

## ESTUDO DA CORROSÃO EM LIGAS DE Ni-Mo-P

**Otávia Montini dos Santos Ribeiro<sup>1</sup>, Alex Messias Marques<sup>2</sup>, José Jailson Alves<sup>1</sup>,  
Gecílio Pereira da Silva<sup>2</sup>, Shiva Prasad<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Pós-Graduação em Engenharia Química, Rua Aprígio Veloso, Bodocongó - 882, [otaviaeq@yahoo.com.br](mailto:otaviaeq@yahoo.com.br)  
[/prasad@deq.ufcg.edu.br](mailto:prasad@deq.ufcg.edu.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, Campus Cuité,  
[geciliops@ufcg.edu.br](mailto:geciliops@ufcg.edu.br)

**Resumo-** A indústria de petróleo e gás lida com ambientes extremamente agressivos, exigindo assim o uso de materiais com elevada resistência à corrosão e tenacidade. Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los, através do processo de eletrodeposição, com outros materiais que apresentam características mais nobres. Dessa forma, este trabalho teve por objetivo desenvolver ligas metálicas de Ni-Mo-P através do processo de eletrodeposição e avaliar sua resistência à corrosão. Para isto, foi realizado um planejamento fatorial 3<sup>2</sup>, onde se estudou o efeito da agitação mecânica e densidade de corrente sobre a resistência à corrosão. Assim, para o estudo realizado, as condições ótimas de operação encontradas para densidade de corrente e agitação mecânica para o potencial de corrosão foram: 10 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente e 35 rpm de agitação mecânica, obtendo um potencial de corrosão de -0,544 V. Os valores ótimos de operação encontrados para densidade de corrente e agitação mecânica para resistência à polarização foram: 70 rpm de rotação e 10 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente, obtendo uma resistência à polarização de 13670 Ohm.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Corrosão, Ni-Mo-P, Petróleo

**Área do Conhecimento:** Engenharia

### Introdução

A corrosão nos ambientes encontrados na indústria de petróleo e gás pode ser causada principalmente pela presença de cloretos encontrados em ambientes marinhos, pelo oxigênio, pelo gás sulfídrico (agente da corrosão microbológica em reservatórios) e devido ao CO<sub>2</sub> presente nos derivados do petróleo. Também pode estar associada a outros processos, como a fadiga devido a tensões causadas pelos movimentos das ondas e das plataformas flutuantes ou ainda por erosão nos materiais metálicos, devido a altas velocidades de fluxo dos fluidos e da presença de areia nas tubulações (HENRIQUES, 2008). Por isso, o interesse no desenvolvimento de ligas resistentes à corrosão (LRCs) para combater a corrosão em campos de petróleo e gás vem crescendo nos últimos quinze anos (SBARAI, 2008).

Dentre a classe de LRCs, as ligas de níquel vem ganhando destaque por apresentarem maior resistência mecânica e à corrosão e, por isso, vem sendo empregadas como revestimento de poços que são projetados para resistir a enormes tensões de tração axial bem como ao colapso e ruptura brusca, permitindo ainda ao projetista obter uma tubulação de poço mais leve. Assim, as ligas de níquel têm sido empregadas na indústria

de petróleo em poços profundos e com presença significativa de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, e cloretos com até 200.000 ppm (SBARAI, 2008).

Os sistemas Ni-P e Co-P foram largamente estudadas nas duas últimas décadas e, assim, serviram de base para o desenvolvimento de uma nova geração de Ligas Metálicas Amorfas (LMAs). A liga ternária Ni-M-P, onde M é tipicamente um metal de transição como Mo, Co, Cr, Cu, W, V, Zn, dentre outros, apresentam propriedades superiores comparadas com o sistema binário Ni-P (PALANIAPPA; SESHADRI, 2008), tais como: elevada resistência à corrosão em meio alcalino e ácido, elevada dureza e resistência ao desgaste mesmo em altas temperaturas e ductilidade moderada para aplicabilidade em condições operacionais sob solicitação mecânica. Assim, nos últimos cinco anos, tem sido crescente o interesse pelo estudo de ligas metálicas amorfas ternárias e quaternárias, tendo por base os sistemas Ni-P e Co-P (SILVA, 2005).

A literatura mostra muitos trabalhos que tratam sobre o sistema Ni-Mo, os quais envolvem sua aplicação em eletrocatalise (HIGHFIELD; CLOUDE; OGURE, 1999; MARTINEZ; METIKOŠ-HUKOVIĆ; VALEK, 2006), a influência das condições de eletrodeposição (pH, densidade de corrente, tipo de complexante) sobre a composição e a deposição da liga (DONTEN;

CESIULIS; STOJEK, 2005. RIBIĆ-ZELENOVIĆ; SPASOJEVIĆ; MARIČIĆ, 2009) e estudos sobre corrosão (KRSTAJIĆ *et al.*, 2008). No entanto, as publicações disponíveis abordando o sistema Ni-Mo-P são recentes e envolvem estudos em relação à influência do pH sobre a concentração de fósforo e molibdênio nos depósitos de Ni-Mo-P e sobre a estrutura (CHOU *et al.*, 2009). Outro estudo diz respeito à avaliação da influência na resistência à corrosão em ligas Ni-Mo-P tratadas com CrO<sub>3</sub> (LU; ADA; ZANGARI, 2004). Desse modo, faz-se necessário a continuação do desenvolvimento de pesquisas capazes de fornecer resultados detalhados referentes aos métodos de obtenção, comportamento eletroquímico e mecânico dessas ligas. Assim, este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa que tenta contribuir para o desenvolvimento desta nova geração de LMAs, onde se busca, a partir de eletrólitos de baixa toxicidade, a obtenção de LMA's de Ni-Mo-P, com boa estabilidade térmica, mecânica e resistência à corrosão em meio aquoso.

## Metodologia

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e água deionizada. A eletrodeposição, conduzida de forma galvanostática, foi realizada sobre a superfície de um substrato de cobre. A composição do banho eletrolítico utilizado para a eletrodeposição da liga de Ni-Mo-P foi desenvolvida em nosso laboratório e é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Ni-Mo-P

Reagente	Concentração
NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,10 M
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,02 M
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	0,02 M
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	0,20 M
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S	0,035 g/L

O substrato utilizado foi uma placa retangular de cobre com área superficial de 8 cm<sup>2</sup>. A eletrodeposição foi conduzida sob um controle galvanostático e rotatório sobre o substrato retangular de cobre, atuando como catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo), com área superficial de aproximadamente 52 cm<sup>2</sup>. Um

potenciostato/galvanostato PGSTAT30 da Autolab foi utilizado no controle da densidade de corrente. Um termostato MTA KUTESZ MD2 foi utilizado no controle da temperatura do banho e um eletrodo rotatório EG&G PARC 616 foi usado para o controle da rotação catódica. Os parâmetros operacionais utilizados foram: temperatura 70 °C e pH 8,5. Todos os experimentos foram realizados com carga constante de 288 C.

Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas Ni-Mo-P foi realizado um planejamento fatorial completo 3<sup>2</sup> (GRUM; SLABE, 2004). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software *STATISTICA 7.0* para estimar a resposta da variável dependente. A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1), um médio (0) e um baixo (-1).

A análise estatística foi realizada para quantificar o efeito das variáveis de entrada (agitação mecânica e densidade de corrente) sobre o potencial de corrosão, resistência à polarização e eficiência catódica.

Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 3<sup>2</sup> da liga Ni-Mo-P

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Agitação mecânica (rpm)	0	35	70
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	10	35	60

O estudo superficial dos revestimentos foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio *Philips* modelo XL-30. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.

A análise da composição química das ligas foi determinada por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro digital. As análises de EDX foram obtidas usando um espectrômetro digital EDAX (modelo XL 30) acoplado ao microscópio *Philips*.

## Resultados

Um planejamento experimental fatorial completo  $3^2$  (3 níveis e 2 fatores) foi usado. Num total de 9 experimentos, todos os experimentos foram realizados em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos. Usando este projeto, os fatores (agitação mecânica e densidade de corrente) foram testados a 3 níveis diferentes, conforme mostra a **Tabela 3**. As variáveis de resposta selecionadas foram potencial de corrosão ( $E_{Corr}$ ) e

prevêem uma explicação de aproximadamente 76 % e 97 % da relação entre as variáveis independentes ou fatores (agitação mecânica e densidade de corrente) e as respostas ( $E_{Corr}$  e  $R_p$ ), respectivamente. Neste estudo foi avaliada a interação entre os efeitos lineares e quadráticos, como mostram as Tabelas 4 e 5 das análises de variância (ANOVA).

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre o potencial de corrosão e a resistência à polarização do sistema foi realizado por meio da

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial  $3^2$  da liga Ni-Mo-P incluindo as respostas  $E_{Corr}$  e  $R_p$

Experimento	Densidade de corrente / mA/cm <sup>2</sup>	Agitação mecânica / rpm	$E_{Corr}$ / V	$R_p$ / Ohm
01	0	+1	-0,854	1341
02	+1	0	-0,876	1088
03	-1	-1	-0,745	12060
04	-1	0	-0,544	7862
05	+1	+1	-0,856	2214
06	0	-1	-0,801	2232
07	+1	-1	-0,854	3202
08	-1	+1	-0,705	13670
09	0	0	-0,884	823

resistência à polarização ( $R_p$ ). A Tabela 3 mostra o projeto da matriz experimental utilizado no processo de otimização das condições operacionais da liga Ni-Mo-P, com os níveis experimentais das variáveis independentes (fatores) e as respostas correspondentes aos fatores estudados.

O ajuste dos modelos foi expresso através de

metodologia de superfícies de respostas (MSR). Dessa forma, através das superfícies de contornos, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga Ni-Mo-P em função da sua resistência à corrosão.

A Figura 1 mostra a superfície de contorno da densidade de corrente vs. agitação mecânica obtendo como resposta o potencial de corrosão.

Tabela 4 - Resultado da ANOVA para o potencial de corrosão da liga Ni-Mo-P

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Densidade de corrente (L + Q)	0,072189	2	0,036094	4,586255	0,122352
(2) Agitação mecânica (L + Q)	0,002418	2	0,001209	0,153619	0,863940
Interação	0,000441	1	0,000441	0,056035	0,828119
Erro residual	0,023610	3	0,007870		
Soma total	0,098658	8			

coeficientes de regressão ( $R^2$ ), que foram iguais a 0,761 e 0,966, para  $E_{Corr}$  e  $R_p$ , respectivamente. Tem-se, assim, que os modelos de regressão

Com a utilização do planejamento experimental com 3 níveis foi possível avaliar o efeito da curvatura (ponto central).

Tabela 5 - Resultado da ANOVA para a resistência à polarização da liga Ni-Mo-P

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Densidade de corrente (L + Q)	176734425	2	88367212	39,29314	0,007051
(2) Agitação mecânica (L + Q)	12802056	2	6401028	2,84627	0,202751
Interação	1687401	1	1687401	0,75032	0,450099
Erro residual	6746766	3	2248922		
Soma total	197970648	8			

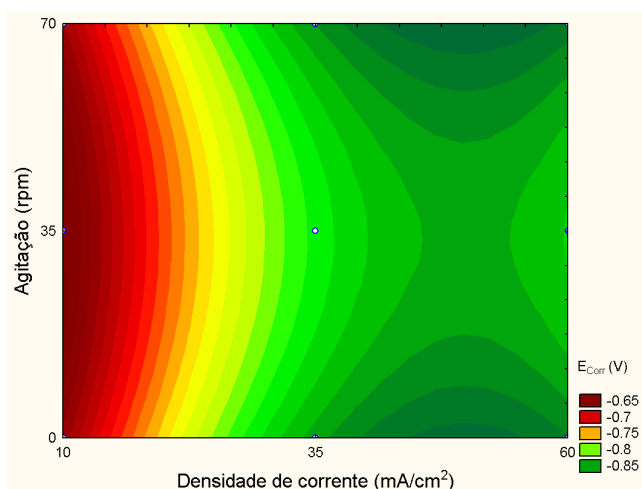


Figura 1 - Superfície de contorno da liga Ni-Mo-P para o potencial de corrosão em função da agitação mecânica e densidade de corrente

A Figura 2 mostra a superfície de contorno da densidade de corrente vs. agitação mecânica obtendo como resposta a resistência à polarização.

A Figura 3 mostra a superfície de contorno da agitação mecânica vs. densidade de corrente obtendo como resposta a eficiência catódica.

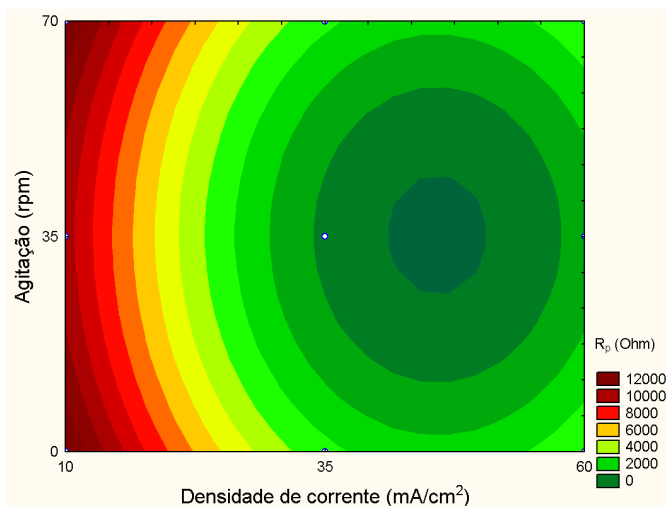


Figura 2 - Superfície de contorno da liga Ni-Mo-P para a resistência à polarização em função da agitação mecânica e densidade de corrente



Figura 3 - Superfície de contorno da liga Ni-Mo-P para a eficiência catódica em função da agitação mecânica e densidade de corrente

### Morfologia e composição química

A análise morfológica da superfície das ligas mostrou que os depósitos de Ni-Mo-P apresentaram trincas e nódulos em sua superfície. A Figura 4 apresenta a morfologia da liga que apresentou melhor resistência à corrosão (Experimento 08), cuja composição média dos metais foi de 70 at % Ni, 27 at % Mo e 2 at % P.

A Tabela 6 apresenta a composição média das ligas Ni-Mo-P obtidas através de EDX.



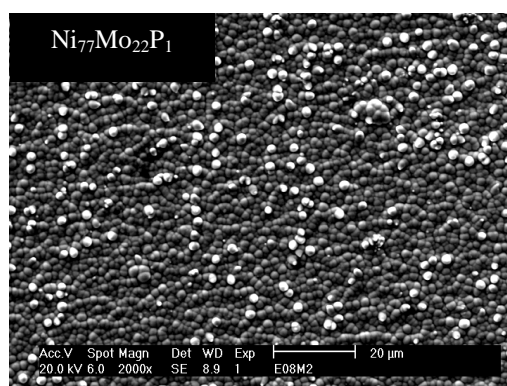


Figura 4 - Micrografia da superfície da liga Ni-Mo-P otimizada

Tabela 6 - Composição química média das ligas Ni-Mo-P

Exp.	Ni (at. %)	Mo (at. %)	P (at. %)
01	71,96	26,22	1,82
02	70,64	27,13	2,23
03	75,39	24,05	0,55
04	70,34	27,19	2,47
05	79,27	14,50	6,23
06	77,91	14,28	7,81
07	79,83	11,09	9,08
08	76,83	21,64	1,53
09	78,74	15,71	5,55

## Discussão

É possível observar através da Tabela 4 que nenhuma das variáveis influenciou estatisticamente o potencial de corrosão. Enquanto que a Tabela 5 mostra a influência estatística da densidade de corrente sobre a resistência à polarização. Dessa forma, os resultados mostram que o modelo estatístico para a resistência à polarização é significativo e preditivo para  $P < 0,05$  (isto é,  $\alpha = 0,05$  ou 95 % de confiança), uma vez que a significância do modelo pode ser indicada através de um valor de  $P$  menor que 0,05 ( $P < 0,05$ ) e  $F$  o maior possível (FAVERI *et al.*, 2004). Valores altos de  $F$  indicam que a maior variação na resposta pode ser explicada através de uma equação de regressão (RAVIKUMAR *et al.*, 2007).

Foi observado que com a menor densidade de corrente e com agitação intermediária foi obtido o melhor valor de potencial de corrosão, conforme mostra a Figura 1. Enquanto que com a menor

densidade de corrente e maior agitação mecânica foi obtido o melhor valor de resistência à polarização (Figura 2).

Portanto, analisando as Figuras 1 e 2 percebe-se que ao diminuir a densidade de corrente são obtidos revestimentos com potencial de corrosão mais positivo e maior resistência à polarização. Segundo Ribić-Zelenović e outros (2009), que estudaram o efeito da densidade de corrente sobre a microestrutura de ligas Ni-Mo, a quantidade de molibdênio diminui com o aumento da densidade de corrente.

Analisando a Figura 3, observa-se que a liga que apresentou melhor eficiência catódica foi aquela obtida em agitação mecânica de 35 rpm e densidade de corrente de 35 mA/cm<sup>2</sup>. Segundo Donten *et al.* (2005), um aumento na densidade de corrente acelera a eletroredução do Ni e diminui a quantidade de Mo na liga Ni-Mo, aumentando a eficiência de corrente. Além disso, estes autores verificaram a influência do pH sobre a eficiência de corrente e a quantidade de Mo. Porém, no trabalho em estudo isto não foi observado, uma vez que a liga que apresentou maior eficiência catódica não foi a que continha menor concentração em átomos de molibdênio e nem obtida a menor densidade de corrente.

Observando a Figura 4, percebe-se que a liga apresentou uma concentração muito alta de nódulos na superfície. Por outro lado, a literatura geralmente relata a presença de trincas nos depósitos metálicos (SILVA, 2005; DONTEN *et al.*, 2005). Mas, conforme sugere Chassaing *et al.* (2004), a presença de trincas e nódulos pode estar relacionada às condições de deposição.

Analisando a Tabela 6 verifica-se um aumento no teor de fósforo quando se obtêm ligas em maiores densidades de corrente. Além disso, observa-se que o aumento do teor de fósforo na camada não afeta significativamente os teores de níquel, mas ocasiona uma redução do teor de molibdênio.

## Conclusão

A liga Ni<sub>70</sub>Mo<sub>27</sub>P<sub>2</sub> apresentou melhor resistência à corrosão e foi obtida a 10 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente e 35 rpm de agitação mecânica, obtendo um potencial de corrosão de -0,544 V.

A liga que obteve maior resistência à polarização foi Ni<sub>77</sub>Mo<sub>22</sub>P<sub>1</sub>, a qual foi obtida a 10 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente e 70 rpm de agitação mecânica, obtendo uma resistência à polarização de 13670 Ohm.

A liga Ni<sub>79</sub>Mo<sub>16</sub>P<sub>5</sub> apresentou maior eficiência catódica e foi obtida a 35 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente e 35 rpm de agitação mecânica.

Dessa forma, a liga que apresentou maior resistência à corrosão foi a liga Ni<sub>77</sub>Mo<sub>22</sub>P<sub>1</sub> obtida nas condições de menor densidade de corrente e maior agitação mecânica.

O aumento do teor de fósforo na liga pode estar associado ao aumento da densidade de corrente. Além disso, o aumento do teor de fósforo no eletrodeposição não afeta significativamente o teor de níquel, mas relaciona-se a uma redução do teor de molibdênio.

Quanto à aparência do depósito, a liga obtida com as condições ótimas de operação apresentou boa aderência e brilho.

### Referências

- CHASSAING, Elisabeth; PORTAIL, Nicolas; LEVY, Anne-France; WANG, Guillaume. Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni–Mo alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 1085–1091, nov. 2004.
- CHOU, Yu-Hsien; SUNG, Yuh; LIU, Yih-Ming; PU, Nen-Wen; GER, Ming Der. Amorphous Ni–Mo–P diffusion barrier deposited by non-isothermal deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 1020-1026, jan. 2009.
- DONTEN, Mikolaj; CESIULIS, Henrikas; STOJEK, Zbigniew. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1405–1412, jan. 2005.
- De FAVERI, D.; TORRE, P.; PEREGO, P.; CONVERTI, A. Optimization of xylitol recovery by crystallization from synthetic solutions using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 407–412, fev. 2004.
- GRUM, J.; SLABE, J. M. The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni–Co–Mo surfaced layers. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155–156, p. 2026-2032, nov. 2004.
- HENRIQUES, Carlos Cunha Dias. Desafios na seleção de materiais na indústria do petróleo. In: IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2008, São Paulo. Disponível em: <http://www.nucleinox.com.br>. Acesso em: 02 jan. 2009.
- HIGHFIELD, J. G.; CLAUDE, E.; OGURO, K. Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2805-2814, abr. 1999.
- KRSTAJIĆ, N. V.; JOVIĆ, V. D.; GAJIĆ-KRSTAJIĆ, LJ.; JOVIĆ, B. M.; ANTOZZID, A. L.; MARTELLI, G. N. Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3676-3687, jul. 2008.
- LU, Guojin; ADA, Earl T.; ZANGARI, Giovanni. Investigations of the effect of chromate conversion coatings on the corrosion resistance of Ni-based alloys. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1461-1473, abr. 2004.
- MARTINEZ, S.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; VALEK, L. Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni-15Mo cathodes for the HER in acid solutions : Synergistic electronic effect. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 114-121, fev. 2006.
- PALANIAPPA, M.; SESHADRI, S. K. Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings. **Wear**, v. 265, p. 735-740, ago. 2008.
- RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. **Dyes and Pigments**, v. 72, p.66-74, 2007.
- RIBIĆ-ZELENOVIĆ, L.; SPASOJEVIĆ; MARIČIĆ. The effect of cathodic current density on the microstructure of electrochemically produced nanostructured powders of Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 347-351, mai. 2009.
- SBARAI, Carlos. Maior resistência à corrosão. **Revista Corrosão & Proteção**, São Paulo, Aporte editorial, Ano 5, n. 24, p. 9-13, nov./dez. 2008.
- SILVA, Gecílio Pereira da. Estudos de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P. 2005. 104f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Ceará.