

Caracterização de eletrodepósitos de CuZn obtidos de soluções alcalinas contendo partículas de Al_2O_3 .

Characterization of CuZn electrodeposits obtained from alkaline solutions containing Al_2O_3 particles.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi obter, por eletrodeposição, revestimentos compósitos de matriz metálica CuZn com partículas de Al_2O_3 como fase dispersa, empregando uma célula de fluxo. Microdureza (MD) e resistência à corrosão (RCorr) foram avaliadas. A solução de eletrodeposição foi alcalina, com EDTA. A célula de fluxo permitiu controlar a velocidade da solução e o ângulo de impacto de 90° contra a superfície do eletrodo. A eletrodeposição foi galvanostática, com densidades de corrente catódicas (i_g) de 15 e 30 $mAcm^{-2}$ com e sem partículas de Al_2O_3 na solução. A microdureza dos revestimentos com Al_2O_3 foi aumentada comparando-se com a matriz pura CuZn apenas para i_g de 15 $mAcm^{-2}$. Para i_g de 30 $mAcm^{-2}$ Al_2O_3 não altera a MD comparando-se com 15 $mAcm^{-2}$, mas com uma tendência a ser menor que CuZn nesta i_g . RCorr foi maior nos revestimentos de 15 $mAcm^{-2}$, comparando-se com 30 $mAcm^{-2}$, independentemente de Al_2O_3 . No entanto, para 30 $mAcm^{-2}$, Al_2O_3 durante a eletrodeposição aumenta RCorr. Com esses dados, para o objetivo de proteção contra corrosão com erosão, os revestimentos obtidos a 15 $mAcm^{-2}$ seriam os adequados. Porém, com esses resultados, não é possível concluir que revestimentos compósitos de CuZn- Al_2O_3 foram obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos de matriz CuZn. Corrosão. Microdureza. Eletrodeposição. Alumina (Al_2O_3).

ABSTRACT

The aim of this work was to obtain, by electrodeposition, metal-matrix CuZn composite coatings with Al_2O_3 particles dispersed phase by employing a flow-cell. Microhardness and corrosion resistance (CR) were evaluated. Electrodeposition solution was alkaline with EDTA and the flow-cell allowed control of solution velocity and the 90° impact angle to the electrode surface. Galvanostatic electrodeposition was performed with cathodic current densities (i_g) of 15 and 30 $mAcm^{-2}$ with and without Al_2O_3 particles in the solution. Microhardness of coatings with Al_2O_3 was higher than pure CuZn matrix only for i_g of 15 $mAcm^{-2}$. For i_g of 30 $mAcm^{-2}$ Al_2O_3 makes microhardness to be practically the same as that for 15 $mAcm^{-2}$, but with a tendency to be smaller than pure CuZn at this i_g . CR was higher for coatings at i_g of 15 $mAcm^{-2}$ compared to those at 30 $mAcm^{-2}$ independent of Al_2O_3 . However, for i_g of 30 $mAcm^{-2}$ the presence of Al_2O_3 during electrodeposition makes a tendency of increase CR. With these data, for the aim of corrosion-erosion protection, coatings obtained at i_g of 15 $mAcm^{-2}$ will be adequate. However, with this results it is not possible conclude that composite coatings of CuZn- Al_2O_3 are being obtained.

KEYWORDS: CuZn metal-matrix composite. Corrosion. Microhardness. Electrodeposition. Alumina (Al_2O_3).

Falconny Rodrigues Sensato
Oliveira
falconny@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Cornélio Procópio,
Paraná, Brasil

Paulo Cezar Tulio
pauloctulio@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Cornélio Procópio,
Paraná, Brasil

Maria Isabel da Silva
mariaisabel0808@outlook.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Cornélio Procópio,
Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Componentes mecânicos presentes em processos industriais estão sujeitos a fenômenos que podem causar desvio da sua função requerida como a corrosão com erosão. Na indústria petroquímica, encontra-se areia nas correntes de produção que podem causar corrosão com erosão prejudicando flanges e válvulas (GOMES, 2005). Os componentes necessitam, portanto, de proteção, podendo ser esta por revestimentos superficiais.

Revestimentos superficiais podem ser aplicados por eletrodeposição. A eletrodeposição é a técnica fundamental da indústria da galvanoplastia, que engloba tratamentos superficiais de proteção do metal base (LOWENHEIM, 1974). Tratamentos superficiais são de grande importância para minimizar as perdas por corrosão dos materiais base, pois estas poder chegar a 3,5% do PIB em países industrializados.

No contexto da corrosão com erosão, revestimentos superficiais de compósitos de matriz metálica com fase dispersa de partículas cerâmicas duras seriam tratamentos adequados. Estes revestimentos possuem a combinação de resistência à corrosão e alta dureza, altamente desejável para este contexto. Estes revestimentos podem ser obtidos por eletrodeposição (MUSIANI, 2000). Revestimentos dessa natureza são conhecidos como eletrocompósitos.

Para elevar a microdureza desses revestimentos necessita-se que haja uma fração volumétrica adequada da fase dispersa incorporada à matriz metálica. Nesse sentido, o controle das condições hidrodinâmicas é crítico durante a eletrodeposição. Em sistemas onde a fase dispersa consistirá de partículas de dimensões fora da região coloidal (> 500 nm), forças gravitacionais preponderam nas partículas e a convecção forçada é necessária para levar as partículas até a superfície do eletrodo onde cresce a matriz metálica.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de revestimentos compósitos de matriz metálica CuZn com partículas duras de Al_2O_3 e avaliação de suas propriedades de resistência à corrosão e resistência ao desgaste pela avaliação da microdureza. Estes revestimentos foram obtidos por eletrodeposição empregando banhos contendo EDTA como complexante. Estudos anteriores mostram que um ângulo de impacto de 90° da solução na superfície do eletrodo forneceram revestimentos com maiores microdurezas (OLIVEIRA e TULIO, 2018). Neste trabalho, foi desenvolvida uma célula eletrolítica que permitiu controle rigoroso da condição hidrodinâmica por meio do ajuste da velocidade e impacto da solução a 90° .

MATERIAL E MÉTODOS

A solução de eletrodeposição foi: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,06 M + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,14 M + NaOH 3 M + EDTA 0,35 M (ALMEIDA, Moacyr R. H. et al, 2016). Nesta solução adicionaram-se partículas de Al_2O_3 (99,85%) com diâmetro médio de 3,4 μm . Foram analisadas duas concentrações ($C_{Al_2O_3}$): 0 g/L e 10 g/L, as eletrodeposições em 0 g/L foram realizadas para posterior comparação. Observou-se uma redução significativa da Zn^{2+} e para o volume de solução utilizado, uma massa de 0,0891 g

de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ era reposta. A concentração de Cu^{2+} , por sua vez, aumentava pela dissolução do ânodo. Por isso, a solução era trocada após 4 deposições.

Chapas retangulares de aço SAE 1020 embutidas em resina epóxi com área eletroativa de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ foram utilizadas como eletrodos de trabalho (ET). Antes da imersão os eletrodos passavam por um pré-tratamento da superfície exposta com lixas de granulação 200, 400 e 600. Após isto, lavagem com água deionizada e álcool etílico. Para eliminar problemas de falta de aderência dos revestimentos de CuZn diretamente sobre o aço, foi realizado um pré-depósito de cobre a partir de uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,14 M + NaOH 3 M + d-Sorbitol 0,2 M. Este fora obtido com uma densidade de corrente catódica de 10 mAcm^{-2} por 3 minutos em uma célula de 100 mL com eletrodo e soluções estacionários. Após a pré-deposição o eletrodo era limpo com etanol, imerso na solução e realizada a eletrodeposição. Em ambas as situações o ânodo era de cobre eletrolítico (99,9%) em forma cilíndrica.

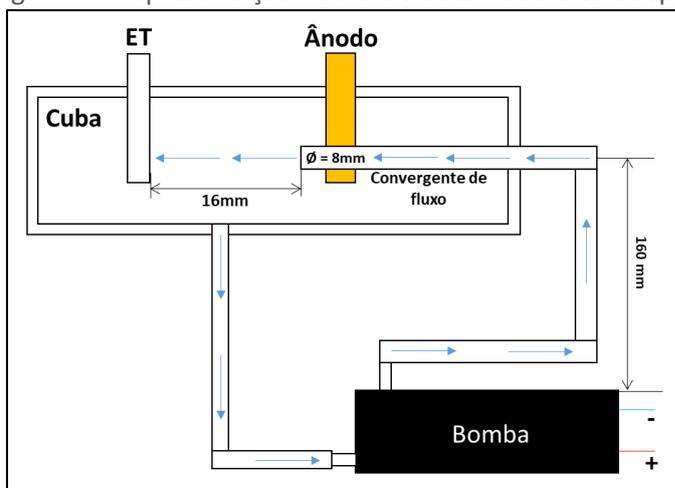
As eletrodeposições foram realizadas em duas densidades de corrente catódicas de deposição constantes (i_g): 15 mAcm^{-2} e 30 mAcm^{-2} . Os tempos de deposição foram estimados para obtenção de espessura de 50 μm de acordo com a densidade de carga de $120,5 \text{ Ccm}^{-2}$. Os depósitos foram obtidos em duplicatas, com aleatoriedade.

Para as eletrodeposições foi desenvolvido um sistema de agitação da solução a fim de se obter um fluxo perpendicular à superfície do eletrodo substituindo a agitação magnética utilizada em trabalhos anteriores, para um controle mais rigoroso da condição hidrodinâmica. A representação da célula de fluxo pode ser vista na Figura 1. A solução era adicionada no interior da cuba e era movimentada através de uma bomba centrífuga em sentido representado pelas linhas de fluxos na Figura 1. A velocidade de saída da solução de saída foi de $0,438 \text{ ms}^{-1}$ e o impacto da solução ao eletrodo era em ângulo de 90° .

Para a microdureza de revestimentos na escala Vickers empregou-se o equipamento *Microhardness Tester* modelo HV-1000B. As medidas foram realizadas com no mínimo 10 medições em cada depósito nas regiões central, borda superior e inferior. As cargas aplicadas foram de 50 a 200 gf.

Para as eletrodeposições e medidas de resistência à corrosão foi empregado um potenciostato/galvanostato Biologic SP-200. Nas análises de corrosão, curvas de Tafel com sobrepotencial inicial de -0,25 V frente ao potencial de circuito aberto (E_{oc}) foram obtidas com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} em NaCl 0,6 M aerada. Previamente à polarização, o eletrodo ficou imerso por 30 minutos no E_{oc} . Compensações de queda ôhmica foram feitas durante as medidas pelo próprio equipamento. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (SCE) e como contra-eletrodo um fio de platina. Uma área do revestimento foi isolada com resina epóxi para as medidas. Das representações de Tafel, a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi extraída e utilizada como parâmetro para avaliar a resistência à corrosão.

Figura 1 – Representação lateral do sistema de eletrodeposição.

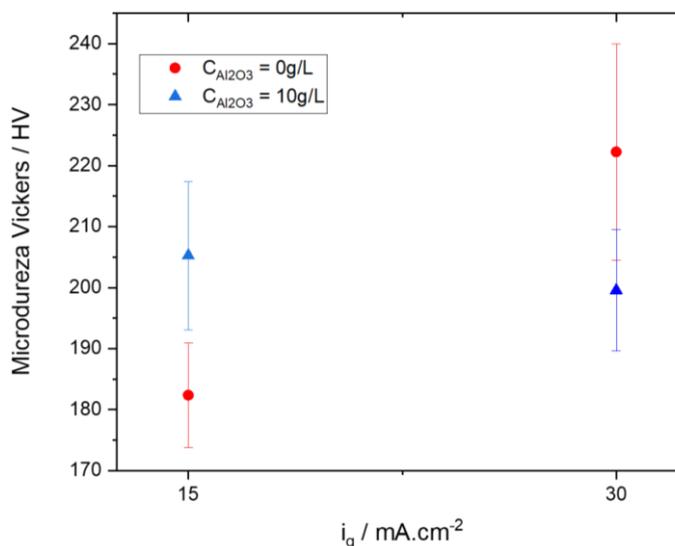


Fonte: Autoria própria (2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 estão presentes os resultados da variação da microdureza para as i_g e concentrações $C_{Al_2O_3}$ estudadas.

Figura 2 – Gráfico da variação da microdureza em função de i_g para diferentes $C_{Al_2O_3}$ indicadas



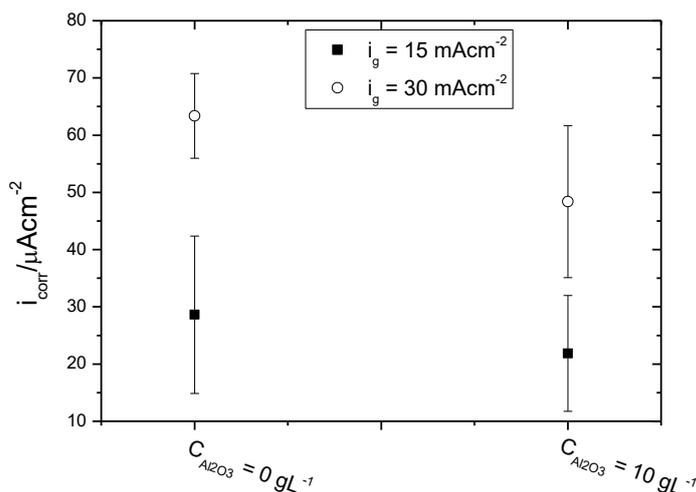
Fonte: Autoria própria (2019).

Em baixa i_g , 15 mAcm⁻², os depósitos com concentração de Al_2O_3 possuem maior microdureza comparados aos sem Al_2O_3 , podendo indicar oclusão de Al_2O_3 na matriz CuZn. Entretanto, para 30 mAcm⁻² valores de microdureza tendem a ser menores quando se tem Al_2O_3 na solução. Esta variação pode ser devida à composição do filme CuZn ser diferente para as duas $C_{Al_2O_3}$. Nesta i_g não se pode afirmar nada sobre a oclusão de Al_2O_3 à matriz com esses dados.

Na Figura 3 estão mostrados os valores de i_{corr} . Os menores valores de i_{corr} a 15 mAcm⁻² mostram a maior resistência à corrosão destes revestimentos. Isto

seria esperado já que em baixas i_g prevalece a deposição do metal mais nobre, no caso, o cobre, frente ao zinco. Portanto, depósitos mais ricos em cobre em baixas i_g , com menores i_{corr} e com maiores conteúdos de Zn em altas i_g , maiores i_{corr} , definem a resistência à corrosão dos revestimentos. Isto explicaria as maiores taxas de corrosão para $30 \text{ mAc}m^{-2}$.

Figura 3 – Densidades de correntes de corrosão obtidas a partir das curvas de Tafel.



Fonte: Autoria própria (2019).

A presença de Al_2O_3 na obtenção não influencia i_{corr} em $15 \text{ mAc}m^{-2}$. Como o depósito deve ser muito rico em cobre em termos composicionais, pouca variação seria esperada em i_{corr} . Já em i_g de $30 \text{ mAc}m^{-2}$, os dados mostram que com Al_2O_3 na solução há uma tendência dos revestimentos CuZn serem mais resistentes à corrosão, pela diminuição em i_{corr} . Essa análise é feita com base no valor médio, pois as barras de erro não permitem afirmar. Há indicação de uma tendência de que em maiores i_g possa haver i_{corr} menores que no caso sem Al_2O_3 . Em altas i_g na eletrodeposição a redução de Cu^{2+} , mais nobre, normalmente é controlada por transporte de massa. Com a presença de partículas na solução, de tamanho micrométrico como as de Al_2O_3 levadas por convecção forçada, essas partículas arrastam elementos de solução juntamente até a superfície do eletrodo aumentando a taxa de redução do Cu^{2+} frente à situação sem Al_2O_3 . Com isso os depósitos seriam mais ricos em cobre e a maior resistência à corrosão seria esperada.

CONCLUSÃO

Uma célula de fluxo foi desenvolvida para eletrodeposição de revestimentos CuZn na presença de partículas duras de Al_2O_3 , permitindo um ângulo de impacto de 90° e velocidade de fluido controlada de $0,43 \text{ m s}^{-1}$.

Microdureza e resistência à corrosão foram avaliadas. Em i_g de $15 \text{ mAc}m^{-2}$ a microdureza, em valores médios, aumentou de 183 HV, sem Al_2O_3 para 205 HV com Al_2O_3 . A resistência à corrosão não foi afetada nesta i_g com ou sem Al_2O_3 , com i_{corr} em torno de $25 \mu A c m^{-2}$. Para i_g de $30 \text{ mAc}m^{-2}$ a tendência é de a microdureza diminuir de cerca de 223 HV sem Al_2O_3 para 205 HV com Al_2O_3 . A

resistência à corrosão por outro lado, aumentou com a presença de Al_2O_3 , i_{corr} de 62 para $49 \mu\text{Acm}^{-2}$, respectivamente. O maior conteúdo de cobre quando se tem Al_2O_3 na solução poderia ser o responsável pela maior resistência à corrosão.

Com os resultados a melhor combinação de propriedades contra a corrosão com erosão seria depósitos a 15mAcm^{-2} com Al_2O_3 .

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação Araucária pela bolsa, e ao CNPq e à UTFPR pelo suporte material e financeiro, o que possibilitou a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Moacyr R. H. de et al. **Electrodeposition of CuZn films from free-of-cyanide alkaline baths containing EDTA as complexing agent**. Surface And Coatings Technology, [s.l.], v. 287, p.103-112, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.079>.

GOMES, A. C. T. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2** . 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (pipe), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

LOWENHEIM, F. A.. **Modern electroplating**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons - A Wiley-Interscience Publication, 1974.

MUSIANI, Marco. **Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science**. Electrochimica Acta, [s.l.], v. 45, n. 20, p.3397-3402, jun. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00438-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00438-2).

OLIVEIRA, F. R. S.; TULIO, P. C.. **Efeito do ângulo de impacto na microdureza de revestimentos compósitos de $\text{CuZn-Al}_2\text{O}_3$ eletrodepositados de soluções alcalinas contendo EDTA**. VII Simpósio Paranaense de Engenharia Mecânica. Cornélio Procópio, set. 2018.