

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:

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Cu-Zn-Ni REVESTIDA NO AÇO A516 UTILIZADO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

AUTORES:

Marcio Gleisson Medeiros Gonçalves, Kleber Martiniano de Lima, Raíssa Alves Queiroga, Bianca de Oliveira Evaristo, Mikarla Baía de Sousa, Josiane Dantas Costa, 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.

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Cu-Zn-Ni REVESTIDA NO AÇO A516 UTILIZADO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Abstract

Corrosion in metallic equipment used in the petroleum industry is one of the factors that require attention, due to cost, to the extent of its prevention, combat and control. Some equipment is made with ASTM A516 steel, which has a good salesman and versatility of performance in the temperature of use, but is susceptible to corrosion cracks under tension in an atmosphere containing H_2S , being necessary the use of techniques to prevent and to delay the corrosive process. One of the common preventive methods used by the use of metallic coatings, which can be obtained by electrodeposition. Cu-Zn-Ni alloys are as coatings because of their good mechanical properties and corrosion resistance. On the other hand, this study aims to analyze the influence of nickel concentration on the corrosion resistance of the Cu-Zn-Ni alloy in three different electrolytic bath compositions, as well as to analyze a microstructure of the electrodeposited metallic coating, through the Electronic Microscope as well as to analyze the chemical composition of the coatings. The Cu-Zn-Ni alloy coatings were electrodeposited without A516 steel substrate at room temperature, pH 6, adjusted with ammonium hydroxide. The baths were prepared by varying the nickel sulfate concentration 4 times in each bath, a concentration of copper sulfate and zinc sulfate 0.005 and 0.010 Mol/L, respectively, a concentration of nickel sulfate and sodium citrate 0.001 and 0.025 Mol/L in the bath 1, 0.004 and 0.100 Mol/L in the bath 2 and 0.016-0.400 Mol/L in the bath 3, respectively. Through x-ray dispersive energy spectroscopy (EDX) tests, as well as a solution of increasing the chemical concentration on the surface of the coatings, the increase of nickel was followed in the samples according to the increase of the sulfate concentration of Nickel without electrolytic bath. In the morphological analysis through the MEV, the morphology of the coatings was altered with a variation of the nickel concentration, as well as the presence of nodules and refined grains. In the electrochemical impedance spectroscopy tests, it was found that the increase of the nickel sulfate concentration in the electrochemical bath caused an increase in the corrosion resistance to a certain extent, since a large increase of nickel sulfate did not produce a coating with high nickel content and consequently, it is no longer resistant to corrosion.

Introdução

A corrosão é um dos problemas que afetam toda a cadeia produtiva do petróleo. É uma constante o estudo e desenvolvimento de técnicas que visem prevenir e mitigar os danos causados pela ocorrência da corrosão, em equipamentos e superfícies metálicas. Nesse sentido, a utilização de revestimentos protetores é um dos principais métodos de proteção à corrosão. Dentre estes revestimentos, os metálicos são de uma grande importância industrial, por apresentarem boas propriedades mecânicas e físicas, como: alta dureza, resistência ao impacto, ductilidade e resistência à corrosão (KOTZ, J. C.; TREICHEL, 2005).

Existem diversos métodos que podem ser utilizados na fabricação de filmes finos, todos eles permitindo a obtenção de amostras com propriedades semelhantes. Dentre estas técnicas, destaca-se a eletrodeposição que é uma técnica que consiste na redução de metais carregados eletricamente para a superfície de um substrato por meio de uma corrente elétrica (ARAÚJO JÚNIOR, 2015).

Os revestimentos são compostos por ligas metálicas, dentre as quais pode-se destacar a liga de Cu-Zn-Ni, que possui boas propriedades mecânicas e acentuada resistência à corrosão (SOUSA, 2015), devido às características dos elementos que compõe essa liga, que se destacam pela capacidade

do níquel de melhorar as propriedades mecânicas, enquanto que o zinco diminui o ponto de fusão e minimiza a porosidade, e o cobre melhora a ductilidade da mesma.

Este estudo tem como objetivo estudar a influência da concentração de níquel na resistência à corrosão da liga Cu-Zn-Ni, em três diferentes composições de banho eletrolítico, analisando a microestrutura e a composição química dos revestimentos metálicos eletrodepositados.

Metodologia

Os parâmetros do banho utilizado na eletrodeposição englobam a concentração dos reagentes e o pH. Nesse caso variaram-se as concentrações dos reagentes sulfato de níquel e citrato de sódio. Os banhos foram compostos variando a concentração de sulfato de níquel em 4 vezes, em cada banho, para que dessa forma, a influência da concentração do níquel na resistência a corrosão fosse avaliada de forma mais significativa.

O tempo de deposição e a corrente, foram calculados segundo a equação da carga elétrica (Equação 1).

$$Q = i.t \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, Q = Carga elétrica;

i = Corrente;

t = Tempo de eletrodeposição.

Tabela 1. Composição dos banhos eletrolíticos de Cu-Zn-Ni.

Concentração Componente	Banho 1		Banho 2		Banho 3	
	Mol/L	g/L	Mol/L	g/L	Mol/L	g/L
Sulfato de Níquel	0,001	0,0657	0,004	0,2628	0,016	1,0514
Citrato de Sódio	0,025	1,8381	0,100	7,3525	0,400	29,4100
Sulfato de Cobre	0,005	0,1995	0,005	0,1995	0,005	0,1995
Sulfato de Zinco	0,010	0,7189	0,010	0,7189	0,010	0,7189

Eletrodeposição

O substrato utilizado foi uma placa de aço A516, cortado em dimensões com aproximadamente 1,86 cm x 1,66 cm e com área superficial média de 3,085 cm², embutido em resina PVC para melhor conexão com o eletrodo. A preparação do substrato foi feita através do polimento com lixas de diferentes granulações. O substrato foi inicialmente polido com quatro tipos de lixas: 100, 400, 600 e 1200 mesh para retirada de impurezas e homogeneização da superfície e em seguida foram submetidas a um tratamento químico com NaOH (10%) para a retirada de graxas e H₂SO₄ (1%) para ativação da superfície.

O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o cátodo (substrato) paralelo ao ânodo (folha de platina), sem que houvesse contato entre ambos para depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico de Cu-Zn-Ni. O pH foi ajustado adicionando ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado e hidróxido de amônio (NH₄OH) para reduzir e elevar o pH, respectivamente. Foi usado um pHmetro de

bancada da marca Quimis modelo Q400MT para realizar as medições de pH, sendo este ajustado em 6,0. O ajuste da densidade de corrente foi realizado por uma fonte de corrente contínua da marca Agilent modelo E3633A. Todos os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente.

Composição Química

A espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) é muito importante na análise de filmes depositados, pois essa análise permite a obtenção de informações sobre a incorporação de aditivos presentes no banho de deposição, outros metais ou impurezas. Deste modo, no caso da incorporação de aditivos a técnica pode nos auxiliar na compreensão do efeito do mesmo no processo de deposição e morfologia do filme (OLIVEIRA; CARLOS, 2008).

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Tescan VEGA3 SBH equipado com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150, para identificar os metais presentes na superfície dos revestimentos.

Morfologia

A Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV é uma técnica utilizada para analisar a microestrutura de um determinado material, permitindo entender as correlações microestrutura-defeitos-propriedades e prever as propriedades do material, quando estas correlações são estabelecidas (PACHECO, 2006).

A análise morfológica foi feita através do microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu Tescan modelo VEGA3 SBH, com ampliação de 1000 e 3000 vezes. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem.

Ensaio de Corrosão

Para realização dos ensaios de corrosão, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de aço A516 revestido com a liga Cu-Zn-Ni como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de 0,1256 cm². A distância entre os eletrodos foi fixada durante todos os experimentos. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado. As medidas eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday, com o intuito de reduzir tanto quanto possível o efeito de distúrbios causados por quaisquer sinais eletromagnéticos externos no sistema sob estudo.

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão, as correntes de corrosão e as resistências de polarização dos revestimentos de Cu-Zn-Ni. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ através de um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 302N conectado a um computador pelo *software* Nova 1.11. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo NaCl (cloreto de sódio) 3,5 % em solução a temperatura ambiente, simulando a água do mar.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no mesmo equipamento utilizado para a polarização potenciodinâmica linear, com um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 0,01V. Os dados de entrada utilizados nesta análise consistiram nos potenciais de circuito aberto. O procedimento adotado consistiu em ensaios de imersão contínua da área interna da célula, em solução aquosa de NaCl 3,5%, sob efeito da polarização nos potenciais

selecionados. Antes das medidas de EIS, os experimentos de OCP foram monitorados por 3600 segundos até atingir um valor estável.

Resultados e Discussão

Composição Química

Pelo EDX, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição química da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons (PACHECO, 2006). A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos através do EDX para os experimentos realizados.

Tabela 2. Resultados de composição química da liga Cu-Zn-Ni.

Experimento	Cu (wt %)	Zn (wt %)	Ni (wt %)
1	45,80	47,41	6,79
2	22,58	65,41	12,01
3	25,37	61,04	13,59

Através dos resultados encontrados, foi observado que houve mudança de composição química. Essa mudança já era esperada, devido ao aumento nas concentrações do sulfato de níquel e do citrato de sódio na elaboração dos banhos eletroquímicos para eletrodeposição da liga Cu-Zn-Ni. Analisando a quantidade de níquel presente em cada experimento, verificamos que o aumento no teor desse metal seguiu-se de acordo com o aumento na concentração do sulfato de níquel (Exp. 1 < Exp. 2 < Exp. 3) e do experimento 2 para o experimento 3 essa variação foi baixa, já que a concentração de sulfato de níquel foi quadruplicada de um experimento para outro.

No experimento 2 houve uma diminuição no teor de cobre e um aumento no teor de zinco, se comparado ao experimento 1. E no experimento 3, observou-se uma diminuição de zinco e aumento de cobre em relação ao segundo experimento.

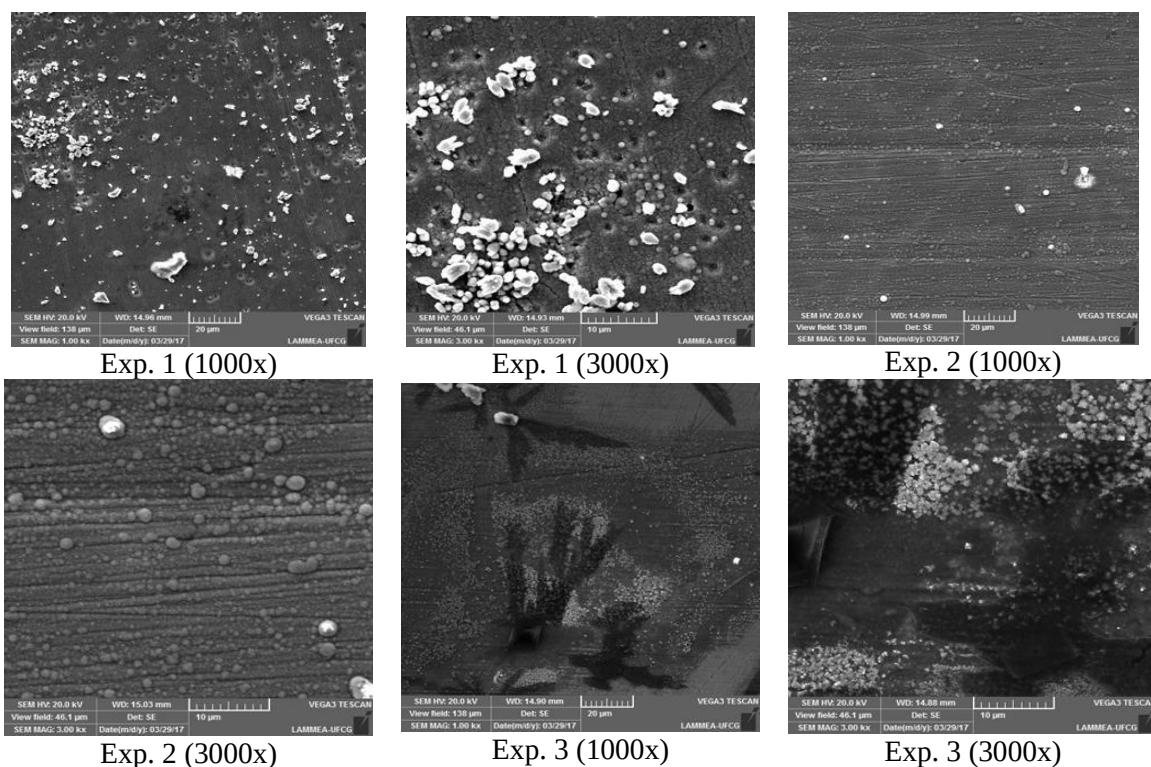
Morfologia

O experimento 1 mostra uma superfície irregular com formação de nódulos de diferentes formatos, esse comportamento pode estar associado à maior concentração de cobre no revestimento.

No experimento 2, observamos uma superfície homogênea, já que temos a presença de nódulos de formatos semelhantes, comportamento similar foi encontrado por Garcia *et al.* (2013), para a liga Cu-Zn. Já no experimento 3, ocorreu um aumento no percentual de níquel que proporcionou a formação de uma superfície com diferentes formações de grãos refinados. Na ampliação de 1000x foram observadas regiões escuras mostrando assim heterogeneidade na superfície.

Através das análises de composição química que foram feitas na superfície nodular dos revestimentos, verificou-se que nos nódulos estão presentes uma quantidade maior do metal zinco em relação aos metais cobre e níquel.

Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos experimentos 1, 2 e 3 com ampliação de 1000 e 3000x.



Avaliação da corrosão

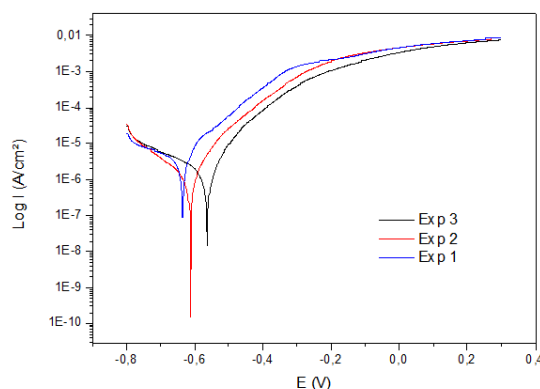
No estudo da resistência à corrosão, comumente é empregada a análise de gráficos de polarização. Nesses gráficos cada curva representa o potencial em corrosão em relação a corrente de corrosão (normalmente expressa por $\log I$), deve-se observar a extensão do “mergulho” de cada curva, quanto maior esse “mergulho” significa que o material em questão possui uma maior capacidade de resistir à corrosão. O ponto onde essa curva tem o menor valor de corrente de corrosão ($\log I$) é o ponto que indica o potencial de corrosão do material. Quanto maior o potencial de corrosão maior será a sua resistência à corrosão, já em relação à corrente, quanto menor esse valor maior será a resistência à corrosão do material.

Inicialmente foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL), que estão apresentadas na Figura 2. Observa-se na Figura 2 que as curvas de polarização ficaram muito próximas e, para saber com maior precisão qual foi o experimento com maior resistência à corrosão, se fez necessário analisar os parâmetros eletroquímicos (potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}) e resistência à polarização (R_p)). Através do *software* Nova 1.11, os parâmetros eletroquímicos foram extraídos por meio da extrapolação das retas de Tafel e os dados obtidos estão listados na Tabela 3.

De acordo com a Tabela 3, observa-se que o revestimento mais resistente à corrosão foi o obtido no experimento 2, já que o mesmo apresentou menor corrente de corrosão e maior resistência à polarização. Ao analisar a Tabela 2, percebe-se que o experimento 2 possui maior teor de níquel quando comparado ao experimento 1. Alguns trabalhos na literatura (SANTANA; LUIZ; OLIVEIRA, 2006) relatam que o aumento do teor de níquel nos depósitos causa um aumento da resistência à corrosão. Foi possível verificar também que o experimento 2 possui a menor quantidade de cobre e maior de zinco dentre os três experimentos, segundo ZHOU; DENG; SU (2010) a adição do zinco à liga Cu-Ni provocou um curioso aumento da resistência à corrosão.

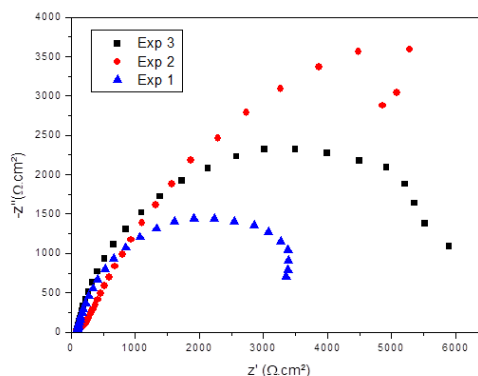
Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos dos revestimentos de CuZnNi extraídos das curvas de polarização.

Experimentos	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA)	R _p (KΩ)
1	-0,636	9,89	6,23
2	-0,614	1,31	18,07
3	-0,564	1,39	15,47

Figura 2. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear dos revestimentos de CuZnNi, obtidas em eletrólito que simula a água do mar.

Com o propósito de verificar o comportamento corrosivo obtido nos ensaios de polarização, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados e os resultados estão apresentados sob a forma de diagrama de Nyquist, na Figura 3. O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível (ES-SALAH *et al.*, 2004).

Os diagramas de Nyquist dos experimentos apresentados na Figura 3 revelaram semicírculos que caracterizam o fenômeno da transferência de carga, em um único momento, sendo assim, confirmando o observado nas curvas de polarização, não há formação de filme de passivação. Observou-se que o semicírculo do experimento 2 possui diâmetro maior que os outros experimentos, este fato também confirma os resultados obtidos nos ensaios de polarização, ou seja, o experimento 2 apresentou maior resistência à corrosão.

Figura 3. Diagramas de Nyquist dos revestimentos de CuZnNi, obtidos em eletrólito que simula a água do mar.

Conclusões

Verificou-se que o aumento da concentração do sulfato de níquel no banho eletroquímico produziram revestimentos com maior teor de níquel (Exp. 2 e 3), que apresentaram superfície mais compacta e homogênea, assim como uma redução significativa na concentração de cobre e um aumento no teor de zinco, que resultou em um aumento na resistência à corrosão até certo ponto, pois um aumento demasiado do sulfato de níquel e do sulfato de zinco (Exp. 3) não produziu um revestimento com teor níquel elevado e consequentemente, o revestimento não foi o mais resistente à corrosão.

Referências Bibliográficas

ARAÚJO JÚNIOR, J. N. **Obtenção e caracterização de filmes de ni e tricamadas de ni/cu/ni produzidos por eletrodeposição.** Dissertação (mestrado). 2015. Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

ES-SALAH, K.; KEDDAM, M.; RAHMOUNI, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17–18, p. 2771–2778, 2004.

GARCIA, J. R.; LAGO, D. C. B. Do; SILVA, F. L. G.; D'ELIA, E.; LUNA, A. S.; SENNA, L. F. De. Statistic evaluation of cysteine and allyl alcohol as additives for Cu-Zn coatings from citrate baths. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 392–403, 2013.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M. **Química geral 2 e reações químicas.** São Paulo: Thomson Learning Edições, 2005.

OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. **Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de zn-ni. caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de zn-ni.** Dissertação (mestrado). 2008. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2008.

PACHECO, L. C. M. **Eletrodeposição de cuni em meio de sulfato. uma nova abordagem.** Dissertação (mestrado). 2006. Universidade Federal do Ceará, 2006.

SANTANA, R. A. C. de; LUIZ, A.; OLIVEIRA, M. De. ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO BANHO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA DE Ni-Cu-W. In: X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, **Anais**.2006.

SOUSA, M. B. **Estudo da caracterização da liga cu-zn-ni obtida pelo processo da eletrodeposição.** Dissertação (mestrado). 2015. UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 2015.