



13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

COTEQ2015 - 075

EFEITO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni-W-P OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA

Olandir V. Correa¹, Nelson B. de Lima¹, Bardia Ett², Mara C.L. de Oliveira², Renato A. Antunes³

Copyright 2015, ABENDI, ABRACO, ABCM e IBP.

Trabalho apresentado durante a 13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

SINOPSE

No presente trabalho o efeito de diferentes temperaturas de recozimento sobre o comportamento de corrosão de revestimentos de Ni-W-P obtidos por deposição química foi investigado. As amostras foram recozidas entre 300 °C e 600 °C por um período de 1 h. A estrutura cristalina dos revestimentos foi avaliada por difratometria de raios-X e sua composição química por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. O comportamento de corrosão foi analisado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl a temperatura ambiente. Os resultados indicaram que a resistência à corrosão foi afetada pelo tratamento de recozimento. Os filmes recozidos a 400 °C e 500 °C apresentaram melhor resistência à corrosão. Este fato pôde ser explicado com base na formação da Ni₃P após recozimento nestas temperaturas.

1. INTRODUÇÃO

A co-deposição de elementos metálicos em revestimentos de Ni-P obtidos por deposição química tem sido realizada com o objetivo de melhorar sua resistência ao desgaste e à corrosão (1). Liu e Zhao (2) desenvolveram filmes ternários de Ni-Cu-P e observaram que a presença de cobre no revestimento levou a um aumento da resistência à corrosão em solução de NaCl. A incorporação de tungstênio também tem sido testada por alguns autores. Por exemplo, Chen et al. (3) adicionaram tungstênio a filmes de Ni-P, obtendo revestimentos ternários de Ni-W-P. O principal objetivo desses autores foi investigar o efeito da adição de tungstênio sobre o comportamento de cristalização e dureza do filme. Os resultados indicaram a dureza do filme de Ni-P aumentou com a adição de tungstênio. Segundo Gao et al. (4) a resistência à corrosão de filmes de Ni-P também aumenta com a adição de tungstênio. Este efeito é mais marcante para filmes submetidos a tratamentos térmicos de recozimento.

Tratamentos de recozimento de filmes autocatalíticos de Ni-P são realizados com o objetivo de aumentar a dureza por meio da precipitação de fases cristalinas do tipo Ni₃P (5,6). O controle da temperatura e do tempo de tratamento é importante para promover a formação de uma microestrutura adequada. Filmes ternários de Ni-W-P também são submetidos a recozimento. A cristalinidade do filme é afetada durante o ciclo de aquecimento/resfriamento. Além disso, a resistência à corrosão também é influenciada devido às alterações estruturais sofridas pelo filme (7).

1 Químico – IPEN

1 Doutor, Físico – IPEN

O objetivo do trabalho aqui apresentado foi investigar o efeito da temperatura de recozimento sobre a resistência à corrosão de filmes de Ni-W-P obtidos por deposição química e depositados sobre um substrato de aço carbono. A estrutura dos filmes foi analisada por difratometria de raios-X e o comportamento de corrosão foi avaliado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O substrato para o processo de deposição química foi o aço carbono SAE 1020 na forma de chapa com 1 mm de espessura. A chapa foi recebida com dimensões retangulares de 100 mm x 150 mm. As amostras foram cortadas em guilhotina hidráulica em dimensões de aproximadamente 3 cm x 2 cm. A preparação superficial antes da deposição consistiu em desengraxe com álcool etílico absoluto, limpeza alcalina em solução de NaOH 10%p a 50 °C por 10 minutos, seguida de lavagem em água deionizada; finalmente, as amostras foram ativadas em solução de ácido sulfúrico 50% vol. por 30 s. Após lavagem em água corrente, as amostras foram levadas ao banho de deposição.

Foi utilizado banho com adição de tungstato de sódio para incorporação de tungstênio ao filme de Ni-P. A composição foi definida com base em informações da literatura e seus componentes básicos são apresentados na Tabela 1. Após deposição, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de recozimento a 300°C, 400°C, 500 °C e 600 °C por 1 h em forno resistivo, tendo sido deixadas resfriar naturalmente dentro do forno.

Tabela 1. Componentes principais dos banhos preparados para a deposição química do filme Ni-W-P.

Componentes do banho	
	NiSO ₄ .6H ₂ O
	Na ₂ H ₂ PO ₂ .H ₂ O
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O
	(NH ₄) ₂ SO ₄
	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O
pH	9,0
Temperatura	88 °C

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos para determinação de sua resistência à corrosão. Para isto foi utilizado um potenciostato/galvanostato Ivium n Stat, empregando-se uma configuração convencional com célula de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um fio de platina pura (diâmetro de 1 mm) como contra-eletrodo e as amostras de aço carbono com revestimentos de Ni-W-P como eletrodos de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. Inicialmente o potencial de circuito aberto foi monitorado por 1 h. Depois, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica na faixa de potenciais de -300 mV em relação ao potencial de circuito aberto até 1,0 V com velocidade de 1 mV.s⁻¹. A morfologia dos revestimentos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (microscópio LEO 440i) e sua composição química foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). A estrutura dos filmes foi analisada por difratometria de raios-X (Rigaku), utilizando radiação de Cu-K α e geometria convencional θ -2 θ na faixa de 25° a 100°.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Morfologia e composição química dos filmes

A micrografia de MEV mostrada na Figura 1a é referente ao revestimento de Ni-W-P obtido por deposição química. Observa-se a presença de nódulos e também de pequenos poros na superfície do revestimento, os quais podem nem alcançar o substrato metálico. Há também nódulos pequenos espalhados pela superfície e nódulos grandes coalescidos durante o crescimento do depósito. Essa morfologia é típica de filmes com teor médio de tungstênio (8). Na Figura 1b é mostrado o espectro de EDS do revestimento. A quantidade de tungstênio no filme foi determinada como sendo 4,74% e a de fósforo foi de 4,25%.

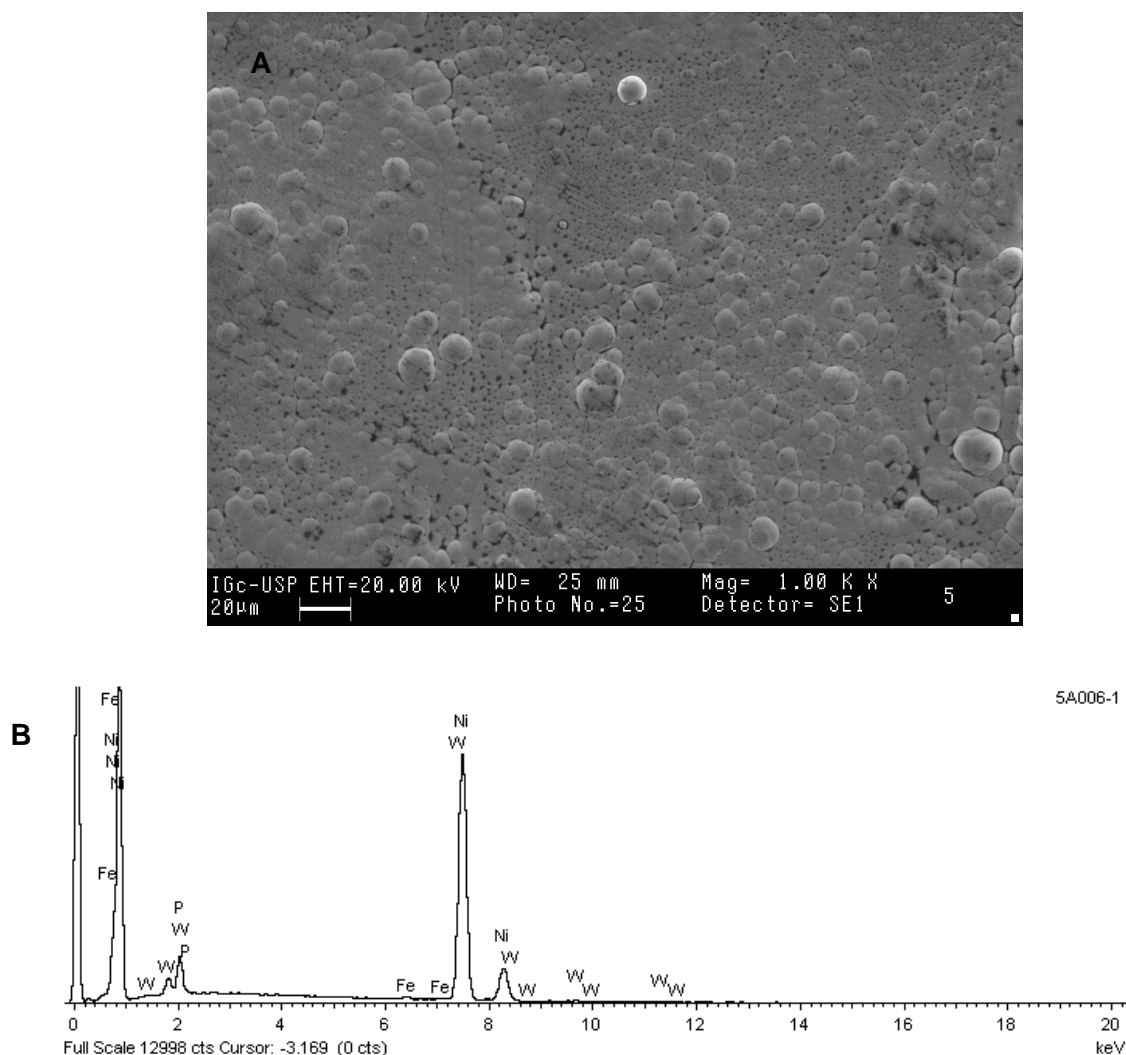


Figura 1. (a) Micrografia de MEV mostrando a morfologia do revestimento de Ni-W-P; (b) espectro de EDS do filme de Ni-W-P.

3.2 Difractometria de raios-X

Na Figura 2 são mostrados os difratogramas do filme de Ni-W-P submetido a diferentes condições de recozimento. Na condição sem tratamento de recozimento apenas picos do substrato foram observados. O tratamento de recozimento promoveu a precipitação de novas fases cristalinas no filme. Especialmente a partir da temperatura de 400 °C começam a ser observados picos da fase Ni₃P. Este resultado está de acordo com a literatura (5,9) que mostra a formação da fase Ni₃P a partir de recozimento realizado a 400°C. Para temperaturas mais elevadas de recozimento, além da

fase de Ni_3P , ocorre também precipitação de níquel. Cristalitos nanométricos de níquel podem ser formar com o recozimento de filmes de Ni-W-P (10). O aumento de intensidade dos picos referentes às fases de Ni_3P e Ni acima de 400°C indica um aumento da quantidade relativa dessas fases e também do caráter cristalino do filme (1). As alterações estruturais decorrentes do

tratamento de recozimento podem influenciar o comportamento de corrosão dos filmes de Ni-W-P. Esta influência é investigada na próxima seção.

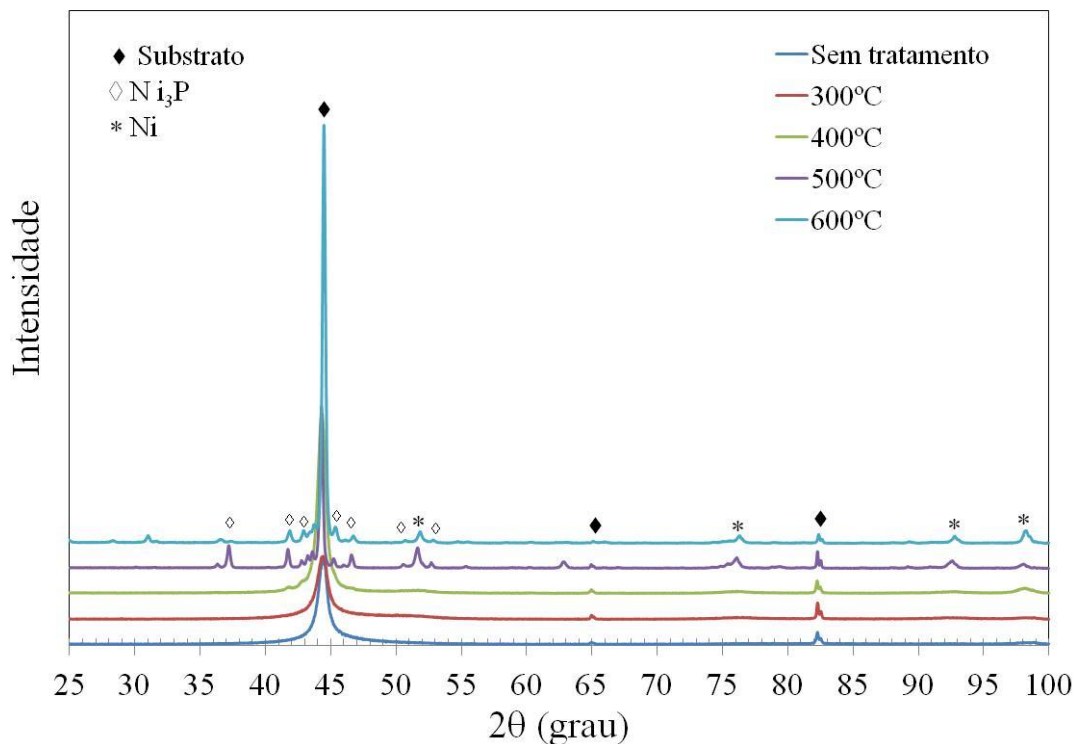


Figura 2. Difratogramas do filme de Ni-W-P submetido a diferentes condições de recozimento.

3.3 Ensaios eletroquímicos

Na Figura 3 são apresentadas curvas de polarização potenciodinâmica do revestimento de Ni-W-P submetido a diferentes condições de recozimento. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização mostradas na Figura 3. São mostrados valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente passiva (I_{pass}) e potencial de quebra da passividade (E_b).

Os resultados obtidos não mostram uma tendência muito bem definida em relação à influência da temperatura de recozimento sobre o comportamento de corrosão dos filmes de Ni-W-P. Ainda assim, observa-se que os filmes recozidos a 400°C , 500°C e 600°C apresentam valores mais baixos de I_{corr} e isso indica um bom desempenho frente à corrosão.

Pode-se salientar, ainda, que a amostra não recozida apresentou um comportamento passivo, mas a densidade de corrente de corrosão é elevada em relação aos filmes recozidos a 400°C , 500°C e 600°C . O filme recozido a 400°C , apesar de mostrar um aumento gradual da densidade de corrente com o potencial em sua região anódica, apresenta um comportamento menos ativo que aqueles obtidos nas demais condições de recozimento.

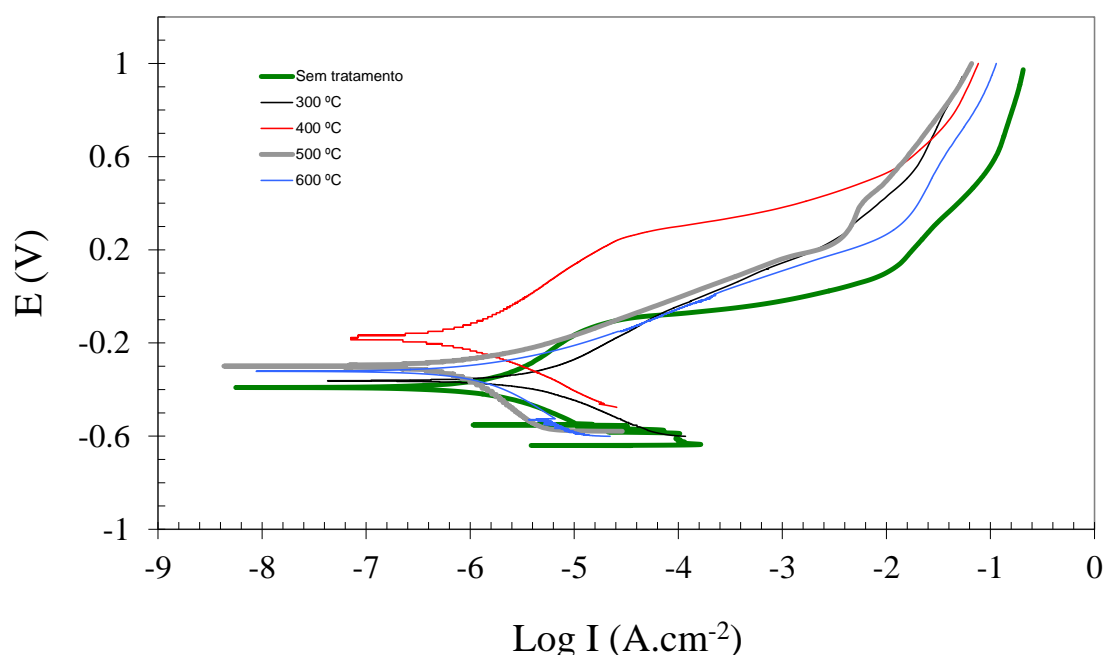


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica do revestimento de Ni-W-P submetido a diferentes condições de recozimento.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização mostradas na Figura 3.

Condição de recozimento	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	I_{pass} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_b (mV)
Sem tratamento	-390	1,46	3,32	-134
300 °C	-364	2,98	----	----
400 °C	-177	0,53	----	----
500 °C	-304	0,72	----	----
600 °C	-320	1,20	----	----

Segundo a literatura (4), a incorporação de tungstênio a filmes autocatalíticos de Ni-P pode levar a um aumento da resistência à corrosão em temperaturas de recozimento a partir de 400 °C. Esse efeito se manifestaria devido à difusão atômica facilitada do elemento passivante tungstênio, aumentando a capacidade protetora do filme devido à formação de uma camada estável e densa de óxido rica em tungstênio. A morfologia compacta do filme, conforme apresentado na Figura 1A, também leva a um efeito de barreira contra a difusão do eletrólito, favorecendo a proteção contra corrosão. Além disso, a proporção entre as fases de Ni e Ni₃P pode também afetar a resistência à corrosão. De acordo com Liu et al. (9), a fase Ni₃P tem um caráter catódico em relação ao níquel, sendo que a razão entre a área anódica e a área catódica seria um parâmetro importante para a resistência à corrosão do filme. Os resultados aqui apresentados sugerem que as temperaturas de recozimento de 400°C e 500°C teriam as proporções mais adequadas entre essas fases, favorecendo a redução dos valores de i_{corr} em comparação com as demais condições de tratamento.

4. CONCLUSÕES

Os filmes de Ni-W-P foram produzidos por deposição química, tendo-se obtido uma quantidade relativa de fósforo de 4,25% e uma fração de tungstênio de 4,74%. O filme apresentou morfologia

compacta de acordo com as imagens obtidas por MEV. Os tratamentos de recozimento realizados em diferentes temperaturas alteraram a estrutura cristalina do filme. A partir da temperatura de

400°C houve precipitação das fases Ni₃P e Ni. Estas alterações estruturais influenciaram o comportamento de corrosão do filme. Conforme observado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica, as condições de recozimento de 400°C e 500°C produziram filmes com resistência à corrosão mais elevada em relação às demais condições. Tanto a presença de tungstênio no filme, quanto a proporção relativa entre as fases de Ni₃P e Ni, decorrente dos diferentes tratamentos de recozimento, podem afetar as propriedades de proteção anticorrosiva dos filmes de Ni-W-P.

AGRADECIMENTOS

À FINEP (Convênio 04.12.0045.00) e ao CNPq (Processo 550054/2013-8) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Liu H., Guo R.-X., Zong Y., He B.-Q. e Liu Z., “Comparative study of microstructure and corrosion resistance of electroless Ni-W-P coatings treated by laser and furnace-annealing”, Transactions of the Nonferrous Metals Society of China, 20 1024-1031 (Jun) 2010.
- (2) Liu Y. e Zhao Q., “Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties”, Applied Surface Science, 228 57-62 (Abr) 2004.
- (3) Chen W.-Y., Tien S.-K., Wu F.-B. e Duh J.-G., “Crystallization behaviors and microhardness of sputtered Ni-P, Ni-P-Cr and Ni-P-W deposits on tool steel”, Surface and Coatings Technology, 182 85-91 (Abr) 2004.
- (4) Gao Y., Zheng Z.J., Zhu M. e Luo C.P., “Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures”, Materials Science and Engineering A, 381 98-103 (Set) 2004.
- (5) Tien S.-K. e Duh J.-G., “Thermal reliability of electroless Ni-P-W coating during the aging treatment”, Thin Solid Films, 469-470 268-273 (Dez) 2004.
- (6) Balaraju J.N., Jahan S.M. e Rajam K.S., “Studies on autocatalytic deposition of ternary Ni-W-P alloys using nickel sulphamate bath”, Surface and Coatings Technology, 201 507-512 (Out) 2006.
- (7) Balaraju J.N. e Rajam K.S., “Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys”, Surface and Coatings Technology, 195 154-161 (Mai) 2005.
- (8) Balaraju J.N., Kalavati e Rajam K.S., “Surface morphology and structure of electroless ternary NiWP deposits with various W and P contents”, Journal of Alloys and Compounds, 486 468-473 (Nov) 2009.
- (9) Liu H., Viejo F., Guo R.X., Glenday S. e Liu Z., “Microstructure and corrosion performance of laser-annealed electroless Ni-W-P coatings”, Surface and Coatings Technology, 204 1549-1555 (Jan) 2010.
- (10) Szczygiel B., Turkiewicz A. e Serafinczuk J., “Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO₂, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO₂ coatings deposited by electroless method”, Surface and Coatings Technology, 202 1904-1910 (Fev) 2008.