INTERCORR2008_028

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da corrosão e caracterização das ligas eletrodepositadas de Níquel e Cromo

Glaydson L. F. Mendonça[1], Rafael R. Portela[2], Pedro de Lima Neto[3], Adriana Nunes Correia[4]

Abstract

The aim of this work is to evaluate the corrosion resistence of Ni-Cr electrodeposited coatings on copper substrate. Ni-Cr coatings were electrodeposited under galvanostatic control in the range of 100 mA cm^{-2} to 400 mA cm^{-2}. The characterization of the electrodeposited coatings was carried out by energy dispersive X-ray (EDX), scaning electron microscopy (SEM) and microhardness measurements. The corrosion behavior of the coatings was evaluated in 10^{-1} mol dm^{-3} NaCl solution by linear potentiodynamic polarization (PP), by impedance electrochemical spectroscopy (IES) which also allows to monitor the open circuit potential (OCP). The microhardness of the Ni-Cr coating increases with the Cr content of the alloys. SEM images showed that all the electrodeposited coatings present cracks. The best corrosion resistance was presented by the sample electrodeposited at 100 mA cm^{-2}.

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão de ligas eletrodepositadas de Ni-Cr em substrato de cobre. As camadas de Ni-Cr foram eletrodepositadas sob um controle galvanostático no intervalo de 100 mA cm^{-2} a 400 mA cm^{-2}. A caracterização das camadas eletrodepositadas foi feita utilizando energia dispersiva de Raio-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de microdureza. O comportamento das camadas contra a corrosão foi avaliado em solução de NaCl 10^{-1} mol dm^{-3} para a polarização potenciodinâmica linear (PP), para a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) juntamente com o monitoramento do potencial de circuito aberto (ECA). A microdureza das ligas mostrou aumento com a quantidade de Cr nas mesmas. As micrografias mostraram que todas as camadas eletrodepositadas apresentam trincas. A melhor resistência a corrosão foi presente na camada eletrodepositada a 100 mA cm^{-2}.

Palavras-chave: Corrosão, Níquel-Cromo, Eletrodeposição.

[1] Graduando, Química – Universidade Federal do Ceará.
[2] Mestrando, Química inorgânica – Universidade Federal do Ceará.
[3] Doutor, Químico – Universidade Federal do Ceará
[4] Doutora, Química industrial - Universidade Federal do Ceará

1. Introdução

O trabalho que será apresentado a seguir é continuação do trabalho apresentado na 9º Coteq "estudo das propriedades anticorrosivas de revestimentos com Ni-Cr" em 2007.

Revestimentos metálicos são amplamente utilizados na industria do setor metal-mecânico na proteção de materiais metálicos contra a corrosão. Dentre estes, destaca-se a camada de Cr duro, por apresentar boas características estéticas e elevada resistência à corrosão (1). Entretanto, o processo industrial deste revestimento faz uso de banhos eletrolíticos que contêm o íon Cr^{6+}, conhecido por ser carcinogênico e irritante, além de tóxico em ambientes aquáticos. Adicionalmente, outro problema das camadas de Cr duro é que este perde propriedades mecânicas quando operando em temperaturas superiores a ambiente (1).

Em nosso laboratório estudos vêem sendo desenvolvidos buscando camadas alternativas ao Cr, que sejam oriundas de processos ecologicamente mais amigáveis (2,3). Previamente foram estudados revestimentos de Ni-Cr-P (3) onde o banho eletrolítico utilizado continha o íon Cr^{3+} que é atóxico. Atualmente, vêm sendo estudadas ligas compostas com os metais da família do ferro (Fe, Co, Ni) e do Cromo (Cr, Mo, W) devido a sua resistência à corrosão. Este trabalho apresenta a avaliação das propriedades mecânicas e a resistência à corrosão das ligas de Ni-Cr utilizando o íon Cr^{3+}.

2. Materiais e métodos

2.1. Formulação do banho eletrolítico

Na preparação do banho eletrolítico todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O banho preparado possui um pH de aproximadamente dois, que segundo a literatura (1), é favorável à eletrodeposição de cromo. O banho possuiu como fonte dos metais o cloreto de níquel ($NiCl_2.6H_2O$) e cloreto de cromo (III) ($CrCl_3.6H_2O$). Cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado para aumentar a condutância do banho, ácido fórmico (HCOOH) e o citrato de sódio ($C_6H_5Na_3O_7 . 2H_2O$) foram usados como agentes complexantes dos metais em solução, mantendo o Cr na sua forma trivalente, ácido bórico (H_3BO_3) foi adicionado para controle do pH, prevenindo a formação de hidróxidos, o cloreto de amônio (NH_4Cl) melhora tanto a aparência quanto à eficiência, servindo de eletrólito suporte, agindo como agente complexante e auxiliando a ação do citrato de sódio. A Tabela 1 mostra a concentração de cada um destes componentes do banho eletrolítico.

Tabela 1: Composição do banho utilizado para obtenção dos filmes de Ni:Cr

COMPONENTES	**CONCENTRAÇÃO ($mol\ dm^{-3}$) Banho**
$NiCl_2 * 6\ H_2O$	0,0751
$CrCl_3 * 6\ H_2O$	0,7502
H_3BO_3	0,5171
NaCl	0,2601
$(NH_4)Cl$	0,9273
$Na_3C_6H_5O_7 * 2\ H_2O$	0,6003
HCOOH	0,87

2.2. Eletrodeposição

Os revestimentos foram obtidos à temperatura ambiente, sem agitação, sob controle galvanostático e sobre um disco de cobre com aproximadamente 2 cm^2 de área exposta, embutido em resina epóxi. Como contra-eletrodo foi utilizado um eletrodo de platina com aproximadamente 2 cm^2 de área. Foram utilizadas densidades de corrente entre 100 mA cm^{-2} e 400 mA cm^{-2} e uma carga de 1000 C para obtenção das amostras que passaram por ensaios eletroquímicos, MEV e EDX, e 3000 C para as amostras destinadas aos ensaios de dureza.

Para o processo de eletrodeposição foram adotadas as seguintes etapas:

- o eletrodo de trabalho foi polido com lixa de carbeto de silício com granulação 400;
- lavagem abundante com água destilada;
- para desengraxe do mesmo foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) 10% (m/v) por um minuto a temperatura ambiente;
- lavagem abundante com água destilada;
- ativação com ácido clorídrico 10% (v/v);
- lavagem abundante com água destilada;
- imersão do eletrodo de trabalho no banho eletrolítico e iniciação do processo de eletrodeposição à temperatura ambiente.

Após o processo de eletrodeposição, os eletrodos foram imersos em álcool etílico (C_2H_5OH) e secados com fluxo de ar quente (T< 60ºC).

2.3. Caracterização

A analise da morfologia dos revestimentos foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS modelo XL-30, acoplado a um microanalisador de raios X utilizado para analisar a composição química dos filmes.

As medidas de dureza foram feitas utilizando um microdurômetro da marca SHIMADZU, modelo HMV-2-SERIES – MICRO HARDNESS TESTER seguido a norma JIS Z2244 de 1992. A carga aplicada foi de 0,05 Kgf (490,35 mN), o tempo de pressão da ponta de diamante na amostra foi de 30 segundos.

Amostras de Ni-Cr passaram por um tratamento térmico em duas temperaturas selecionadas: 100ºC e 200ºC. Estes testes foram feitos em atmosfera inerte de nitrogênio (para evitar modificações superficiais causadas por oxidação) em um forno com câmara interna de quartzo, dotado de controlador programável de temperatura da marca EDG, modelo EDGCON-5P. As amostras foram mantidas sob atmosfera inerte de N_2 por um intervalo de dez minutos antes de iniciar o aquecimento, esta atmosfera era mantido durante todo o processo de aquecimento e resfriamento, após a câmara atingir a temperatura ambiente mantinha-se o fluxo de N_2 por mais meia hora antes da retirada das amostras. A taxa de aquecimento foi de 5ºC min^{-1} com tempo de permanência em temperatura de patamar de 60 minutos. Medidas de microdureza foram feitas para avaliar as modificações das propriedades causadas pelo tratamento térmico.

2.4. Ensaios de corrosão

Nas medidas eletroquímicas de corrosão foi utilizada uma cela convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, um eletrodo de platina de aproximadamente 2 cm^2 de área exposta e como eletrodo de trabalho Cu/ Ni-Cr. A técnica utilizada para a avaliação da resistência à corrosão das camadas foi à

polarização potenciodinâmica (PP) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Em todos os ensaios de corrosão, foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelos programas GPES–4 e FRA, que permitiu a obtenção e o tratamento dos dados experimentais. A velocidade de varredura para a PP foi 1 mV s^{-1} e como eletrólito tanto da PP como da EIE foi utilizada uma solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3}. As curvas de polarização foram todas obtidas 72 horas após o revestimento ser depositado. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

A técnica de impedância consiste em aplicar a um determinado valor pré-fixado de potencial ou corrente um sinal senoidal galvanostático ou potenciostático de pequena amplitude e medir a respectiva resposta em potencial ou em corrente, que também será senoidal (4). A região de freqüência adotada foi de 40 kHz à 10 mHz e o meio no qual os ensaios foram realizados foi uma solução de NaCl 0,1mol. dm^{-3}.

3. Resultados e Discussões

3.1. Influência dos parâmetros de eletrodeposição

A Figura 1 mostra a dependência do teor de Cr na camada eletrodepositada com a densidade de corrente de eletrodeposição. Foi observado que depósitos com densidades de corrente inferiores a 100 mA cm^{-2} não apresentavam cromo em sua composição, tal observação é adequada devido ao fato do eletrodeposição do Cr ocorrer em um potencial mais eletronegativo do que o níquel. Este comportamento é esperado e mostrado na literatura por Goldmann et al. (5).

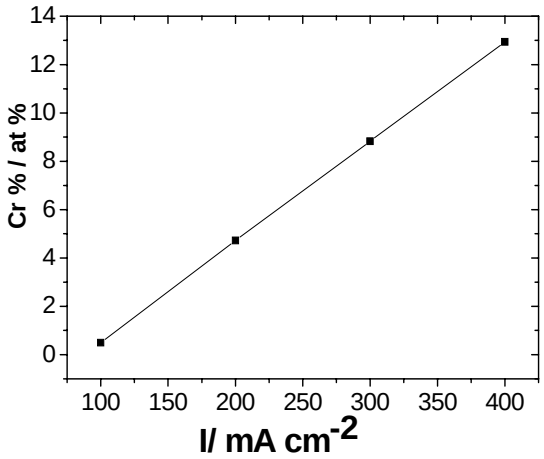

Figura 1: Influencia da densidade de corrente de eletropedosição na quantidade de Cr na liga.

Pode-se notar perfeitamente que a quantidade de cromo na liga possui um comportamento linear com a densidade de corrente no intervalo de 100 mA cm^{-2} a 400 mA cm^{-2} que é dada pela seguinte equação: %Cr = 41,43I -3,61. Sendo %Cr o teor de Cr na camada e I a densidade de corrente de eletrodeposição.

3.2. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 2 mostra uma mudança na morfologia das ligas, que em uma menor densidade de corrente apresenta grânulos pequenos e bem distribuídos passando para uma morfologia trincada quando é depositado em altas densidades de correntes. Estas trincas são conseqüências das tensões criadas na superfície do eletrodo de trabalho (Cu), quando é aplicada uma densidade de corrente elevada, pois o fluxo de desprendimento de gás torna-se bastante intenso, segundo J.M. Guilemany et al. (6). Estas fendas no depósito facilitam a corrosão do metal, pois permitem a infiltração de oxigênio através da camada ocasionando a corrosão do substrato.

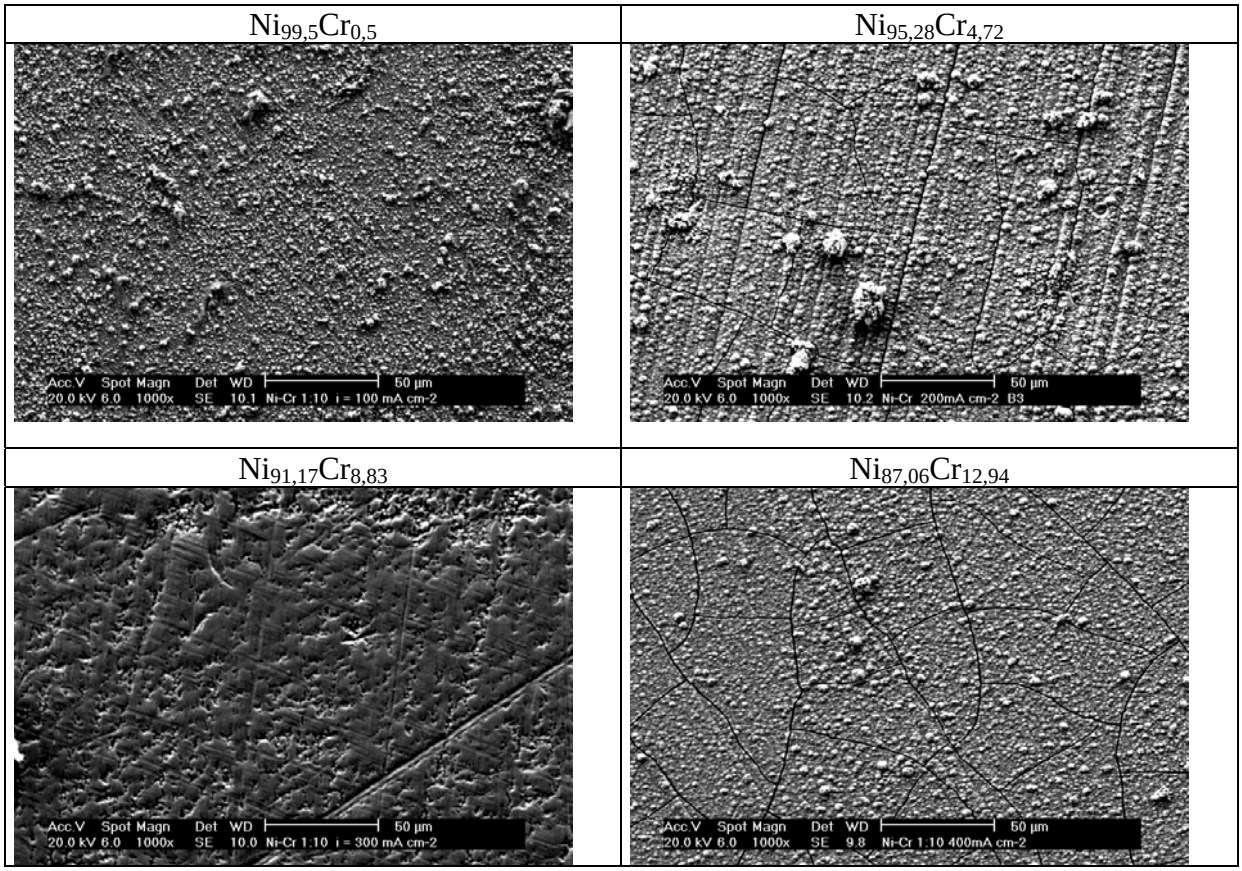

Figura 2: Micrografias dos filmes obtidos em diferentes densidades de corrente.

A Figura 3 (A) e (B) mostra uma micrografia transversal do eletrodo de trabalho com um filme eletrodepositado, no item (A) a ampliação mostrada é de 1000 vezes enquanto que no item (B) a ampliação é de 2000 vezes. As camadas obtidas apresentam uma boa uniformidade. Os revestimentos possuem espessura de (17,95 ± 1,3) µm para ligas com 0,5 at% de Cr, e (18,01 ± 1,4) µm para os revestimentos com 12,94 at% de Cr. A Figura 3 (C) mostra uma análise de EDX para o eletrodepósito obtido a 200 $mAcm^{-2}$. O gráfico mostra picos bem definidos de níquel e cromo, não apresentando picos característicos de cobre, mostrando que as trincas não vão da superfície ao substrato, garantindo uma boa proteção anticorrosiva da superfície protegida. Também é possível notar um pico relativo ao oxigênio oriundo da formação de uma camada de óxido.

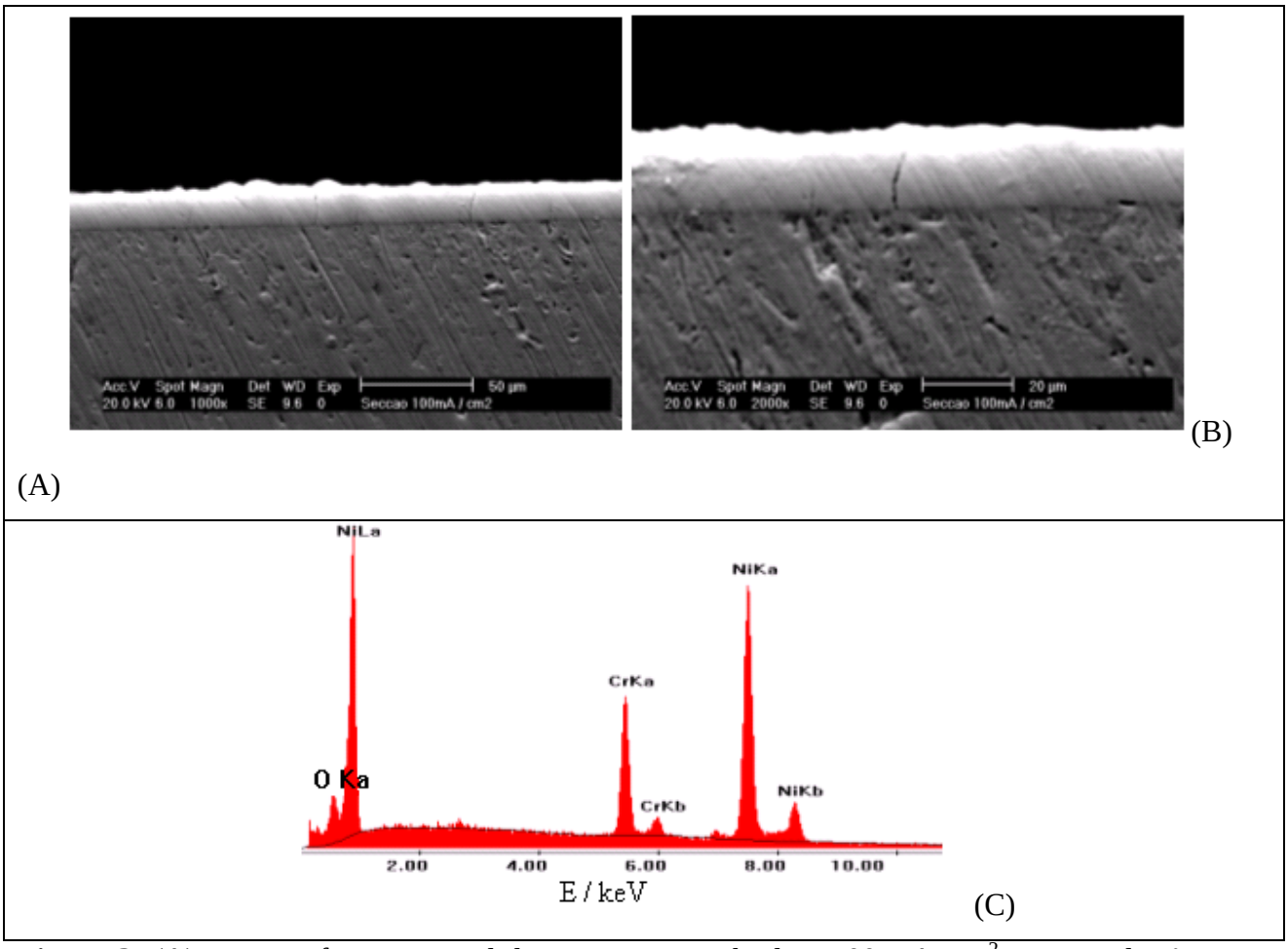

Figura 3: (A) micrografia transversal do revestimento obtido a 200 mA cm^{-2} com ampliação de 1000 vezes. (B) micrografia transversal do revestimento obtido a 200 mA cm^{-2} com ampliação de 2000 vezes. (C) EDX do eletrodo no qual foi feita a micrografia transversal.

3.3. Microdureza

A Figura 4 mostra a dependência da dureza com a composição das ligas obtidas para as amostras como eletrodepositadas e tratadas termicamente a 100ºC e 200ºC. Como é notável, a dureza das ligas aumenta com o teor de cromo na mesma. Quanto maior a dureza do revestimento, maior a possibilidade de formação de trincas, assim, facilitando os processos de oxidação do substrato, mas melhorando a sua resistência mecânica (3). A liga que obteve um melhor desempenho em dureza foi à obtida a 400 mA cm^{-2}, com uma resistência média de 899 HV (Hard Vickers), esta liga supera até mesmo a dureza do cromo puro que tem uma dureza da ordem de 851 HV segundo Lima Neto et al. (3). Isto indica que o revestimento $Ni_{87}Cr_{13}$ possui uma melhor condição de resistir a impactos mecânicos sem danificar-se.

Seguindo a mesma tendência do cromo puro, as ligas ao passarem pelo tratamento térmico têm sua dureza reduzida. Isso nos sugere que mesmo o cromo estando em quantidade menor na composição das ligas, ele é o elemento que mais influencia na dureza do filme.

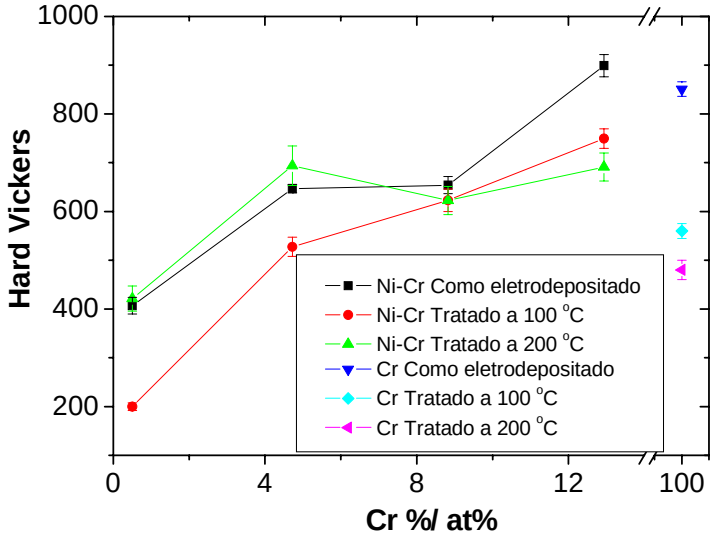

Figura 4: Dureza dos filmes em relação à quantidade de cromo nos mesmo e com o tratamento térmico.

3.4. Curvas de polarização

A Figura 5 mostra as curvas de polarização dos revestimentos obtida à temperatura ambiente em meio NaCl 0,1 mol dm^{-3}. A Figura 5 (A) mostra que o potencial de corrosão da liga se desloca para valores mais positivos durante os primeiros dias de exposição ao ar, estabilizando-se após 72 horas. Este resultado mostra que apenas com a exposição ao ar ocorre um enobrecimento do potencial de corrosão dos revestimentos. Baseado neste resultado, todas as análises foram realizadas 72 horas após as ligas serem eletrodepositadas. Foi notado, no ramo anódico das curvas de polarização, um fenômeno característico das ligas contendo cromo. A Figura 5 (B), mostra que na região de potencial de aproximadamente 150 mV, é possível notar uma tendência à formação de uma camada de passivação como ressaltam H. Nanjo et al. (8).

Seguindo o princípio de que quanto menos negativo for o potencial de corrosão (V_{corr}), termodinamicamente este é menos provável à corrosão, visualmente, através da Figura 5 (B) pode-se afirmar que o revestimento com características anticorrosivas mais nobre é a liga $Ni_{87}Cr_{13}$.

Devido à presença de passivação, não é possível calcular o Rp através do método de Tafel, logo se estima o Rp através de valores próximos ao do potencial de corrosão. Para melhor visualizar a relação entre o V_{corr} e I_{corr} a Figura 5 (C) mostra a relação entre os sobrepotenciais das ligas e a Figura 6 mostra a relação do Rp das ligas com a quantidade de cromo no revestimento.

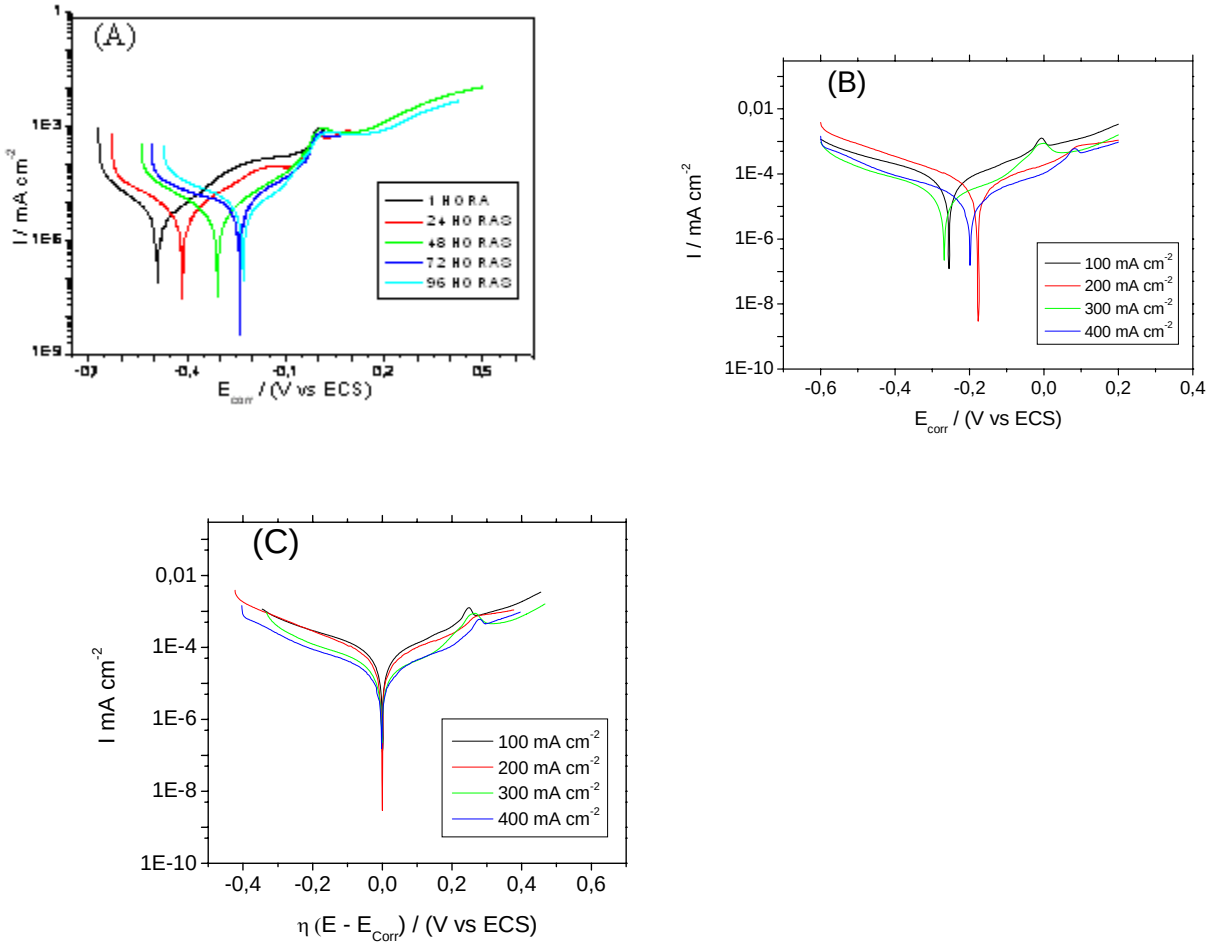

Figura 5: (A) curvas de polarização feitas com intervalos de tempo de 24 horas de envelhecimento ao ar, mostrando a estabilidade dos revestimentos. (B) curvas de polarização das ligas estudadas. (C) curvas do sobrepotencial das ligas.

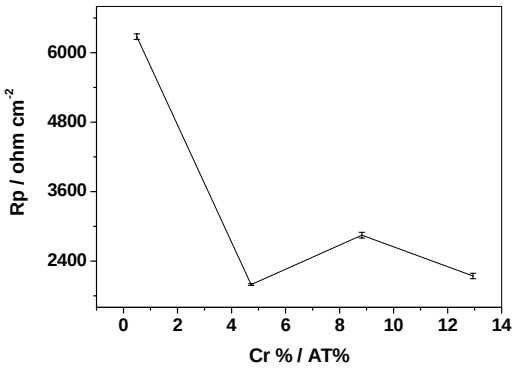

Figura 6: Dependência do Rp com a composição da liga

O revestimento que mostrou o maior valor de Rp foi o obtido a 100 mA cm^{-2}. Isto possivelmente se deve à menor quantidade de trincas no mesmo em relação aos outros eletrodepósitos estudados. O segundo maior valor de Rp foi atribuído à liga $Ni_{91,17}Cr_{8,83}$, observando o valor dos sobrepotenciais, este é o resultado esperado.

3.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 7 mostra os diagramas de Nyquist para as ligas estudadas. No inicio da imersão, ocorre a formação de um único arco, indicando apenas um processo, sendo este a transferência de carga na dupla camada elétrica. O comportamento de todas as ligas tendeu a um mesmo padrão no qual após 24 h de imersão, o valor de suas impedâncias reais diminui, com exceção da liga obtida a 100 mA.cm^{-2} e, após a formação do arco, observa-se uma região com ângulo de aproximadamente 45º, isto indica um região de controle misto no qual existe a dissolução do revestimento. Observa-se que após 48 h de imersão o arco tende a não se concluir dentro da região de freqüência estudada, essa é uma característica de ligas que formam passivação (9).

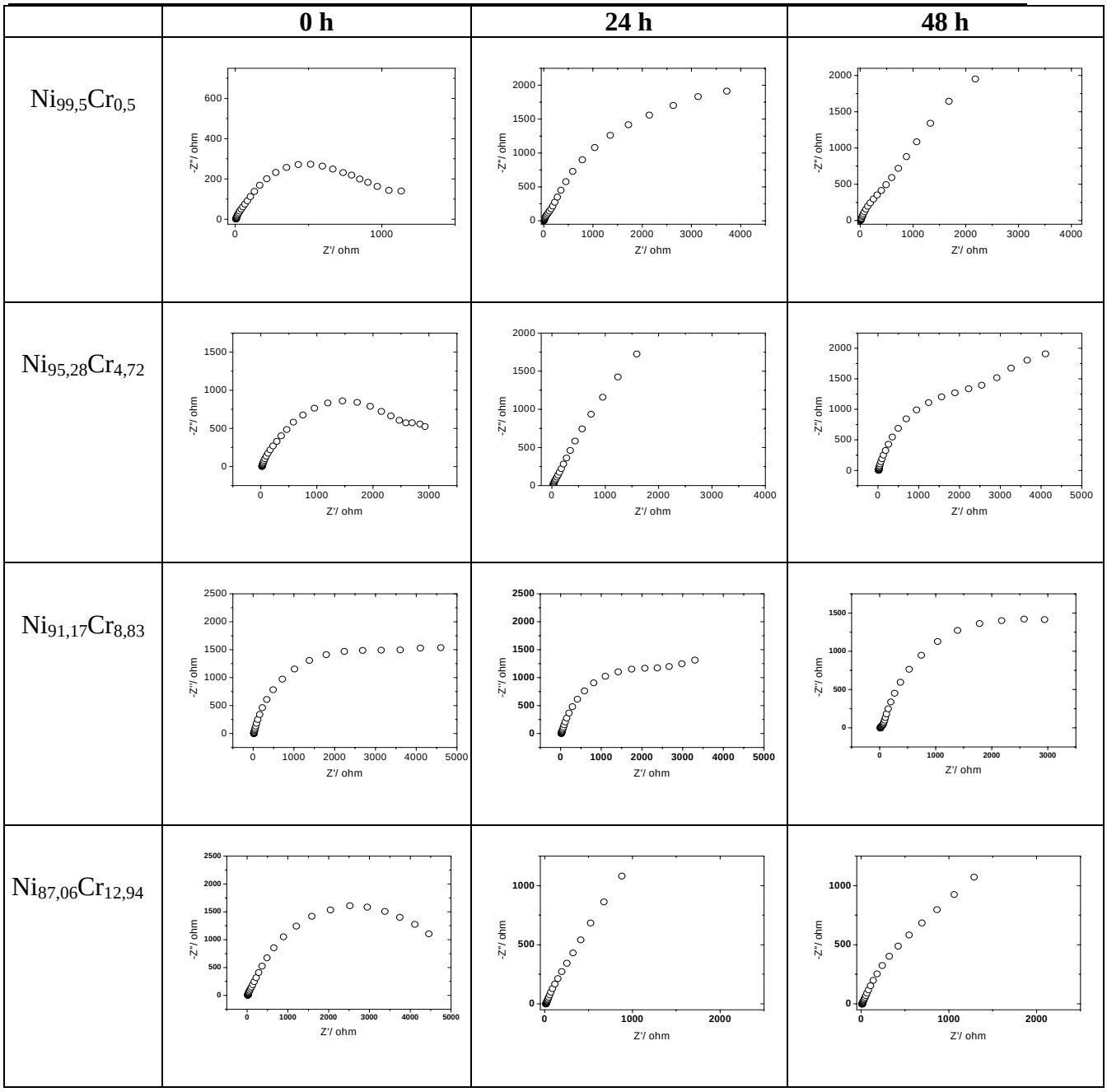

Figura 7: Diagramas de Nyquist das ligas em diferentes intervalos de tempo de imersão

A Figura 8 mostra a relação do potencial de circuito aberto (ECA) com o tempo de imersão. Observa-se nas primeiras horas de imersão um aumento destes valores de potencial e posteriormente a estabilização dos mesmos, indicando que para todos os revestimentos pode ocorrer a formação de uma película protetora (camada de passivação), que aumenta a nobreza da camada. Pode-se observar que após um período de imersão de 8 h a liga tende a estabilizar seu potencial. As ligas $Ni_{99,5}Cr_{0,5}$ e $Ni_{91,17}Cr_{8,83}$ depois de 48 h em imersão mostraram um menor ECA, como se esperava encontrar devido as curvas de polarização.

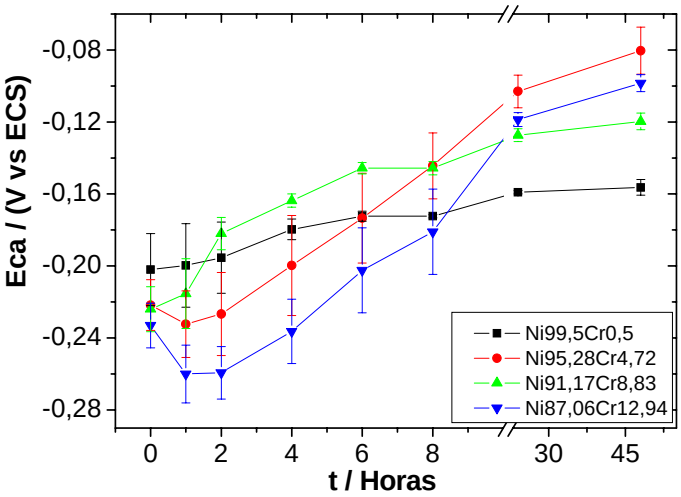

Figura 8: Monitoramento do ECA com o tempo de imersão das ligas eletrodepositadas.

A Figura 9 mostra a relação da impedância real a 6 mHz, que foi a menor freqüência analisada, com o tempo de imersão. Pode-se notar que para as camadas obtidas em uma maior densidade de corrente a impedância real tende a diminuir com o tempo de imersão, já os filmes obtidos em densidades de corrente mais baixas têm um aumento de sua impedância real, provavelmente devido à grande quantidade de trincas apresentadas nas camadas depositadas em elevadas densidades de corrente, desta forma, com o tempo de imersão possivelmente ocorreu a oxidação do substrato do eletrodo, por outro lado, quando se faz uma eletrodeposição mais lenta, a quantidade de trincas é menor e a formação de uma camada de passivação pode ocorrer normalmente antes que o substrato seja atacado pelo meio.

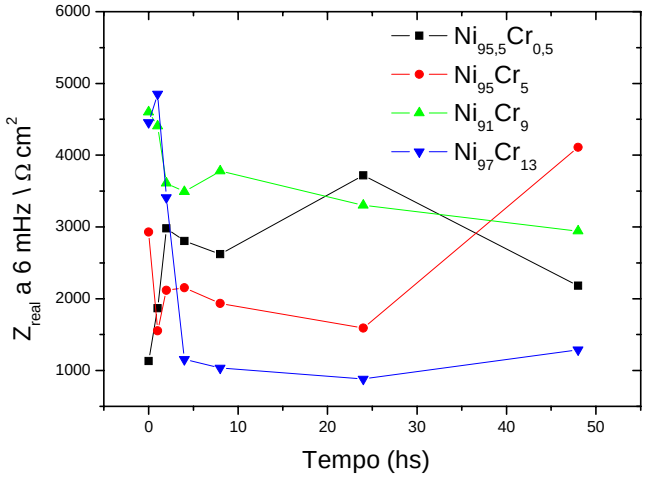

Figura 9: Comportamento da impedância real com o tempo de imersão

Conclusões

O processo de eletrodeposição mostrou-se eficiente para a obtenção dos revestimentos de Ni:Cr. O banho formulado permitiu a obtenção de ligas com diferentes composições químicas, sendo as camadas obtidas de morfologia trincada e granular, na qual as trincas não chegam a atingir o substrato do eletrodo. A densidade de corrente na eletrodeposição mostrou-se significativa, pois permitiu a obtenção de revestimentos com diferentes composições químicas. A quantidade de Cromo nas camadas mostrou-se um fator importante nas propriedades mecânica e eletroquímica dos revestimentos. O maior percentual de Cr faz com que a dureza dos eletrodepósitos aumente e em alguns revestimentos essa dureza supera até mesmo a do cromo duro, porém, mesmo o Cromo estando em menor percentual nas ligas, com o tratamento térmico a dureza das mesmas comporta-se de forma semelhante a do Cromo puro. Quanto à corrosão, as ligas apresentaram potenciais de corrosão semelhantes inclusive mostrando uma tendência de formação de uma camada de passivação característica do cromo. Após um período aproximado de 48 h de imersão os filmes apresentam um controle misto de carga, assim caracterizando a dissolução do revestimento.

Referências bibliográficas

[1] GENTIL, V., **Corrosão**, 3ª Edição, Livros técnicos e científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1996.
[2] LIMA-NETO, P., SILVA, G.P, CORREIA, A.N., ***Electrochimica Acta***, vol 51, pp4929-4933, 2006.
[3] LIMA-NETO, P.,SILVA,.G.P, CORREIA, A.N., *J. Braz.* ***Chem. Soc.***, Vol. 17, No. 7, 1419-1427, 2006
[4] MOREIRA, A. H. 1998. **Electrochemical techniques to study corrosion of metais.** An. Ass. Bras.Quím., 47(3), 247-254.
[5] GOLDMANN, T., **Galvanotechnik**, v. 85, pp.1117–1125, 1994.
[6] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti., **Corrosion Science** 48 (2006) 2998–3013
[7] SRIRAMAN, K.R., RAMAN, S.G.S., SESHADRI, S.K., **Materials Science and Engineering**, vol 418, pp 303-311, 2006.

[8] H. Nanjo, N.J. Laycock, H. Deng, I. Ishikawa, N. Sanada., **Current Applied Physics** 4 (2004) 156–159

[9] MACDONALD, D.D., MCKUBRE, M.C.H., **Impedance measurements in electrochemical systems**, In: BOCKRIS, J.O.M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E.; ed. **"Modern aspects of electrochemistry"**, pp 61-150, New York, 1970.