

Resistência à corrosão de folhas de flandres em solução tampão citrato pH 3,6 produzidas com diferentes densidades de corrente

Tinplate corrosion in citrate buffer pH 3.6 manufactured on variable current densities

¹ Alessandro Dias de Oliveira alessandrodiol@yahoo.com.br

² Jefferson Fabrício Cardoso Lins

² Tânia Maria Cavalcanti Nogueira

³ João Luiz Câmara dos Santos

¹ Universidade Federal Fluminense, UFF; Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, PPGEM; Companhia Siderúrgica Nacional, CSN; Centro de Pesquisa, Gerência de Desenvolvimento de Produto, Segmento Folha Metálica.

² Universidade Federal Fluminense, UFF; Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, PPGEM.

³ Especialista em Desenvolvimento de Produto, Companhia Siderúrgica Nacional, CSN; Centro de Pesquisa. Gerência de Desenvolvimento de Produto, Segmento Folha Metálica.

Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar a resistência à corrosão de folhas de flandres (folhas de aço revestidas com estanho) e a morfologia dos revestimentos de estanho eletrodepositados com diferentes densidades de corrente de deposição. Em escala laboratorial, as folhas de flandres com baixo revestimento (0,3 a 0,4 μm – 2,4 a 2,6 $\text{g Sn}\cdot\text{m}^{-2}$) foram produzidas com um simulador de uma linha industrial de estanhamento eletrolítico. A faixa de densidade de corrente de deposição aplicada foi de 10 a 60 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ em eletrólito à base de ácido metanossulfônico (MSA). A caracterização microestrutural do material produzido no simulador foi feita com o auxílio da técnica de MEV. Os resultados indicaram que densidades de corrente acima de 30 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ proporcionam o crescimento de núcleos dendríticos do estanho eletrodepositado. As amostras de folhas de flandres foram submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica para avaliar a resistência à corrosão em solução tampão citrato pH 3,6 e quantificar o revestimento com solução de NaOH 1,0 M. A variação da densidade de corrente de deposição não implicou em uma variação de resistência à corrosão das folhas de flandres na solução tampão citrato. Os resultados indicaram que o banho eletrolítico à base de MSA apresenta uma ampla faixa de trabalho que não compromete o desempenho de resistência à corrosão das folhas de flandres na solução avaliada.

Palavras-chave

Folha de flandres; corrosão; MSA.

Abstract

The purpose of this study was to evaluate tinplate corrosion resistance and tin coatings morphology electroplated with different deposition current densities. Laboratory-scale low coating tinplate (2.4 to 2.6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) were produced with a simulator for the tin-plating industrial electrolytic process. The current density range of deposition applied was 10 to 60 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ in methanesulfonic acid (MSA) electrolyte. The microstructural characterization of the produced material was made via scanning electron microscopy (SEM). The results showed that current density applied upper than 30 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ generate tin coating with dendrites growth. The tinplate samples were tested through the potenciodinamic polarization test to evaluate the corrosion resistance in citrate buffer solution pH 3.6 and quantify the coating through 1.0 M NaOH solution. The deposition current density variation did not result in variation on corrosion resistance of tinplate in citrate buffer solution. The results indicated that the electrolytic bath based on MSA offers a wide range of work that does not compromise the performance of corrosion resistance of tinplate in the evaluated solution.

Keywords

Tinplate; corrosion; MSA.

Como você deve citar?

OLIVEIRA, Alessandro Dias de et al. Resistência à corrosão de folhas de flandres em solução tampão citrato pH 3,6 produzidas com diferentes densidades de corrente. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n. 32, p. 15-26, dez. 2016.

1 INTRODUÇÃO

A folha de flandres consiste de uma folha metálica de aço baixo carbono com um revestimento fino de estanho puro. Possui muitas vantagens importantes: boa resistência mecânica combinada com uma excelente estampabilidade, boa soldabilidade, resistência à corrosão e uma aparência atrativa, devido às propriedades únicas do estanho (MORGAN, 1985). A folha de flandres é um dos materiais mais amplamente usados em latas para alimentos (ZUMELZU, 1995) e produtos químicos em geral, tais como aerossóis, cosméticos, pet foods, pilhas, querosenes, tintas e vernizes. Mundialmente, nos dias de hoje, o grande volume produzido de folha de flandres é pelo processo de eletrodeposição contínua (PAINE, 1991).

Os alimentos que são acondicionados em latas são, geralmente, constituídos de água com valores de pH, principalmente, na faixa de 3 a 8 (TALBOT, 1998). Como qualquer material metálico, as latas produzidas com folhas de flandres também são susceptíveis à corrosão, que é um processo eletroquímico que compromete a superfície metálica (BADILLA, 2012).

A literatura possui vários estudos que abordam o desempenho de resistência à corrosão de revestimentos de estanho em diferentes soluções (ONI, 2008; DA-HAI, 2012; HUANG, 2006, 2014; BOMBARA, 1970; BADRAN, 1984; CHE, 2012; BERNARDO, 2002; ADEWUYI, 2004). Esses estudos contemplam medidas eletroquímicas, físico-químicas, análises por microscopia e difração de raios-X. As medidas eletroquímicas avaliaram a resistência à corrosão em soluções salinas, soluções simulando produtos a serem envasados (inclusive com solução a base de citrato) ou até mesmo o próprio produto. Entretanto, há uma quantidade limitada de trabalhos (GIRIN, 2011; WEN, 2005; ECKOLD, 2014) que relacionaram os parâmetros de deposição do revestimento de estanho com o desempenho de resistência à corrosão do material revestido. Girin et al. (2011), Wen et al. (2005) e Eckold et al. (2014) relacionaram as densidades de corrente de eletrodeposição de revestimentos de estanho com os desempenhos de resistência à corrosão dos materiais obtidos.

Girin et al. (2011) e Wen et al. (2005) avaliaram o comportamento de resistência à corrosão de folhas de aço revestidas com estanho em soluções salinas (NaCl a 3% e NaCl 1,0 M desaerada, respectivamente). Esses materiais foram produzidos em escala de laboratório com variações dos parâmetros de eletrodeposição do estanho. Girin et al. (2011) evidenciaram que, na densidade de corrente de deposição de $30 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, pode-se produzir revestimentos que apresentam maior resistência à corrosão em ensaio de imersão. Esse autor utilizou um banho eletrolítico à base de sulfato. Wen et al. (2005) também encontraram diferentes resultados de resistência à corrosão. A densidade de corrente de deposição de $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ produziu o revestimento com melhor resistência à corrosão avaliado por ensaio voltamétrico. Os revestimentos foram obtidos com um banho denominado $0,2 \text{ M SnO}_4 + 0,3 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ gelatina. O estudo conduzido por Eckold et al. (2014) contemplou a obtenção do revestimento de estanho por eletrodeposição, também em escala laboratorial, só que foi utilizado um substrato de cobre. Os revestimentos de estanho também foram eletrodepositados com diferentes banhos à base de ácido metanosulfônico (MSA) e com variações dos parâmetros de eletrodeposição. A resistência à corrosão foi avaliada em ambiente salino (atmosfera controlada). Foi identificado que o nível de oxidação diminui em revestimentos obtidos na faixa de densidade de corrente de deposição de 15 a $25 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

A solução salina aerada, adotada por Girin et al. (2011), possibilitou avaliar a dissolução preferencial do substrato com um baixo revestimento ($0,3 \mu\text{m} - 2,19 \text{ g Sn}\cdot\text{m}^{-2}$), uma vez que, nesse meio, o aço tem seu comportamento anódico potencializado pela ação do cloreto, enquanto o estanho atua como catodo. Por outro lado, a solução salina desaerada, adotada por Wen et al. (2005), associada à elevada espessura do revestimento ($15 \mu\text{m} - 112 \text{ g Sn}\cdot\text{m}^{-2}$), possibilitou a avaliação da dissolução do revestimento de estanho. Eckold et al. (2014) avaliou a oxidação do revestimento também com elevadas espessuras ($2 \text{ a } 15 \mu\text{m} - 15 \text{ a } 112 \text{ g Sn}\cdot\text{m}^{-2}$).

Devido a fatores econômicos, atualmente os usuários de folhas de flandres possuem um maior interesse por menores espessuras de revestimento de estanho. Menores espessuras de revestimentos associados às variações do processo de produção podem contribuir para um resultado indesejado de resistência à corrosão. Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a resistência à corrosão de folhas de flandres com baixo revestimento em solução tampão citrato pH 3,6, bem como a morfologia dos eletrodepósitos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção das Folhas de Flandres

Como substrato foi utilizada uma folha metálica de aço baixo carbono com composição química típica, conforme Tabela 1, espessura de 0,22 mm, rugosidade média (Ra) de 0,35 a 0,60 μm (14 a 24 μpol) e com uma área útil de 3,0 cm por 20,0 cm.

Tabela 1 - Composição química nominal do aço baixo carbono utilizado (% - p/p).

| C | Mn | P | S | Si | Cu |
|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| 0,039 | 0,186 | 0,02 máx. | 0,025 máx. | 0,02 máx. | 0,06 máx. |
| Ni | Cr | Mo | N | Nb | |
| 0,04 máx. | 0,06 máx. | 0,02 máx. | 0,006 máx. | 0,005 máx. | |

Fonte: dos autores, 2016.

Para a eletrodeposição galvanostática foi utilizado um equipamento que permite simular, em escala laboratorial, as condições industriais de uma linha contínua de estanhamento eletrolítico. Esse equipamento possui a mesma configuração do equipamento adotado por Couto (2010) e Cardoso (2010), que simula uma velocidade máxima de produção de $260 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. A simulação adotou a velocidade máxima do simulador com densidades de corrente de deposição de 10 a $60 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Em escala industrial, é praticada uma velocidade média de produção de $300 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ e $30 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ de densidade média de corrente. Além do MSA contido no banho eletrolítico, a solução foi composta por Sn^{2+} , aditivos, antioxidante e H_2SO_4 , com uma faixa de pH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de 0,1 a 0,3. A faixa de temperatura de trabalho foi de 50 a $55 \text{ }^\circ\text{C}$. O anodo utilizado foi uma chapa de estanho puro (pureza 99,85 %). O banho utilizado no presente trabalho é similar ao adotado industrialmente na produção de folhas de flandres (CSN, 2015).

Foram produzidos seis grupos de corpos-de-prova com diferentes densidades de corrente de deposição e com quantidades de revestimento de estanho semelhantes entre si, conforme Tabela 2. Vale destacar que a densidade de carga elétrica empregada foi de $46 \text{ C}\cdot\text{dm}^{-2}$ em todos os grupos de corpos-de-prova.

Tabela 2 - Valores aplicados de corrente e os respectivos tempos de deposição.

| Corpos-de-Prova | Densidade de Corrente (A·dm ⁻²) | Tempo de Deposição (s) |
|-----------------|--|---------------------------|
| Grupo 1 | 10 | 4,55 |
| Grupo 2 | 20 | 2,28 |
| Grupo 3 | 30 | 1,52 |
| Grupo 4 | 40 | 1,14 |
| Grupo 5 | 50 | 0,91 |
| Grupo 6 | 60 | 0,76 |

Fonte: dos autores, 2016.

Ensaio Eletroquímicos

Foi adotado o ensaio potenciodinâmico com polarização anódica (voltametria anódica) e uma solução de NaOH 1,0 M para quantificar o revestimento de estanho eletrodepositado, visto que, nesse meio, o aço está passivado e o estanho ativo em toda faixa de potencial estudada. Logo, essa solução alcalina é adequada para a quantificação do revestimento, pois ela garante que a corrente de dissolução medida é referente à dissolução apenas do estanho (ALMEIDA, 1999). Dessa forma, quando esgotar o revestimento na superfície do aço, haverá uma diminuição brusca na corrente anódica, gerando um pico no voltamograma.

Uma solução tampão citrato pH 3,6 foi adotada para avaliação da resistência à corrosão também por voltametria. Nesse eletrólito, tanto o revestimento de estanho como o aço estão ativos, devido ao meio ser aerado, contendo íon citrato. Foi escolhido esse eletrólito porque o íon citrato está presente naturalmente em alimentos enlatados (CHE, 2012).

A quantificação voltamétrica do revestimento de estanho foi realizada com uma velocidade de varredura anódica de 1,0 mV·s⁻¹. Conforme abordado por Almeida (1999), diferentes velocidades de varredura (faixa de 0,14 a 5,62 mV·s⁻¹) não comprometem a quantificação do revestimento de estanho. O presente trabalho adotou uma velocidade lenta (1,0 mV·s⁻¹), com a intenção de obter a informação adicional sobre a resistência à corrosão do estanho eletrodepositado. A varredura foi conduzida utilizando-se 3 corpos-de-prova para cada densidade de corrente de deposição praticada. Para cada medida, antes do início da varredura anódica, o potencial do sistema foi mantido por 60 segundos a 30 mV mais catódico (a partir do E de corrosão), com a finalidade de eliminação de óxidos presentes na superfície do corpo-de-prova. O potencial de corrosão encontrado para todos os corpos de prova foi de -1,24 V. Para cada gráfico, são apresentadas 3 curvas, cada uma representa uma replicata identificada na legenda como "Rep". Os resultados serão abordados fazendo-se referência aos corpos-de-prova como "CP", seguido da densidade nominal de corrente de deposição aplicada, por exemplo, CP 10, lê-se corpo-de-prova produzido com densidade de corrente de deposição de 10 A·dm⁻².

As curvas de polarização anódica dos CPs na solução tampão citrato pH 3,6 foram obtidas com potenciais inicial e final de -734 mV e -334 mV, respectivamente (o potencial de corrosão encontrado foi de -0,670 V). O ensaio foi realizado em triplicata para cada grupo de corpos-de-prova. A velocidade de varredura adotada foi de 10,0 mV·s⁻¹.

Em todos os ensaios, foi utilizado um potenciostado do fabricante OMNIMETRA Instrumentos, modelo PG-3901, com uma célula eletroquímica a três eletrodos, sendo: o eletrodo de referência, um eletrodo de Calomelano 1,0 normal (ENC); o anodo, o corpo-de-prova; e o contraeletrodo, uma espiral de platina.

2.2 Caracterização Microestrutural

A morfologia do revestimento de estanho foi observada com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) do fabricante FEI Company, modelo Quanta 3D FEG.

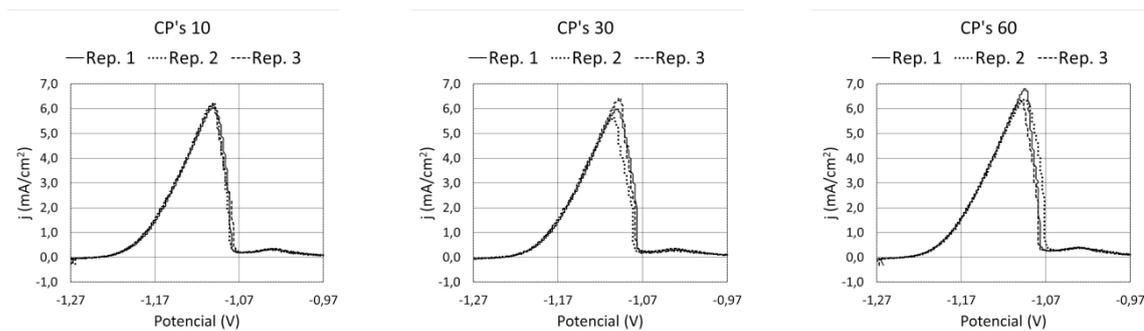
3 RESULTADOS

3.1 Ensaios Eletroquímicos

3.1.1 Ensaio de Dissolução Voltamétrica do Revestimento de Estanho em NaOH 1,0 M

Para todas as amostras, os voltamogramas apresentaram apenas um pico anódico correspondente à dissolução do revestimento. Observou-se boa repetitividade do peso de revestimento na faixa de 10 a 60 A·dm⁻², conforme Tabela 3. A Figura 1 apresenta voltamogramas característicos das amostras CPs 10, 30 e 60.

Figura 1 - Voltamogramas característicos do processo de dissolução do revestimento de estanho sobre o aço dos CPs (a) 10, (b) 30 e (c) 60. (Velocidade de Varredura 1,0 mV·s⁻¹)



(a)

(b)

(c)

Fonte: dos autores, 2016.

Quantificação das Massas de Estanho Electrodepositadas

Todas as quantificações das massas de estanho electrodepositadas dos CPs em estudo foram determinadas a partir dos cálculos das cargas de dissolução obtidas pelos voltamogramas através da equação (1):

$$Q = \frac{\int idE}{v} \quad (1)$$

Onde Q é a densidade de carga (coulombs - C), v é a velocidade de varredura, i é a densidade de corrente e E o potencial, sendo $\int idE$ a área abaixo da curva voltamétrica. A massa de estanho que sofreu eletrólise foi determinada pela lei de Faraday (2) e relacionada à área atacada.

$$m = QA/nF \quad (2)$$

Onde m é a massa do metal depositado (em gramas), A o peso atômico do metal, n a quantidade de elétrons envolvidos na reação e F sendo a constante de Faraday (96485 C·mol⁻¹).

Os resultados apresentam valores de massa de estanho na faixa de 2,4 a 2,6 g.m⁻² conforme Tabela 3. Os valores de desvio padrão indicam, para o limite de confiança de 95 %, uma reprodutibilidade aceitável.

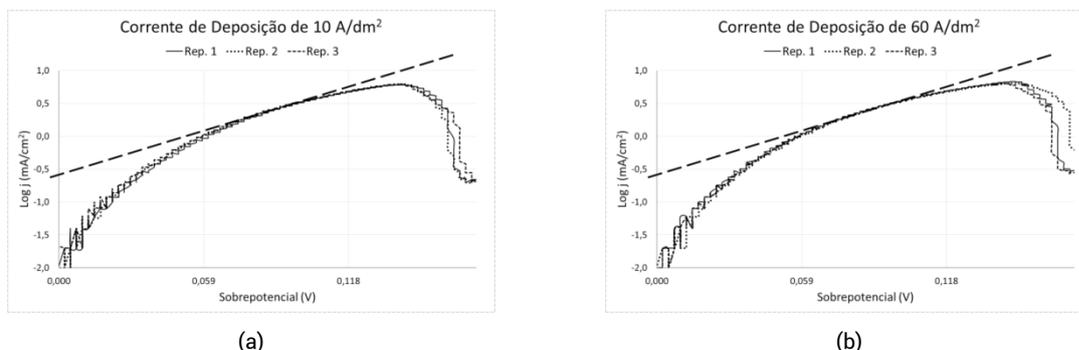
Tabela 3 - Resultados da quantificação das massas de estanho eletrodepositadas.

| CP | Massa de Estanho - Sn (g.m ⁻²) | | |
|----|--|---------------|----------------|
| | Média (n=3) | Desvio Padrão | Média (LC 95%) |
| 10 | 2,4 | 0,06 | 2,4 ± 0,143 |
| 20 | 2,4 | 0,30 | 2,4 ± 0,745 |
| 30 | 2,4 | 0,20 | 2,4 ± 0,497 |
| 40 | 2,5 | 0,06 | 2,5 ± 0,143 |
| 50 | 2,6 | 0,12 | 2,6 ± 0,287 |
| 60 | 2,6 | 0,10 | 2,6 ± 0,248 |

Fonte: dos autores, 2016.

Os voltamogramas obtidos em NaOH 1,0 M também foram tratados com base na lei de Tafel, para se obter informação cinética adicional da dissolução do estanho nesse meio. Foram criados gráficos do tipo Log j (mA·cm⁻²) vs sobrepotencial (V), conforme exemplo apresentado na Figura 2 para os grupos de CPs 10 e 60. A região de sobrepotencial entre 0,059 e 0,118 V foi estipulada como sendo a área mais adequada para a obtenção das retas de Tafel. Os gráficos e as retas de Tafel obtidos apresentaram repetitividade tanto entre as amostras como entre as condições de densidade de corrente de deposição (faixa de 10 a 60 A·dm⁻²).

Figura 2 - Gráficos e retas de Tafel dos CPs (a) 10 e (c) 60 em NaOH 1,0 M.



Fonte: dos autores, 2016.

A Tabela 4 apresenta os valores de densidade de corrente de corrosão referentes às intersecções das retas de Tafel. Nota-se que os valores médios apresentam sobreposições, para um limite de confiança de 95 %, entre os diferentes grupos de corpos-de-prova. Sendo assim, para a solução de NaOH 1,0 M, os resultados mostram que a variação das densidades de corrente de deposição de 10 a 60 A·dm⁻² não influenciaram na resistência à corrosão do estanho eletrodepositado sobre o aço.

Tabela 4 - Valores de densidade de corrente de corrosão dos CPs de 10 a 60 em solução NaOH 1,0 M.

| CP | Densidade de corrente de corrosão (mA·cm ⁻²) | | |
|----|--|-----------|----------------|
| | Média (n=3) | Desv.Pad. | Média (LC 95%) |
| 10 | 0,27 | 0,008 | 0,27 ± 0,020 |

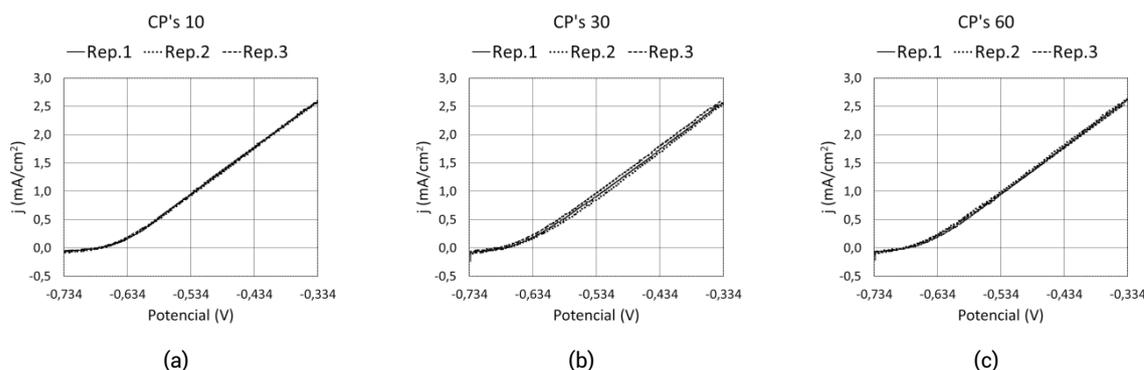
| | | | |
|----|------|-------|--------------|
| 20 | 0,27 | 0,006 | 0,27 ± 0,015 |
| 30 | 0,26 | 0,008 | 0,26 ± 0,020 |
| 40 | 0,28 | 0,010 | 0,28 ± 0,025 |
| 50 | 0,28 | 0,016 | 0,28 ± 0,040 |
| 60 | 0,28 | 0,023 | 0,28 ± 0,057 |

Fonte: dos autores, 2016.

Ensaio Potenciodinâmico com Solução Tampão Citrato pH 3,6

Para todas as amostras, os voltamogramas não apresentaram formação de pico anódico na faixa de potencial estudada, o que indica que não houve o esgotamento do revestimento de estanho na superfície do aço. Observou-se uma boa repetitividade entre todas as amostras (CPs 10 a 60 A·dm⁻²). Para exemplificar, a Figura 3 apresenta os voltamogramas característicos dos CPs 10, 30 e 60.

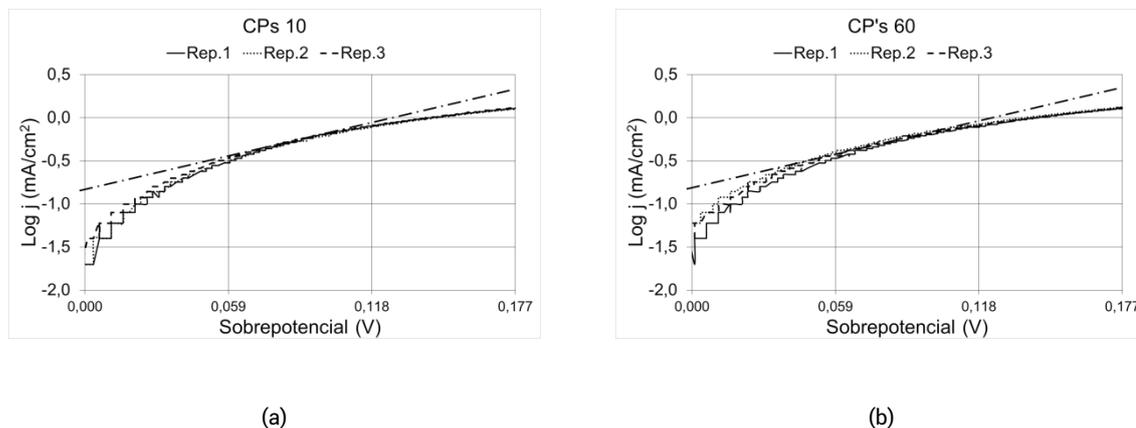
Figura 3 - Voltamogramas dos CPs (a) 10, (b) 30 e (c) 60 com solução tampão citrato pH 3,6. (Velocidade de varredura: 10 mV·s⁻¹)



Fonte: dos autores, 2016.

A partir dos voltamogramas, foram obtidos os gráficos e retas de Tafel para a determinação das densidades de corrente de corrosão dos CPs de 10 a 60. Uma vez que os voltamogramas apresentaram boa repetitividade entre as amostras, as curvas de Tafel também apresentaram o mesmo aspecto. A Figura 4 apresenta exemplos das curvas e retas de Tafel referentes aos CPs 10 e 60.

Figura 4 - Gráficos e retas de Tafel dos CPs (a) 10 e (b) 60 em solução tampão citrato pH 3,6.



Fonte: dos autores, 2016.

Os valores de densidade de corrente de corrosão apresentaram uma variação de 0,12 a 0,15 mA·cm⁻² entre os diferentes corpos-de-prova, conforme Tabela 5. Considerando um limite de confiança de 95 %, nota-se que os valores médios se sobrepõem. Esse dado indica que a variação da densidade de corrente de deposição de 10 a 60 A·dm⁻² também não influenciou no comportamento de resistência à corrosão da folha de flandres em solução tampão citrato pH 3,6.

Tabela 5 - Valores de densidade de corrente de corrosão dos CPs de 10 a 60 em solução tampão citrato pH 3,6.

| CP | Densidade de corrente de corrosão (mA·cm ⁻²) | | |
|----|--|-----------|----------------|
| | Média (n=3) | Desv.Pad. | Média (LC 95%) |
| 10 | 0,15 | 0,013 | 0,15 ± 0,032 |
| 20 | 0,12 | 0,020 | 0,12 ± 0,050 |
| 30 | 0,14 | 0,021 | 0,14 ± 0,052 |
| 40 | 0,14 | 0,019 | 0,14 ± 0,047 |
| 50 | 0,13 | 0,015 | 0,13 ± 0,037 |
| 60 | 0,13 | 0,017 | 0,13 ± 0,042 |

Fonte: dos autores, 2016.

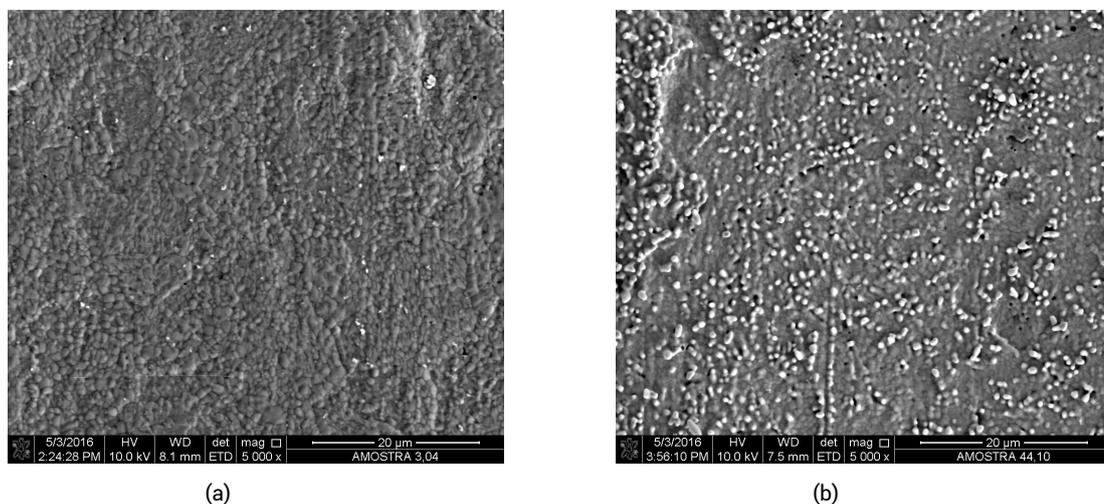
A resistência à corrosão de revestimentos produzidos por eletrodeposição pode sofrer influência dos diversos parâmetros do processo (banho eletrolítico, densidade de corrente, características do substrato, etc). Girin et al. (2011), Wen et al. (2005) e Eckold et al. (2014) evidenciaram que materiais com revestimento de estanho eletrodepositado apresentam melhor desempenho de resistência à corrosão em meio salino, quando a eletrodeposição é realizada com determinados valores de densidade de corrente de deposição. Por outro lado, o presente trabalho evidenciou que, em meio ácido (tampão citrato pH 3,6), a resistência à corrosão do aço com revestimento de estanho não sofre alteração, quando produzido com diferentes densidades de corrente de deposição. Essa diferença de constatação se dá devido à diferença entre os meios utilizados nos ensaios (salino e tampão citrato pH 3,6). No meio salino adotado pela literatura (NaCl - pH neutro), o estanho apresenta-se passivado enquanto o aço está ativo. Entretanto, devido à presença do íon cloreto, o filme de passivação torna-se instável, gerando baixas densidades de corrente de corrosão durante o ensaio voltamétrico. Em relação à solução tampão citrato pH 3,6, tanto o aço como o revestimento de estanho estão ativos e, além disso, o estanho é complexado pelo íon citrato. Com base no estudo de Wen et al. (2005), identificamos que o valor de 2×10^{-4} mA·cm⁻² de densidade de corrente de corrosão foi encontrado em revestimento de estanho (espessura de 15 µm), quando eletrodepositado com densidade de corrente de 2 A·dm⁻², sendo uma melhor condição, quando comparada à condição de 0,5 A·dm⁻², na qual foi encontrado o valor de 5×10^{-4} mA·cm⁻² de densidade de corrente de corrosão. Com efeito, esses valores de densidade de corrente de corrosão, apresentados por Wen et al. (2005), são muito inferiores àqueles evidenciados neste trabalho (Tabela 5).

3.2 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por elétrons secundários evidenciaram que a eletrodeposição na faixa de 10 a 60 A·dm⁻² promoveu o coalescimento do revestimento. Todos os eletrodepósitos de estanho obtidos possuíam estrutura poligonal e grãos refinados da ordem de 1 µm, conforme pode-se notar na Figura 5. Foi observado que apenas no CP 10 havia microrregiões ($\approx 20 \mu\text{m}^2$) com exposição do aço. Portanto, esse dado sugere que, em densidades inferiores a 10 A·dm⁻², ocorre a diminuição de sítios ativos para nucleação do revestimento, ocasionando falha de recobrimento do aço. Para os CPs de 30 a 60, foi

observado o crescimento de núcleos dendríticos. A Figura 5 apresenta as imagens dos CPs 10 e 60, onde pode ser observada a presença dos núcleos dendríticos (Figura 5b – pontos claros).

Figura 5 - Imagens via MEV por elétrons secundários do revestimento dos CPs (a) 10 e (b) 60.



Fonte: dos autores, 2016.

O crescimento desses núcleos dendríticos sugere um aumento na área da superfície de contato do revestimento com a solução. Esse aumento de área pode contribuir para um aumento da corrente total de corrosão, porém esse fenômeno não foi comprovado através dos ensaios de resistência à corrosão em NaOH e tampão citrato, nos quais, em cada solução, a resistência à corrosão foi semelhante entre os grupos de CPs. Portanto, esse dado indica que o aumento de área proporcionado por esses núcleos dendríticos foi insuficiente para um aumento da corrente de corrosão nas soluções estudadas.

A ocorrência dos núcleos dendríticos em alta densidade de corrente em banho à base de MSA também foi observada por Cardoso (2010), na qual é explicada, devido ao elevado sobrepotencial. Nessa condição, a taxa de transferência de carga é alta e o controle do processo passa a ser por transporte de massa, o que gera uma estrutura menos ordenada.

No presente estudo, as imagens via MEV revelou que no CP 30 a predominância da ocorrência dos núcleos dendríticos está nos picos de rugosidade do aço; para os CPs de 40 a 60, a distribuição dos núcleos dendríticos é uniforme em toda topografia do substrato. A preferência da ocorrência dos núcleos dendríticos nos picos de rugosidade do aço se dá pelo fato dessa região apresentar maior energia livre e maior aproximação ao seio da solução. Nas condições dos CPs de 40 a 60, o elevado nível de difusão dos íons de Sn^{2+} imposto pela corrente se sobrepõe ao favorecimento do crescimento dos núcleos dendríticos nos picos de rugosidade.

A presença de núcleos dendríticos na faixa de 30 a $60 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ demonstra que nessa faixa de corrente ocorre esse novo processo de nucleação, alterando a topografia do depósito. Portanto, a capacidade inibitória do aditivo no banho MSA é reduzida em densidades de corrente de deposição a partir de $30 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Contudo, o aditivo demonstrou-se efetivo para inibir a evolução dos núcleos dendríticos para dendritas crescidas mesmo em altas densidades de corrente.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que as folhas de flandres produzidas com banho à base de MSA na faixa de 10 a 60 $A \cdot dm^{-2}$ de corrente de deposição apresentam desempenho de resistência à corrosão semelhante entre si em solução tampão citrato pH 3,6.

Os eletrodepósitos possuem estrutura poligonal com grãos refinados. Foram observadas microrregiões com falhas de recobrimento, quando o revestimento foi eletrodepositado a 10 $A \cdot dm^{-2}$. Também foi observado que há presença de núcleos dendríticos quando a eletrodeposição é praticada na faixa de 30 a 60 $A \cdot dm^{-2}$. A ocorrência de núcleos dendríticos aconteceu devido ao elevado sobrepotencial praticado, assim, a taxa de transferência de carga é alta e o controle do processo passa a ser por transporte de massa, o que leva a uma estrutura menos ordenada. Portanto, a ocorrência de dendritas ficou limitada na forma de núcleos.

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que o aditivo do banho MSA utilizado possui uma ampla faixa de trabalho de densidade de corrente de deposição, a qual não afeta a resistência à corrosão da folha de flandres com baixo revestimento (0,3 a 0,4 μm – 2,4 a 2,6 $g Sn \cdot m^{-2}$) no meio estudado e nem compromete significativamente a morfologia do depósito de estanho.

AGRADECIMENTOS

À Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), pela doação dos recursos utilizados, em especial ao Centro de Pesquisas e à Gerência de Estanhamento Eletrolítico.

REFERÊNCIAS

- ADEWUYI, B.O.; OLADUNJOYE, O.A. Corrosion of Tin Plate by Malic Acid Containing Colourants and Sweetening Agents. **West India Journal of Engineering**, v. 27, n. 1, p. 10-17, 2004.
- ALMEIDA, Márcia. **Caracterização de Folhas de Aço Eletroliticamente Estanhadas com Baixos Pesos de Revestimento por Técnicas de Dissolução Eletroquímica**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia) UFF, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ, 1999.
- BADILLA, G. L. et al. Micro and Nano Corrosion in Steel Cans Used in the Seafood Industry. **Scientific, Health and Social Aspects of the Food Industry**, Dr. Benjamin Valdez (Ed.), In Tech, p.129-144, 2012.
- BADRAN, M. M. et al. Dissolution of Coating of Tin-plated Steel in Acid Solutions. **Surface Technology**, v. 23, p. 143-150, 1984.
- BERNARDO, P. E. M. et al. Avaliação do Processo de Corrosão em Folhas de Flandres com e sem Revestimento Orgânico Interno, Utilizadas em Conservas de Pêssego. **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos**, 2002. BOMBARA, G. et al. Electrochemical Evaluation of the Corrosion Behavior of Tinplate. **Corrosion Science**, v. 10, p. 847-856, 1970.
- CHE, Y.; et al. Corrosion Mechanism Differences of Tinplate in Aerated and Deaerated Citric Acid Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 9997-10007, 2012.
- DA-HAI, X. et al. Corrosion Behavior of Tinplate in NaCl Solution. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 22, p. 717-724, 2012.
- CARDOSO, Leandro José de Barros. **Efeito dos Aditivos Orgânicos ENSA-6 e Ronastan TP-SR na Eletrodeposição de Estanho a partir de Banhos Ácidos sobre um Aço de Baixo Carbono**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) UFF, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ, 2010.
- COUTO, João Carlos Martins. **Avaliação da Formação de Camada Intermetálica FeSn₂ na Etapa de Refusão do Estanho no Processo de Fabricação de Folhas De Flandres**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) UFF, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ, 2010.
- CSN. **Dados de Produção**, Volta Redonda, 2015.
- ECKOLD, P.; NIEWA, R.; HÜGEL, W. Texture of Electrodeposited Tin Layers and its Influence on Their Corrosion Behavior. **Microelectronics Reliability**, V. 54, n. 11, p. 2578-2585, 2014.
- GIRIN, O. B.; KOLESNYK, Ie. V. Crystallographic Texture of Electrochemical Tin Coatings on Non-reflowed Tinplate as Related to their Protective Ability. **Electroplating and Finish**, v. 30, n. 11, 2011.
- HUANG, X., LI, N., JIANG, L., LI, D. **Effect of Black Plate on Corrosion Resistance of T5 Tinplate**. Journal of Iron and Steel Research, Internacional., v. 13, n. 2, p. 59-64, 2006.
- HUANG, X., LANG, F., MA, Y., CHEN, Y., ZHANG, Z., ZHANG, J. Effects of reflowing temperature and time on alloy layer of tinplate and its electrochemical behavior in 3.5 % NaCl solution. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 24, p. 1978-1988, 2014.
- MORGAN, E. **Tinplate and Modern Canmaking Technology**. Pergamon Press Ltd. 1985.

ONI, B.O. EGIEBOR, N.O., EKEKWE, N.J., CHUKU, A. Corrosion Behavior of Tin-Plated Carbon Steel and Aluminum in NaCl Solutions Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 7, n. 4, p.331-346, 2008.

PAINE, F. A. **The Packaging User's Handbook**. Blackie Academic and Professional, 1991.

TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology**. CRC Press, 1998. WEN, S. **Optimization of Electrodeposition Processes for Tin Coatings**. (Tese em Cumprimento Parcial dos Requerimentos para o Grau de Doutor de Filosofia) – Universidade McGill, Ottawa – Canada. 2005.

WEN, S.; SZPUNAR, J. A. Texture and Corrosion Resistance of Electrodeposited Tin Coatings. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 50, p. 175-180, 2005.

ZUMELZU, E.; CABEZAS, C. Observations on the Influence of Microstructure on Electrolytic Tinplate Corrosion. **Material Characterization**, v. 34, p. 143-148, 1995.