

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TRATAMENTO TÉRMICO DA LIGA CO-W OBTIDA POR
ELETRODEPOSIÇÃO

AUTORES:

Kleber Martiniano de Lima, Marcio Gleisson Medeiros Gonçalves, Josiane Dantas Costa, Mikarla Baía de Sousa, Alison Silva Oliveira, Bruna Raísa Silva de Melo, Ana Regina Nascimento Campos, Shiva Prasad, Renato Alexandre Costa de Santana.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

TRATAMENTO TÉRMICO DA LIGA CO-W OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO

Abstract

Corrosion occurs more frequently in aqueous media. In this system, corrosion is essentially electrochemical, so electrochemical techniques play a fundamental role, since they serve as a way of investigation, evaluation and control of the problems caused by corrosion. One measure adopted to combat corrosion is the development of metal alloys, where they can be obtained by electrodeposition. The present work evaluated the influence of the thermal treatment effect of the Co-W alloy obtained by electrodeposition on the physical and chemical properties. In order to optimize the results, a 2² factorial design with two central points was used, associated to the response surface methodology. The alloy was obtained by the following fixed operating parameters, pH in 8, current density 40 (mA / cm²), bath temperature 60°C ± 2°C, mechanical agitation of 30 (rpm) and a load of 300 Coulombs was applied. The heat treatment influenced the properties of the alloy, the highest percentage by weight of Cobalt was 77 (wt.%), While for tungsten it was 58 (wt.%). The alloys changed from amorphous to crystalline with the thermal treatment, the morphology of the alloy presented the presence of micro cracks without nodule formation. The coating that presented the highest resistance against corrosion was the one that contained the greater percentage by weight of tungsten, its polarization resistance was of 9303,8 Ohm.cm² and the corrosion current density of $4,891 \times 10^{-6}$ A / cm². In general, it was observed that with the heat treatment there was an improvement in the physical and chemical properties of the alloy.

Introdução

A corrosão de metais é um fenômeno que surge em diferentes tipos de meios, entretanto o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse sistema o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Deste modo as técnicas eletroquímicas são um meio de avaliação, controle e investigação da corrosão de metais e suas ligas que sofrem diferentes tipos de ataque corrosivo (BLEJAN; MURESAN, 2013).

As camadas protetoras obtidas por eletrodeposição possuem uma importante prevenção contra a corrosão, particularmente a corrosão atmosférica. Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é a aplicação dos revestimentos protetores para inibir ou amenizar o efeito causado pela corrosão em superfícies metálicas sob a influência do meio ambiente. Por meio da eletrodeposição é possível obter finas películas de óxidos metálicos com propriedades específicas como composição definida, modificação da morfologia, aumento da resistência à corrosão, aumento da dureza do revestimento e modificação de outras propriedades. (BALLESTEROS *et al.*, 2011; CHANG *et al.*, 2011).

Outro processo de significativa importância no desenvolvimento dessas películas é o tratamento térmico, pois através dele é possível modificar uma variedade de propriedades (composição química, morfologia, dureza e resistência a corrosão) que permitem que as ligas sejam adequadas a diversas aplicações, conseguindo-se tais efeitos com reduzidos gastos financeiros.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de revestimentos de Co-W através da eletrodeposição, avaliando o efeito do tratamento térmico sobre a composição química, resistência à corrosão, morfologia e microestrutura.

Metodologia

O banho eletrolítico utilizado para obtenção da liga Co-W foi constituído dos seguintes reagentes: Sulfato de cobalto (0,2 mol/L), Tungstato de Sódio (0,05 mol/L) e Citrato de Sódio (0,3 mol/L). Os reagentes utilizados são de alto grau analítico, com o pH do banho eletrolítico igual 8, que foi ajustado com H₂SO₄ (50% v/v) ou com NH₄OH (concentrado).

As ligas foram eletrodepositadas sobre um substrato de cobre com uma área superficial de 8 cm². Antes do processo de eletrodeposição, o substrato foi submetido a dois processos de tratamento: o primeiro foi o tratamento mecânico onde o substrato passou por um polimento com lixas em granulometria crescente 400, 600 e 1200, o segundo foi o tratamento químico onde o substrato foi submerso em uma solução de NaOH (10% m/v) para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis e em H₂SO₄ (1% v/v) para a ativação da superfície.

A eletrodeposição foi realizada sob controle galvanostático utilizando uma fonte de energia externa da marca MINIPA, modelo MPL-1303M, o substrato de cobre foi utilizado como cátodo e uma malha cilíndrica de platina como ânodo, todos os experimentos foram submetidos a uma densidade de corrente 40 (mA/cm²). Para o controle da temperatura do banho foi utilizado um termostato MTA KUTESZ MD2, a temperatura do banho foi mantida em 60°C ± 2°C. A agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&G PARC 616, onde os experimentos foram submetidos a uma rotação de 30 (rpm). Todos os experimentos foram submetidos a uma carga de 300 Coulombs.

Para eletrodeposição da liga Co-W utilizou-se um planejamento experimental 2², com dois pontos centrais, totalizando 6 experimentos. As variáveis temperatura e tempo do tratamento térmico foram avaliadas nos níveis codificados (-1), (0) e (+1), baixo, central e alto, respectivamente (Tabela 1). Para análise dos resultados obtidos no planejamento foi utilizado o *software* STATISTICA, versão 8.0.

Tabela 1: Níveis reais e codificados das variáveis avaliadas no planejamento 2² com dois pontos centrais.

Variáveis independentes	Valores codificados		
	-1	0	+1
	Valores reais		
Temperatura (°C)	200	400	600
Tempo (min)	20	40	60

O tratamento térmico foi realizado em um forno elétrico tipo Mufla e foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para todos os revestimentos obtidos.

A determinação da composição química da liga Co-W foi feita pela técnica de Energia Dispersiva de Raios-X Por Energia Dispersiva (EDXRF), utilizando um espectrômetro digital da SHIMADZU, modelo EDX-7000. A morfologia dos revestimentos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo VEGA 3SBH. A estrutura física foi analisada pela técnica de difração de raios-X. Foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo 6100 da Shimadzu, contendo um tubo Cu K α e foi usado 30 kv e 30 mA, e a faixa de varredura foi de 30 a 60° (2 θ).

Para realizar os ensaios de corrosão utilizou-se um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos,

sendo o eletrodo de trabalho o substrato de cobre revestido com a liga Co-W, o contra-eletrodo um eletrodo de platina em formato de espiral e como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂). Os ensaios de corrosão foram realizados em solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5% à temperatura ambiente de 25 °C ± 2 °C. Para obtenção e tratamento dos dados utilizou-se *software* NOVA 1.9.

A técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) foi utilizada para avaliar o comportamento corrosivo dos revestimentos obtidos. Antes de cada análise foi medido o potencial de circuito aberto (PCA) utilizando um tempo de estabilização de 1200 s. Os testes de PPL foram realizados utilizando um intervalo de ± 300 (mV) a partir do PCA, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Para análise de impedância foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), onde os revestimentos foram submetidos a uma varredura de frequência de 10000 Hz a 0,01 Hz, com uma amplitude de sinal de 0,01 V.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, foi realizado um planejamento fatorial 2², com dois pontos centrais, para avaliar a influência de duas variáveis de entrada (temperatura e tempo de tratamento térmico) sobre a composição química, resistência à corrosão, morfologia e estrutura da liga Co-W. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de composição química e dos parâmetros eletroquímicos de corrosão

Tabela 2: Resultados obtidos na análise de composição química e corrosão com seus respectivos parâmetros de tratamento térmico (temperatura e tempo) no planejamento 2² com repetição no ponto central.

Exp.	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Co (wt%)	W (wt%)	R _p (Ohm.cm ²)	I _{corr} (A/cm ²)
1	-1 (200)	-1 (20)	57	43	7228,7	5,717×10 ⁻⁶
2	-1 (200)	+1 (60)	58	42	3810,6	1,947×10 ⁻⁵
3	+1 (600)	-1 (20)	77	23	6375,5	6,469×10 ⁻⁶
4	+1 (600)	+1 (60)	42	58	9303,8	4,891×10 ⁻⁶
5	0 (400)	0 (40)	59	41	4088,4	7,824×10 ⁻⁶
6	0 (400)	0 (40)	58	42	3987,2	7,109×10 ⁻⁶
Temperatura Ambiente			58	42	3897,2	1,119×10 ⁻⁵

A Tabela 2 mostra que ocorreu uma variação do percentual em peso de cobalto e tungstênio com a variação do tempo e da temperatura do tratamento térmico. Com o aumento da temperatura ocorreu o aumento do percentual em peso do cobalto e do tungstênio nos revestimentos tratados termicamente.

A Figura 1 (a) mostra a superfície de resposta do percentual de cobalto no revestimento em função do tempo e da temperatura do tratamento térmico. Pode-se observar que o tratamento realizado na temperatura de 600 (°C) e no tempo de 20 (min) gerou um revestimento com maior percentual de Cobalto. Observa-se ainda, que o tratamento realizado na temperatura de 600 (°C) e tempo de 60 (min) gerou um revestimento com menor percentual de Cobalto, ficando evidente que o tempo de tratamento térmico foi a variável que mais influenciou neste processo.

A Figura 1 (b) representa a superfície de resposta para o percentual de tungstênio nos revestimentos em função do tempo e da temperatura do tratamento térmico. Pode-se perceber que o tratamento térmico realizado na temperatura de 600 (°C) e tempo de 60 (min) gerou um resvetimento com maior percentual em peso de tungstênio. Este comportamento pode estar associado à migração do

tungstênio para a superfície do revestimento que pode favorecer a formação de filmes de óxidos de WO_2 e WO_3 . No entanto, quando houve uma diminuição do tempo de 60 para 20 (min) mantendo a mesma temperatura, o revestimento apresentou menor teor de tungstênio.

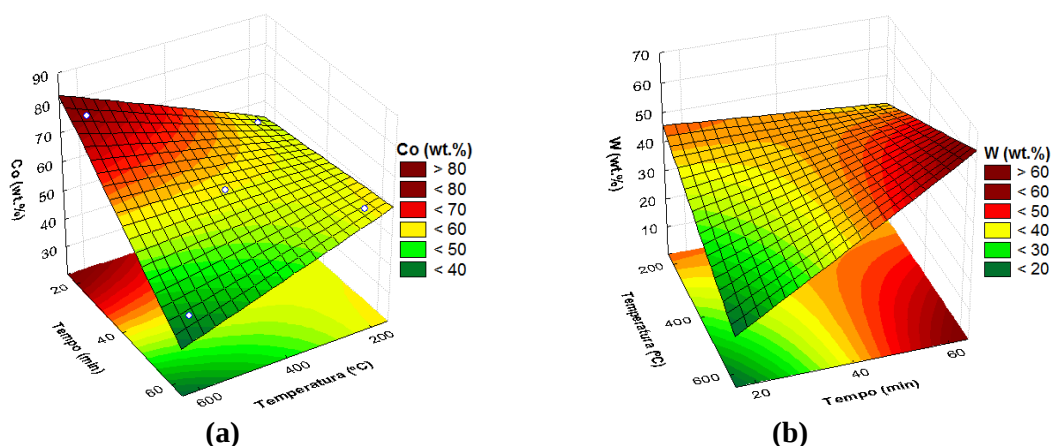


Figura 1: Superfície de resposta da temperatura vs. tempo, tendo como resposta o percentual de cobalto (a) e o percentual de tungstênio (b) nos revestimentos.

Na Tabela 2, também são apresentados os resultados obtidos nos testes de corrosão. Podemos observar que em temperatura ambiente, ou seja, antes do processo de tratamento térmico, a liga Co-W apresentava uma resistência à polarização (R_p) de 3897,2 Ohm.cm² com uma densidade de corrente de corrosão (I_{Corr}) de $1,119 \times 10^{-5}$ A/cm². Contudo houve uma alteração desses valores durante o processo de tratamento térmico, pois com o aumento da temperatura e do tempo de exposição do revestimento no tratamento térmico houve um considerável aumento da resistência à corrosão do material. Este fato pode ser observado analisando o Exp. 4 que apresentou maior resistência à corrosão, esse melhor resultado pode estar associado à formação de óxido de tungstênio.

Na Figura 2 temos as superfícies de resposta para o R_p e I_{Corr} . Na Figura 2 (a), observa-se que as maiores resistências à polarização foram obtidas com altas temperaturas e com os maiores tempo de exposição, já os menores valores de R_p foram obtidos em baixas temperaturas e com tempos de exposição maiores.

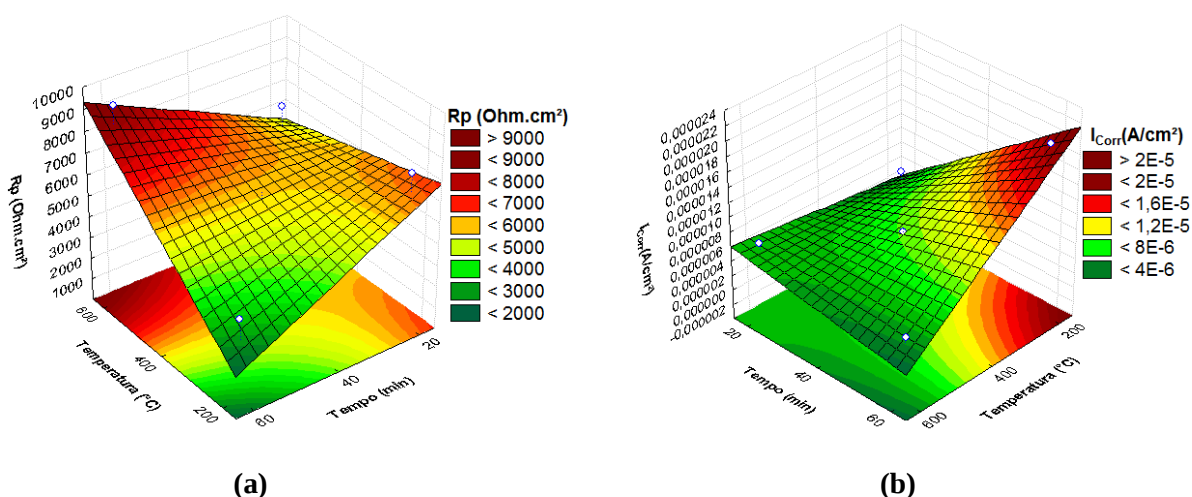


Figura 2: Superfície de resposta da temperatura vs. tempo, tendo como resposta a resistência de polarização (a) e a densidade de corrente de corrosão (b) dos revestimentos.

A Figura 2 (b) representa a superfície de resposta para o I_{Corr} , observa-se que os menores valores de I_{Corr} foram obtidos em altas temperaturas com tempo de exposição maior, já os maiores valores foram obtidos com baixas temperaturas e com maiores tempo de exposição.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de polarização da liga Co-W para o melhor (Exp.4) e o pior (Exp. 2) resultado de corrosão, assim como, para a temperatura ambiente. É possível observar que com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorreu uma elevação da resistência à corrosão da liga. A curva de polarização azul (Exp. 4), onde a liga foi exposta a uma temperatura de 600 °C apresenta potencial de corrosão mais positivo e a menor densidade de corrente de corrosão quando comparada com as outras curvas, ficando evidente que este é o revestimento mais resistente à corrosão. Todas essas variações das propriedades da liga Co-W após o tratamento térmico confirmam que ocorreu uma reorganização da estrutura do material.

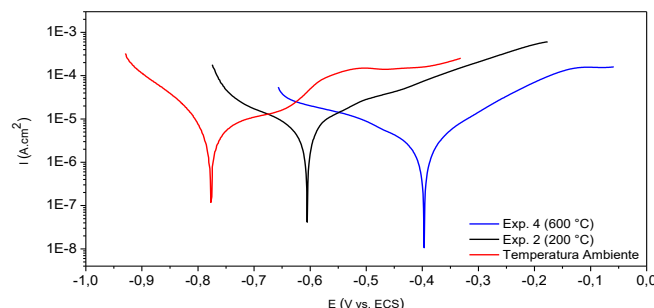


Figura 3: Gráfico: curvas de polarização da liga Co-W para a temperatura ambiente e melhor e pior resultado de corrosão.

A Figura 4 apresenta os diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do revestimento em temperatura ambiente e do melhor (Exp. 4) e pior (Exp. 2) resultado de corrosão. Por meio do diagrama de impedância observa-se que o Exp. 4 apresenta o maior diâmetro de impedância, e desta forma, possui uma maior resistência à corrosão quando comparado aos revestimentos analisados aqui. Além disso, observa-se que ocorreu uma melhoria nas propriedades da liga por meio do tratamento térmico, pois em vermelho é representado o diagrama de impedância do revestimento sem tratamento térmico, e este possui o menor diâmetro dentre os revestimentos analisados, sendo, portanto o pior resultado de resistência a corrosão. Isto confirma as afirmações feitas nas curvas de polarização da Figura 3.

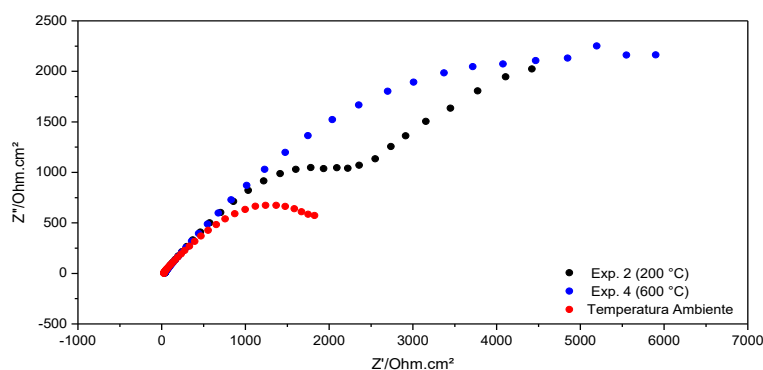


Figura 4: Diagrama de Nyquist da liga Co-W para a temperatura ambiente e pior e melhor resultado de corrosão.

A Figura 5 (a) representa o difratograma de raios-X da liga Co-W em temperatura ambiente, onde no ângulo de 2 θ igual a 44° o revestimento apresentou uma banda larga típica de estruturas amorfas (BARBANO *et al.*, 2017) (KUZNETSOV *et al.*, 2013) (BEI-PIN *et al.*, 2006). Já na Figura 5 (b) estão apresentados os difratogramas de raios-X da Liga Co-W após o processo de tratamento

térmico. Nota-se que após o tratamento térmico ocorreu uma reorganização das estruturas dos revestimentos, passando de amorfa (Figura 5(a)) para uma estrutura cristalina (Figura 5(b)). Pode-se assemelhar o melhor resultado de corrosão do Exp. 4 com o difratograma, pois se percebe no difratograma do Exp. 4 a formação de vários picos, onde pode estar associada a possível formação de óxido de tungstênio, aumentando a resistência da liga.

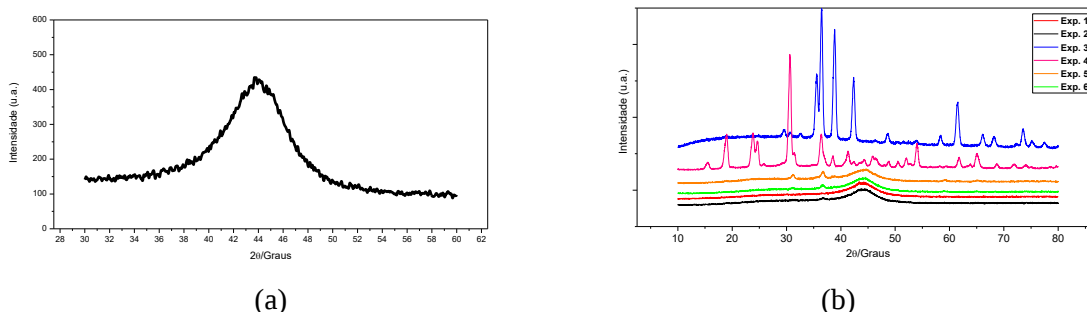


Figura 5: Difratoograma de raios-X da liga Co-W sem tratamento térmico (a) e após o tratamento térmico (b).

Na Figura 6 estão apresentadas as micrografias com ampliação de 3000x dos revestimentos que após o procedimento de tratamento térmico apresentaram melhores e piores propriedades anticorrosivas. A Figura 6 (a) apresenta a micrografia do revestimento (Exp. 4) que apresentou maior resistência à corrosão quando comparado com os outros revestimentos. Observa-se a presença de micro rachaduras sem formação de nódulos, isso pode estar associado ao maior percentual de tungstênio (Tabela 2) que esse revestimento possui, no entanto o Exp. 4 apresentou melhores propriedades anticorrosivas, uma possível explicação para tal fato é que esse revestimento foi submetido a uma temperatura de 600°C e pode ter formado óxidos de tungstênio sobre o revestimento, desenvolvendo uma película protetora de óxido. Pode-se observar no difratograma do Exp.4 na Figura 5 (b), que o mesmo apresentou vários picos, possivelmente alguns deles podem ser óxidos de tungstênio.

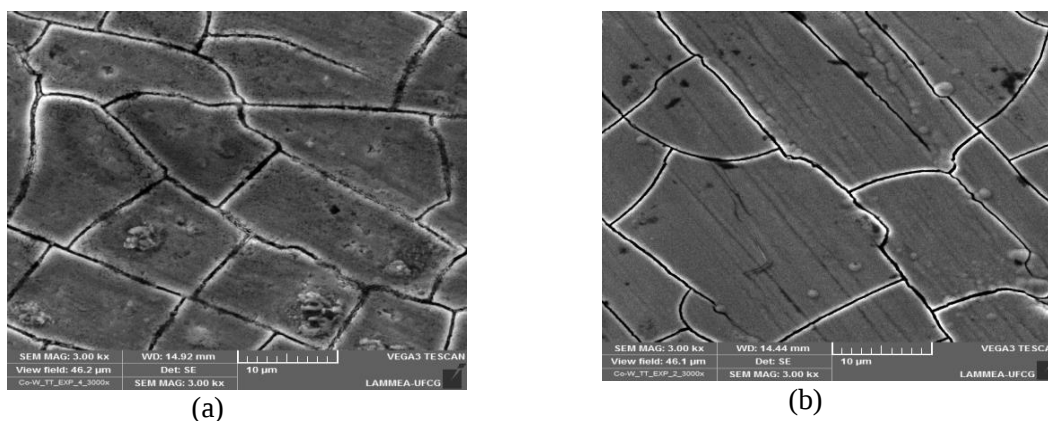


Figura 6: Micrografia da superfície da liga Co-W do Exp. 4 (a) e do Exp. 2 (b) com ampliação de 3000x

A Figura 6 (b) mostra a micrografia do revestimento (Exp. 2) que apresentou piores resultados de corrosão, a micrografia do Exp. 2 permite a confirmação da presença de micro rachaduras sem nódulos, isso pode ser assemelhado aos seus resultados de corrosão, onde possivelmente o meio corrosivo atacou o substrato por meio dessas rachaduras. No tratamento térmico esse revestimento foi submetido a uma temperatura de 200°C e através do difratograma do Exp. 2 na Figura 5 (b) observa-se que sua estrutura permaneceu amorfa, onde provavelmente não originou uma camada de óxido protetora.

Conclusões

O revestimento Co-W foi obtido com sucesso por meio da técnica de eletrodeposição, seguindo os parâmetros operacionais do estudo.

Observou-se que houve uma influência do tratamento térmico, sobre as propriedades do revestimento, onde a temperatura e o tempo de exposição influenciaram diretamente sobre as características da liga. O revestimento sem tratamento térmico apresentou uma composição química de 58 (wt.%) de cobalto e 42 (wt.%) de tungstênio. Após o tratamento térmico o maior percentual em peso de cobalto obtido foi 77 (wt.%), sendo este tratado a 600°C com exposição de 20 min, já o maior percentual de tungstênio foi de 58 (wt.%), obtido a 600°C com exposição de 60 min.

O tratamento térmico também causou uma melhora na resistência à corrosão da liga, onde o melhor resultado foi aquele tratado termicamente a 600°C com exposição de 60 min. Nestas condições o revestimento apresentou uma resistência à polarização de 9303,8 (Ohm.cm²) e densidade de corrente de corrosão de $4,891 \times 10^{-6}$ (A/cm²). Além disso, houve alteração na estrutura da liga que antes do tratamento térmico apresentava um caráter amorfo, e após tratamento térmico apresentou estrutura cristalina. Quanto à morfologia, a liga apresentou micro rachaduras sem formação de nódulos.

Referências Bibliográficas

- BALLESTEROS, J. C.; CHAINET, E.; OZIL, P.; MEAS, Y.; TREJO, G. Electrodeposition of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Tartrate. , v. 6, p. 2632–2651, 2011.
- BARBANO, E. P.; SILVA, F. S. DA; CARLOS, I. A.; VALLÉS, E. New electrolytic bath for electrodeposition of protective binary FeMo and ternary FeMoP films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 319–328, 2017.
- BEI-PIN, L.; ZHU-QING, G.; BI-YE, R.; YU-FANG, Y.; MENG-JUN, C. Surface structure and catalytic activity of electrodeposited Ni-Fe-Co-Mo alloy electrode by partially leaching Mo and Fe. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. 623–628, 2006.
- BLEJAN, D.; MURESAN, L. M. Corrosion behavior of Zn₂Ni₃Al₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes. **Materials and Corrosion**, v. 64, n. 5, p. 433–438, 2013.
- CHANG, L. M.; WANG, Z. T.; SHI, S. Y.; LIU, W. Study on microstructure and properties of electrodeposited Ni-W alloy coating with glycolic acid system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1501–1504, 2011.
- KUZNETSOV, V. V; GOLYANIN, K. E.; PSHENICHKINA, T. V; LYAKHOV, B. F.; LYASHENKO, S. E. Chemical composition of Fe-Mo alloys obtained by electrodeposition. **Mendelev Communications**, v. 23, n. 6, p. 331–333, 2013.