

<https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2019>

Resistência à corrosão de eletrodepósitos CuZn de soluções alcalinas com partículas duras de Al₂O₃.

Corrosion resistance of CuZn electrodeposits from alkaline solutions containing Al₂O₃ hard particles.

RESUMO

Resistência à corrosão (RCorr) de revestimentos CuZn obtidos por eletrodeposição de solução alcalina com EDTA e partículas duras de Al₂O₃ foi avaliada por Tafel. Partículas de Al₂O₃ podem incorporar-se à matriz CuZn formando revestimentos compósitos combinando altas dureza e RCorr, interessantes na proteção contra a corrosão com erosão. Eletrodeposições realizaram-se com densidades de corrente catódicas (i_g): 15, 30, 40 e 60 mAcm⁻². Resultados mostraram que a RCorr diminui à medida que aumenta i_g com ou sem Al₂O₃ na deposição. Há propensão da maior taxa de deposição do metal menos nobre, o zinco, a altas i_g , explicando a diminuição de RCorr. Já depósitos de CuZn obtidos de soluções com Al₂O₃ apresentaram valores médios de RCorr maiores que aqueles obtidos sem Al₂O₃ para 30, 40 e 60 mAcm⁻². Isto é interessante, pois é o que se busca em termos de resistência à corrosão com erosão. A maior taxa de redução de Cu²⁺ quando Al₂O₃ está na solução de deposição devido ao aumento da taxa de transporte de massa deste até a superfície do eletrodo pelo impingimento das partículas aumentaria o conteúdo de Cu no depósito e sua RCorr. Depósito de maior RCorr foi em 15 mAcm⁻² na presença de Al₂O₃.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão metálica. Revestimentos. Eletrodeposição. EDTA. CuZn-Al₂O₃.

ABSTRACT

Corrosion resistance (CR) of CuZn coatings obtained by electrodeposition from alkaline solution containing EDTA and Al₂O₃ hard particles was evaluated by Tafel plots. Al₂O₃ hard particles can be occluded in the CuZn matrix leading to composite coatings that combine high hardness and CR. This is interesting for corrosion-erosion protection. Electrodepositions were performed at cathodic current densities (i_g) of 15; 30; 40 and 60 mAcm⁻². It was observed that CR decreases as i_g increases independent of Al₂O₃ presence during electrodeposition. There exists the tendency of increasing deposition of the less noble metal, zinc, as i_g increases, decreasing CR. CuZn coatings obtained with Al₂O₃ in the solution showed the tendency of better CR when compared to those at the same i_g without Al₂O₃ for 30, 40 and 60 mAcm⁻². This is what is sought for corrosion-erosion protection. The higher rate of Cu²⁺ reduction when Al₂O₃ is in the solution due to increased mass transport of these ions to the electrode surface by Al₂O₃ impingement will lead to a higher Cu content in the coating. CR will be higher. Coatings at 15 mAcm⁻² and in the presence of Al₂O₃ exhibited the better CR.

KEYWORDS: Metallic corrosion. Coatings. Electrodeposition. EDTA. CuZn-Al₂O₃.

Maria Isabel da Silva
mariaisabel0808@outlook.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.

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

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

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



INTRODUÇÃO

A corrosão prejudica a utilidade dos materiais, pois deteriora suas propriedades mecânicas. Isso gera impactos econômicos, estruturais e operacionais de imensas proporções (CICEK, 2014). Um problema constante em usinas nucleares, de óleo e gás e mineradoras, que utilizam tubulações, equipamentos de bombeamento e válvulas, por exemplo, é a corrosão com erosão. Esta gera falhas muitas vezes irreparáveis com perdas humanas, ambientais e na lucratividade (GOMES,2005).

Devido a isso, há constante busca de métodos que minimizem esses problemas. Existem métodos caros, como o emprego de aço inoxidável com alta resistência à corrosão (KAINER,2006). Dentre os métodos mais acessíveis há a eletrodeposição, que é a base da galvanoplastia (LOWENHEIM, 1974). Com esta técnica obtêm-se revestimentos que podem fornecer proteção contra corrosão e desgaste ou decorativos.

Os chamados eletrocompósitos são revestimentos compósitos de matrizes metálicas que podem ser obtidos por eletrodeposição (HOVESTAD e JANSSEN, 1995). Estes combinam as propriedades de resistência à corrosão da matriz metálica e de resistência ao desgaste pela fase dispersa quando esta se constitui de partículas duras, adequados contra a corrosão com erosão (KAINER, 2007). Tais revestimentos obtidos por eletrodeposição vêm sendo estudados dentro da UTFPR-CP (ALMEIDA, Ana P. R. de et al, 2016) e seus estudos focaram principalmente nas propriedades mecânicas. A microdureza foi a propriedade mecânica avaliada, já que esta está relacionada com a resistência à deformação plástica. Não houve enfoque na avaliação da resistência à corrosão dos eletrocompósitos obtidos nestes trabalhos até o momento.

No presente trabalho são apresentados os resultados da resistência à corrosão de revestimentos de matriz metálica CuZn obtidos de solução alcalina contendo partículas duras de Al_2O_3 por eletrodeposição. Este trabalho está inserido no contexto da obtenção de eletrocompósitos de CuZn com partículas de Al_2O_3 ocluídas. Um bom revestimento eletrocompósito para fins de proteção contra corrosão com erosão é aquele que apresente boa resistência à corrosão e boa resistência ao desgaste. Os estudos de corrosão são importantes devido ao fato da matriz ser binária (CuZn) e a presença de Al_2O_3 poder afetar a composição desta e, por consequência, a resistência à corrosão.

MATERIAL E MÉTODOS

Os revestimentos foram obtidos de uma solução de eletrodeposição alcalina de composição: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,14 M + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,06 M + EDTA 0,35 M + NaOH 3,0 M (ALMEIDA, Moacyr R. H. et al, 2016). Todos os reagentes de grau PA. As partículas de Al_2O_3 (99,85%) com diâmetro médio de 3,4 μm foram adicionadas à solução como recebidas. Uma relação de massa de Al_2O_3 por volume de solução ($C_{Al_2O_3}$) de 10 $g L^{-1}$ foi utilizada. A solução com as partículas duras era previamente agitada por meio de um agitador magnético por um período mínimo de 12 horas antes das eletrodeposições. Para comparações, deposições sem partículas ($C_{Al_2O_3} = 0 g L^{-1}$) também foram realizadas.

Os eletrodos de trabalho (ET), que foram revestidos, consistiram de chapas retangulares de aço 1020 com 0,5 cm de espessura, embutidos em resina epóxi deixando apenas uma área de 10 x 10 mm² eletroativa. Previamente à imersão do eletrodo na solução, um pré-tratamento do mesmo era realizado. Este consistiu de lixamento com lixas de granulação 220, 400 e 600, com posterior lavagem em água deionizada, secagem ao ar e limpeza final com álcool etílico antes da eletrodeposição. Também foi necessária uma pré-deposição de cobre antes das eletrodeposições na solução de CuZn EDTA, pois diretamente sobre o aço os revestimentos CuZn deslocavam. Um pré-depósito de Cu de uma solução de: CuSO₄.5H₂O 0,14 M + NaOH 3 M + d-Sorbitol 0,2 M com densidade de corrente de deposição catódica (i_g) de 10 mAcm⁻² por 3 minutos foi aplicado e resolveu o problema do deslocamento. A célula eletroquímica desenvolvida para eletrodeposição de CuZn foi uma célula de fluxo, onde a solução era forçada a atingir a superfície do ET perpendicularmente e com uma velocidade controlada por uma bomba centrífuga de 0,438 ms⁻¹. Como ânodo utilizou-se um cilindro de cobre eletrolítico de alta pureza (99,9%).

As eletrodeposições foram realizadas a densidades de corrente de deposição catódicas constantes (i_g) de: 15, 30, 40 e 60 mAcm⁻² até uma espessura teórica de 50 µm estimada com uma densidade de carga de 120,5 Ccm⁻². As eletrodeposições foram realizadas com o potenciostato/galvanostato Biologic SP-200.

A resistência à corrosão foi avaliada em solução neutra aerada de NaCl 0,6 M. O eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (SCE) e o contra-eletrodo foi um fio de Pt. As medidas foram realizadas em uma célula para 3 eletrodos de capacidade 60 ml. Curvas densidade de corrente (i) X Potencial (E) foram obtidas com velocidade de varredura de potencial de 1 mVs⁻¹. Previamente à polarização, o potencial de circuito aberto (E_{oc}) do revestimento era monitorado por 30 minutos. Para a polarização potenciodinâmica o potencial inicial correspondeu a -250 mV frente ao E_{oc} , partindo-se da região catódica, até um potencial final na região anódica que indicasse informações suficientes sobre os processos anódicos. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato Biologic SP-200. Todas as curvas foram obtidas com correção de queda ôhmica. Os resultados de resistência à corrosão foram avaliados em termos das extrapolações de Tafel, obtendo-se o parâmetro densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 estão representadas algumas curvas típicas de Tafel ($\log i$ x E) dos revestimentos obtidos. No ramo catódico da curva a reação envolvida é a de redução do O₂, já que a solução é aerada:

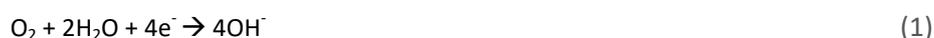
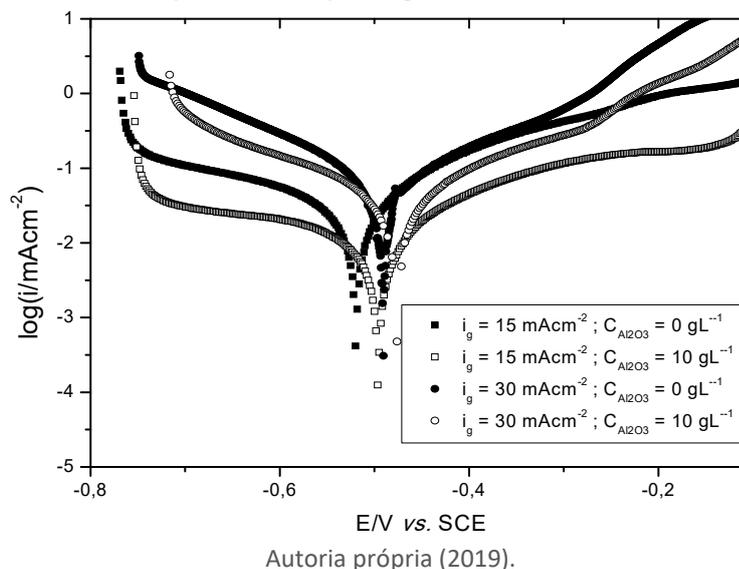


Figura 1 – Curvas típicas de Tafel para alguns revestimentos indicados na figura.

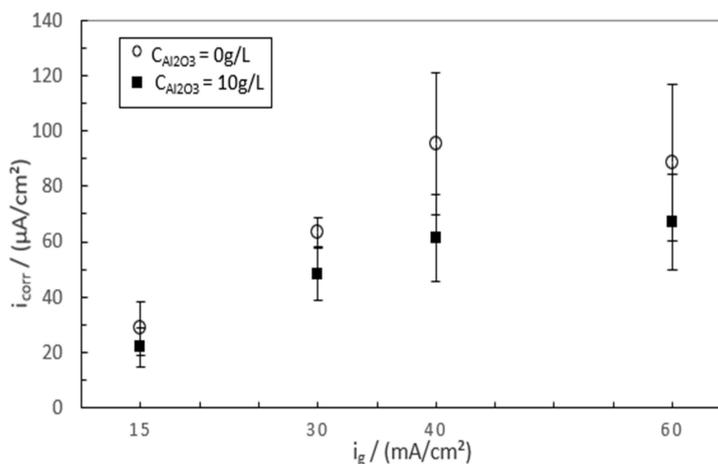


No ramo anódico, que representa a corrosão do revestimento, os processos envolvem dissolução do zinco e do cobre, formação de óxidos de zinco, de cobre e espécies relacionadas com cloretos de cobre. Nos estágios iniciais da dissolução, a região de Tafel, é proposto em literatura que há inicialmente a formação de óxidos de zinco e de cobre (RAVICHANDRAN et al.,2004) e (GAO; LIANG,2007). Dessas representações foram obtidos os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

Na figura 2 estão mostrados os resultados de i_{corr} para os diferentes revestimentos obtidos. Como se pode observar pela figura, inicialmente há uma tendência de aumento de i_{corr} , que é a taxa de corrosão, quando i_g aumenta. Esta observação está coerente com o fato de que, em eletrodeposições de ligas metálicas, quanto maior a corrente de deposição, maiores sobrepotenciais são atingidos e por consequência, aumenta a taxa de deposição do metal menos nobre. Nesse caso, em altas i_g , maiores conteúdos de Zn, o menos nobre, são esperados e por consequência há menor resistência à corrosão (maiores i_{corr}). Esse comportamento independe da presença de Al_2O_3 durante a deposição.

É possível observar também na Figura 2 que a presença de Al_2O_3 na deposição faz com que haja uma tendência de redução de i_{corr} para uma mesma densidade de corrente, especificamente para 30, 40 e 60 $mAcm^{-2}$. Essa observação é feita sobre os valores médios. Esse resultado é interessante, pois a princípio, a composição da matriz CuZn quando obtida na presença de Al_2O_3 estaria mais rica em Cu do que a matriz obtida sem a presença de Al_2O_3 em solução. O enriquecimento em Cu pode ser explicado pelo fato de que as partículas, quando em solução, ao chocarem-se com a superfície do eletrodo carregam novos elementos de solução. Como se está a altas correntes, a redução de Cu^{2+} , o mais nobre, normalmente é controlada por transporte de massa e há maior redução de Zn^{2+} . As partículas estariam atuando então, aumentando a concentração de Cu^{2+} na superfície do eletrodo pelo efeito do arraste de solução, quando se chocam com o eletrodo. Com isso, o depósito enriquece-se em Cu, com maior resistência à corrosão.

Figura 2 – Variação de i_{corr} em função de i_g para os revestimentos obtidos.



Autoria própria (2019).

CONCLUSÃO

A avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de CuZn obtidos por eletrodeposição de soluções alcalinas contendo EDTA foi realizada. Avaliou-se o efeito de i_g e da presença de partículas duras de Al_2O_3 na solução de deposição.

Foi observado o aumento em i_{corr} (menor resistência à corrosão) com o aumento em i_g , independentemente da presença de Al_2O_3 . À medida que aumenta i_g a taxa de redução do metal menos nobre, no caso o zinco frente ao cobre, aumenta. Isto levaria ao aumento da porcentagem de Zn na matriz CuZn e diminuição da resistência à corrosão.

A presença de Al_2O_3 na deposição para i_g de: 30, 40 e 60 mAcm⁻² tem a tendência de aumentar a resistência à corrosão comparativamente aos mesmos depósitos sem Al_2O_3 . A presença de partículas de Al_2O_3 em solução tende a gerar depósitos mais ricos em cobre na superfície e, portanto, mais resistentes à corrosão.

Deposições realizadas a baixas i_g e com concentração de 10gL⁻¹ de Al_2O_3 , nesse caso, forneceriam um melhor desempenho quanto à resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Ana P. R. de et al. **Reinforcement of CuZn coatings obtained by electrodeposition from a free-of-cyanide alkaline solution containing Al_2O_3 hard particles.** In: 2nd INTERNATIONAL SEMINAR ON INDUSTRIAL INNOVATION IN ELECTROCHEMISTRY, 2016, Curitiba. São Paulo: Blucher, 2016, p.35-42.

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>.

CICEK, Volkan. **Corrosion Engineering**. Beverly: Scrivener Publishing, 2014.p. 1-2.

GAO, G.; LIANG, C.H. 1,3-Bis-diethylamino-propan—ol as volatile corrosion inhibitor for brass. **Corrosion Science**, Amsterdã, v. 49, p. 3479-3493, 2007. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez48.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0010938X07000856?via%3Dihub>. Acesso em: 16 ago. 2019.

GOMES, A. C. T. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (pipe), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

HOVESTAD, A.; JANSSEN, L. J. J.. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. **Journal Of Applied Electrochemistry**, [s.l.], v. 25, n. 6, p.519-527, jun. 1995. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00573209>.

KAINER, Karl U. **Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering**. Weinheim: Wiley.VCH, 2006.p.1-11

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

RAVICHANDRAN, R.; NANJUNDAN, S.; RAJENDRAN, N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 236, p. 241-250, 2004. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez48.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0169433204005756?via%3Dihub> . Acesso em: 16 ago. 2019.