | 4,82 \pm 0,12 |
| VIII | 1,2 | Zn ₆₄ Sn ₂₇ In ₉ | 2,05 \pm 0,52 | 0,84 \pm 0,01 | 3,17 \pm 0,26 |
| IX | 1,2 | Zn ₅₉ Sn ₂₆ In ₁₅ | 1,57 \pm 0,33 | 0,73 \pm 0,03 | 1,15 \pm 0,15 |
| IX | 1,3 | Zn ₆₄ Sn ₂₃ In ₁₃ | 1,02 \pm 0,27 | 0,86 \pm 0,02 | 0,21 \pm 0,18 |
| IX | 1,4 | Zn ₇₇ Sn ₁₅ In ₈ | 0,81 \pm 0,32 | 0,97 \pm 0,03 | 3,87 \pm 0,55 |

Outro parâmetro investigado, foi a influência do potencial de eletrodeposição no comportamento corrosivo através de revestimentos obtidos através do banho IX a temperatura de 90 °C, uma vez que este banho produziu revestimentos ternários com menor atividade anticorrosiva (Tabela 6). A Figura 39b mostra as curvas de polarização dos revestimentos eletrodepositados em -1,2 V (Zn₅₉Sn₂₆In₁₅), -1,3 V (Zn₆₄Sn₂₃In₁₃) e -1,4 V (Zn₇₇Sn₁₅In₈) bem como os parâmetros (E_{corr}) e (j_{corr}) extraídos a partir destas curvas podem ser visualizados na Tabela 6. As curvas de polarização destes revestimentos (Figura 39b) mostram que o aumento no potencial de eletrodeposição deslocou as curvas para potenciais mais negativos e isso se deve ao aumento gradual de Zn nos revestimentos. Comportamento similar também foi observado por Fashu e Khan (FASHU; KHAN, 2016) que atribuiu o deslocamento das curvas de polarização dos revestimentos de Zn-Ni-Sn para valores mais negativos à redução do metais mais nobres (Ni e Sn) nas camadas devido a mudança no potencial de eletrodeposição de -1,2 V para -1,5 V.

Além do mais, a Tabela 6 mostra que os valores de j_{corr} formam sensíveis ao aumento potencial de eletrodeposição, se destacando o revestimento Zn₆₄Sn₂₃In₁₃ eletrodepositado em -1,3 V apresentando menor densidade de corrente de corrosão (0,21 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Esta queda nos valores de j_{corr} está associada a uma redução no tamanho de grão, camada mais compacta e alto valor de eficiência de eletrodeposição como ilustra a Tabela 4. Por outro lado, um aumento na atividade corrosiva é percebido quando se aumenta o potencial de eletrodeposição para -1,4 V, mostrando um aumento no valor da densidade de corrente (j_{corr}) em aproximadamente 18 vezes. Este comportamento anticorrosivo está relacionado a formação de uma camada granular mais porosa, pouco aderente e de baixa eficiência de eletrodeposição

devido a reações paralelas envolvendo a evolução de hidrogênio durante a redução do Zn (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Assim, de acordo com as curvas de polarização, dentre todas as amostras ensaiadas nesta pesquisa, o revestimento ternário $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ obtido através do banho IV a 90 °C e eletrodepositado em -1,3 V mostrou o melhor comportamento anticorrosivo. Quando comparado com o revestimento binário $Zn_{86}Sn_{14}$ obtido no mesmo potencial de eletrodeposição (-1,3 V), o revestimento ternário $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ reduz o valor da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) em aproximadamente quatro vezes, o que mostra mais uma vez o efeito benéfico da presença de In nas camadas.

4.9. Testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

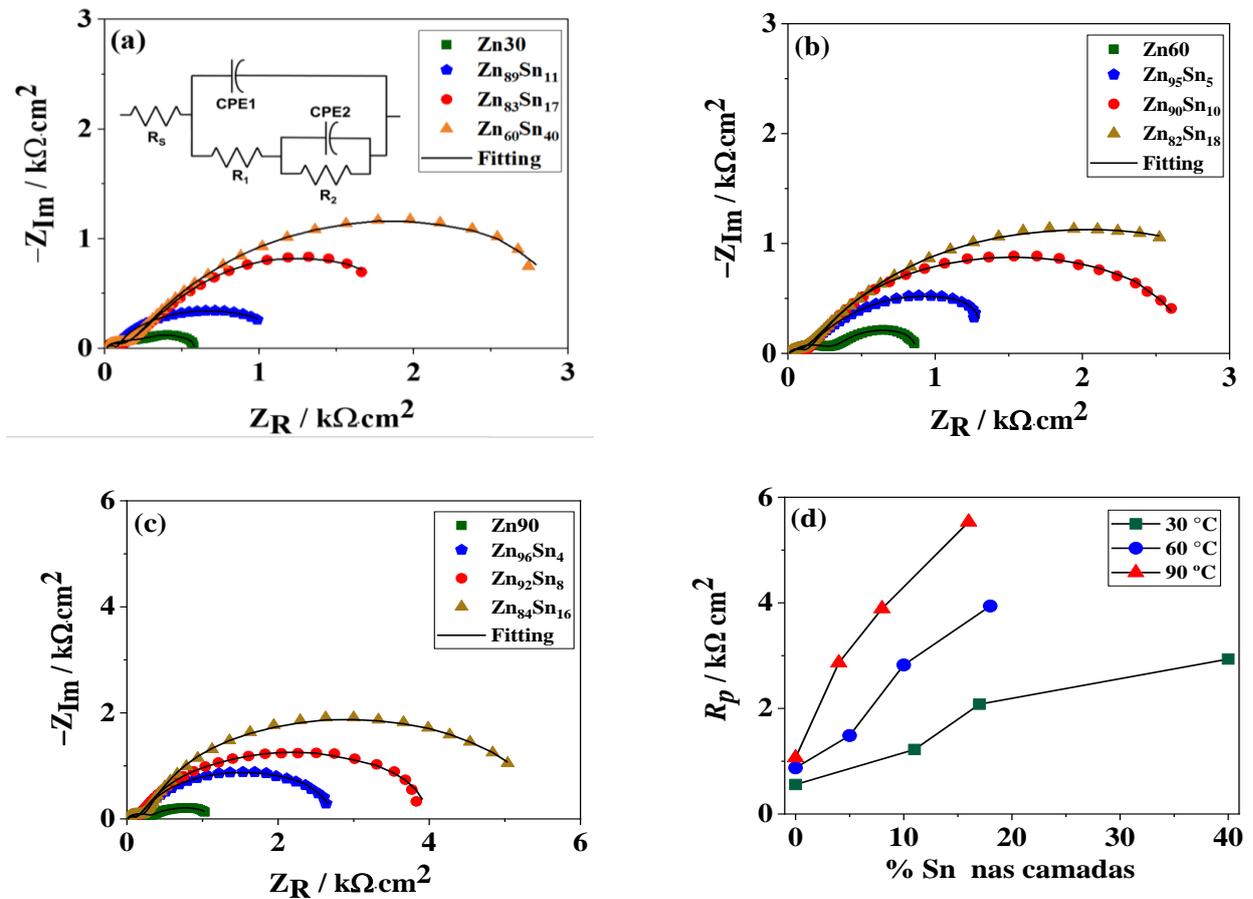
As curvas de polarização mostraram a atividade anticorrosiva das camadas em solução de NaCl 3,5%, mas na vida real nenhum potencial é aplicado ao revestimento eletrodepositado. Para entender quais processos eletroquímicos ocorrem no sistema eletroquímico em potencial de circuito aberto, foram realizadas medições de impedância eletroquímica nesta célula para quantificar a resistência à corrosão das camadas eletrodepositadas e avaliar a evolução do processo de corrosão com o tempo de imersão na solução de trabalho.

Os gráficos de Nyquist registrados para os revestimentos de Zn e Zn-Sn em meio NaCl a 3,5% são mostrados na Figura 40a-c. Os espectros de Impedância (EIS) foram caracterizados pela presença de dois arcos capacitivos, sendo típicos de revestimentos de ligas de Zn e semelhante aos espectros adquiridos de revestimentos de Zn-Sn relatado por Zhang e colaboradores (ZHANG; GU; TU, 2017). A formação dos dois arcos capacitivos nos diagramas de impedância tem origem no mecanismo de dissolução preferencial do Zn em solução salina, o que está bem estabelecido na literatura (LIU et al., 2016a; MENG et al., 2019; PEREIRA et al., 2021). Assim, o primeiro circuito capacitivo, localizado em uma faixa de alta frequência, é atribuído à resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica relacionada à dissolução inicial dos revestimentos que acontece na interface solução/eletrodo, enquanto o segundo circuito capacitivo, posicionado na região de baixa frequência, está associada à resistência e capacitância dos produtos de corrosão depositados nas superfícies de Zn e Zn-Sn (PEREIRA et al., 2021).

Em uma análise qualitativa dos diagramas de Nyquist, arcos capacitivos com o maior diâmetro, sugerem revestimentos com maior resistência à corrosão (LVOVICH, 2012),

assim observa-se que o aumento da impedância total de todos os revestimentos da Figura 40a-c está associado ao aumento do teor de Sn nas camadas, corroborando assim com os resultados das curva de polarização (Fig. 37a-c).

Figura 40: Gráficos de Nyquist em meio NaCl 3,5% para os revestimentos obtidos no banho I (curva verde), banho IV (curva azul), banho V (curva vermelho) e banho VI (curva laranja) a temperatura de 30 °C (a), 60 °C (b) e 90 °C (c) e Gráfico da composição de Sn nas camadas em função de R_p (d).



Os espectros do EIS foram ajustados por meio de um circuito elétrico equivalente, cujos elementos simulam as características eletroquímicas da interface metal-solução. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelos valores de qui-quadrado (χ^2), sendo sempre menores que 10^{-3} , o que confirmou a linearidade dos dados experimentais. O circuito equivalente usado para ajustar os diagramas de impedância dos revestimentos Zn e Zn-Sn é mostrado na inserção da Figura 40a. Neste circuito, R_s é a resistência da solução, R_1 e CPE_1 representam, respectivamente, a resistência de transferência de carga e o elemento de fase constante (CPE) relacionado com a capacitância da dupla camada elétrica, R_2 e CPE_2 representam tanto a

resistência quanto o elemento de fase constante associados à capacitância dos produtos de corrosão formados na superfície dos revestimentos investigados (ANICAI et al., 2013; CESIULIS, H AND TSYNTSARU, N AND RAMANAVICIUS, A AND RAGOISHA, 2016; URCEZINO et al., 2016).

Para trazer um maior significado físico para um sistema eletroquímico associado com as distribuições de superfície ou constante de tempo normal, modelos matemáticos são usados para estimar a capacitâncias efetiva a partir dos parâmetros do elemento de fase constante (HIRSCHORN et al., 2010), assim os valores da capacitância da dupla camada elétrica foram calculados a partir da equação 25 proposta por Brug (BRUG et al., 1984), enquanto os valores de capacitância dos produtos de corrosão depositados nas superfícies dos revestimento foram calculados a partir da equação 26 proposta por Hsu-Mansfeld (HSU; MANSFELD, 2001):

$$C_1 = Y_o^n (R_s)^{\frac{1-n}{n}} \quad (25)$$

$$C_2 = Y_o^n \left(\frac{R_s \times R_2}{R_s + R_2} \right)^{\frac{1-n}{n}} \quad (26)$$

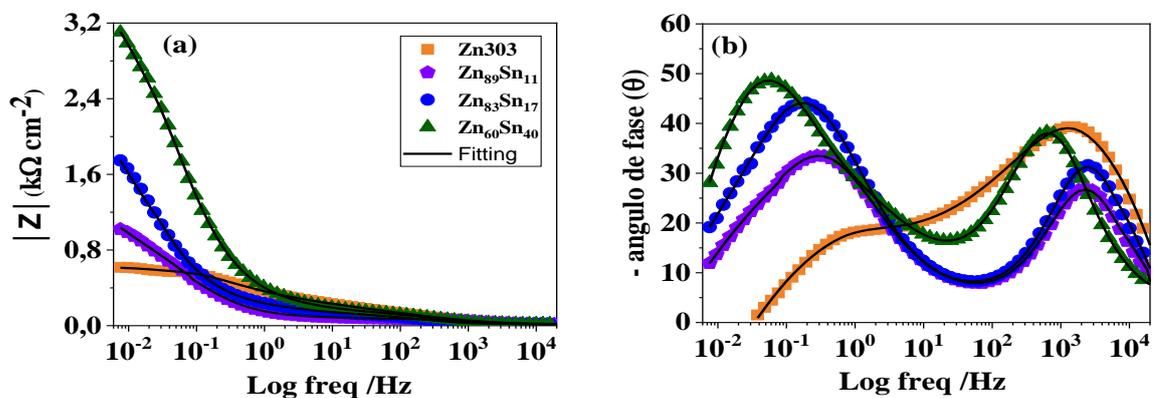
Nessas equações, C_1 e C_2 são a capacitância efetiva da dupla camada e a capacitância efetiva dos produtos de corrosão, respectivamente, Y_o é o valor ajustado da admitância do elemento de fase constante correspondente (CPE) e n é o expoente do elemento de fase constante. O parâmetro n existe na faixa de $-1 \leq n \leq +1$, e para valores inteiros, isto é, -1 , 0 e 1 caracterizam o comportamento do CPE como indutivo, resistivo e capacitivo, respectivamente (HUANG et al., 2011).

4.9.1 Influência da adição de Sn no banho, temperatura e potencial de eletrodeposição.

De acordo com Heakal e colaboradores (HEAKAL; FEKRY; GHONEIM, 2008), a resistência de polarização (R_p) é inversamente proporcional à taxa de corrosão e pode ser determinada por $R_p = R_1 + R_2$. Assim, os valores de (R_p), bem como outros parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros EIS da Figura 40a-c são encontrados nas Tabelas 7 (Apêndice). A Figura 40d mostra como varia a resistência à polarização em função da porcentagem de Sn nas camadas obtidas nas três temperaturas de eletrodeposição. Pode-se notar que o aumento no teor de estanho em revestimentos de Zn-Sn melhora a resistência à corrosão dos revestimentos

binários. Para ambos os revestimentos de Zn e Zn-Sn, o aumento na temperatura de eletrodeposição causa um aumento nos valores de R_p , mostrando que os revestimentos mais resistentes à corrosão são aqueles eletrodepositados em temperaturas mais altas. Esse aspecto é explicado pelo aumento da eficiência da eletrodeposição com a temperatura, bem como pelo aumento da temperatura de eletrodeposição ter promovido camadas mais densas e mais compactas, principalmente quando o eletrólito era mais rico em Sn. Portanto, entre as condições estudadas até o momento, os revestimentos de Zn-Sn obtidos do banho VI a 60 °C ($Zn_{82}Sn_{18}$) e 90 °C ($Zn_{84}Sn_{16}$) apresentaram os melhores valores de resistência à corrosão. Em uma análise mais profunda dos dados de impedância, a Figura 41a mostra o gráfico de Bode representativo para módulo de impedância dos gráficos de Nyquist da Figura 40a. Pode-se observar que o módulo de impedância aumenta com o aumento do teor de Sn, o que também traz maior eficiência anticorrosiva nas ligas de Zn-Sn. No mesmo contexto, a Figura 41b mostra o respectivo gráfico de Bode para o ângulo de fase deste mesmo conjunto de dados (Figura 40a) e a frequência máxima relacionada com a corrosão dos revestimentos Zn-Sn diminui claramente quando o teor de Sn aumenta nas ligas eletrodepositadas Zn-Sn, podendo-se concluir que a cinética da corrosão é afetada nas faixas de frequências mais baixas (LI et al., 2015a).

Figura 41: Gráficos de Bode para os diagramas de Impedância da Figura 40a.

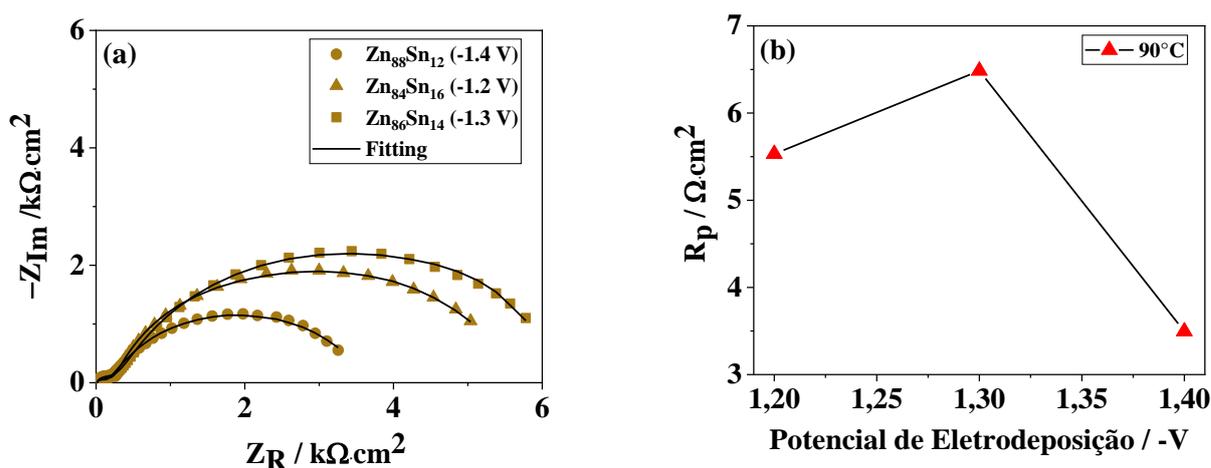


Simultaneamente, os valores de C_1 e C_2 diminuem com a adição de estanho (Tabelas 7 em Apêndice), o que está relacionado à diminuição do fluxo de carga na interface do eletrodo/solução associada à corrosão inicial da camada de Zn-Sn e uma diminuição na quantidade de carga adsorvida na superfície do eletrodo, (ASGARI; TOROGHINEJAD; GOLOZAR, 2009; LIU et al., 2015).

Finalmente, foi investigado o efeito do potencial de eletrodeposição na resistência à polarização dos revestimentos. Os gráficos de Nyquist para os revestimentos obtidos através

do banho VI em 90 °C e eletrodepositados nos potenciais de $-1,2\text{V}$ $-1,3\text{V}$ e $-1,4\text{V}$ podem ser vistos na Figura 42a e os valores obtidos a partir dos ajustes desses espectros podem ser vistos na Tabela 8 (Apêndice).

Figura 42: Gráficos de Nyquist em meio de NaCl 3,5% dos revestimentos de Zn-Sn obtidos a partir do banho VI a 90 °C e eletrodepositados em $-1,2\text{V}$, $-1,3\text{V}$ e $-1,4\text{V}$ (a) e Gráfico do potencial de eletrodeposição função de R_p (b).

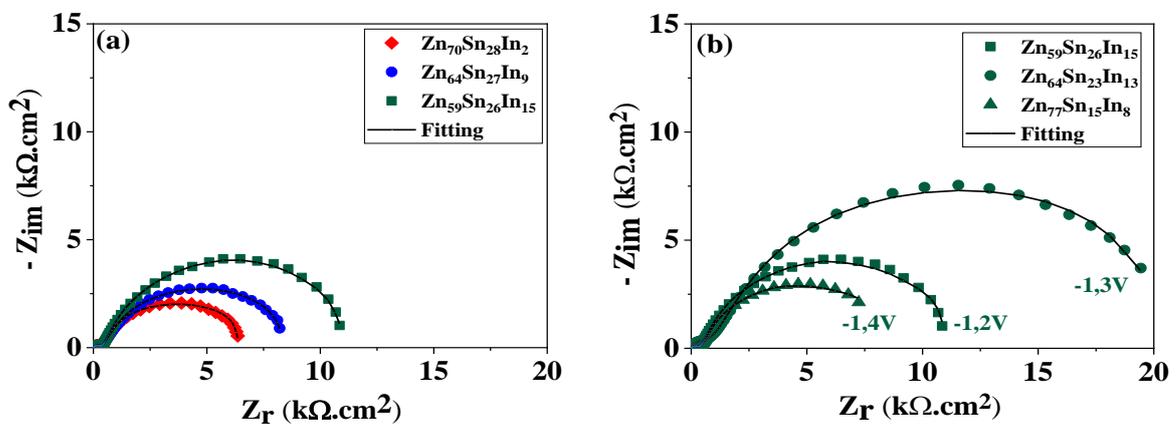


A Figura 42b mostra a relação entre os valores de R_p em função do potencial de eletrodeposição para os revestimentos da Figura 42a. É possível notar que os revestimentos eletrodepositados em $-1,4\text{V}$ ($Zn_{88}Sn_{12}$) apresenta os piores valores de resistência de polarização e maiores capacitâncias (Tabela 8 em Apêndice), mostrando assim um baixo desempenho anticorrosivo para essa amostra. Conforme observado nas discussões sobre a caracterização física de revestimentos, Seção 4.4 e nas curvas de polarização, seção 4.8, a redução eletroquímica do solvente que ocorre durante a formação dos eletrodepositados obtidos a $-1,4\text{V}$, afetou significativamente a eficiência de eletrodeposição, bem como a morfologia do revestimento e, conseqüentemente, a resistência à corrosão deste camada. Por outro lado, o revestimento $Zn_{86}Sn_{14}$, que foi eletrodepositado a $-1,3\text{V}$, apresenta os melhores valores de resistência à polarização e capacitância, apresentando um bom desempenho anticorrosivo por ser mais compacto e possuir os menores tamanhos de grão. Portanto, entre todos os revestimentos binários testados nesta pesquisa, o $Zn_{86}Sn_{14}$, obtido no banho VI a temperatura de $90^\circ C$ e eletrodepositado em $-1,3\text{V}$, apresenta a melhor Resistencia à polarização.

4.9.2 Influência da adição de In no banho e do potencial de Eletrodeposição.

A influência da adição de índio (In) nas camadas frente ao comportamento corrosivo pode ser percebida através dos diagramas de Nyquist da Figura 43a sendo relativo aos revestimentos $Zn_{70}Sn_{28}In_2$, $Zn_{64}Sn_{27}In_9$ e $Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$ obtidos através dos banhos VII, VIII e IX a temperatura de 90 °C e eletrodepositados em $-1,2$ V. Todos os espectros de EIS das ligas ternárias possuem o mesmo perfil das ligas binárias, sendo portanto caracterizadas pela presença de dois arcos capacitivos como relatado anteriormente. Assim, diagramas de Nyquist da Figura 43a mostram que a adição gradual de (In) nas camadas eletrodepositadas no mesmo potencial ($-1,2$ V) induziu um aumento na resistência a polarização de todos os revestimentos, se destacando a amostra $Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$ obtida no banho IX a temperatura de 90°C, apresentando uma resistência a polarização de $10,97$ $k\Omega\text{ cm}^2$.

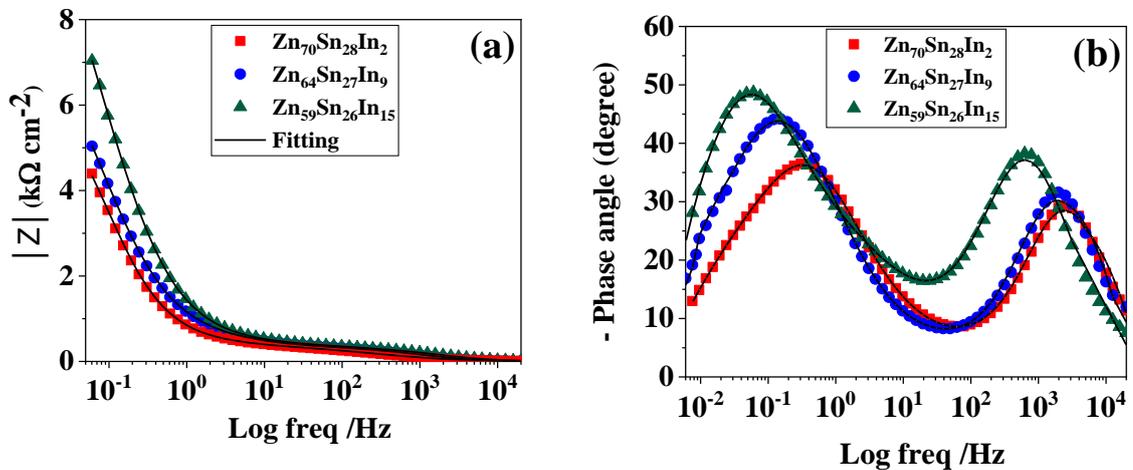
Figura 43: Gráficos de Nyquist em meio de NaCl 3,5% para os revestimentos ternários (a) obtidos através do banho VII (curva vermelha), banho VIII (curva azul) e banho IX (curva verde) a 90 °C e eletrodepositados no potencial de pico ($-1,2$ V) e (b) revestimentos obtidos no banho IX a 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais.



A Tabela 9 (Apêndice) mostra, que a adição de In torna os valores de n_2 mais próximos de 1, sugerindo a formação de camadas com menos defeitos superficiais, o que causa o comportamento capacitivo da camada eletrodepositada (LVOVICH, 2012), chegando a 0,91 para o revestimento $Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$. Além do mais, o aumento da resistência à polarização dos revestimentos da Figura 43a é acompanhado da queda nos valores das Capacitâncias da dupla camada elétrica (C_1), o que representa um menor acúmulo de carga na interface eletrodosolução (LIU et al., 2015).

Em uma avaliação mais precisa dos dados de EIS, a Fig. 44 mostra os gráficos de Bode representativos para as amostras da Fig. 43a. Pode ser observado no gráfico de Bode para o módulo de impedância (Fig. 44a), que há um aumento gradual nos valores do $|Z|$ com a adição de (In) no revestimento, comprovando assim a redução da taxa de corrosão destas camadas. Adicionalmente, o gráfico de Bode para o ângulo de fase (Fig. 44b), mostra que a frequência de ângulo máximo associado a segunda constante de tempo, se desloca para valores de frequências mais baixas, sugerindo uma redução na cinética do processo corrosivo (LI et al., 2015b).

Figura 44: Gráficos de Bode para os diagramas de Impedância da Figura 40a.



A Figura 43b mostra diagramas de Niquist dos revestimentos obtidos no banho XI a 90 °C e eletrodepositados em diferentes potenciais: $-1,2$ V ($Zn_{59}Sn_{26}In_{15}$), $-1,3$ V ($Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$) e $-1,4$ V ($Zn_{77}Sn_{15}In_8$). Como pode ser observado, a mudança no potencial de eletrodeposição de $-1,2$ V para $-1,3$ V produziu um revestimento com maior arco capacitivo e consequentemente maior valor de R_p ($20,7$ $k\Omega$ cm^2). Além disso, essa tendência também foi acompanhada com a queda nos valores das capacitâncias C_1 (Tabela 9 em apêndice) referente ao processo de transferência de carga na interface eletrodo-solução. Por outro lado, uma queda brusca na resistência à polarização foi observada para a amostra obtida em $-1,4$ V, que por sua vez foi acompanhada com um aumento nos valores das capacitâncias C_1 . A queda dos valores de R_p dos revestimentos eletrodepositados em $-1,4$ V é provocado pela existência de defeitos superficiais nestas camadas como observado na Figura 29c e relatado anteriormente na análise morfológica (seção 4.4).

Portanto, de acordo com as curvas de polarização e Impedância eletroquímica, dentre todas as amostras ternárias avaliadas, o revestimento $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ apresentou melhor

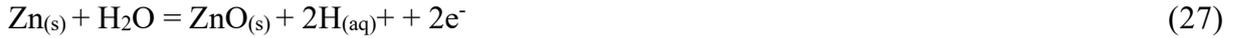
comportamento frente à corrosão. Quando comparada com o revestimento binário otimizado $Zn_{86}Sn_{14}$ eletrodepositado em $-1,3$ V (Tabela 5), o revestimento ternário $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$, apresenta uma resistência a polarização três vezes maior, o que comprova mais uma vez que a presença de índio nas camadas foi benéfica para o aumento da proteção catódica do aço baixo carbono 1020. Fashu e colaboradores (FASHU; KHAN, 2016) obtiveram revestimentos de Zn-Ni-Sn em substratos de aço carbono usando uma mistura eutética contendo cloreto de colina e etilenoglicol a 333K com propriedades anticorrosivos otimizadas apresentando uma resistência à polarização de $15,9$ $k\Omega cm^2$ em solução de NaCl 3,5%. Quando se compara a resistência à polarização dos revestimentos Zn-Ni-Sn, o revestimento ternário $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ mostra uma proteção anticorrosiva superior, apresentando uma resistência à polarização de $20,7$ $k\Omega cm^2$, isso foi possível devido a uma redução da diferença de potencial do par galvânico camada/revestimento aliada ao efeito sinérgico de uma alta eficiência de eletrodeposição, obtenção de uma camada mais compacta, tamanho de grão reduzido e um bom conteúdo de Zn.

4.9.3. Testes de EIS em imersão em revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In.

A formação dos produtos de corrosão, bem como a degradação da camada em meio corrosivo pode ser investigada através das medidas da impedância eletroquímica em função do tempo de imersão (MAGALHÃES; MARGARIT; MATTOS, 1999). Portanto, a resistência à corrosão do revestimento de Zn puro, $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ obtidas nas mesmas condições, foram monitoradas por até 60 horas de imersão em NaCl 3,5% por EIS.

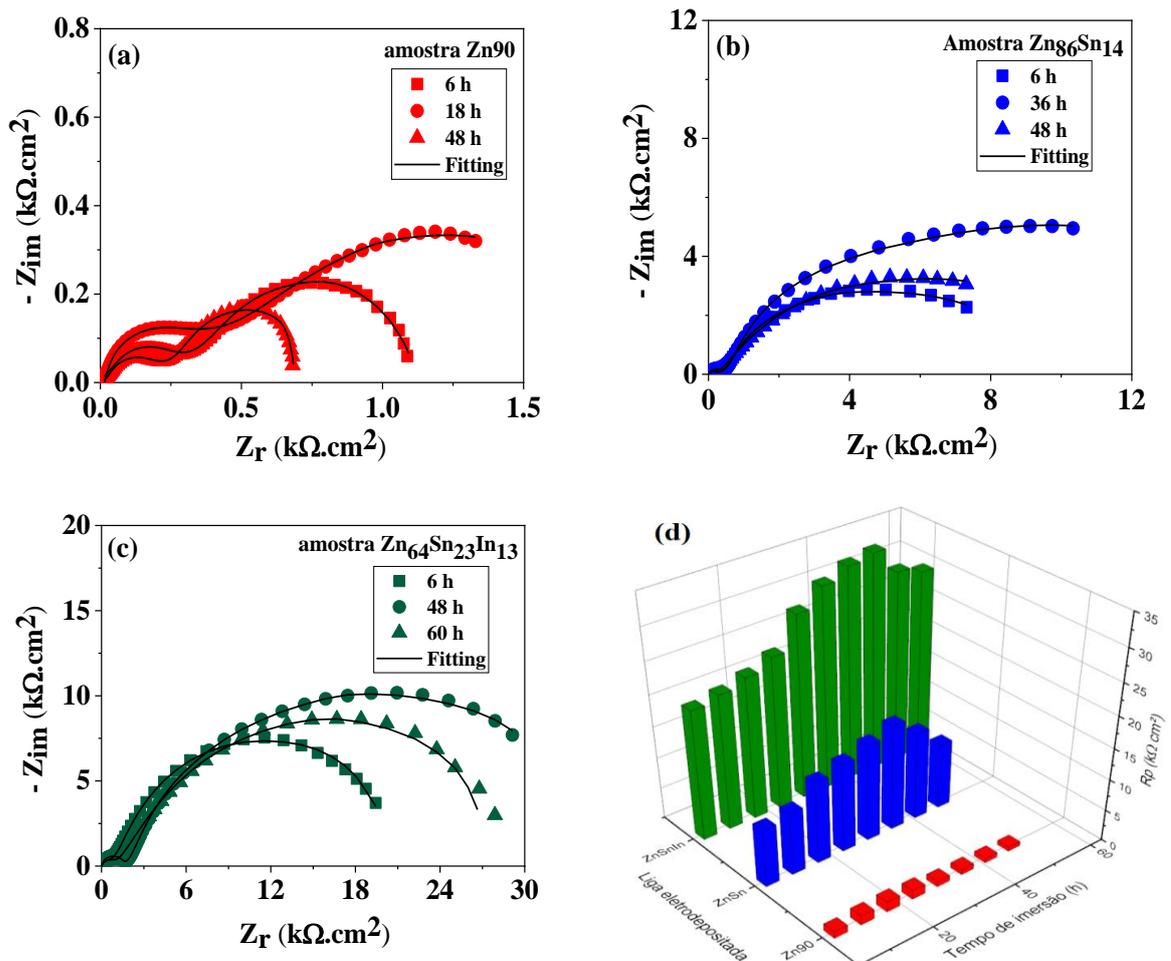
A Figura 45a-c mostra os gráficos de Nyquist representativos e obtidos para os três revestimentos em diferentes tempos de imersão bem como os parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros EIS são encontrados na Tabela 10 (Apêndice). Os valores das resistências à polarização (R_p) dos revestimentos são plotados como uma função dos tempos de imersão em meio NaCl a 3,5% como ilustrado na Figura 45d. A Figura 45a-c mostra que os revestimentos de Zn, $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ evoluíram de maneira semelhante. Inicialmente, ocorre um aumento progressivo dos valores de R_p com o tempo de imersão até atingir um valor máximo às 18, 36 e 48h de imersão para as amostras de Zn90, $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$, respectivamente.

Os produtos de corrosão formados nesse intervalo de tempo foram caracterizados pela técnica da difração de raios-X (Fig. 32), os quais foram identificados como sendo ZnO, SnO_2 e In_2O_3 , de acordo com as seguintes reações químicas (LIU et al., 2016a; MENG et al., 2019; POURBAIX, 1974):



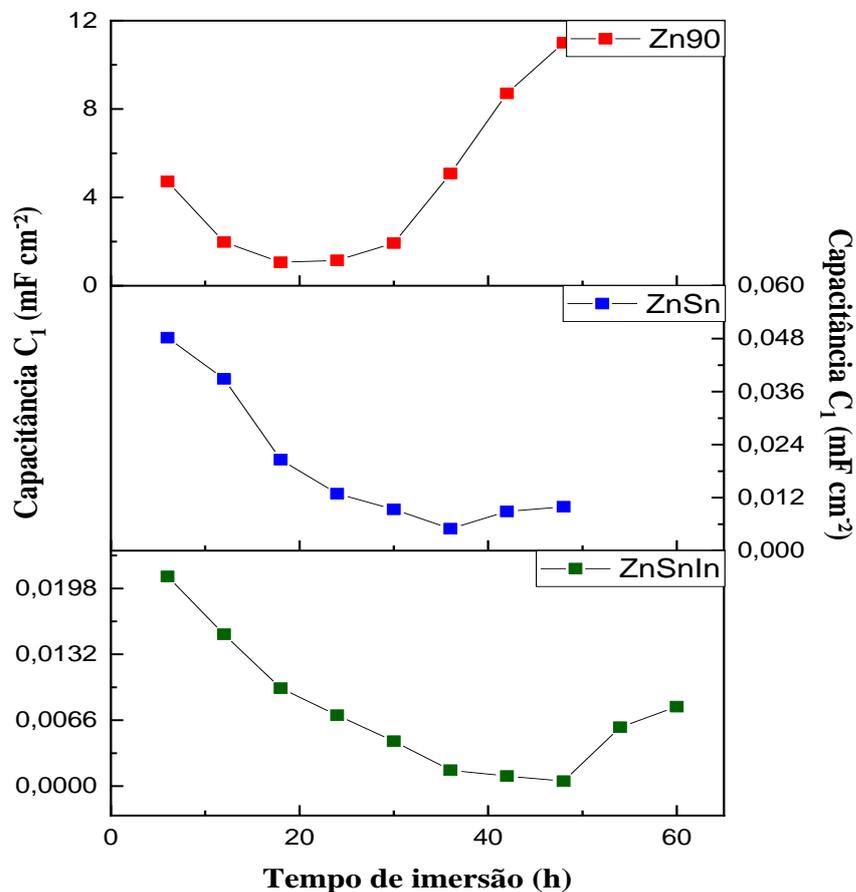
Assim, a formação destes produtos de corrosão nas superfícies dos revestimentos são os responsáveis pelo aumento significativo nos valores da resistência à polarização, uma vez que a camada formada pelos óxidos metálicos atua como uma barreira contra o processo corrosivo (LI et al., 2007; MENG et al., 2019).

Figura 45: Gráficos de Nyquist obtidos em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5% para o revestimento Zn90 (a), revestimento binário Zn₈₆Sn₁₄ (b) e revestimento ternário Zn₆₄Sn₂₃In₁₃ (c); gráfico com os valores de R_p em função dos tempos de imersão em NaCl 3,5% (d).



A Figura 45d, mostra o tempo de vida útil (tempo em que R_p é máximo) de cada revestimento seguida da queda dos valores de R_p , o que sugere que os filmes de óxidos metálicos se rompem, permitindo o ataque pelos íons cloreto pela exposição do substrato. Quando se compara o tempo de vida útil das camadas, o revestimento ternário $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ apresenta um tempo de vida superior, o que sugere que a adição de (In) nas camadas de Zn-Sn, levou a formação adicional de produtos de corrosão (In_2O_3), e isso prolongou o tempo de vida das camadas durante o tempo de imersão analisado. Ainda, em relação a Tabela 10 (Apêndice), os valores de n_1 e n_2 variam entre 0,6 e 0,9 o que indica que os produtos de corrosão depositados nas superfícies das ligas não são capacitores ideais uma vez que as superfícies das camadas apresentam defeitos e rugosidade (LIU; BI; MATTHEWS, 2001). Além disso, nota-se que os maiores valores de n_1 e n_2 estão associados às camadas de $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$, sendo aquelas que mais e aproximam de 1, indicando que estas camadas apresentam menos defeitos superficiais durante o ataque. A Figura 46 mostra como os valores da capacitância da dupla camada (C_1) dos revestimentos de Zn_{90} , $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ evoluem com o tempo de imersão.

Figura 46: Relação entre C_1 (capacitância da dupla camada elétrica) em função do tempo de imersão em meio NaCl 3,5% dos revestimentos Zn_{90} , $Zn_{86}Sn_{14}$ e $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$.



Os dados mostram que as capacitâncias da dupla camada elétrica do revestimento $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ é menor do que o valor obtido para os revestimentos Zn_{90} e $Zn_{86}Sn_{14}$, mostrando que o fluxo de carga na interface eletrodo-solução, proveniente da corrosão das camadas de $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$, é menor do que o originado nas camadas de Zn_{90} e $Zn_{86}Sn_{14}$. Além do mais, a evolução da capacitância da dupla camada (C_1) é inversa da evolução dos valores de R_p .

Portanto, quando os produtos da corrosão atuavam como uma barreira contra a corrosão do revestimento, os valores de C_1 diminuíram, o que significa que o fluxo das espécies carregadas que cruzam a interface eletrodo-solução diminuiu e conseqüentemente, a cinética da reação de corrosão diminuiu. No entanto, quando o filme perdeu sua propriedade de proteção contra corrosão, os valores de C_1 aumentaram, o que está relacionado ao aumento do fluxo das espécies carregadas cruzando a dupla camada elétrica e, portanto, o aumento da taxa de corrosão dos revestimentos (LIU et al., 2015).

5 CONCLUSÕES

Revestimentos de Zn, Zn-Sn e Zn-Sn-In foram eletrodepositados sobre aço carbono 1020 com sucesso em meio 1ChCl:2EG. As morfologias dos revestimentos Zn-Sn foram sensíveis à presença de espécies Sn^{2+} no banho e temperatura de eletrodeposição. O aumento da temperatura promoveu a compactação do revestimento e aumentou o tamanho médio de grão. Porém, a eletrodeposição realizada em potenciais mais negativos promoveu o refinamento do tamanho do grão e manteve a compactação do depósito, sendo o revestimento $Zn_{86}Sn_{14}$ eletrodepositado a $-1,3$ V no banho contendo (20Zn-1Sn) a 90 °C que apresentou a morfologia mais compacta e densa. A adição de espécies In^{3+} no banho 20Zn-1Sn 90 °C a promoveu um aumento no percentual de índio no revestimento e um refino no tamanho de grão das camadas. Por outro lado, o aumento no potencial de eletrodeposição em até $-1,3$ V promoveu camadas mais compactas e densas e com alto teor de Zn, enquanto revestimentos eletrodepositados em $-1,4$ V se mostrou porosos e pouco aderente ao substrato. Os padrões de difração de raios X das camadas de Zn-Sn revelaram estruturas cristalinas distintas de Zn e Sn, indicando que não havia fases intermetálicas. No entanto, os difratogramas das camadas de Zn-Sn-In revelou a presença das seguintes fases: Zn, Sn In e $In-Sn_4$. Por outro lado, após a imersão em solução de NaCl 3,5% foi observado a presença de ZnO , SnO_2 e In_2O_3 como produtos de corrosão. Os resultados dos ensaios de eletrodissolução anódica mostraram que o aumento de espécies de Sn^{2+} e In^{3+} no banho, bem como temperaturas mais altas promoveram um aumento na eficiência de eletrodeposição, chegando a 94,6%. Os ensaios de corrosão em meio NaCl 3,5% mostraram

que o aumento de Sn nos revestimentos produziu camadas mais resistentes à corrosão, em especial aquelas obtidas em banhos a 90°C e eletrodepositadas em -1,3 V, sendo que dentre as amostras binárias se destacou o revestimento Zn₈₆Sn₁₄. Além do mais, através da adição de índio, foi possível obter camadas ainda mais resistentes e com maior tempo de vida, se destacando o revestimento Zn₆₄Sn₂₃In₁₃ o que pode ser explicado pela menor diferença de potencial do par galvânico revestimento/substrato aliada aos efeitos sinérgicos entre morfologia mais compacta, menor valor de grão e ótima eficiência no processo de eletrodeposição.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem a Central Analítica-UFC / CT-INFRA / MCTI-SISANO / Pró-Equipamentos CAPES pelo apoio. Também ao Laboratório de Dinâmica Termofluídica Aplicada (GPTA) pelo apoio durante a execução deste estudo. Pedro de Lima-Neto e Adriana N. Correia agradecem o apoio financeiro recebido dos projetos CNPq: 408626 / 2018-6, 304152 / 2018-8, 474832 / 2013-9, 400223 / 2014-7 e 305519 / 2015-8. Juliermes C. Pereira agradece à Universidade Estadual do Maranhão - UEMA / CESC a concessão da licença para realização do curso de doutorado.

6 REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. et al. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.
- ABBOTT, A. P. et al. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 599, n. 2, 2007.
- ABBOTT, A. P.; FRISCH, G.; RYDER, K. S. **Electroplating using ionic liquids** *Annual Review of Materials Research*, 2013.
- ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. The influence of Fe²⁺ concentration and deposition time on the corrosion resistance of the electrodeposited zinc–nickel–iron alloys. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1349–S1356, nov. 2016.
- ALCANFOR, A. A. C. et al. Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 553–560, maio 2017.

ALESARY, H. F. et al. Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent. **Electrochimica Acta**, v. 304, 2019.

ALESARY, H. F. et al. Effects of additives on the electrodeposition of Zn Sn alloys from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 874, p. 114517, out. 2020.

ANA MARIA OLIVEIRA BRETT, C. M. A. B. Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações. **Almedina**, v. 1 edição, n. ISBN 9724009726, p. 472, 2000.

ANICAI, L. et al. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 868–877, dez. 2013.

ASGARI, H.; TOROGHINEJAD, M. R.; GOLOZAR, M. A. Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. **Current Applied Physics**, v. 9, n. 1, 2009.

ASSOCIATION., I. Z. **Coatings**. Disponível em: <<https://www.zinc.org/durable/>>.

BAKER, HUGH AND OKAMOTO, H. Alloy Phase Diagrams. **ASM International, Materials Park**, v. 3, p. 501, 1992.

BARD, A; FAULKNER, L. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: , 2001. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Fundamentals and applications. **Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York**, 2001.

BASAVANNA, S.; ARTHOBA NAIK, Y. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from acid chloride bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 10, p. 1975–1982, 29 out. 2009.

BEZERRA-NETO, J. R. et al. The effect of water on the physicochemical properties of an ethylene glycol and choline chloride mixture containing Cu²⁺ ions: electrochemical results and dynamic molecular simulation approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 14, p. 9321–9327, 2018.

BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area**. New York: Plenum Press New York, 1998.

BRUG, G. J. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 176, n. 1–2, p. 275–295, set. 1984.

BUČKO, M. et al. The influence of anion type in electrolyte on the properties of electrodeposited ZnMn alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, 2013.

- CESIULIS, H AND TSYNTSARU, N AND RAMANAVICIUS, A AND RAGOISHA, G. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. **Springer**, p. 3–42, 2016.
- CHEN, B.; XU, Y. L.; QU, W. L. Evaluation of atmospheric corrosion damage to steel space structures in coastal areas. **International Journal of Solids and Structures**, v. 42, n. 16–17, p. 4673–4694, ago. 2005.
- DUBENT, S.; MERTENS, M. L. A. D.; SAURAT, M. Electrodeposition, characterization and corrosion behaviour of tin-20 wt.% zinc coatings electroplated from a non-cyanide alkaline bath. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2–3, 2010.
- E. BOWMAN, N. THOMPSON, D. GL, O. MOGHISSI, M. GOULD, J. P. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, Houston**. Disponível em: <<http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2021.
- EL-SAYED, A.-R.; MOHRAN, H. S.; ABD EL-LATEEF, H. M. Potentiodynamic studies on anodic dissolution and passivation of tin, indium and tin–indium alloys in some fruit acids solutions. **Corrosion Science**, v. 51, n. 11, p. 2675–2684, nov. 2009.
- ELROUBY, M.; EL –SHAFY SHILKAMY, H. A.; ELSAYED, A. Development of the electrochemical performance of zinc via alloying with indium as anode for alkaline batteries application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 854, p. 157285, fev. 2021.
- ELSNER, C. . et al. Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 1, p. 50–62, nov. 2003.
- ESFAHANI, M. et al. Mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline and ultrafine-grained Zn-Sn coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 333, 2018a.
- ESFAHANI, M. et al. Electrodeposition of nanocrystalline zinc-tin alloy from aqueous electrolyte containing gluconate in the presence of polyethylene glycol and hexadecyltrimethylammonium bromide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 813, p. 143–151, mar. 2018b.
- ESMAILZADEH, S.; ALIOFKHAZRAEI, M.; SARLAK, H. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 54, n. 5, p. 976–989, 10 set. 2018.
- FAID, H. et al. Deposition potential effect on surface properties of Zn–Ni coatings. **Surface Engineering**, v. 33, n. 7, p. 529–535, 3 jul. 2017.
- FASHU, S. et al. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. **Surface and Coatings**

Technology, v. 242, p. 34–41, mar. 2014.

FASHU, S. et al. Electrodeposition and characterization of Zn-Sn alloy coatings from a deep eutectic solvent based on choline chloride for corrosion protection. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 3, 2015.

FASHU, S.; KHAN, R. Electrodeposition of ternary Zn–Ni–Sn alloys from an ionic liquid based on choline chloride and their characterisation. **Transactions of the IMF**, v. 94, n. 5, p. 237–245, 2 set. 2016.

FASHU, S.; KHAN, R.; ZULFIQAR, S. Ternary Zn–Mn–Sn alloy electrodeposition from an ionic liquid based on choline chloride. **Transactions of the IMF**, v. 95, n. 4, p. 217–225, 4 jul. 2017.

FLITT, H. J.; SCHWEINSBERG, D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 52, n. 6, p. 1905–1914, jun. 2010.

GANESAN, S.; PRABHU, G.; POPOV, B. N. Electrodeposition and characterization of Zn-Mn coatings for corrosion protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 238, 2014.

GHAREH BAGH, F. S. et al. Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, p. 76–83, abr. 2015.

GHOSH, S.; RYDER, K.; ROY, S. Electrochemical and transport properties of ethaline containing copper and tin chloride. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 92, n. 1, 2014.

GUTIÉRREZ, E. Electrochemical Behavior Zn(II) at Carbon Steel Electrode in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 8860–8867, out. 2017.

HANSEN, B. B. et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 3, p. 1232–1285, 10 fev. 2021.

HARTLEY, J. M. et al. EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 12, 2014.

HEAKAL, F. E.-T.; FEKRY, A. M.; GHONEIM, A. A. Corrosion characterization of new tin–silver binary alloys in nitric acid solutions. **Corrosion science**, v. 50, n. 6, p. 1618–1626, 2008.

HIRSCHORN, B. et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6218–6227, ago. 2010.

HSU, C. H.; MANSFELD, F. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase

- Element Parameter Y 0 into a Capacitance. **CORROSION**, v. 57, n. 9, p. 747–748, set. 2001.
- HUANG, V. M. et al. **Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments**. *Electrochimica Acta. Anais...*2011
- ISLAM, T.; RASHED, H. M. M. A. Classification and Application of Plain Carbon Steels. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2019.
- ISMAIL, H. K. Electrodeposition of a mirror zinc coating from a choline chloride-ethylene glycol-based deep eutectic solvent modified with methyl nicotinate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 876, p. 114737, nov. 2020.
- JEONG, N.; YEO, J. Selective synthesis and superconductivity of In–Sn intermetallic nanowires sheathed in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 23, n. 28, p. 285604, 20 jul. 2012.
- JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. [s.l.] Macmillan, 1992.
- JUÁREZ-ISLAS, J. A.; GENESCA, J.; PÉREZ, R. Improving the efficiency of magnesium sacrificial anodes. **JOM**, v. 45, n. 9, p. 42–44, set. 1993.
- KANANI, N. **Electroplating: basic principles, processes and practice**. Elsevier. [s.l.: s.n.].
- KAZIMIERCZAK, H. et al. Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, 2014.
- KHARMACHI, I. et al. Electrodeposition Behavior, Physicochemical Properties and Corrosion Resistance of Ni–Co Coating Modified by Gelatin Additive. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 53, n. 6, 2017.
- KIM, K. Y.; YANG, B. Y. An electrochemical study on Zn–Sn-alloy-coated steel sheets deposited by vacuum evaporation. Part I. **Surface and Coatings Technology**, v. 64, n. 2, p. 99–110, maio 1994.
- KOCH, G. H. et al. Cost of corrosion study unveiled. **Houston: NACE International**, 2002.
- LEYGRAF, CHRISTOFER AND GRAEDEL, THOMAS E AND TIDBLAD, JOHAN AND WALLINDER, I. O. **Atmospheric corrosion**. [s.l.] Wiley-interscience New York, 2000.
- LI, M. C. et al. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 9, p. 1319–1325, 26 jun. 2007.
- LI, R. et al. Enhanced corrosion performance of Zn coating by incorporating graphene oxide electrodeposited from deep eutectic solvent. **RSC Advances**, v. 5, n. 75, 2015a.
- LI, R. et al. Enhanced corrosion performance of Zn coating by incorporating graphene oxide electrodeposited from deep eutectic solvent. **RSC Advances**, v. 5, n. 75, p. 60698–60707, 2015b.
- LIU, C.; BI, Q.; MATTHEWS, A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and

- CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. **Corrosion Science**, v. 43, n. 10, 2001.
- LIU, J. et al. Understanding corrosion mechanism of Sn–Zn alloys in NaCl solution via corrosion products characterization. **Materials and Corrosion**, v. 67, n. 5, p. 522–530, 2016a.
- LIU, J. C. et al. The role of Zn precipitates and Cl⁻ anions in pitting corrosion of Sn-Zn solder alloys. **Corrosion Science**, v. 92, 2015.
- LIU, J. C. et al. Understanding corrosion mechanism of Sn-Zn alloys in NaCl solution via corrosion products characterization. **Materials and Corrosion**, v. 67, n. 5, 2016b.
- LIU, Y.; LI, H.; LI, Z. EIS investigation and structural characterization of different hot-dipped zinc-based coatings in 3.5% NaCl solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 6, 2013.
- LVOVICH, V. F. Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena. **John Wiley & Sons**, 2012.
- MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 24, 1999.
- MALAQUIAS, J. C. et al. Electrodeposition of Cu–In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications. **Electrochimica Acta**, v. 103, p. 15–22, jul. 2013.
- MARDER, A. R. **Metallurgy of zinc-coated steel** *Progress in Materials Science*, 2000.
- MARINO, P. **Coating Zn-Sn. Vritish Patent.**, 1915.
- MARON, S. H.; PRUTTON, C. F.; LANDO, J. B. **Fundamentals of Physical Chemistry**. [s.l.] Macmillan, 1974.
- MARULANDA CARDONA, D. M. et al. Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 4, p. 355–360, out. 2017.
- MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, 2005.
- MCCORMACK, M.; JIN, S. Progress in the design of new lead-free solder alloys. **JOM**, v. 45, n. 7, p. 36–40, jul. 1993.
- MENG, Y. et al. Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution. **Bioactive Materials**, v. 4, n. 1, 2019.
- MILOŠEV, I.; MIKIĆ, T. K.; GABERŠČEK, M. The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu-xZn alloys in chloride containing borate buffer. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 2, 2006.

- MOHD NAZERI, M. F.; MOHAMAD, A. A. Corrosion resistance of ternary Sn-9Zn-xIn solder joint in alkaline solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 516–525, mar. 2016.
- MONTEIRO, A. et al. ÍNDIO: UMA VISÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE UM METAL ESTRATÉGICO. **Química Nova**, 2019.
- OBOT, I. B. **Recent advances in computational design of organic materials for corrosion protection of steel in aqueous media. Developments in Corrosion Protection**. [s.l.] INTECH, Croatia, 2014.
- OLADIJO, O. P. et al. Characterization and corrosion behaviour of plasma sprayed Zn-Sn alloy coating on mild steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 352, p. 654–661, out. 2018.
- ORTIZ, Z. I. et al. Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings. **Corrosion Science**, v. 51, n. 11, p. 2703–2715, nov. 2009.
- PEREIRA, J. C. et al. Effects of electrodeposition parameters on corrosion resistance of ZnSn coatings on carbon steel obtained from eutectic mixture based on choline chloride and ethylene glycol. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 161159, jul. 2021.
- PEREIRA, N. M. et al. Zn-Sn electrodeposition from deep eutectic solvents containing EDTA, HEDTA, and Idranal VII. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 8, 2012.
- PEREIRA, N. M. et al. Zinc Electrodeposition from deep eutectic solvent containing organic additives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 545–551, set. 2017.
- PIERE, R. **Corrosion Engineering-Principles and Practice**. 1. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2008.
- PLETCHER, DEREK AND WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry. Springer Science & Business Media**, 2012.
- POPOOLA, A.; OLORUNNIWO, O.; IGE, O. Corrosion Resistance Through the Application of Anti- Corrosion Coatings. In: **Developments in Corrosion Protection**. [s.l.] InTech, 2014.
- PORTER, F. C. **Corrosion resistance of zinc and zinc alloys**. [s.l.] CRC Press, 1994.
- POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. **NACE**, v. 307, 1974.
- Q. ZHANG S. ROYER, F. JÉRÔME, K. D. O. V. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 7108–7146, 2012.
- REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.
- SANDER, J. **Anticorrosive Coatings**. [s.l.] Vincentz Network, 2019.
- SILVA, P. S. G. DA et al. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 3, p. 375–383, 1 fev. 2006.

- SINGH, R. **Applied welding engineering: processes, codes, and standards**. Butterworth-Heinemann, [s.l: s.n.].
- SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. **Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications** *Chemical Reviews*, 2014.
- SMITHELLS, C. J. *Metals reference book*. V. 3. 1967, 462 P. PLENUM PRESS, 227 W. 17 TH ST., NEW YORK, N. Y. \$ 21. 00, 1967.
- SØRENSEN, P. A. et al. Anticorrosive coatings: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, n. 2, p. 135–176, 9 jun. 2009.
- SUN, M.; CHEN, Z.; BU, Y. Enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of H₂O₂-treated In₂O₃ thin-film photoelectrode under visible light. **Surface and Coatings Technology**, v. 266, p. 79–87, mar. 2015.
- SUZUKI, I. The behavior of corrosion products on zinc in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 25, n. 11, p. 1029–1034, jan. 1985.
- TAFRESHI, M.; ALLAHKARAM, S. R.; FARHANGI, H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 183, 2016.
- TOMÉ, L. I. N. et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. **Applied Materials Today**, v. 10, p. 30–50, mar. 2018.
- TUAWERI, T. J.; ADIGIO, *. E. M.; JOMBO, P. P. A Study of Process Parameters for Zinc Electrodeposition from a Sulphate Bath. **International Journal of Engineering Science Invention ISSN (Online)**, v. 2, n. 8, 2013.
- UHLIG, HERBERT HENRY; REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control**. 4. ed. [s.l: s.n.].
- URCEZINO, A. et al. Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2016.
- VIEIRA, L.; SCHENNACH, R.; GOLLAS, B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 197, 2016.
- VON BAECKMANN, WALTER AND SCHWENK, WILHELM AND PRINZ, W. **Handbook of cathodic corrosion protection**. [s.l.] Elsevier, 1997.
- VOURLIAS, G. et al. Zinc deposition with pack cementation on low carbon steel substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 416, n. 1–2, 2006.
- WAGLE, D. V.; ZHAO, H.; BAKER, G. A. Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 8, 2014.
- WALSH, F. C.; LOW, C. T. J. **A review of developments in the electrodeposition of tin** *Surface and Coatings Technology*, 2016.

- WALSH, F. C.; WANG, S.; ZHOU, N. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 20, p. 8–19, abr. 2020.
- WANG, K.; PICKERING, H. .; WEIL, K. . EQCM studies of the electrodeposition and corrosion of tin–zinc coatings. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3835–3840, ago. 2001.
- WHITEHEAD, A. H.; PÖLZLER, M.; GOLLAS, B. Zinc Electrodeposition from a Deep Eutectic System Containing Choline Chloride and Ethylene Glycol. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 6, 2010.
- WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. [s.l.] Edusp, 2003.
- WOOD, MAUREEN HERATY, A. VETERE ARELLANO, AND L. V. W. Corrosion related accidents in petroleum refineries. **European Commission Joint Research Centre, report no. EUR**, v. 26331, 2013.
- XU, L. et al. Challenges and Solutions of Cathodic Protection for Marine Ships. **Corrosion Communications**, ago. 2021.
- YIN, M. et al. Tailoring the micromorphology of the as-cast Mg–Sn–In alloys to corrosion-resistant microstructures via adjusting In concentration. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 811, p. 152024, nov. 2019.
- ZANKANA, M.; BARZINJY, A. Electrodeposition of metals and their alloys using different deep eutectic solvents based on choline chloride. **Journal of Garmian University**, v. 4, n. ICBS Conference, 2017.
- ZHANG, J. U. A. N., NING, T. A. N. G., YONG-JIA, S. H. A. N. G., & FEI, X. U. Effect of Trace Indium on Corrosion Resistance of Rare-earth Aluminum Brass. **Corrosion & Protection**, p. 2012, 2012.
- ZHANG, J.; GU, C.; TU, J. Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn–Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, 2017.
- ZHANG, M. et al. Influence of Indium on Microstructure and Properties of Sn–Pb Binary Alloy Applied in Photovoltaic Ribbon. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 6, p. 3714–3723, 24 jun. 2019.
- ZHANG, X. G. Corrosion and electrochemistry of zinc. **Springer Science & Business Media**, 2013.

7 APÊNDICE

Tabela 7 - Parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para revestimentos de liga de Zn e Zn-Sn em NaCl 3,5%.

| Samples | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$) | n_1 | CI (μFcm^{-2}) | R_2 $\Omega \text{ cm}^2$ | n_2 | $C2$ (mFcm^{-2}) | R_p ($\Omega \text{ cm}^2$) | χ^2 (10^{-3}) |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Zn | 13,2 \pm 0,2 | 199,4 \pm 6,56 | 0,67 \pm 0,04 | 15,12 | 389,2 \pm 59,9 | 0,75 \pm 0,03 | 32,28 | 588,6 | 2,55 |
| | 14,7 \pm 0,1 | 288,7 \pm 2,54 | 0,65 \pm 0,03 | 11,91 | 585,2 \pm 49,8 | 0,72 \pm 0,05 | 28,11 | 873,9 | 5,85 |
| | 15,2 \pm 1,2 | 312,2 \pm 3,58 | 0,67 \pm 0,05 | 12,92 | 753,3 \pm 83,2 | 0,73 \pm 0,05 | 26,64 | 1065,5 | 8,61 |
| Zn₈₉Sn₁₁ | 15,3 \pm 1,8 | 75,9 \pm 4,57 | 0,70 \pm 0,05 | 4,84 | 1165,8 \pm 42,6 | 0,73 \pm 0,04 | 24,07 | 1221,7 | 6,72 |
| Zn₉₅Sn₅ | 12,8 \pm 2,4 | 106,3 \pm 8,57 | 0,72 \pm 0,02 | 4,62 | 1380,6 \pm 81,2 | 0,75 \pm 0,06 | 22,21 | 1486,9 | 7,27 |
| Zn₉₆Sn₄ | 12,5 \pm 1,5 | 119,6 \pm 6,89 | 0,74 \pm 0,05 | 4,23 | 2754,4 \pm 42,7 | 0,79 \pm 0,04 | 12,64 | 2864,0 | 2,81 |
| Zn₈₃Sn₁₇ | 15,1 \pm 2,8 | 112,7 \pm 5,31 | 0,74 \pm 0,06 | 4,11 | 1967,8 \pm 73,3 | 0,86 \pm 0,08 | 24,48 | 2080,5 | 6,82 |
| Zn₉₀Sn₁₀ | 13,7 \pm 0,5 | 129,4 \pm 5,33 | 0,75 \pm 0,04 | 4,02 | 2693,1 \pm 38,5 | 0,88 \pm 0,04 | 19,27 | 2822,5 | 9,01 |
| Zn₉₂Sn₈ | 13,6 \pm 1,6 | 159,2 \pm 7,64 | 0,78 \pm 0,05 | 3,73 | 3770,3 \pm 29,5 | 0,90 \pm 0,02 | 6,77 | 3889,5 | 3,17 |
| Zn₆₀Sn₄₀ | 15,5 \pm 0,5 | 131,3 \pm 8,36 | 0,80 \pm 0,04 | 2,92 | 2803,5 \pm 63,1 | 0,91 \pm 0,03 | 19,78 | 2934,8 | 4,27 |
| Zn₈₂Sn₁₈ | 15,3 \pm 1,9 | 150,8 \pm 1,16 | 0,82 \pm 0,02 | 2,34 | 3788,4 \pm 51,8 | 0,97 \pm 0,01 | 8,93 | 3939,2 | 5,91 |
| Zn₈₄Sn₁₆ | 14,8 \pm 0,4 | 198,7 \pm 3,55 | 0,78 \pm 0,05 | 1,21 | 5332,6 \pm 39,5 | 0,90 \pm 0,04 | 1,94 | 5531,3 | 8,37 |

Tabela 8 - Parâmetros de circuito equivalentes obtidos ajustando os espectros EIS em 3,5% NaCl para revestimentos obtidos através do banho V a 90 °C e eletrodepositados em -1,2 V (Zn₈₄Sn₁₆), -1,3V (Zn₈₆Sn₁₄) e -1,4 V (Zn₈₈Sn₁₂).

| Samples | Edep (-V) | R_s (Ω cm ²) | R₁ (Ω cm ²) | n₁ | C1 (μFcm ⁻²) | R₂ (Ω cm ²) | n₂ | C₂ (mFcm ⁻²) | R_p (Ω cm ²) | χ² (10 ⁻³) |
|---------------------------------------|---------------------|--|--|----------------------|------------------------------------|--|----------------------|---|--|---|
| Zn₈₄Sn₁₆ | 1,2 | 14,8 ±1,5 | 198,7 ±5,56 | 0,78 ±0,03 | 1,24 | 5332,6 ±39,2 | 0,90 ±0,04 | 1,94 | 5531,3 | 5,37 |
| Zn₈₆Sn₁₄ | 1,3 | 13,9 ±3,8 | 279,8 ±8,65 | 0,87 ±0,01 | 0,81 | 6205,5 ±54,5 | 0,98 ±0,01 | 0,93 | 6485,3 | 2,91 |
| Zn₈₈Sn₁₂ | 1,4 | 14,7 ±2,5 | 152,1 ±4,57 | 0,72 ±0,05 | 7,43 | 3342,4 ±84,3 | 0,66 ±0,08 | 2,08 | 3494,5 | 9,22 |

Tabela 9 - Parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para revestimentos de liga de Zn-Sn-In em NaCl 3,5%.

| Parâmetros de EIS | Samples (EDS) | | | | |
|-------------------------------------|---|---|--|--|---|
| | Zn ₇₀ Sn ₂₈ In ₂ | Zn ₆₄ Sn ₂₇ In ₉ | Zn ₅₉ Sn ₂₆ In ₁₅ | Zn ₆₄ Sn ₂₃ In ₁₃ | Zn ₇₇ Sn ₁₅ In ₈ |
| $\chi^2 (10^{-4})$ | 0,58 | 5,21 | 2,97 | 5,21 | 2,97 |
| $R_s (\Omega \text{ cm}^2)$ | 15,2 \pm 2,1 | 13,6 \pm 3,2 | 14,9 \pm 2,8 | 14,7 \pm 3,2 | 15,7 \pm 2,8 |
| $R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$ | 368,2 \pm 25,5 | 380,5 \pm 11,6 | 392,7 \pm 27,8 | 865,2 \pm 556 | 286,4 \pm 47,8 |
| $C_1 (\mu\text{F cm}^{-2})$ | 0,18 \pm 0,04 | 0,12 \pm 0,03 | 0,07 \pm 0,01 | 0,02 \pm 0,02 | 0,15 \pm 0,05 |
| n_1 | 0,72 \pm 0,05 | 0,81 \pm 0,06 | 0,86 \pm 0,13 | 0,89 \pm 0,06 | 0,71 \pm 0,13 |
| $R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$ | 6048,7 \pm 156,5 | 7.945,8 \pm 204,2 | 10.584,2 \pm 1825 | 19.870,3 \pm 2042 | 8.171,9 \pm 135,9 |
| $C_2 (\text{mF cm}^{-2})$ | 1,15 \pm 0,18 | 0,55 \pm 0,15 | 0,28 \pm 0,12 | 0,15 \pm 0,05 | 0,38 \pm 0,11 |
| n_2 | 0,81 \pm 0,03 | 0,87 \pm 0,02 | 0,91 \pm 0,02 | 0,95 \pm 0,02 | 0,73 \pm 0,02 |
| $R_p (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$ | 6.41 | 8.32 | 10.97 | 20.75 | 8.45 |

Tabela 10: Parâmetros de circuito equivalentes obtidos ajustando os resultados dos espectros EIS obtidos em diferentes tempos de imersão em uma solução de NaCl 3,5% para os revestimentos de Zn90, Zn86Sn14 e Zn64Sn23In13 eletrodepositados nos banhos I, VI e IX a temperatura de 90 °C.

| | Tempo de imersão (h) | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$) | n_2 | C_2 (Fcm^{-2}) | R_p ($\Omega \text{ cm}^2$) | χ^2 (10^{-3}) |
|----------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|--------------------------------|------------------------------------|-------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Zn90 | 6 | 12,3 | 352,5 | 0,59 | $4,72 \times 10^{-6}$ | 740,1 | 0,62 | $1,08 \times 10^{-2}$ | 1092,6 | 3,58 |
| | 12 | 12,6 | 378,7 | 0,71 | $1,98 \times 10^{-6}$ | 1133,9 | 0,74 | $4,33 \times 10^{-3}$ | 1512,6 | 6,66 |
| | 18 | 12,6 | 412,9 | 0,75 | $1,06 \times 10^{-6}$ | 1230,2 | 0,78 | $1,70 \times 10^{-3}$ | 1643,1 | 5,91 |
| | 24 | 12,5 | 368,5 | 0,71 | $1,15 \times 10^{-6}$ | 1060,9 | 0,75 | $3,96 \times 10^{-3}$ | 1429,4 | 8,34 |
| | 30 | 13,1 | 302,5 | 0,65 | $1,93 \times 10^{-6}$ | 592,2 | 0,73 | $1,91 \times 10^{-2}$ | 894,7 | 2,67 |
| | 36 | 13,1 | 292,5 | 0,63 | $5,08 \times 10^{-6}$ | 553,7 | 0,72 | $2,24 \times 10^{-2}$ | 846,2 | 6,97 |
| | 42 | 12,7 | 255,3 | 0,60 | $8,71 \times 10^{-6}$ | 518,4 | 0,70 | $2,29 \times 10^{-2}$ | 773,7 | 7,62 |
| | 48 | 12,7 | 215,8 | 0,57 | $1,10 \times 10^{-5}$ | 458,1 | 0,68 | $6,81 \times 10^{-2}$ | 673,9 | 5,93 |
| Zn86Sn14 | 6 | 12,5 | 285,8 | 0,68 | $4,82 \times 10^{-8}$ | 9021,6 | 0,78 | $8,77 \times 10^{-5}$ | 9277,4 | 5,67 |
| | 12 | 13,5 | 296,1 | 0,75 | $3,89 \times 10^{-8}$ | 9773,1 | 0,82 | $9,68 \times 10^{-5}$ | 10058,2 | 3,67 |
| | 18 | 13,1 | 324,1 | 0,78 | $2,06 \times 10^{-8}$ | 12721,7 | 0,86 | $6,75 \times 10^{-5}$ | 13045,8 | 8,98 |
| | 24 | 13,4 | 347,8 | 0,80 | $1,29 \times 10^{-8}$ | 13843,1 | 0,89 | $5,40 \times 10^{-5}$ | 14190,9 | 3,92 |
| | 30 | 12,2 | 386,6 | 0,85 | $9,63 \times 10^{-9}$ | 15121,8 | 0,90 | $4,43 \times 10^{-5}$ | 15508,4 | 5,93 |
| | 36 | 13,6 | 410,7 | 0,89 | $4,95 \times 10^{-9}$ | 16420,8 | 0,92 | $3,19 \times 10^{-5}$ | 16831,5 | 4,59 |
| | 42 | 12,1 | 348,6 | 0,80 | $8,88 \times 10^{-9}$ | 13650,7 | 0,85 | $3,34 \times 10^{-5}$ | 13999,3 | 9,21 |
| | 48 | 12,8 | 319,4 | 0,71 | $9,91 \times 10^{-9}$ | 10198,9 | 0,80 | $4,60 \times 10^{-5}$ | 10518,3 | 1,49 |

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|----|------|--------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|
| $Zn_{64}Sn_{23}In_{13}$ | 6 | 14,7 | 865,2 | 0,89 | $2,10 \times 10^{-8}$ | 19870,3 | 0,95 | $1,50 \times 10^{-4}$ | 20753,5 | 5,24 |
| | 12 | 15,5 | 895,2 | 0,88 | $2,04 \times 10^{-8}$ | 20630,4 | 0,96 | $1,45 \times 10^{-4}$ | 21525,6 | 2,27 |
| | 18 | 13,9 | 950,9 | 0,88 | $2,01 \times 10^{-8}$ | 21695,0 | 0,94 | $1,37 \times 10^{-4}$ | 22645,9 | 5,99 |
| | 24 | 14,2 | 1110,5 | 0,87 | $1,80 \times 10^{-8}$ | 23097,7 | 0,94 | $1,22 \times 10^{-4}$ | 24208,2 | 7,65 |
| | 30 | 14,6 | 1350,8 | 0,86 | $1,78 \times 10^{-8}$ | 27790,0 | 0,91 | $1,11 \times 10^{-4}$ | 29140,8 | 2,67 |
| | 36 | 15,1 | 1502,6 | 0,86 | $1,59 \times 10^{-8}$ | 30372,5 | 0,88 | $1,05 \times 10^{-4}$ | 31875,1 | 1,92 |
| | 42 | 14,3 | 1610,9 | 0,81 | $1,11 \times 10^{-8}$ | 31861,4 | 0,87 | $1,01 \times 10^{-4}$ | 33472,3 | 7,53 |
| | 48 | 15,4 | 1680,5 | 0,80 | $1,55 \times 10^{-8}$ | 32469,7 | 0,85 | $0,89 \times 10^{-4}$ | 34150,2 | 2,85 |
| | 54 | 13,8 | 1425,3 | 0,75 | $1,89 \times 10^{-8}$ | 28683,2 | 0,85 | $1,13 \times 10^{-4}$ | 30135,5 | 8,18 |
| | 60 | 15,6 | 1229,6 | 0,73 | $1,95 \times 10^{-8}$ | 27706,2 | 0,81 | $1,25 \times 10^{-4}$ | 28935,8 | 6,58 |

8 ANEXO

Journal of Alloys and Compounds 886 (2021) 161159



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom

Effects of electrodeposition parameters on corrosion resistance of ZnSn coatings on carbon steel obtained from eutectic mixture based on choline chloride and ethylene glycol



Juliermes C. Pereira^{a,b,*}, Luis P.M. dos Santos^a, Ana A.C. Alcanfor^c, Hosiberto B. de Sant'Ana^c, Felipe X. Feitosa^c, Othon S. Campos^c, Adriana N. Correia^d, Paulo N.S. Casciano^d, Pedro de Lima-Neto^d

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

^b Departamento de Matemática e Física, Universidade Estadual do Maranhão UEMA/UESC, Coité, MA, Brazil

^c Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

^d Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

^e Departamento de Química e Física, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES 29500-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 May 2021

Received in revised form 30 June 2021

Accepted 11 July 2021

Available online 14 July 2021

Keywords:

Electrodeposition

Eutectic solution

ZnSn alloys

Corrosion

ABSTRACT

Zn and ZnSn coatings were electrodeposited on carbon steel surfaces from choline chloride and ethylene glycol solvent (1ChCl:2EG). The corrosion resistance of the coatings was investigated in a 3.5% NaCl solution, and the results revealed that Zn deposition was favored by increasing bath temperature and electrodeposition potential. Besides, Zn-enriched coatings were also obtained from Sn-rich Zn/Sn baths, and the coating morphologies were affected by these parameters. Finally, the ZnSn layer (14% Sn) electrodeposited at -1.3 V and 363 K increased the corrosion resistance up to 6 times towards the pure Zn layer under the same conditions.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The worldwide cost of corrosion damage was estimated to be US\$ 2.5 trillion dollars per year, which corresponds to approximately 3.4% of the global gross domestic product. It is also estimated that investments in the protection and maintenance of metallic components can reduce these costs by around 15–35% [1]. Thus, these financial indicators have motivated the scientific community to find new processes and technologies which increase the useful life of these materials. Among the metallic materials, carbon steel is one of the most used in technological sectors, such as the automobile industry, civil construction, metallic structures, etc.

A practical way to protect carbon steel against the corrosive process is to coat it with a layer of Zn or Zn alloy [2]. The basic principle of this protection is related to the fact that when carbon steel coated with a Zn layer comes into contact with the corrosive

environment, this layer becomes the anode and the carbon steel iron turns up to be the cathode of the galvanic pair Zn/Fe [3]. Therefore, it is important to develop metallic Zn-based coatings that should be more resistant to corrosion, albeit less noble than carbon steel [4,5]. In this case, the strategy adopted has been to electrodeposit Zn simultaneously with other nobler metals than Zn. However, the content of these nobler metals in the Zn-based electrodeposited coatings should be sufficient to increase the corrosion resistance without losing its cathodic protection property.

In order to produce highly efficient Zn coatings, several coating deposition techniques have been employed, for instance: hot-dip galvanizing [4], electrodeposition [5], and pack cementation [6]. From the industrial point of view, hot-dip galvanizing is the most efficient method, although it requires operation in the temperature range from 673 to 743 K, followed by rapid cooling to prevent the formation of intermetallic phases. Therefore, the entire process involved in the manufacturing of these coatings demands additional costs on the production line [7]. On the other hand, electroplating is a low-cost process, easy-to-handle, which emerges in the production of large-scale industrial metallic coatings [8]. Traditionally, the electrodeposition technique has been widely used in aqueous

* Corresponding author at: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil.

E-mail address: juliermesul@gmail.com (J.C. Pereira).

<https://doi.org/10.1016/j.jalcom.2021.161159>

0925-8388/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.