

## **Pitting Corrosion and Passivation of Zr/HCl 1.0 M Electrodes: The Effect of the Pre-Immersion in Molibdate Solutions**

**B.F. Giannetti<sup>\*</sup>, M.S.M. Quintino<sup>a)</sup>, T. Rabóczkay<sup>a)</sup>**

*Universidade Paulista, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, 04026 002, São Paulo, Brasil*

*<sup>a)</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 05508 900, São Paulo, Brasil*

Received 2 September 2002; accepted in revised form 31 July 2003

---

### **Abstract**

The aim of this paper is to evaluate the use of molibdate solutions for pre-treatments of zirconium surfaces. Zirconium electrodes were held immersed in molibdate solutions for predetermined time intervals. With the subsequent determination of the pitting nucleation potential and the analysis of the surface morphology, it was possible to evaluate the effect of the molibdate concentration and of the solution pH on the pitting corrosion processes. Among the most important results, two are worthy of attention: (i) for all pH values, the immersion of zirconium electrodes in molibdate solutions hinders the pitting corrosion process of the metal, shifting the pitting nucleation potential to more positive values, (ii) the more pronounced shifts of the pitting nucleation potential were observed in alkaline solutions with high molibdate concentration and in acid solutions with low molibdate concentration; this effect was attributed to the adsorption of different species formed at different pH values.

**Keywords:** pitting corrosion, zirconium, molybdenum, corrosion inhibitor.

---

### **Introdução**

Em trabalho recente [1], foi descrito o processo de passivação do zircônio e de corrosão por pites em HCl 1.0 M. Foram determinados os potenciais de nucleação de pites e de repassivação e foram empregados modelos cinéticos para descrever os transientes de corrente relacionados com os processos de formação

---

<sup>\*</sup> Corresponding author. E-mail address: biafgian@unip.br

de filme e corrosão por pites. Na literatura há um único trabalho [2] sobre o efeito inibidor da corrosão do zircônio pelo íon molibdato. Normalmente, os estudos de efeito inibidor são feitos adicionando substâncias à solução que contem o íon agressivo. Neste trabalho, que dá continuidade ao estudo anterior [1], empregam-se soluções de molibdato na pré-imersão da superfície do eletrodo de zircônio, verificando-se o efeito inibidor na corrosão por pites da concentração (variando entre 0.1 e 0.001 M de íon molibdato), do valor de pH (1.0, 5.5 e 9.0) e do tempo de imersão (5, 40 e 80 minutos).

### **Experimental**

Para as medições eletroquímicas foi empregado Potenciostato/Galvanostato (Autolab, modelo PGSTAT20) interfaciado a um microcomputador. A célula eletroquímica utilizada era do tipo convencional com três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi construído com arame de zircônio (Aldrich, contendo 99 % do metal segundo especificação da embalagem) de 15 cm de comprimento, soldado em uma das extremidades com um fio de níquel-cromo para contato elétrico em forma de L e embutido em resina poliéster. O formato em L do eletrodo foi adotado para minimizar o acúmulo de gases na superfície. A área aparente do eletrodo de trabalho usado foi de  $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  (diâmetro de 1 mm). Um eletrodo de platina platinizada helicoidal foi empregado como eletrodo auxiliar. Como eletrodo de referência foi usado um eletrodo comercial de prata/cloreto de prata. Todos os potenciais citados no artigo são referentes ao eletrodo de referência prata/cloreto de prata.

Para a caracterização da superfície do eletrodo de zircônio utilizou-se um microscópio ótico (Unimet-Union, modelo 8580) acoplado a uma máquina fotográfica instantânea. As análises e caracterizações das superfícies dos ensaios com 48 horas de imersão foram feitas com microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo XL30) acoplado a um microanalisador de raios X por energia dispersiva.

A água empregada no preparo das soluções era destilada em destilador de vidro e posteriormente purificada em sistema Millipore (Milli-Q). O ácido clorídrico e o

sal de molibdato de sódio empregados eram de grau analítico (Merck). O nitrogênio utilizado para desaerar a célula era de elevada pureza.

Os ensaios foram realizados como segue: aplicava-se ao eletrodo o polimento mecânico com lixa d'água de carbetto de silício, granulometria 600. O eletrodo era então imerso em soluções de molibdato com diferentes valores de concentração (0.1 M, 0.01 M e 0.001 M) e de pH (1.0, 5.5 e 9.0). A permanência do eletrodo nestas soluções se dava em intervalos de tempo iguais a 5, 40 e 80 minutos. Após estes procedimentos, o eletrodo era inserido na célula eletroquímica, previamente desaerada durante 30 minutos, para ser submetido a uma perturbação eletroquímica. A célula eletroquímica continha cerca de 15 mL de HCl 1.0 M. A perturbação eletroquímica consistia de uma varredura de potenciais a 25 mV/s. Partia-se de um potencial de -600 mV até um potencial de corte anódico igual a 1.0 V. Neste ponto, a varredura era invertida até -1.0 V. A temperatura dos ensaios era mantida constante em  $25 \pm 1$  °C.

### **Resultados e Discussão**

O filme de óxido sobre zircônio cresce a circuito aberto em soluções aquosas, mesmo em meios ácidos [3]. Por esse motivo, fez-se necessário realizar um ensaio padrão para efeito de comparação dos resultados. Este ensaio padrão consistia em deixar o eletrodo imerso em soluções livres de molibdato com valores de pH iguais a 1.0, 5.5 e 9.0, durante intervalos de tempo iguais a 5, 40 e 80 minutos, após ter realizado polimento mecânico com lixa d'água 600. Em seguida, o eletrodo era submetido à mesma perturbação eletroquímica empregada nos ensaios realizados com os eletrodos pré-imersos nas soluções contendo íon molibdato.

Os resultados são mostrados em gráficos que relacionam a variação do potencial de nucleação de pites ( $\Delta E_{NP}$ ) com a concentração das soluções de molibdato. A variação do potencial de nucleação de pites é tomada como a diferença entre o potencial de nucleação de pites obtido com os experimentos empregando as soluções de molibdato e o potencial de nucleação de pites após efetuar o ensaio padrão. A seguir são apresentados: os resultados obtidos em função dos valores

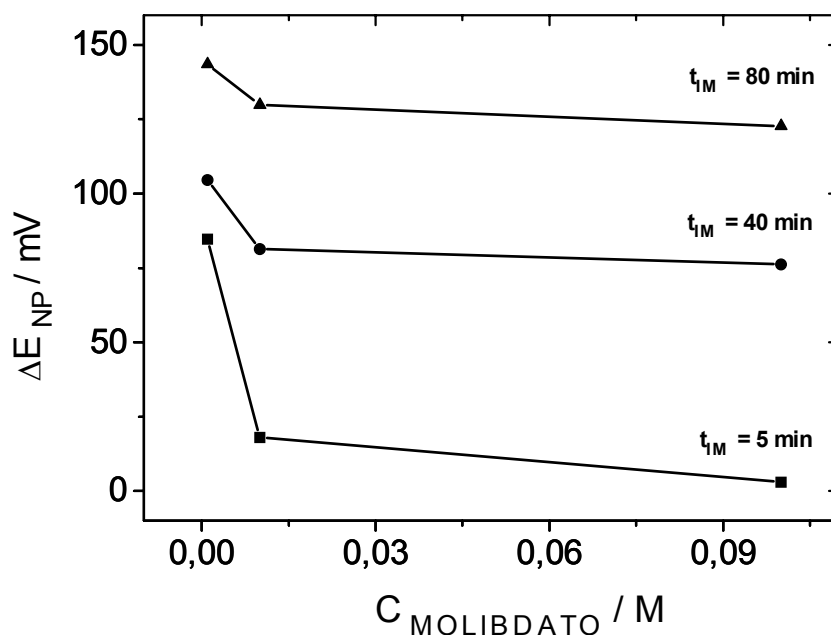
de pH das soluções de pré-tratamento (pH igual a 1.0, 5.5 e 9.0) e um último item relatando os resultados de ensaios com tempo de imersão de 48 horas.

### **Soluções de Molibdato de pH = 1.0**

Os resultados obtidos em soluções de molibdato muito ácidas (pH = 1.0) são mostrados na Fig. 1.

Observa-se na Fig. 1 que:

- $\Delta E_{NP}$  diminui com o aumento da concentração da solução de molibdato, para todos os valores de tempo de imersão ( $t_{IM}$ );
- os valores de  $\Delta E_{NP}$  aumentam com o tempo de imersão para todas as concentrações de molibdato.



**Figura 1.** Variação de  $\Delta E_{NP}$  com a concentração das soluções de molibdato, pH = 1.0, para diferentes tempos de imersão ( $t_{IM}$ ).

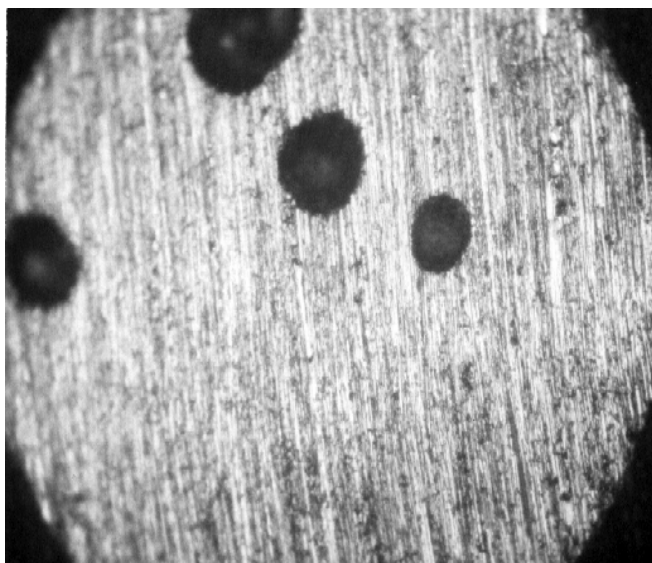
Sabe-se que soluções ácidas de molibdato apresentam espécies poliméricas que se tornam cada vez maiores com a diminuição do valor de pH. Essas espécies exibem facilmente reações redox reversíveis e reações de adsorção [4]. De acordo com o diagrama de Pourbaix para os compostos de Mo(VI) [5], a espécie polimérica característica de soluções de pH = 1.0 é  $[Mo_{12}O_{41}]^{10-}$ .

A passivação da superfície do eletrodo de zircônio nessas soluções pode ser explicada admitindo que as espécies  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$  foram fortemente adsorvidas sobre a superfície de óxido do metal, podendo ser incorporadas na camada passiva. A presença dessas espécies no filme de óxido inverte a polaridade da camada passiva, impedindo assim a adsorção de íons cloreto.

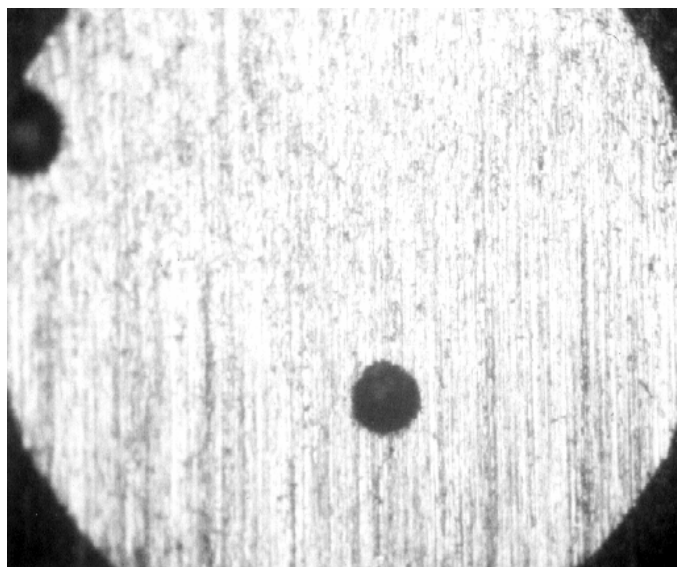
Por apresentar uma carga muito negativa, a espécie polimérica  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$  quando presente em maior quantidade na camada passiva pode gerar tensões internas no filme de óxido, produzindo um filme menos protetor. Isso pode explicar porque os valores de  $\Delta E_{\text{NP}}$  diminuem com o aumento da concentração de molibdato.

A quantidade adsorvida da espécie polimérica é dependente do tempo. Portanto, com o aumento do tempo de imersão, a adsorção de  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$  sobre a superfície de zircônio ocorre de maneira mais eficaz. O aumento de  $\Delta E_{\text{NP}}$  com o aumento do tempo de imersão sugere uma maior estabilização do filme protetor, garantida pela adsorção das espécies poliméricas.

Na Fig. 2 a superfície do eletrodo apresenta uma diminuição na quantidade de pites quando o eletrodo é previamente imerso em solução de molibdato de concentração 0.001 M, com pH 1.0.



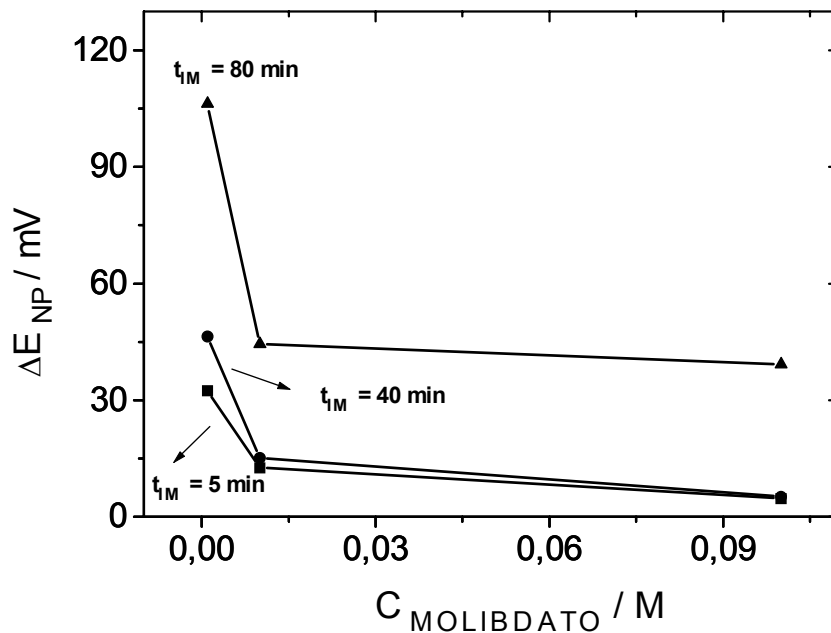
**Figura 2A.** Registro fotográfico da superfície do eletrodo após sofrer corrosão por pites em HCl 1.0 M. O eletrodo foi previamente imerso em solução livre de molibdato com pH 1.0.  $t_{\text{IM}} = 80$  minutos. Aumento de 250 $\times$ .



**Figura 2B.** Registro fotográfico da superfície do eletrodo após sofrer corrosão por pites em HCl 1.0 M. O eletrodo foi previamente imerso em solução de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.001 M, pH 1.0.  $t_{\text{IM}} = 80$  minutos. Aumento de 250 $\times$ .

### *Soluções de Molibdato de pH = 5.5*

Para as soluções de pH = 5.5, os resultados obtidos são mostrados na Fig. 3.



**Figura 3.** Variação de  $(\Delta E_{\text{NP}})$  com a concentração das soluções de molibdato, pH = 5.5, para diferentes tempos de imersão ( $t_{\text{IM}}$ ).

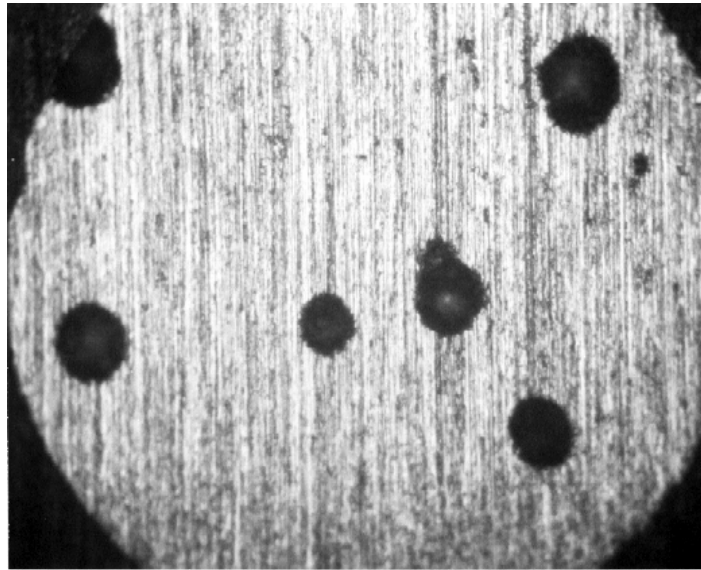
Na Fig. 3, pode-se observar que:

- assim como em pH = 1.0, os valores de  $\Delta E_{NP}$  diminuem com o aumento da concentração de molibdato e aumentam com o tempo de imersão;
- os valores de  $\Delta E_{NP}$  são mais baixos do que aqueles obtidos em pH = 1.0, para todos os valores de concentração e de tempo de imersão.

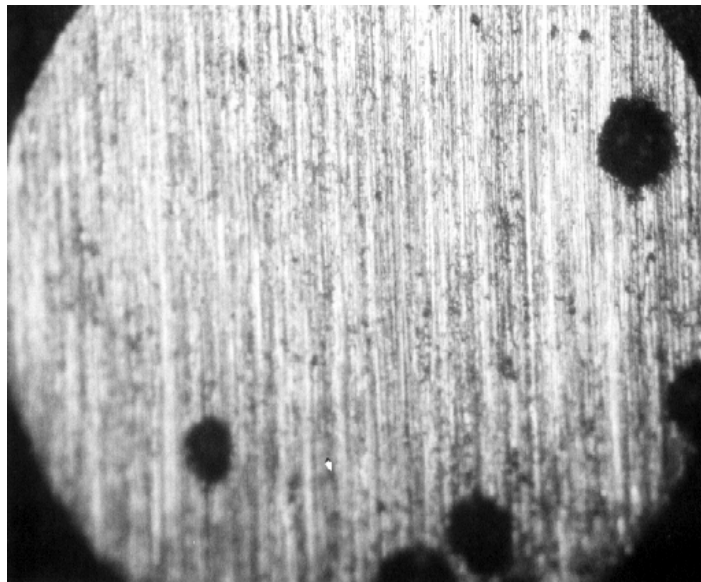
Em soluções ácidas de pH = 5.5, são formadas as espécies poliméricas  $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]^{4-}$ , de acordo com o diagrama de Pourbaix para os compostos de Mo(VI) [5]. Estas espécies também são adsorvidas sobre a superfície do eletrodo, invertendo a polaridade da camada passiva e impedindo a adsorção de íons cloreto. O efeito inibidor aparentemente menor, em comparação com aquele obtido em pH = 1.0, pode ser explicado em termos da carga do ânion. A espécie  $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]^{4-}$  possui carga 4<sup>-</sup>, podendo assim apresentar uma relação de cargas 1:1 com os cátions de zircônio ( $\text{Zr}^{4+}$ ) na camada passiva. Já a espécie  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$ , característica das soluções mais ácidas, apresenta uma relação de cargas 2.5:1 para  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}:\text{Zr}^{4+}$ . Sendo assim, a adsorção das espécies  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$  (pH = 1.0) pode ocorrer de maneira mais efetiva, levando a valores mais positivos de  $\Delta E_{NP}$  do que os correspondentes obtidos após adsorção das espécies  $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]^{4-}$  (pH = 5.5). Isto também sugere que, em determinada concentração de molibdato (pH = 5.5), a adsorção só será mais eficaz em tempos de imersão muito longos, uma vez que uma maior quantidade de cargas negativas é necessária para inverter a polaridade da camada passiva.

Assim como para a solução de molibdato de pH = 1.0, os valores de  $\Delta E_{NP}$  diminuem com a concentração devido à formação de um filme menos protetor, como resultado da geração de tensões internas causadas pelo acúmulo de cargas negativas.

A Fig. 4 mostra uma diminuição na quantidade de pites sobre a superfície do eletrodo, quando o último é previamente imerso em solução de molibdato de concentração 0.001 M, pH 5.5.



**Figura 4A.** Registro fotográfico da superfície do eletrodo após sofrer corrosão por pites em HCl 1.0 M. O eletrodo foi previamente imerso em solução livre de molibdato com pH 5.5.  $t_{IM} = 80$  minutos. Aumento de 250 $\times$ .



**Figura 4B.** Registro fotográfico da superfície do eletrodo após sofrer corrosão por pites em HCl 1.0 M. O eletrodo foi previamente imerso em solução de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.001 M, pH 5.5.  $t_{IM} = 80$  minutos. Aumento de 250 $\times$ .

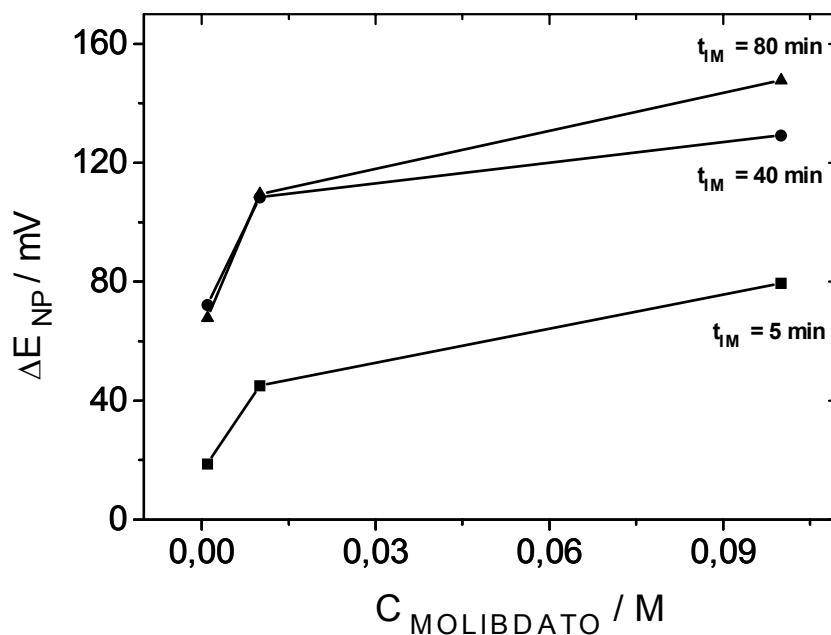
#### ***Soluções de Molibdato de pH = 9.0***

Em soluções de molibdato de pH=9.0, os resultados mostram um comportamento diferente em relação aos obtidos em pH 1.0 e 5.5, conforme ilustra a Fig. 5.

Da Fig. 5, as seguintes observações podem ser feitas:



- contrariamente ao que ocorre em soluções ácidas, os valores de  $\Delta E_{NP}$  em pH = 9.0 aumentam com o aumento da concentração;
- para uma determinada concentração, os valores de  $\Delta E_{NP}$  nos tempos de imersão de 40 e 80 minutos são quase equivalentes.



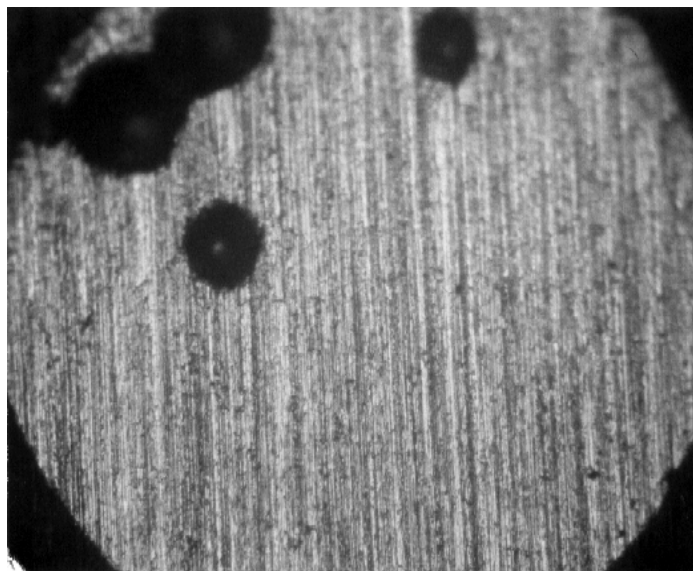
**Figura 5.** Variação de  $\Delta E_{NP}$  com a concentração das soluções de molibdato, pH = 9.0, para diferentes tempos de imersão ( $t_M$ ).

Em soluções alcalinas de molibdato (pH < 11.0), tem-se a existência das espécies Mo(VI) (como  $MoO_4^{2-}$ ) e Mo(IV) (como  $MoO_2$ ), conforme previsto pelo diagrama de Pourbaix para o Mo [5]. A inibição pode ocorrer devido à adsorção de  $MoO_4^{2-}$  sobre a camada passiva, como observado para o estanho em meio alcalino [6]. A quantidade de Mo(IV) em solução é limitada pela sua solubilidade. Aumentando-se a concentração da solução de molibdato, a fração de Mo como Mo(IV) deve diminuir devido à sua solubilidade. Sendo assim, a concentração de  $MoO_2$  (que não limita a entrada de íons cloreto no filme passivo [7]) também diminui. Simultaneamente, a fração de Mo como Mo(VI) deve aumentar. Neste caso, a espécie  $MoO_4^{2-}$  é capaz de se adsorver sobre a superfície do metal em quantidades suficientes para formar uma camada fina de molibdato. Esta camada fina de molibdato adsorvida pode impedir a adsorção de íons cloreto

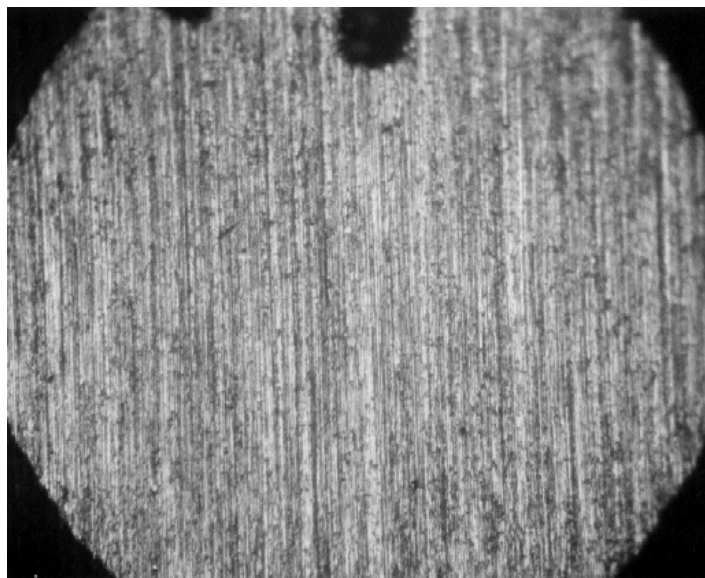
na camada passiva do metal. Este efeito devido à presença de molibdato no filme leva ao retardamento do processo de corrosão por pites do zircônio. Dessa maneira, pode-se explicar porque um aumento na concentração de molibdato leva a um aumento do potencial de nucleação de pites (ou a um aumento de  $\Delta E_{NP}$ ).

Ao aumentar o tempo de imersão de 5 min para 40 min, os valores de  $\Delta E_{NP}$  aumentam como resultado da obtenção de um filme mais estável, uma vez que a adsorção é mais efetiva em tempos mais longos. No entanto, quando o tempo aumenta para 80 minutos não se observa diferença significativa. Isto pode ser devido a uma estabilização do filme passivo no intervalo de tempo de imersão de  $40 \text{ min} \leq t_{IM} \leq 80 \text{ min}$ .

Na Fig. 6, a superfície do eletrodo apresenta uma diminuição na quantidade de pites quando o eletrodo é previamente imerso em solução de molibdato de concentração 0.1 M, com pH 9.0.



**Figura 6A.** Registro fotográfico da superfície do eletrodo após sofrer corrosão por pites em HCl 1.0 M. O eletrodo foi previamente imerso em solução livre de molibdato com pH 9.0.  $t_{IM} = 80$  minutos. Aumento de 250 $\times$ .



**Figura 6B.** Registro fotográfico da superfície do eletrodo após sofrer corrosão por pites em HCl 1.0 M. O eletrodo foi previamente imerso em solução de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.1 M, pH 9.0.  $t_{IM} = 80$  minutos. Aumento de 250 $\times$ .

#### ***Microanálise de Raios X por Energia Dispersiva para $t_{IM} = 48$ horas***

As análises da superfície do eletrodo, para caracterização do filme passivo, foram feitas empregando-se um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um microanalisador de raios X por energia dispersiva (EDX). Para efetuar tais análises, buscou-se garantir a presença de molibdênio em uma concentração que permitisse a detecção utilizando esta técnica. Por esse motivo, o eletrodo foi mantido, durante 48 horas, imerso em soluções de molibdato de concentrações 0.001 M (pH 1.0 e pH 5.5) e 0.1 M (pH 9.0), nas quais o efeito inibidor foi mais pronunciado. O mesmo procedimento também foi tomado para efetuar um ensaio padrão: soluções livres de molibdato (pH 1.0, pH 5.5 e pH 9.0) e 48 horas de imersão.

Os resultados das análises, empregando EDX, mostraram que molibdênio não foi detectado. Possivelmente, a técnica empregada não é apropriada para determinar molibdênio no filme passivo, dentro dos limites de detecção.

Observa-se, comparando as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para o ensaio padrão e para o ensaio empregando soluções de molibdato, que há uma diminuição da quantidade de regiões defeituosas sobre a superfície do eletrodo, quando este é imerso em solução de molibdato. Esse resultado pode ser devido à

incorporação das espécies de molibdato nas regiões defeituosas (ou sítios ativos) da superfície do eletrodo.

### **Conclusões**

A pré-imersão do eletrodo de zircônio em soluções de molibdato de diferentes valores de concentração e de pH leva ao retardamento do processo de corrosão por pites do metal em HCl 1.0 M, deslocando o potencial de nucleação de pites para valores mais positivos. O efeito é mais pronunciado em soluções alcalinas de concentrações mais altas de molibdato e em soluções ácidas de concentrações mais baixas de molibdato. O fenômeno é atribuído à adsorção, sobre a superfície do metal, de diferentes espécies de molibdato formadas nos diferentes valores de pH das soluções de molibdato.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Waldemar Monteiro do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), por permitir o uso do microscópio eletrônico de varredura em seu laboratório, e ao Sr Celso quem efetuou as análises. Os autores também são gratos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pelo apoio financeiro (projeto 95/9333-2).

### **Referências**

1. M.S.M. Quintino, B.F. Giannetti, T. Rabóczkay, “Kinetic-Modelistic Approach for the Zr/1.0 M HCl System Employing Current Transients”, Proceedings of the 50th ISE Meeting, “Materials Corrosion and Protection”.
2. H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, E.A. Abd Elk Meguid, *Bull. Electrochem.* 10 (1994) 371.
3. A.S. Mogoda, *Bull. Electrochem.* 7 (1991) 9.
4. S. Dong, B. Wang, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 11.
5. E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix, Editor M. Pourbaix, “Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution”, Pergamon Press, 1966; p.272.
6. S.A.M. Refaey, S.S. Abd El Rehin, *Electrochim. Acta* 42 (1996) 667.
7. W.C. Moshier, G.D. Davis, *Corrosion* 46 (1990) 43.