

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:

INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE E pH DO BANHO
ELETROLÍTICO SOBRE A GALVANOPLASTIA DA LIGA BINÁRIA Fe-Mo

AUTORES:

Marcio Gleisson Medeiros Gonçalves, Kleber Martiniano de Lima, 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.

INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE E pH DO BANHO ELETROLÍTICO SOBRE A GALVANOPLASTIA DA LIGA BINÁRIA Fe-Mo

Abstract

Corrosion is understood to be a spontaneous process, where the elements tend to return to their thermodynamically stable form, it mainly affects metallic materials, occurring to the degradation and deterioration of its properties. One way to inhibit or soften the corrosive processes is the use of metal alloys on the surface of a metal, these coatings can be developed by several techniques, however the most used is the electrodeposition because it presents advantages such as simplicity of the process, low cost, efficiency, Deposition on complex geometries, among others. Upon application of these coatings on the metal surface an improvement of the properties of the coated material occurs such as hardness, corrosion resistance, wear resistance, resistance to high temperatures, among others. Currently there is great interest in the development of coatings containing molybdenum, this element cannot be reduced in its pure form in aqueous solution, but can be co-deposited with elements of the iron group. The present work studied the effect of the current density and pH of the electrolytic bath to obtain the Fe-Mo alloy. For the development of the work we used the complete 2^2 factorial planning plus three central points, this type of experimental planning generates graphical representations that facilitate the visualization of the process, as well as, statistical basis for the discussion of the obtained results. The electrolytic bath was prepared with ferrous sulfate (0.03 M), sodium molybdate (0.02 M), ammonium sulfate (0.03 M) and sodium citrate (0.10 M). The alloy was deposited on a copper substrate having a surface area of 8 cm². The highest atomic percentages of iron were observed in the coatings obtained in bath pH between 6 and 8 and throughout the current density range, whereas the highest atomic percentages of molybdenum were observed in the coatings obtained in pH between 4 and 6 and throughout the range of current density. In this way the pH was the variable that had the greatest influence on the chemical composition of the alloy, because the acidic pH favored the reduction of molybdenum and the alkaline pH favored the iron reduction. The x-ray diffraction patterns of all experiments showed a typical broad band of amorphous coating. The micrograph of the Fe-Mo alloy showed the formation of micro-cracks without the presence of nodules. It was observed that the results of microhardness and corrosion resistance were affected with molybdenum variation in the alloy.

Introdução

As propriedades das superfícies dos materiais dependem de alguns fatores, tais como: desgaste, resistência à corrosão e fadiga (STEINER *et al.*, 2016). Em particular, as propriedades de superfícies metálicas podem ser melhoradas por meio da utilização de revestimentos metálicos sobre a superfície do material, esses revestimentos podem ser obtidos por varias técnicas, mas a que vem sendo mais utilizada é a eletrodeposição, por apresentar vantagens como: eficiência, baixo custo, não depende da geometria do material a ser revestido, versatilidade na variação dos parâmetros de operação, dentre outros.

Por meio da utilização de ligas metálicas para proteger superfícies metálicas, o molibdênio tem chamado muito atenção, devido a sua alta resistência à corrosão (SANCHES; MARINO; MASCARO, 2007), em especial a liga binária Fe-Mo, que apresenta uma elevada resistência à corrosão a altas temperaturas (BARBANO; CARVALHO; CARLOS, 2016). Com a presença do ferro em ligas metálicas, ocorre uma melhoria na resistência à corrosão, na pintura e soldabilidade (WINIARSKI; TYLUS; *et al.*, 2016). No entanto, observa-se que ligas de molibdênio codepositadas com níquel ou ferro, propicia uma melhoria na microdureza, na resistência ao desgaste e na resistência

à corrosão (WINIARSKI; LEŚNIEWICZ; *et al.*, 2016). Na literatura é relatado que o molibdênio não é depositado sozinho em solução aquosa, mas é codepositado na presença de elementos do grupo do ferro (ferro, níquel, cobalto), esse fenômeno é conhecido como codeposição induzida segundo Brenner (BARBANO *et al.*, 2016) (WINIARSKI; TYLUS; *et al.*, 2016) (SANCHES *et al.*, 2007) (NIU; YAO; ZHOU, 1998). Esse evento possibilita o desenvolvimento de ligas contendo o molibdênio por eletrodeposição.

O objetivo do trabalho em estudo é obter a liga Fe-Mo por meio do processo de eletrodeposição, com a utilização de planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais, associado à metodologia de superfície de resposta (MSR), para otimização e estudo do efeito provocado pelos parâmetros operacionais densidade de corrente e pH do banho, sobre as propriedades físicas e químicas da liga Fe-Mo.

Metodologia

Os reagentes utilizados para a preparação do banho eletrolítico da liga Fe-Mo são ilustrados na Tabela 1. Os reagentes possuem alto grau analítico, para ajuste do pH do banho eletrolítico foi utilizado ácido sulfúrico (50% v/v) ou hidróxido de amônio (concentrado).

Tabela 1: Composição do eletrólito para eletrodeposição da liga Fe-Mo.

Reagentes	Concentração (mol/L)
Sulfato Ferroso	0,03
Molibdato de Sódio	0,02
Sulfato de amônio	0,03
Citrato de Sódio	0,10

Com o intuito de realizar o mínimo de experimentos, como também a otimização do processo de eletrodeposição, foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com três repetições do ponto central associado à metodologia de superfície de resposta (MSR). As variáveis avaliadas no planejamento fatorial, foram a densidade de corrente e o pH do banho eletrolítico nos níveis codificados (-1), (0), (+1), baixo, central e alto, respectivamente (Tabela 2). Para análise dos resultados obtidos foi utilizado o *software* STATISTICA, versão 8.0.

Tabela 2: Níveis reais e codificados do planejamento fatorial.

Variáveis independentes	Valores codificados		
	-1	0	+1
	Valores reais		
Densidade de corrente (mA/cm ²)	40	60	80
pH	4	6	8

Os revestimentos de Fe-Mo foram eletrodepositados sobre um substrato de cobre com área superficial de 8 cm². O substrato utilizado passou por dois processos de tratamentos antes do processo de eletrodeposição, o primeiro processo foi o tratamento mecânico, onde o substrato passou por um procedimento de polimento com lixas d'água com granulometria decrescente 400, 600, 1200 mesh, sendo lavado com água destilada de uma lixa para outra, o segundo processo foi o tratamento químico, onde o substrato foi mergulhado em hidróxido de sódio (10% m/v) em torno de 10 segundos, para

limpeza do substrato removendo alguma alquila residual, lavado com água destilada e mergulhado em ácido sulfúrico (1% v/v) em torno de 10 segundos, para limpeza e ativação da superfície do substrato.

O processo de eletrodeposição foi decorrido sob controle galvanostático, com uma fonte de energia externa da marca MINIPA, modelo MPL-1303M, o substrato de trabalho foi interligado no cátodo e no ânodo foi utilizado uma malha de platina em forma cilíndrica. O banho eletrolítico foi mantido em torno de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, temperatura ambiente e foi submetida uma carga de 300 Coulombs em todos os experimentos.

Determinou-se a composição química da liga Fe-Mo através da técnica de Energia Dispersiva de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), com a utilização de um espectrômetro digital da SHIMADZU, modelo EDX-7000. A estrutura física da liga Fe-Mo foi determinada através da técnica de difração de raios-X, sendo utilizado um difratômetro de raios-X modelo 6100 da Shimadzu, contendo um tubo Cu K α e utilizado 30 kv e 30 mA, com faixa de varredura foi de 30 a 60° (2 θ). A análise morfológica dos revestimentos foi feita pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo VEGA 3SBH.

Para realizar o teste de corrosão utilizou-se um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB. Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o substrato de cobre revestido com a liga Fe-Mo, um contra-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% a temperatura ambiente de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. 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

A Tabela 3 ilustra os parâmetros de operação densidade de corrente e pH do banho com os resultados obtidos para a composição química da liga Fe-Mo em percentual atômico. Observa-se na Tabela 3 que a variação dos parâmetros de operação teve influência significativa sobre a composição química da liga. O ferro depositou-se preferencialmente em todos os revestimentos, onde os maiores percentuais atômicos de Fe foram obtidos nos exp. 2 e 4. Já o maior percentual atômico do molibdênio foi obtido no Exp. 3.

Tabela 3: Resultados obtidos do planejamento fatorial para a composição química da liga Fe-Mo.

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm ²)	pH	Fe (atom %)	Mo (atom %)
01	-1(40)	-1(4)	61	39
02	-1(40)	+1(8)	66	34
03	+1(80)	-1(4)	60	40
04	+1(80)	+1(8)	66	34
05	0 (60)	0 (6)	62	38
06	0 (60)	0 (6)	62	38
07	0 (60)	0 (6)	62	38

A Figura 1 representa o percentual atômico do ferro na liga Fe-Mo, observa-se que em toda faixa de densidade de corrente de 40 a 80 (mA/cm²) e com o pH do banho entre 6 e 8 foi alcançado o maior percentual atômico de ferro, já o menor percentual obtido foi em torno do pH 4 e em toda faixa de densidade de corrente. Desta maneira é evidente que a variável que mais influenciou no percentual do ferro foi o pH do banho, pois quando esta variável era alterada a proporção do ferro na liga mudava.

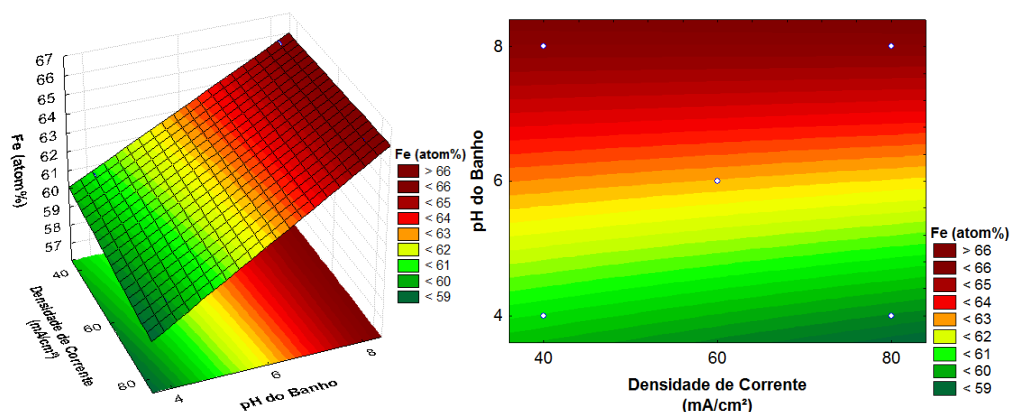


Figura 1: Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual atômico (atom%) do ferro na liga: densidade de corrente (mA/cm²) vs. pH.

A Figura 2 representa a superfície de resposta e a superfície de contorno para o percentual atômico de molibdênio na liga Fe-Mo. Observa-se que o maior percentual de molibdênio na liga foi aproximadamente com o pH 4 e em toda faixa de densidade de corrente de 40 a 80 (mA/cm²), já o menor percentual do Mo na liga foi em toda faixa de densidade de corrente de 40 a 80 (mA/cm²) e com o pH do banho entre 6 e 8.

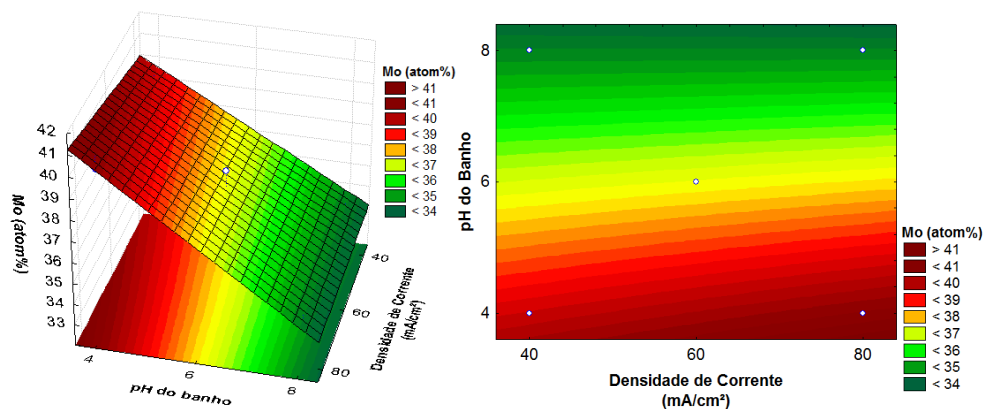


Figura 2: Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual atômico (atom%) do molibdênio na liga: densidade de corrente (mA/cm²) vs. pH.

Na Tabela 4 são mostrados os dados obtidos para os testes de corrosão da liga Fe-Mo. Resultados de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), resistência de polarização (R_p) e potencial de corrosão são apresentados.

Os melhores resultados de corrosão foram obtidos no ponto central (0) do planejamento fatorial 2² com três repetições do ponto central, onde se obteve as maiores resistências de polarização e as menores densidade de corrente de corrosão, no ponto central temos densidade de corrente de 60 mA/cm² e pH 6. Já o pior resultado de corrosão foi encontrado no ponto (-1) do planejamento fatorial que é representado pelo Exp. 1, com densidade de corrente de 40 mA/cm² e pH 4, a sua resistência de polarização foi de 2306,7 Ohm.cm² e a densidade de corrente de corrosão $5,580 \times 10^{-5}$ A/cm². Esses

comportamentos podem ser melhor visualizados nas curvas de polarização e no diagrama de Nyquist, que estão ilustrados a seguir.

Tabela 4: Resultados obtidos do planejamento fatorial para a composição química da liga Fe-Mo.

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm ²)	pH	R _p (Ohm.cm ²)	I _{corr} (A/cm ²)
01	-1 (40)	-1 (4)	2306,7	5,580 x 10 ⁻⁵
02	-1 (40)	+1 (8)	4197,4	2,063 x 10 ⁻⁵
03	+1 (80)	-1 (4)	7358,0	4,735 x 10 ⁻⁶
04	+1 (80)	+1 (8)	5279,5	6,221 x 10 ⁻⁶
05	0 (60)	0 (6)	12323,0	2,960 x 10 ⁻⁶
06	0 (60)	0 (6)	11657,0	3,570 x 10 ⁻⁶
07	0 (60)	0 (6)	10354,0	3,819 x 10 ⁻⁶

A Figura 3 representa as curvas de polarização para melhor e pior resultado de corrosão. Observa-se que a curva do ponto central (azul) apresenta o melhor resultado e em vermelho está representada a curva do Exp. 1 que apresentou o pior resultado. Ao comparar as duas curvas de polarização, observa-se que no ponto central ocorreu uma maior resistência, pois apresentou uma menor densidade de corrente de corrosão como também uma tendência mais positiva em relação ao Exp. 1, desta forma ele começará a corroer por último.

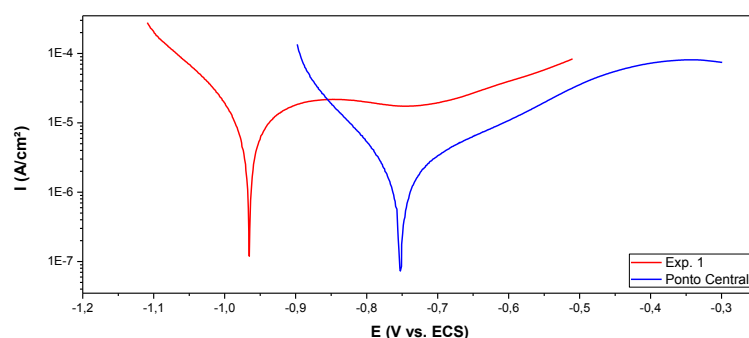


Figura 3: Curvas de polarização para melhor e pior resultado.

Na Figura 4 é ilustrado o diagrama de Nyquist, obtido por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), é definido que quanto maior o diagrama de Nyquist maior a resistência do material, com isso observa-se que o ponto central representado em azul apresenta um maior diagrama quando comparado com o Exp. 1 (vermelho). Desta maneira confirmam-se as observações feitas na Figura 3 e na Tabela 4.

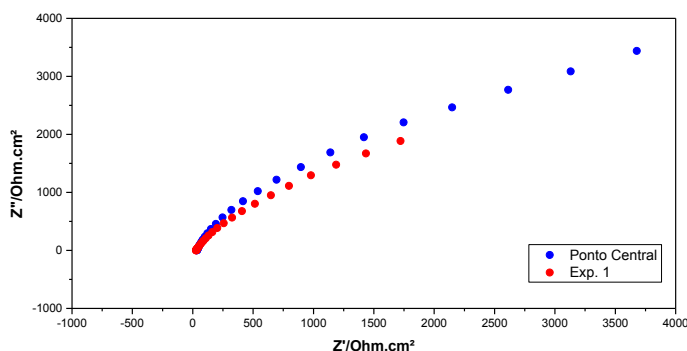


Figura 4: Diagrama de Nyquist para melhor e pior resultado de corrosão da liga Fe-Mo.

Na Figura 5 são apresentadas as micrografias com ampliação de 3000x da superfície da liga Fe-Mo para melhor e pior resultado de corrosão. Observa-se nas duas micrografias a presença de micro rachaduras. Na Figura 5 (a) observa-se a presença de micro rachaduras sem formação de nódulos. Apesar de apresentar micro rachaduras, por onde o meio corrosivo pode atacar o substrato, a micrografia é a do experimento que apresentou maior resistência à corrosão, esse resultado pode estar associado a possível formação de óxidos entre as micro rachaduras, criando uma película protetora. A Figura 5 (b) ilustra a micrografia do Exp. 1 que apresentou pior resultado de corrosão. A análise da micrografia permite confirmar a presença de micro rachaduras e a formação de nódulos. A liga do Exp. 1 apresentou micro rachaduras como a do ponto central. No entanto, os seus piores resultados de corrosão podem ser associados a não formação de óxido entre as micro rachaduras, que pode ter ocasionado o ataque do meio corrosivo ao substrato de cobre.

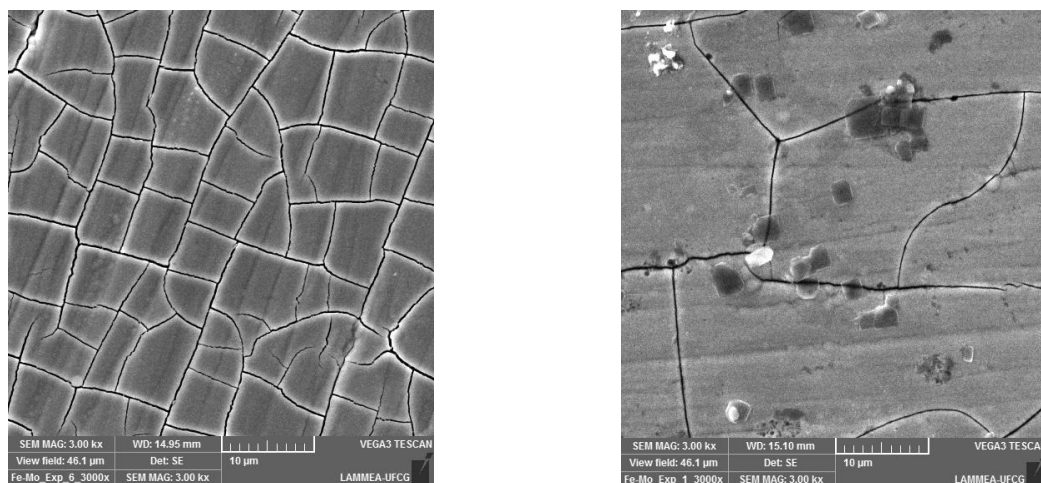


Figura 5: (a) Micrografia da superfície da liga Fe-Mo do ponto central (0) com ampliação de 3000x (densidade de corrente 60 mA/cm² e pH 6). (b) Micrografia da superfície da liga Fe-Mo do Exp. 1 com ampliação de 3000x (densidade de corrente 40 mA/cm² e pH 4).

Na Figura 6 é representado o difratograma de raios-X da liga Fe-Mo. Todos os revestimentos apresentaram o mesmo comportamento, no ângulo de 2θ igual 43° os revestimentos apresentaram uma banda larga que se caracteriza como sendo típica de revestimentos amorfos (ZHOU *et al.*, 2008; KUZNETSOV *et al.*, 2013).

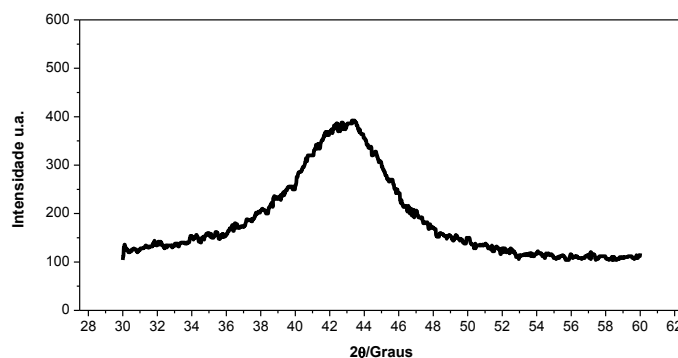


Figura 6: Difração de raios-X da liga Fe-Mo.

Conclusões

A obtenção da liga Fe-Mo pela eletrodeposição foi um sucesso. Observou-se que os parâmetros operacionais influenciaram significativamente nas propriedades físicas e químicas dos revestimentos.

A morfologia da liga Fe-Mo, apresentou micro rachaduras como também a formação de nódulos. A difração de raios-X, identificou que a liga Fe-Mo apresenta uma banda larga típica de revestimentos amorfos.

O revestimento que apresentou propriedades ótimas contra a corrosão foi o experimento do ponto central do planejamento fatorial (0,0), onde o depósito foi obtido com uma densidade de corrente de 60 (mA/cm²) e com pH 6. Já o revestimento que apresentou piores propriedades anticorrosivas foi o Exp. 1, o mesmo foi obtido com a densidade de corrente de 40 (mA/cm²) e com pH 4.

Referências Bibliográficas

BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A. Electrodeposition and characterization of binary Fe-Mo alloys from trisodium nitrilotriacetate bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 775, p. 146–156, 2016.

NIU, Z. J.; YAO, S. B.; ZHOU, S. M. In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of an Fe-Mo alloy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 455, n. 1–2, p. 205–207, 1998.

SANCHES, L. S.; MARINO, C. B.; MASCARO, L. H. Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphate-citrate acid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, p. 342–345, 2007.

STEINER, T.; MEKA, S. R.; BISCHOFF, E.; WALDENMAIER, T.; MITTEMEIJER, E. J. Nitriding of ternary Fe-Cr-Mo alloys ; role of the Cr/Mo-ratio. **Surface & Coatings Technology**, v. 291, p. 21–33, 2016.

WINIARSKI, J.; LEŚNIEWICZ, A.; P.POHL; SZCZYGIEL, B. The effect of pH of plating bath on electrodeposition and properties of protective ternary Zn-Fe-Mo alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 299, p. 81–89, 2016.

WINIARSKI, J.; TYLUS, W.; KRAWCZYK, M. S.; SZCZYGIEL, B. The influence of molybdenum on the electrodeposition and properties of ternary Zn-Fe-Mo alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 708–726, 2016.

ZHOU, Q.; GE, H.; WEI, G.; WU, Q. Influence of bath composition on the electrodeposition of cobalt-molybdenum amorphous alloy thin films. **Journal of University of Science and Technology Beijing (Mineral Metallurgy Materials)**, v. 15, n. 5, p. 611–617, 2008.