

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DA LIGA Mo-Co-Fe OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO E AVALIAR O EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE E pH DO BANHO

Alison Silva Oliveira¹; José Anderson Machado Oliveira¹; Ana Regina Nascimento Campos¹; Shiva Prasad¹; Renato Alexandre Costa de Santana¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Biologia e Química, Centro de Educação e Saúde, Sítio Olho D'água da Bica, S/N, CP: 58175-000, Cuité, PB, Brasil. – alison.oliveira18@gmail.com

RESUMO

Devido aos danos causados por processos corrosivos sobre superfícies metálicas despertou-se o interesse no desenvolvimento de tecnologias capazes de amenizar os prejuízos causados pela corrosão. Dentre estas tecnologias temos a utilização de revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição. Esta técnica permite a obtenção de revestimentos formados por metais puros ou pela combinação de dois ou mais metais para formação de uma liga. Os revestimentos obtidos por essa técnica pode ter propriedades superiores, por exemplo: melhor resistência à corrosão, maior dureza, melhoria nas propriedades magnéticas, dentre outras. Neste trabalho avaliou-se a eletrodeposição de uma liga ternária formada por Mo, Co e Fe sobre um substrato de Cu. Foi utilizado um planejamento experimental 3² associado à metodologia superfície de resposta (MSR). Foi avaliado a influencia dos parâmetros densidade de corrente e pH do banho sobre as propriedades da liga Mo-Co-Fe o experimento que apresentou maior resistência a corrosão foi o experimento 6 com uma composição química de 44,63 (wt%) de Mo, 36,38 (wt%) de Co e 18,99 (wt%) de Fe com uma eficiência de corrente 7,66 (%), a resistência a polarização foi de (1509 Ohm.cm²) com a densidade de corrente de corrosão de (2,541 × 10⁻⁵ A/cm²), nas condições 40 (mA/cm²) de densidade de corrente com o pH 8. A liga com maior resistência a corrosão não apresentou tricas ou nódulos e apresentou caráter amorfo.

Palavras-chave: Eletrodeposição, corrosão, liga de Mo-Co-Fe.

1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição consiste em se aplicar uma corrente elétrica, geralmente contínua, sobre uma determinada superfície de contato formando assim um revestimento metálico. A deposição pode acontecer em superfície condutora como: metais, ligas metálicas, aço carbono e latão, dentre outras. [SANTANA et al., 2003].

Nos dias atuais houve um grande interesse em se estudar ligas que contem os

metais cobalto e ferro, pois ligas de Co-Fe apresentam excelentes propriedades magnéticas, mecânicas incluindo boa permeabilidade elétrica e estabilidade elétrica. Outros metais podem ser adicionados à liga de Co-Fe, como, por exemplo, W, Mo e V, originando assim uma liga ternária com melhores propriedades tais como, dureza, maior durabilidade do revestimento, maior resistência à corrosão, estabilidade térmica, entre outras [NOCE et al., 2014]. Os elementos do grupo do ferro fornecem ao

revestimento excelentes propriedades como: alta resistência à corrosão, boa capacidade de pintura. Ao introduzido o molibdênio ao revestimento, por exemplo, ele propicia ao revestimento maior dureza, maior resistência ao desgaste e maior resistência à corrosão. [WINIARSKI et al., 2016].

Houve estudos sobre o molibdênio e chegou à conclusão de que o mesmo não pode ser eletrodepositado sozinho em uma solução aquosa, mas a sua eletrodeposição pode ser alcançada através da codeposição induzida, onde o mesmo é induzido por elementos do grupo do ferro (Fe, Ni e Co) [NIU et al., 1998].

Revestimentos de Fe-Co, apresentam melhorias para as superfícies em que foram depositados. Apresentando uma elevada importância para o âmbito industrial [QIANG et al., 2010].

Estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de encontrar novos revestimentos que possam substituir os revestimentos tradicionais de cromo duro, visto que o cromo em elevadas temperaturas perde algumas de suas propriedades. Além disso, a utilização de íons Cr^{6+} na formulação do banho eletrolítico utilizado para obtenção desses revestimentos podem trazer diversos danos ambientais devido a sua elevada toxicidade. Entre esses novos revestimentos cabe destaque as ligas de

Ni-W, Ni-W-B, Ni-P, Co-W, Co-P, etc. [SRIVASTAVA et al., 2013].

O presente trabalho teve como objetivo obter a liga Mo-Co-Fe por eletrodeposição, tendo um dos focos a aplicação desse revestimento protetor em válvulas, dutos empregado no armazenamento e transporte de petróleo. Neste processo de obtenção foi avaliado o efeito das variáveis densidade de corrente e pH do banho eletrolítico sobre os resultados de composição química, eficiência de corrente, morfologia superficial e resistência à corrosão da liga. Para avaliação dos melhores resultados foi utilizado um planejamento experimental completo 2^2 associado à metodologia de superfície de resposta (MSR).

2. METODOLOGIA

2.1 Eletrodeposição

Os reagentes utilizados na eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe são apresentados na Tabela 1. Os reagentes utilizados são de alto grau analítico, o pH do banho eletrolítico foi ajustado com H_2SO_4 (50% v/v) ou com NH_4OH (concentrado).

Tabela 1: **Reagentes utilizados para a eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe.**

Reagentes	Concentração (mol/L)
Sulfato de Cobalto	0,05
Sulfato de Ferro	0,01
Molibdato de Sódio	0,03
Citrato de Sódio	0,10

As ligas foram eletrodepositadas sobre um substrato de cobre com área superficial de 8 cm². Antes da 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 limpeza do substrato e lavado com água destilada e submerso em H₂SO₄ (1% v/v) para a ativação da superfície.

Após o tratamento da placa de cobre a mesma foi levada para o banho eletrolítico, para dar início ao processo de eletrodeposição. 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. A temperatura do banho foi mantida em 25°C ± 2°C. Todos os experimentos foram submetidos a uma carga de 300 Coulombs.

2.2 Planejamento experimental

Na eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe utilizou-se um planejamento experimental 3², com dois pontos centrais, totalizando 10 experimentos. As variáveis densidade de corrente e pH do banho foram avaliadas nos níveis codificados -1, 0 e +1, baixo, central e

alto, respectivamente (Tabela 2). Para análise dos resultados obtidos no planejamento foi utilizado o software STATISTICA®, versão 8.0.

Tabela 2: Níveis reais e codificados das variáveis avaliadas no planejamento 3².

Variáveis independentes	Valores codificados		
	-1	0	+1
Valores reais			
Densidade de corrente (mA/cm ²)	20	40	60
pH	4	6	8

2.3 Determinação da composição química, caracterização da superfície e estrutura física.

A determinação da composição química da liga Mo-Co-Fe foi realizada utilizando a técnica de energia dispersiva de raios-X, utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da TESCAN, com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.

A morfologia dos eletrodepósitos 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 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. Faixa de varredura foi de 30 a 60° (2 θ).

2.4 Eficiência de corrente

A eficiência de corrente (EC) foi determinada através da composição química da liga e da carga utilizada no processo de eletrodeposição, por meio das leis de Faraday de acordo com a equação [1]:

$$EC = \frac{\text{massa do deposito} \times 100}{\text{massa teorica \u00e7a parte das leis de Faraday}}$$

$$= \frac{W}{EW \times I \times \frac{t}{F}} = \frac{W \times F}{I \times t} \times \frac{ci \times ni}{Mi} \times 100 \quad [1]$$

Onde W é a massa que foi depositada (g), t é o tempo da deposição (s), I é a densidade de corrente (A), EW é o peso equivalente da liga (g.equiv⁻¹), ci é a fração do peso do elemento depositado, ni é o número de elétrons que cada átomo do metal, Mi é a massa atômico do elemento metálico (g.mol⁻¹) e F é a constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹). [OLIVEIRA et al., 2015].

2.5 Teste de corrosão

Para 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 Mo-Co-Fe, um contra eletrodo de platina em formato de espiral e como referencia utilizou-se um eletrodo de

calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂). Os ensaios de corrosão foram realizados em solução corrosiva de NaCl 3,5% a temperatura ambiente de 25 °C ± 2 °C.

2.5.1 Polarização Potenciodinâmica Linear

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 obtenção e tratamento dos dados utilizou-se Software GPES.

2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para análise de impedância foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, 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. Para obtenção e tratamento de dados utilizou-se Software FRA2.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra a matriz experimental completa com as variáveis: densidade de corrente ($j = \text{mA}/\text{cm}^2$) e pH, e os resultados obtidos: composição química dos

Tabela 3: Matriz do planejamento fatorial 3^2 (variáveis e respostas).

Exp.	j (mA/cm^2)	pH do banho	Mo (wt%)	Co (wt%)	Fe (wt%)	EC (%)
1	+1(60)	-1(4)	50,10	32,49	17,41	8,44
2	+1(60)	0 (6)	45,24	29,20	25,56	7,61
3	+1(60)	+1(8)	48,67	38,10	13,23	5,41
4	0 (40)	-1(4)	47,22	39,21	13,57	10,89
5	0 (40)	0 (6)	46,38	23,90	29,72	10,29
6	0 (40)	+1(8)	44,63	36,38	18,99	7,26
7	-1(20)	-1(4)	45,32	43,56	11,12	26,66
8	-1(20)	0 (6)	44,77	27,55	27,68	13,22
9	-1(20)	+1(8)	47,22	27,55	25,23	10,32
10	0 (40)	0 (6)	44,68	23,91	31,41	10,04

Observa-se na Tabela 3 que o molibdênio depositou em maior quantidade em todos os experimentos, seguido pelo o cobalto e o que apresentou menor quantidade nos revestimentos foi o ferro. O revestimento que apresentou a maior eficiência de corrente (EC %) foi no experimento 7 (26,66%) esta liga foi obtida nas condições de 20 mA/cm^2 e pH 4. Este comportamento pode ser associado ao maior percentual de cobalto na liga. As superfícies de respostas para o percentual em massa do Mo (wt%), Co (wt%) e Fe (wt%) através dos efeitos sofridos pelas variáveis de entrada (densidade de corrente e pH do banho), são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

Observa-se na Figura 1 que com uma densidade de corrente de 60 (mA/cm^2) e com

metais (percentual em massa: wt%) de Mo, Co e Fe e eficiência de corrente (%).

pH na faixa de 4 a 8 foram obtidos os maiores percentuais em massa de molibdênio. Com valores de densidade de corrente entre 20 e 40 (mA/cm^2) e com toda faixa de pH entre 4 e 8 se obteve o menor percentual em massa do molibdênio na liga.

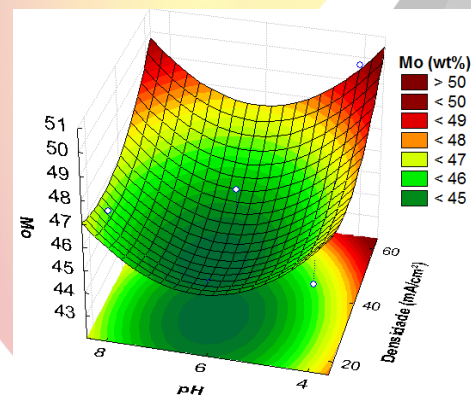


Figura 1: Superfície de resposta do percentual de massa do molibdênio (wt%): densidade de corrente (mA/cm^2) vs. pH.

Observa-se na Figura 2 que em toda faixa da densidade de corrente entre 20 e 60

(mA/cm²) e com pH 4 se obteve o maior percentual de cobalto. O menor percentual depositado foi com valores de densidade de corrente entre 20 e 60 (mA/cm²) com o pH 6. Desta maneira é notável que a variável de entrada pH do banho apresentou uma maior influência para a redução do cobalto em relação com a densidade de corrente.

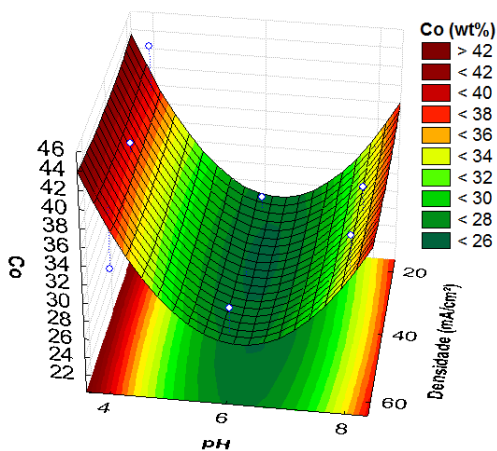


Figura 2: Superfície de resposta do percentual em massa do cobalto (wt%): densidade de corrente (mA/cm²) vs. pH.

Na Figura 3 é apresentada a superfície de resposta para o percentual em massa do ferro, onde ao analisar percebe-se que em toda a faixa de densidade de corrente entre 20 e 60 (mA/cm²) e com valores de pH superior 4 e inferior a 8 obteve o maior percentual em massa do ferro. Com valores de densidade de corrente entre 20 e 60 (mA/cm²) e com pH 4 se obteve o menor percentual em massa do ferro. Desta maneira observa-se que as duas variáveis densidade de corrente e pH do banho tiveram influência sobre a redução do ferro.

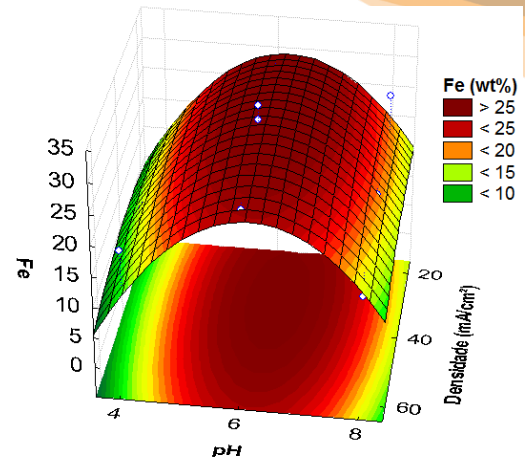


Figura 3: Superfície de resposta do percentual em massa de ferro (wt%): densidade de corrente (mA/cm²) vs. pH.

Na Figura 4 é apresentada a superfície de resposta para a eficiência de corrente. Os maiores valores de eficiência de corrente foram obtidos com densidade de corrente entre 20 e 40 (mA/cm²) e com pH entre 4 e 6. Já os menores valores para eficiência de corrente foram observados com a densidade de corrente de 60 (mA/cm²) e com o pH 8. Portanto, observa-se que os maiores valores da eficiência de corrente, foram obtidos com valores de densidade de corrente baixa, este resultado é importante no ponto de vista industrial, pois é possível obter a liga de Mo-Co-Fe com uma boa eficiência com baixos valores de densidade de corrente, ou seja, baixo custo elétrico na eletrodeposição da liga.

Na Tabela 4 temos as repostas de corrente de corrosão (I_{corr}) e resistência de polarização (R_p), obtidos através dos testes de corrosão (PPL).

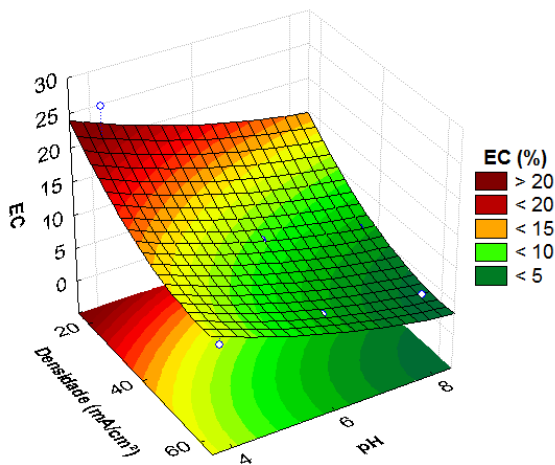


Figura 4: Superfície de resposta da eficiência de corrente (EC, %): densidade de corrente (mA/cm^2) vs. pH.

Tabela 4: Matriz do planejamento experimental 3^2 e as respostas para os ensaios de **corrosão**.

Exp.	j (mA/cm^2)	pH do banho	I_{corr} (A/cm^2)	R_p ($\text{Ohm}.\text{cm}^2$)
1	+1(60)	-1(4)	$7,106 \times 10^{-5}$	622
2	+1(60)	0 (6)	$5,877 \times 10^{-5}$	633,9
3	+1(60)	+1(8)	$3,252 \times 10^{-5}$	1362
4	0 (40)	-1(4)	$3,085 \times 10^{-5}$	723,3
5	0 (40)	0 (6)	$4,965 \times 10^{-5}$	794,4
6	0 (40)	+1(8)	$2,541 \times 10^{-5}$	1509
7	-1(20)	-1(4)	$1,528 \times 10^{-4}$	364
8	-1(20)	0 (6)	$3,547 \times 10^{-5}$	1244
9	-1(20)	+1(8)	$3,729 \times 10^{-5}$	1050
10	0 (40)	0 (6)	$4,009 \times 10^{-5}$	779,8

Através da Tabela 4, podemos observar que o experimento que apresentou melhor resistência no meio corrosivo em que foi exposto, foi o Exp. 6, pois o mesmo apresentou uma maior resistência de polarização ($1509 \text{ Ohm}.\text{cm}^2$) e menor densidade de corrente de corrosão ($2,541 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$) e o experimento que apresentou piores resultados foi o Exp. 7, devido ter menor resistência de polarização (364

$\text{Ohm}.\text{cm}^2$) e maior densidade de corrente de corrosão ($1,528 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$). Quanto maior a resistência de polarização, maior será a resistência do revestimento no meio corrosivo e quanto menor a corrente de corrosão, menor será oxidação do revestimento e vice-versa.

A Figura 5 apresenta as curvas de polarização da liga Mo-Co-Fe. Podemos observar que realmente o experimento 6 tem uma maior resistência contra corrosão em

relação ao experimento 7, isso se deve ao fato de que o revestimento do experimento 6 tem um valor de potencial de corrosão (E_{corr}) mais nobre quando comparado com o revestimento do experimento 7. Apresentando assim melhores propriedades anticorrosivas.

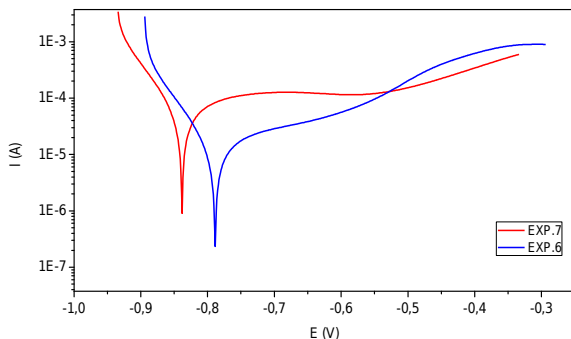


Figura 5: Gráfico: curvas de PPL da liga Mo-Co-Fe.

A Figura 6 apresenta os diagramas de impedância da liga Mo-Co-Fe. Através do diagrama de impedância podemos observar que o experimento 6 apresenta um maior diâmetro do diagrama de impedância em relação ao experimento 7, estes resultados confirmam as observações feitas nas curvas de PPL.

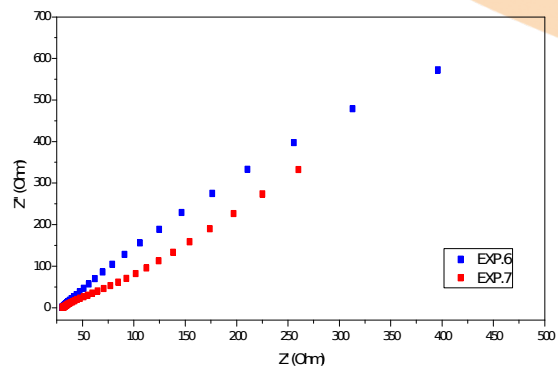


Figura 6: Diagrama de Nyquist da liga Mo-Co-Fe.

Na Figura 7 temos o difratograma de raios-X da liga Mo-Co-Fe para o maior e menor percentual em massa do molibdênio obtido nos revestimentos, onde no ângulo de 2θ igual a 44° o revestimento apresenta uma banda larga típico de revestimentos amorfos. [SANTANA et al., 2007].

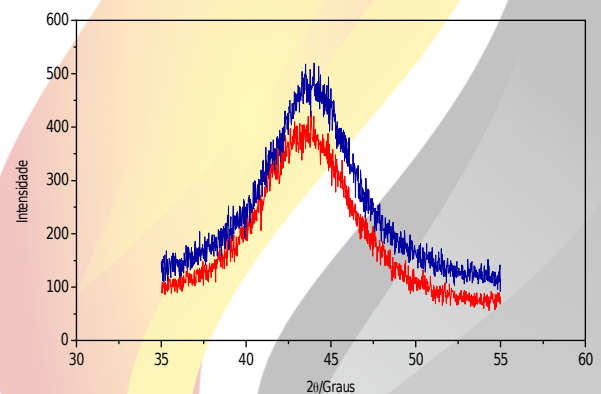


Figura 7: Difratograma de raio-X da liga Mo-Co-Fe.

Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os MEV dos revestimentos selecionados nos testes de corrosão.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

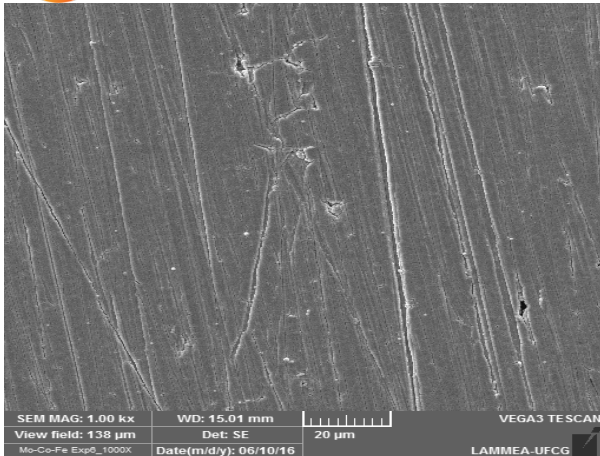


Figura 8: Micrografia da superfície da liga Mo-Co-Fe do experimento 6 com ampliação de 1000x (densidade de corrente 40 mA/cm² e pH 8).

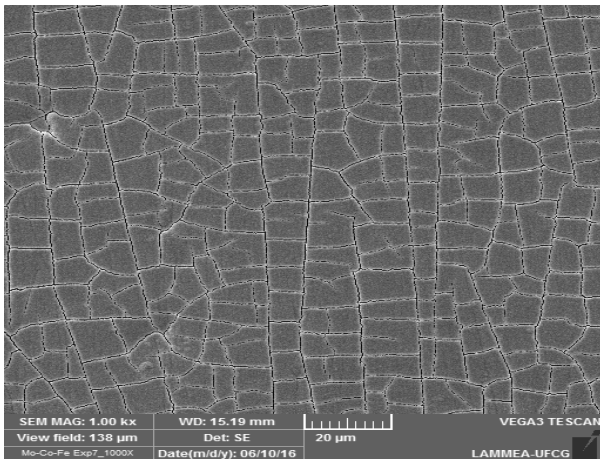


Figura 9: Micrografia da superfície da liga Mo-Co-Fe do experimento 7 com ampliação de 1000x (densidade de corrente 20 mA/cm² e pH 4).

Na imagem da superfície do experimento 6 (Figura 8), observa-se uma superfície aparentemente lisa sem formação de micro rachaduras ou trincas, tal aspecto pode estar associado ao seu comportamento perante a corrosão, pois o mesmo apresentou melhores propriedades anticorrosiva com a maior resistência de polarização e menor corrente de corrosão. Uma análise da

superfície do experimento 7 (Figura 9), fica perceptível a formação de micro rachaduras ou trincas, este comportamento pode estar associado aos piores valores nos testes de corrosão desse revestimento, pois o mesmo apresentou menores valores de resistência a polarização (R_p) e maiores valores de corrente de corrosão (I_{corr}), pois através dessas micro rachaduras o meio corrosivo pode entrar em contato com o substrato de cobre, ocasionando assim a oxidação do substrato.

4 CONCLUSÕES

A liga Mo-Co-Fe, foi obtida com sucesso por meio da técnica de eletrodeposição, seguindo os parâmetros operacionais estabelecidos neste estudo.

Observou que o pH e a densidade de corrente influenciaram diretamente na redução do Mo, Co e Fe. Os maiores valores do percentual em massa do Mo (wt%) foi obtido em altas densidades de corrente e pH baixo. O maior percentual em massa do Co (wt%) foi obtido em toda faixa de densidade de corrente com um pH baixo e o maior percentual em massa do Fe (wt%) foi obtido em toda a faixa de densidade de corrente com o pH superior 4 e inferior a 8. Os valores ótimos dos parâmetros operacionais para boas propriedades anticorrosivas como maior resistência a polarização (R_p) e menor corrente de corrosão (I_{corr}), foram com a

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

densidade de corrente 40 mA/cm² com o pH 8 e em temperatura ambiente.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Mecânica da UFCG pelas análises de MEV e EDS.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, p. 205-207, 1998.

NOCE, R. D.; BENEDETTI, A. V.; MAGNANI, M.; PASSAMANI, E. C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D. R.; OSPINA, C. A. *Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co–Fe–W alloys*. Journal of Alloys and Compounds, v. 611, p. 243-248, 2014.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUZA, M. B.; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N., SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. *Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys*

coatings. Journal of Alloys and Compounds, v. 619, p. 697-703, 2015.

QIANG, C.; XU, J.; XIAO, S.; JIAO, Y.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; ZHOU, Z. *The influence of pH and bath composition on the properties of Fe–Co alloy film electrodeposition*. Applied Surface Science, v. 257, p. 1371-1376, 2010.

SANATANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. *REVESTIMENTO ELETROLÍTICO COM UMA LIGA AMORFA DE Ni–W–B, RESISTENTE À CORROSÃO E AO DESGASTE*. Eclética Química, v. 28, n. 1, p. 69-76, 2003.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. *OTIMIZAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO DA LIGA Fe–W–B RESISTENTE À CORROSÃO*. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 360-365, 2007.

SRIVASTAVA, M.; ANANDAN, C.; GRIPS, V. K. W. *Ni–Mo–Co ternary alloy as a replacement for hard chrome*. Applied Surface Science, v. 285P, p. 167-174, 2013.

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.