



## COTEQ 209

### ESTUDO DO EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DE RECOZIMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE Ni-P

Renato A. Antunes<sup>1</sup>, Mara C. L. de Oliveira<sup>2</sup>, Olandir V. Correa<sup>3</sup>, Elisabete J. Pessine<sup>4</sup>

*Copyright 2011, ABENDI.*

*Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos no evento CONBRASCORR.*

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

#### SINOPSE

Neste trabalho o efeito de diferentes tratamentos térmicos de recozimento sobre o comportamento de corrosão de eletrodepósitos de Ni-P foi investigado, utilizando-se aço carbono SAE 1005 como substrato. Após eletrodeposição, os filmes foram recozidos por períodos de 1 h e 2 h a temperaturas de 200 °C e 400 °C. O comportamento eletroquímico foi, então, avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica por períodos de imersão de até 14 dias. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5%p. Os resultados indicaram que os tratamentos térmicos de recozimento aumentaram a resistência à corrosão dos revestimentos devido a alterações de sua morfologia.

---

1 Doutor, Engenheiro de Materiais - UFABC

2 Doutora, Engenheira de Materiais – Electrocell Ind. Com. Equip. Elétricos LTDA

3 Técnico em Metalurgia – IPEN

4 Doutora, Química - IPEN

Neste trabalho o efeito de diferentes tratamentos térmicos de recozimento sobre o comportamento de corrosão de eletrodépósitos de Ni-P foi investigado, utilizando-se aço carbono SAE 1005 como substrato. Após eletrodeposição, os filmes foram recozidos por períodos de 1 h e 2 h a temperaturas de 200 °C e 400 °C. Em seguida, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura para observação de sua morfologia. O comportamento eletroquímico foi, então, avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica por períodos de imersão de até 14 dias. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5%p. Os resultados indicaram que os tratamentos térmicos de recozimento aumentaram a resistência à corrosão dos revestimentos devido a alterações de sua morfologia.

Palavras-chave: eletrodeposição; Ni-P; recozimento; corrosão

## 1. INTRODUÇÃO

Existem duas rotas para a deposição de revestimentos de Ni-P: processo eletrolítico e o processo de deposição química, ou seja, sem auxílio de corrente externa. Segundo Peeters et al. (1), as soluções usadas no método de deposição química produzem uma quantidade grande de resíduos e são difíceis de controlar. Possuem, ainda, composição complexa (estabilizantes, agentes complexantes e redutores), tornando seu descarte caro. A taxa de deposição é da ordem de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , requerendo tempos mais longos de processo, o que, mais uma vez, aumenta seu custo. As propriedades da solução e, conseqüentemente, do revestimento mudam com o tempo. Deste modo, é difícil controlar o teor de fósforo em camadas espessas com precisão. Já no processo eletrolítico, a taxa de deposição não é dependente de uma reação química espontânea e pode ser acelerada a até  $50 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . As soluções empregadas são menos complexas e, por isso, têm um custo mais baixo de operação e disposição.

Tratamentos térmicos de recozimento dos filmes de Ni-P após deposição são realizados de forma corriqueira. O objetivo dessa operação consiste em promover alterações microestruturais que levam a um aumento da dureza e resistência ao desgaste do revestimento (2). Jeong et al. (3) relataram o aumento da resistência ao desgaste de revestimentos nanocristalinos de Ni-P após tratamentos térmicos a 370°C por períodos de tempo entre 50 e 70 minutos. Esse comportamento foi atribuído à precipitação de partículas de  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Esse efeito de endurecimento por precipitação é descrito em outros trabalhos (4,5). Novák et al. (6) identificaram o mesmo mecanismo de aumento de resistência em revestimentos compósitos de Ni-P- $\text{AlO}_3$  recozidos a 400°C por 1 h. Outro mecanismo foi observado por Chang et al. (7). Eles verificaram um aumento de dureza em filmes de Ni-P eletrodepositados sobre cobre após recozimento a 300°C por 1 h e a 400°C por 100 h. Para temperaturas mais altas, houve um decréscimo da dureza devido ao aumento do tamanho de grão. Segundo os autores, o endurecimento observado não foi resultante da precipitação de partículas de  $\text{Ni}_3\text{P}$ , mas sim da segregação de fósforo em contornos de grão.

Os efeitos dos tratamentos de recozimento sobre a dureza dos filmes de Ni-P são conhecidos. No entanto, existem poucas informações sobre a influência dos parâmetros de recozimento sobre a resistência à corrosão desses materiais. Uma exceção é o trabalho de Ashassi-Sorkhabi e Afizadeh (8). Estes autores avaliaram o comportamento de corrosão de revestimentos de Ni-P produzidos por deposição química, após recozimento a 400°C por 1 h. Os resultados indicaram que revestimentos amorfos apresentaram taxas de corrosão mais baixas que revestimentos microcristalinos. Estas

diferentes estruturas foram obtidas com tempos de deposição distintos, os quais produziram filmes com teores de fósforo variando entre 10 e 13%p. Quanto mais alto o teor de fósforo, menos cristalino é o filme. Como conclusão geral, os autores relatam que a resistência à corrosão foi mais alta após o recozimento para todos os teores de fósforo investigados.

O objetivo do trabalho aqui apresentado foi investigar o efeito de dois tratamentos térmicos de recozimento sobre a resistência à corrosão de filmes de Ni-P eletrodepositados sobre aço carbono SAE 1005. Procurou-se estabelecer uma correlação entre o comportamento eletroquímico dos revestimentos e suas características estruturais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

Amostras de aço carbono SAE 1005 de dimensões 30 mm x 50 mm x 1mm foram utilizadas como substrato para a eletrodeposição de filmes de Ni-P. Os revestimentos foram obtidos utilizando corrente contínua. O tempo de deposição foi controlado a fim de obter uma espessura de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ .

### 2.2 Preparação superficial

A preparação superficial das amostras, antes da deposição, consistiu em lixamento com lixas de carvão de silício até #2000, seguido de polimento com pasta de diamante de granulometrias 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Em seguida, as amostras foram desengraxadas em solução alcalina e, depois, ativadas em solução 5 %v de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por 30 s, sendo, então, lavadas com água deionizada antes da eletrodeposição.

### 2.3 Eletrodeposição

Para deposição as amostras foram imersas em um béquer de vidro contendo 1000 mL da solução eletrolítica. O aço carbono SAE 1005 foi utilizado como eletrodo de trabalho e anodos de níquel de alta pureza foram empregados como contra-eletrodos. A área superficial dos anodos de níquel era aproximadamente 10 vezes maior que a área do catodo. A densidade de corrente utilizada foi de 0,08  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A composição e as condições do banho são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição e condições do banho utilizado para produzir os eletrodepósitos de Ni-P.

| Componente                               | Concentração ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |
|--|---|
| $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 240   |
| $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 28  |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                  | 30  |
| $\text{H}_3\text{PO}_3$                  | 8   |
| Temperatura = 65 °C                      |   |
| pH = 1,5                                 |   |
| Agitação constante                       |   |

## 2.4 Tratamentos térmicos de recozimento

Após deposição, foram realizados quatro ciclos distintos de tratamento térmico de recozimento. Estas condições são mostradas na Tabela 2. Em todos os casos o resfriamento foi ao ar a temperatura ambiente. Para os tratamentos foi utilizado um forno resistivo sob atmosfera de argônio. Amostras sem tratamento foram utilizadas para comparação dos resultados dos ensaios eletroquímicos.

Tabela 2. Condições de recozimento das amostras revestidas com filme de Ni-P.

| Tempo (h) | Temperatura (°C) |
|-----------|------------------|
| 1         | 200              |
| 2         | 200              |
| 1         | 400              |
| 2         | 400              |

## 2.5 Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi empregado um equipamento Autolab PGSTAT 100 com analisador de respostas de frequência (FRA). Foi utilizado um arranjo de três eletrodos, sendo as amostras revestidas o eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado e um fio de platina como contra-eletrodo. As amostras foram imersas por 14 dias em solução 3,5 %p de NaCl a temperatura ambiente. Ao longo deste período a evolução do comportamento eletroquímico foi acompanhada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A faixa de frequências investigada foi de 100 kHz a 10 mHz. Utilizou-se uma amplitude do sinal de perturbação de 10 mV com 10 pontos por década de frequência. Ao final deste período as amostras foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup> na faixa de potenciais de -500 mV em relação ao potencial de circuito aberto até +670 mV.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são mostrados os diagramas de Nyquist dos filmes de Ni-P submetidos a diferentes condições de recozimento, após 1 dia de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

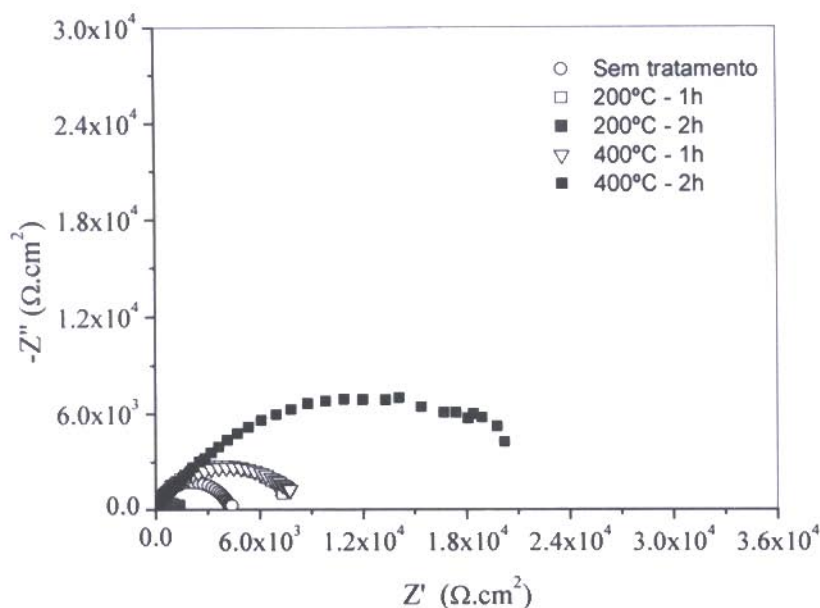


Figura 1. Diagramas de Nyquist dos filmes de Ni-P com diferentes condições de recozimento, após 1 dia de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

Os diagramas de Nyquist apresentaram um único arco capacitivo para todas as condições avaliadas. A principal diferença observada foi o raio do arco, o qual está diretamente relacionado à resistência de transferência de carga da amostra em solução (9). Um comportamento eletroquímico semelhante foi observado por outros autores (10-12). A presença deste arco capacitivo tem sido atribuída a reações de transferência de carga na interface amostra/eletrólito (10,12). Os valores de impedância associados ao raio deste arco são, portanto, uma indicação da resistência à corrosão dos materiais testados. Neste contexto, a amostra com filme recozido a 400°C por 2 h apresentou os valores de impedância mais altos em relação a todas as demais condições de tratamento térmico, sugerindo que esta condição de tratamento produziu o filme mais protetor. O filme sem tratamento teve um desempenho superior apenas ao material recozido a 200°C por 1 h. O aumento da resistência à corrosão observado para o filme recozido a 400 °C por 2 h está relacionado a alterações microestruturais. Segundo a literatura, independentemente do tipo de processo de deposição (química ou eletrolítica), a temperatura de recozimento de 400 °C para filmes de Ni-P promove a precipitação da fase Ni<sub>3</sub>P, a qual aumenta a dureza da camada depositada e, conseqüentemente, sua resistência ao desgaste (13). Do mesmo modo, a resistência à corrosão é também influenciada (14). O recozimento a 400 °C tem dois efeitos: redução da porosidade do filme e precipitação do composto Ni<sub>3</sub>P que tem alta estabilidade termodinâmica (15). Tais efeitos não se manifestam no filme recozido a 200 °C. Para esta condição, a resistência à corrosão seria dependente das características morfológicas do filme, especialmente sua porosidade, a qual pode diminuir dependendo do tempo de tratamento térmico em relação à camada sem tratamento. Por outro lado, se o filme recozido tem mais defeitos que o filme sem tratamento, sua resistência à corrosão pode ser mais baixa em relação a este. Provavelmente, este é o caso do filme recozido a 200 °C por 2 h, o qual apresentou os valores de impedância mais baixos conforme mostrado nas Figuras 1 a 3.

O formato dos diagramas de Nyquist das amostras não se alterou com o tempo de imersão, conforme mostrados nas Figuras 2 e 3. Do mesmo modo, a amostra recozida a

400 °C por 2 h manteve o melhor desempenho entre as todas as condições avaliadas, indicando sua estabilidade ao longo de todo o período de teste.

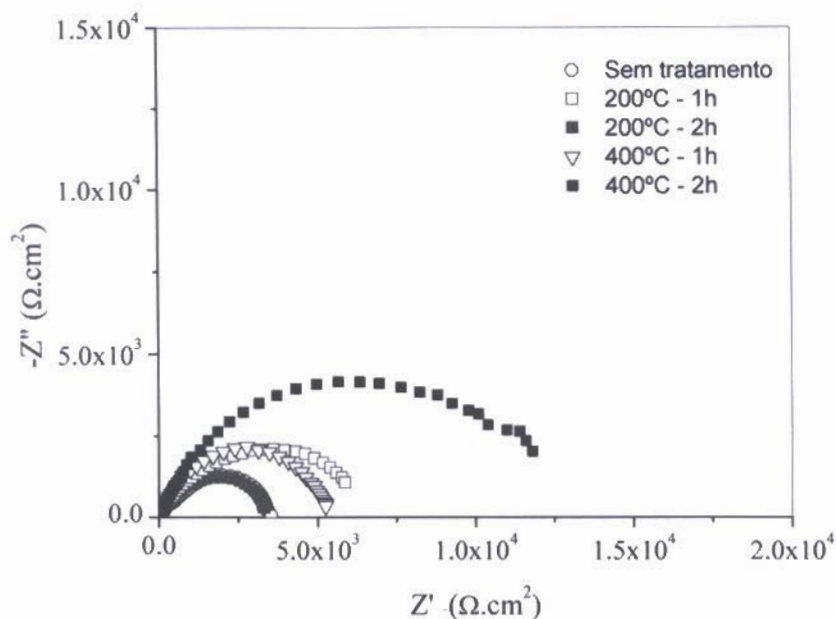


Figura 2. Diagramas de Nyquist dos filmes de Ni-P submetidos a diferentes condições de recozimento, após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

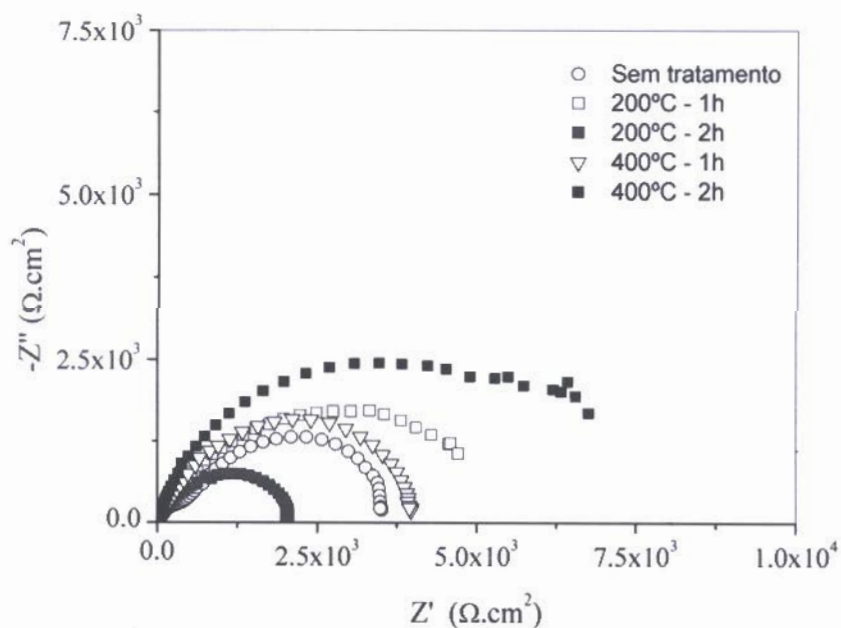


Figura 3. Diagramas de Nyquist dos filmes de Ni-P submetidos a diferentes condições de recozimento, após 14 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

É interessante mencionar ainda que os valores de impedância encontrados para as amostras produzidas neste trabalho são da mesma ordem de grandeza que valores publicados por outros autores (12) em eletrólitos de composição semelhante, para tempos de imersão equivalentes.

Na Fig. 4 são apresentadas curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de Ni-P submetidos a diferentes condições de recozimento, após 14 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir destas curvas são mostrados na Tab. 3.

Os resultados das curvas de polarização confirmam os dados de EIE. O filme recozido a 400 °C por 2 h apresentou o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais nobre e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) mais baixa entre as condições avaliadas. Nenhuma das amostras mostrou comportamento passivo. Todas as curvas de polarização são caracterizadas por um comportamento ativo, ou seja, a densidade de corrente anódica aumenta continuamente com o incremento do potencial aplicado. Este comportamento é normalmente associado a mecanismos eletroquímicos controlados por transferência de carga (14). Diversos autores (10,12,14,16) obtiveram resultados semelhantes para filmes de Ni-P. O aumento da resistência à corrosão associada a este filmes é atribuído a seu efeito de barreira à difusão de espécies agressivas presentes no eletrólito em contato com o metal revestido. Observa-se que a camada de Ni-P não recozida (sem tratamento) oferece uma proteção inferior à de todas as condições de recozimento utilizadas. Este fato está, muito provavelmente, relacionado à diminuição da porosidade dos filmes com o recozimento e também à precipitação da fase Ni<sub>3</sub>P com o tratamento realizado a 400 °C por 2 h.

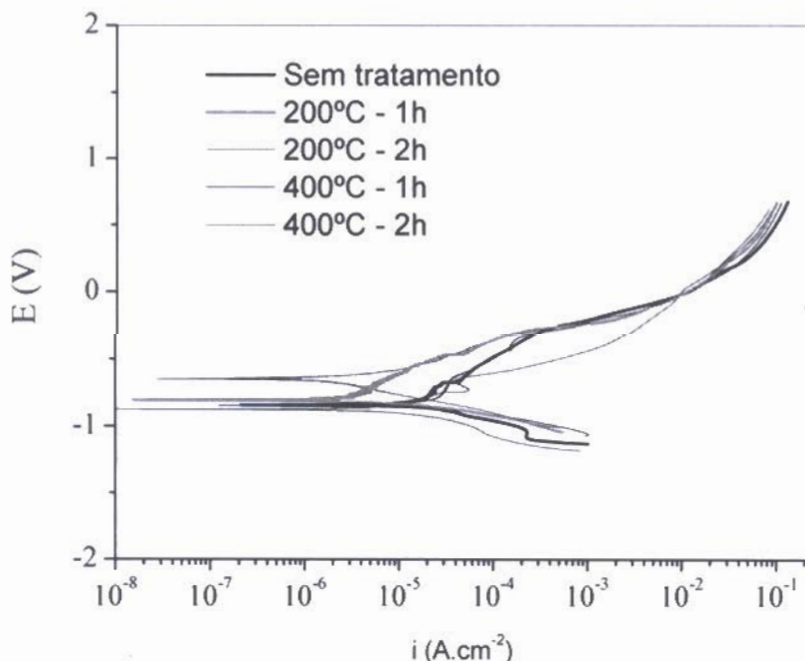


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de Ni-P submetidos a diferentes condições de recozimento, após 14 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica da Fig. 4.

|   | Sem tratamento | 200°C – 1h | 200 °C – 2h | 400°C – 1h | 400°C – 2h |
|---|----------------|------------|-------------|------------|------------|
| $E_{corr}$ (V)                                  | -0.84          | -0.80      | -0.87       | -0.84      | -0.65      |
| $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) | 13             | 4,0        | 9,0         | 8,3        | 2,2        |

#### 4. CONCLUSÕES

O tratamento térmico de recozimento a 400 °C por 2 h produziu os filmes com resistência à corrosão mais elevada. Observou-se que a proteção do aço carbono pelo filme de Ni-P é dependente das condições de tratamento térmico. É essencial que se determinem as correlações mais adequadas entre temperatura e tempo a fim de maximizar o desempenho do filme eletrodepositado.

#### AGRADECIMENTOS

Ao técnico André Almeida Silva pela ajuda na preparação de amostras para este trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- 1) Peeters P., Hoorn, G.v.d., Daenen, T., Kurowski, A., Staikov, G., "Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics", *Electrochimica Acta*, 47, 161-69 (2001).
- 2) Sahoo, P., "Wear behavior of electroless Ni-P coatings and optimization of process parameters using Taguchi method", *Materials and Design*, 30, 1341-1349 (2009).
- 3) Jeong, D. H., Erb, B., Aust, K. T., Palumbo, G., "The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings", *Scripta Materialia*, 48, 1067-72 (2003).
- 4) Seo, M. H., Kim, J. S., Hwang, W. S., Kim, D. J., Hwang, S. S., Chun, B. S., "Characteristics of Ni-P alloy electrodeposited from a sulfamate bath", *Surface and Coatings Technology*, 176, 135-40 (2004).
- 5) Kobayashi S., Kashikura Y., "Grain growth and mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline nickel-4.4 mass% phosphorus alloy", *Materials Science and Engineering A*, 358, p. 76-83 (2003).
- 6) Novák M., Vojtech D., Vitu T., "Influence of heat treatment on microstructure and adhesion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber-reinforced electroless Ni-P coating on Al-Si", *Materials Characterization*, 61, 668-73 (2010).
- 7) Chang L., Cao P. W., Chen C.-H., "Strengthening mechanisms in electrodeposited Ni-P alloys with nanocrystalline grains", *Scripta Materialia*, 56, 713-16 (2007).
- 8) Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S. H., "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits", *Surface and Coatings Technology*, 176, 318-26 (2004).
- 9) Turhan M.C., Lynch R., Killian M.S., Virtanen S., "Effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn)", *Electrochimica Acta*, 55, 250-57 (2009).

- 10) Rabizadeh T., Allahkaram S.R., Zarebidaki A., "An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of electroless Ni-P nano-coatings", *Materials and Design*, 31, 3174-79 (2010).
- 11) Balaraju, J.N., Selvi, V.E., Grips, V.K.W., Rajam, K.S., "Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys", *Electrochimica Acta*, 52, 1064-74 (2006).
- 12) Rabizadeh T., Allahkaram S.R., "Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO<sub>2</sub> particles", *Materials and Design*, 32, 133-38 (2011).
- 13) Zoikis-Karathanasis A., Pavlatou E.A., Spyrellis N., "The effect of heat treatment on the structure and hardness of pulse electrodeposited NiP-WC composite coatings", *Electrochimica Acta*, 54, 2563-70 (2009).
- 14) León C., García-Ochoa E., García-Guerra J., González-Sánchez J., "Annealing temperature effect on the corrosion parameters of autocatalytically produced Ni-P and Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings in artificial seawater", *Surface and Coatings Technology*, 205, 2425-31 (2010).
- 15) Malfatti C.F., Ferreira J.Z., Santos C.B, Souza B.V, Fallavena E.P., Vaillant S., Bonino J.-P., "NiP/SiC composite coatings: the effects of particles on the electrochemical behaviour", *Corrosion Science*, 47, 567-80 (2005).
- 16) Allahkaram S.R., Nazari M.H., Mamaghani S., Zarebidaki A., "Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-P/nano-SiC coating inside the CO<sub>2</sub> containing media in the presence of acetic acid", *Materials and Design*, 32, 750-55 (2011).