

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização e Resistência à Corrosão da Metalização Direta de Níquel Sobre Aço 1020 Via Processo Autocatalítico.

Dayanna D. R. Nascimento^a, Ricardo S. Cunha^b, Francisco J. N. Santos^c, Gecilio P. Silva^d

Abstract

Ni-P alloys have different characteristics, such as hardness, resistance to chemical attack, good adhesion and weldability, which make them suitable for corrosion protection coatings. In the present work, the electroless deposition was used to obtain a layer of nickel-phosphorus, on a circular substrate of AISI 1020 Steel with approximately 1.0 cm² of surface area, at 50 °C, pH between 4.0 and 7.0, with exposure time of 2h in autocatalytic solution. The autocatalytic bath was composed of NiCl₂.6H₂O 0.12 mol.L⁻¹ as source of Ni, NaH₂PO₂.H₂O 0.09 mol.L⁻¹ as reducing agent and H₃CCOONa 0.6 mol.L⁻¹ as electrolyte. Chemical and physical characterizations were performed to determine the chemical composition, surface morphological and microstructural characteristics of Ni₉₃P₀₇ alloy obtained. These characterizations were made by X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Linear Polarization Potentiodynamics (PLP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used to evaluate corrosion resistance in three different corrosive medium: HCl 0.1 mol.L⁻¹, NaCl 0.1 mol.L⁻¹ and NaOH 0,1 mol.L⁻¹. The electroless deposition method was efficient in obtaining the alloy. In the deposit composition the presence of nickel and phosphorus was verified and, by means of the superficial morphological analysis, a predominantly nodular aspect, characteristic typical of the deposits of Nickel. The PLP and EIE analyzes indicated that the Ni₉₃P₀₇ alloy had a higher resistance to alkaline corrosion.

Keywords: Corrosion, Metallization, Electroless nickel.

Resumo

As ligas metálicas de Ni-P possuem características diferenciadas, como dureza, resistência a ataques químicos, boa aderência e soldabilidade, que as tornam adequadas para recobrimentos protetores contra a corrosão. No presente trabalho, a deposição autocatalítica foi utilizada na obtenção de uma camada de níquel-fósforo, sobre substrato circular de Aço 1020 com aproximadamente 1,0 cm² de área superficial, a 50°C, pH entre 4,0 e 7,0, com tempo de

^a Engenheira Química – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

^b Engenheiro Químico – Universidade Federal de Santa Catarina

^c Engenheiro Químico – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

^d Doutor, Química – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

exposição de 2h em solução autocatalítica. O banho autocatalítico foi composto por $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ como fonte de Ni, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,09 \text{ mol.L}^{-1}$ como agente redutor e H_3CCOONa $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito. Caracterizações químicas e físicas foram realizadas, a fim de determinar a composição química, características morfológicas superficiais e microestruturais da liga $\text{Ni}_{93}\text{P}_{07}$ obtida. Essas caracterizações foram feitas por Energia Dispersiva de raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX). Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram usadas para avaliar a resistência à corrosão em três meios corrosivos distintos: HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O método de deposição autocatalítica mostrou-se eficiente na obtenção da liga. Na composição do depósito foi verificada a presença de níquel e fósforo e, por meio da análise morfológica superficial, verificou-se um aspecto predominantemente nodular, característica típica dos depósitos de Níquel. As análises de PLP e EIE indicaram que a liga $\text{Ni}_{93}\text{P}_{07}$ apresentou uma maior resistência à corrosão em meio alcalino.

Palavras-chave: Corrosão, Metalização, Níquel autocatalítico.

Introdução

O processo de metalização química de um substrato, consiste em depositar uma camada metálica condutiva sobre ele, através da imersão em uma solução que contenha algum metal capaz de ser reduzido sobre a superfície do material¹. Conforme alguns autores, na deposição autocatalítica (eletroless) a reação eletroquímica acontece espontaneamente²⁻⁴.

Depósitos obtidos por deposição autocatalítica apresentam características com boa uniformidade, aderência e baixa porosidade, além de uma excelente resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo, tornando o processo atrativo ao setor produtivo⁵.

O níquel é usado frequentemente como revestimento, sendo depositado sobre alguns metais suscetíveis à corrosão como medida de proteção⁶.

As ligas metálicas de Ni-P possuem características diferenciadas, como dureza, resistência a ataques químicos, aderência, soldabilidade, que as tornam adequadas para recobrimentos protetores contra a corrosão⁷⁻¹⁰.

No presente trabalho, um substrato circular de aço 1020 foi revestido por um camada de níquel-fósforo, por meio de um processo autocatalítico. Posteriormente, características químicas e físicas, bem como os ensaios de corrosão para esse depósito foram realizadas.

Metodologia

A deposição autocatalítica do Níquel foi feita sobre uma superfície de aço 1020 com área circular exposta de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$. A composição química do banho autocatalítico está disposta na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição da solução autocatalítica para deposição de Ni

Reagentes	Concentração [mol.L ⁻¹]	Função
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,12	Fonte de Ni
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	0,09	Agente redutor
H ₃ CCOONa	0,6	Condutividade

Previamente ao processo de eletrodeposição, os eletrodos de aço 1020 foram submetidos a um polimento com papel de carbo de silício em granulação decrescente de 240 a 1200 mesh, seguido de desengraxe químico em uma solução aquosa de NaOH (10% m.v⁻¹) e finalizada com ativação ácida em HCl (10% v.v⁻¹). O processo foi conduzido à temperatura de 50°C, pH entre 4,0 e 7,0, com tempo de exposição ao banho autocatalítico de 2 horas.

Caracterizações químicas e físicas

A composição química da liga Ni₉₃P₀₇ foi obtida por Energia Dispersiva de raios X (EDX). As caracterizações morfológicas superficiais e microestruturais do depósito foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX). Respectivamente, foram utilizados para estes objetivos; um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo MIRA 3 da Tescan[®], um microscópio eletrônico da Tescan[®] modelo MIRA 3 e um difrator de raios-X modelo XRD-600 da Shimadzu[®], aplicando-se radiação de cobre (CuK α ; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$).

Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em meios de HCl 0,1 mol.L⁻¹, NaCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹, com o auxílio de uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: Ag/AgCl, como eletrodo de referência, platina como contra eletrodo e o substrato de aço 1020 revestido com Ni como eletrodo de trabalho. Esses foram feitos em um postensioestado/galvanostato Autolab[®] modelo PG STATE 204 e utilizou-se o software NOVA versão 1.11 para aquisição e tratamento de dados.

Na determinação das curvas PLP, foram executadas varreduras de potencial entre 300 mV abaixo e 300 mV acima em relação ao potencial de circuito aberto (ECA), com uma velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹. Utilizou-se o método da extrapolação das retas de Tafel para obter os potenciais de corrosão (E_{corr}), correntes de corrosão (I_{corr}) e resistência a polarização (R_p).

As análises de EIE foram feitas em potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 10000 Hz a 6mHz, à temperatura ambiente de 25°C.

Resultados e discussão

Composição Química da Liga Ni-P

Visualmente, o depósito apresentou-se semibrilhante, toda a extensão do substrato foi recoberta sem ocorrência de defeitos perceptíveis como falhas, rugosidades ou formação de material pulverulento.

Para uma proteção à corrosão mais efetiva é fundamental a ausência de descontinuidades, trincas ou falhas, capazes de expor o substrato ferroso ao meio externo¹¹.

A composição química da liga determinada por EDX está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da liga Ni-P obtida a 50°C, pH entre 4,0 e 7,0, com tempo de exposição de 2 h.

Liga	Ni.at ⁻¹ .%	P.at ⁻¹ .%
Ni-P	93	07

O espectro de EDX (Figura 1) indicou a presença dos elementos Níquel e Fósforo. A partir disso pode-se sugerir boa eficiência do processo autocatalítico na obtenção da liga Ni₉₃P₀₇.

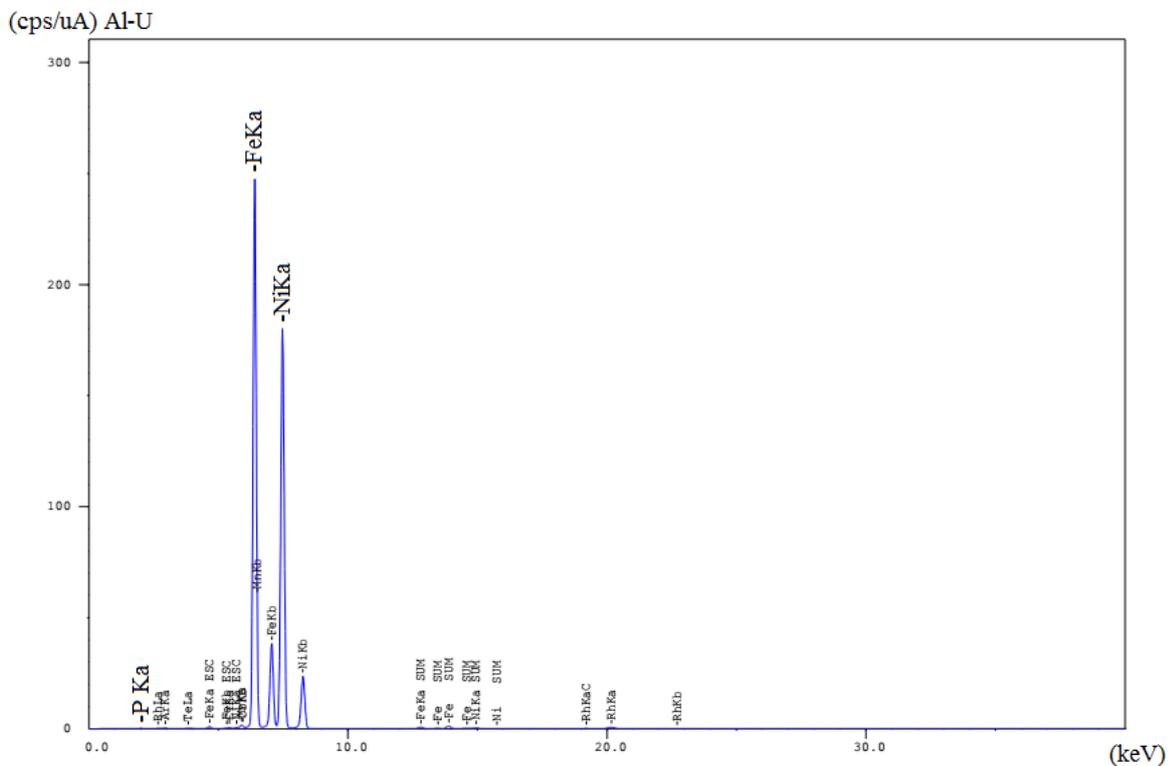


Figura 1 – Espectro de EDX para a liga Ni₉₃P₀₇

Morfologia e Características Microestruturais

A Figura 2 apresentou uma micrografia superficial típica da liga Ni₉₃P₀₇ com ampliações de 5000 vezes. Verificou-se um aspecto predominantemente nodular, característica típica do depósito de níquel¹²

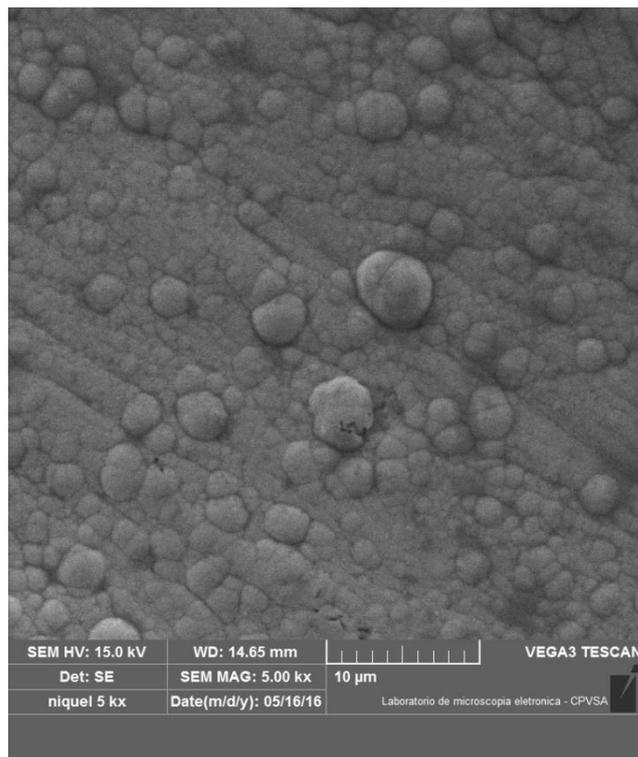


Figura 2 - Micrografia superficial da liga Ni₉₃P₀₇ com ampliação de 5000 vezes

Verificou-se na Figura 2 a presença de nódulos heterogêneos. Este aspecto tem sido associado à coalescência de nódulos menores que geram nódulos com dimensões maiores. Não foi observado superposição ou descontinuidades, o depósito apresentou-se bastante compacto. Para uma proteção à corrosão mais efetiva é fundamental a ausência de descontinuidades, trincas ou falhas, capazes de expor o substrato ferroso ao meio externo¹¹.

Na Figura 3 é demonstrado um difratograma de raios X da liga estudada, observa-se picos característicos de estrutura cristalina, referente a uma película de óxido de níquel formada aproximadamente em 45°, um segundo pico relativo ao monóxido de níquel pode ser verificado aproximadamente em 53° e, por fim, o terceiro pico referente ao elemento fósforo torna-se evidente em aproximadamente 65°. Esse resultado demonstra cristalinidade do depósito estudado.

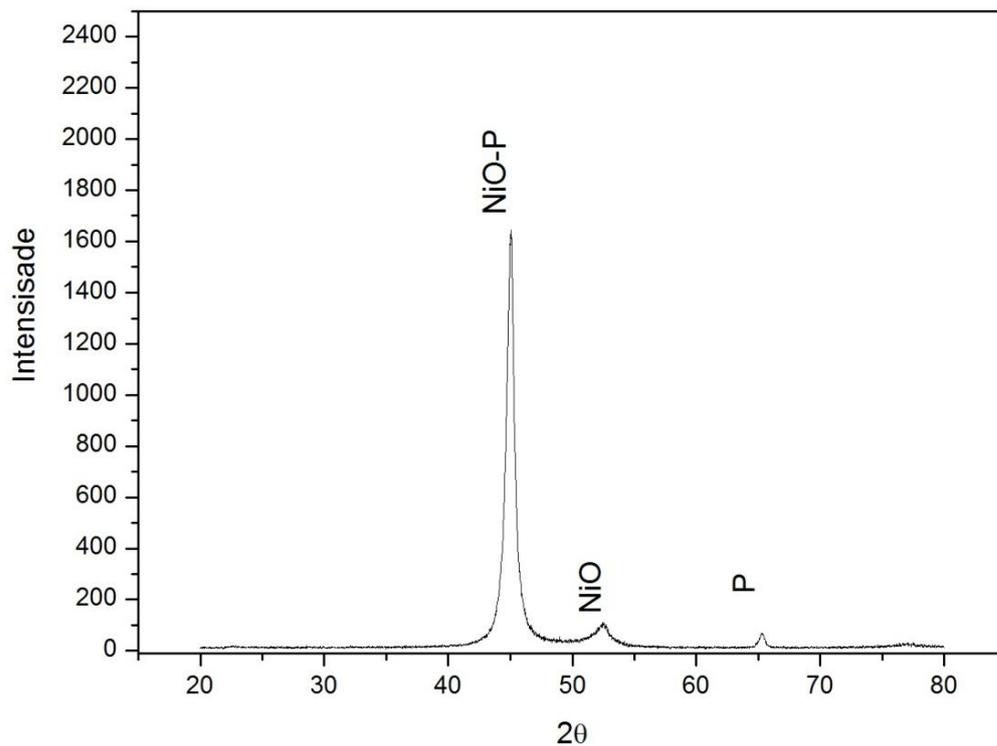


Figura 3 – Difratoograma de raios-x da liga Ni₉₃P₀₇

Ensaio de Corrosão

As curvas PLP da liga Ni₉₃P₀₇ obtidas nos meios estudados são demonstradas na Figura 4. Observa-se que a curva em meio básico (NaOH) tem tendência à formação de filmes de passivação, enquanto as demais não apresentaram esse comportamento.

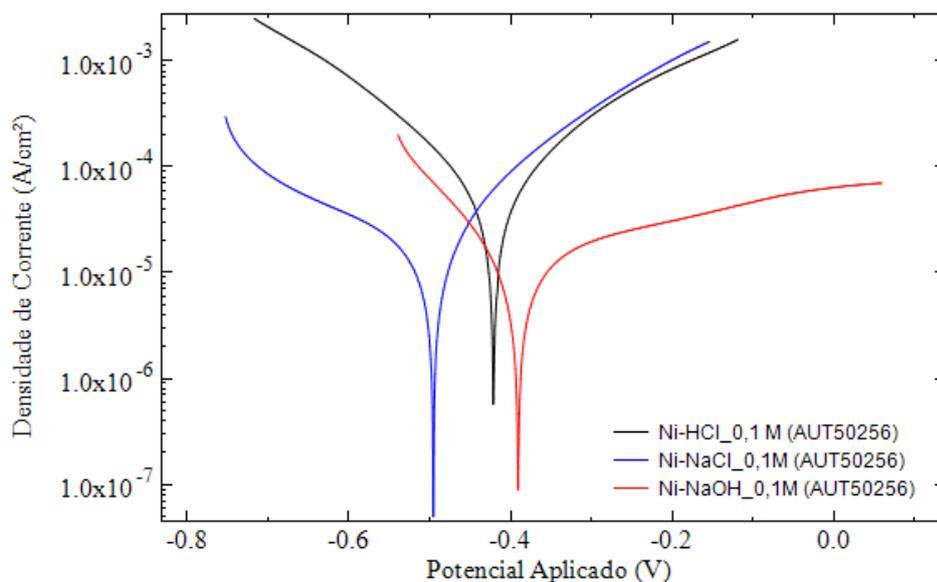


Figura 4 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear obtidas a partir do depósito Ni₉₃P₀₇ em meios de HCl (0,1 mol.L⁻¹), NaCl (0,1 mol.L⁻¹) e NaOH (0,1 mol.L⁻¹)

Os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}), resistências de polarização (R_p) e correntes de corrosão (I_{corr}) estão dispostos na Tabela 3. A análise comparativa dos potenciais de corrosão, indicou que a liga analisada possui um caráter mais nobre em meio alcalino e menos nobre em meio de NaCl. No entanto, em relação a resistência de polarização, o depósito apresentou uma maior resistência à corrosão em meio alcalino e menor em meio ácido

Tabela 3 – Valores de potencial de corrosão e resistência à polarização

Meio corrosivo (0,1 mol.L ⁻¹)	E_{corr} (V)	R_p (Ω)	I_{corr} (A)
HCl	-0.42184	654.58	3,13E-02
NaCl	-0.4975	1966.4	8,33E-02
NaOH	-0.39188	2875.8	8,76E-02

Os resultados obtidos nas EIE corroboraram com os dados obtidos nas curvas PLP. A Figura 5 mostra os diagramas de Nyquist do depósito nos três meios investigados. Verificou-se que há formação de dois arcos capacitivos referentes a dois processos de transferência de carga em meio alcalino. A formação do primeiro arco pode ser atribuída à oxidação da liga Ni₉₃P₀₇ e formação do filme de passivação – que está em consonância com os dados apresentados na Tabela 3, enquanto o segundo pode estar associado à dissolução e ruptura do filme que aconteceu em elevada resistência total; indicativo de uma maior resistência a passagem de corrente e capacitância em meio básico. Esse comportamento não foi verificado nos meios de HCl e NaCl. Obteve-se uma menor resistência a passagem de corrente no meio ácido.

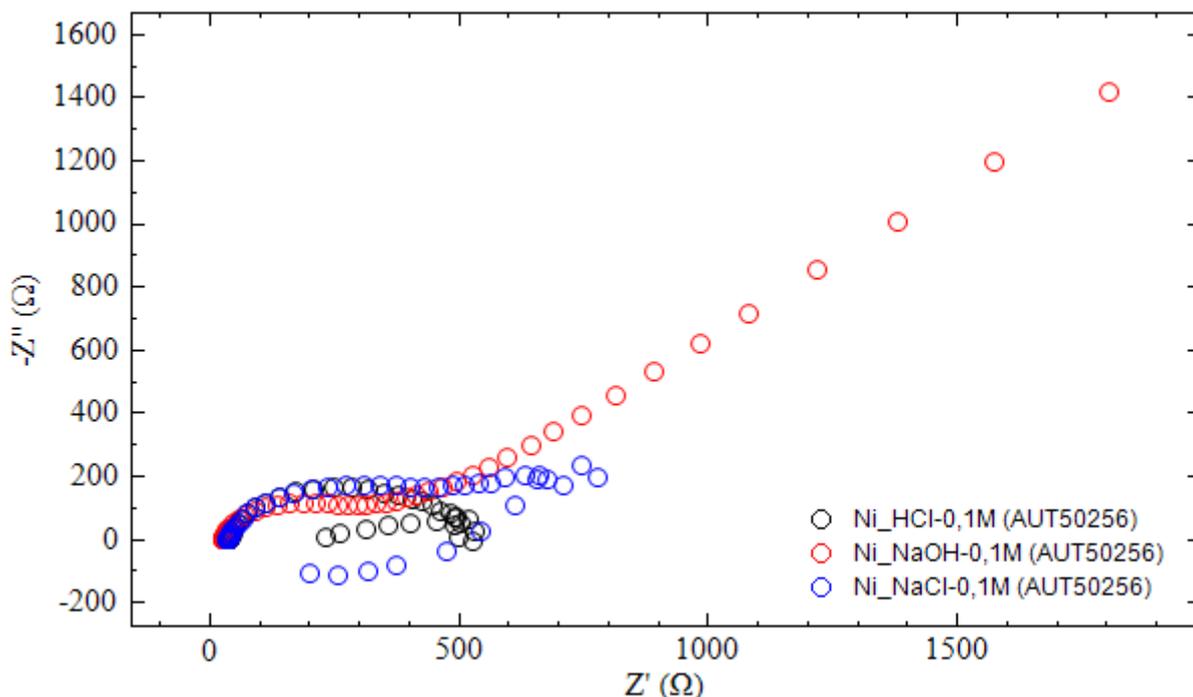


Figura 5 - Diagrama de Nyquist da liga Ni₉₃P₀₇ em meios de HCl (0,1 mol.L⁻¹), NaCl (0,1 mol.L⁻¹) e NaOH (0,1 mol.L⁻¹)

Conclusões

O método de deposição autocatalítica foi eficiente na obtenção da liga Ni₉₃P₀₇. Obteve-se um depósito semibrilhante, estável, aderente e com bom aspecto estético. A composição química da liga determinada por EDX confirmou a presença de níquel e fósforo no depósito. A liga formada é cristalina e apresentou um aspecto predominantemente nodular, sem defeitos como micro trincas ou superposição de camadas. Os ensaios de corrosão indicaram que o depósito Ni₉₃P₀₇ apresentou melhor comportamento em meio alcalino, com a formação de um filme de passivação mais resistivo a passagem de corrente do que nos outros meios estudados.

Referências bibliográficas

- (1) WANG, C.; FARHAT, Z.; JARJOURA, G.; HASSAN, M. K., ABDULLAH, A. M. Indentation and erosion behavior of electroless Ni-P coating on pipeline steel. **Wear**, v. 376-377, p. 1630-1639, 2017
- (2) FARAJI, S.; RAHIM, A.A.; MOHAMED, N.; SIPAUT, C.S. Effect of SiC on the corrosion resistance of electroless Cu-P-SiC composite coating. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 9, p. 115-124, 2012
- (3) FARAJI, S.; RAHIM, A.A.; MOHAMED, N.; SIPAUT, C.S; RAJA, B. Corrosion resistance of electroless Cu-P and Cu-P-SiC composite coatings in 3.5% NaCl. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 6, p. 379-388, 2013
- (4) POPOOLA, A. P.I.; LOTO, C.A.; OSIFUYE, C. O.; AIGBODION, V. S.; POPOOLA, O. M. Corrosion and wear properties of Ni-Sn-P ternary deposits on mild steel via electroless method. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, p. 2901-2908, 2016
- (5) CZAGÁNYA, M.; BAUMLI, P.; KAPTAYA, G. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 160-169, 2017
- (6) CALLISTER Jr., W. D; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 912 p. 2016
- (7) EGUILUZ, K. I. B.; AVACA, L. A.; BARIN, C. S. Estudo da retrocristalização de Ni e Ni-P sobre Ultramicroeletrodo de Platina. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1150-1155, 2008
- (8) ERASLAN, S.; URGEN, M. Oxidation Behavior of electroless Ni-P, Ni-B and Ni-W-B coatings deposited on steel substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 265, p. 46-52, 2015
- (9) ZHANG, J.; XIE, Z. H.; CHEN, H.; HU, C.; LI, L.; HU, B.; SONG, Z.; YAN, D.; YU, G. Electroless deposition and characterization of a double-layered Ni-B/Ni-P coating on AZ91D Mg alloy from eco-friendly fluoride-free baths. **Surface & Coatings Technology**, v. 342, p. 178-189, 2018
- (10) XIA, Z. H.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; LIAW, P. K.; QIAO, J.W. Effects of Ni-P amorphous films on mechanical and corrosion properties of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 94, p. 65-72, 2018
- (11) MALFATTI, C. F.; VEITH, H. M.; SANTOS, C. B.; METZNER, M.; HOLOLECZEK, H.; BONINO, J.-P. Heat Treated NiP SiC Composite Coatings: Elaboration and Tribocorrosion Behaviour in NaCl Solution. **Tribology Letter**, v.36, p. 165-173, 2009.
- (12) LIU, H.; GUO, R. X.; LIU, Z. Characteristics of microstructure and performance of laser-treated electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings. **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, 3012-3020, 2012