

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ELETRODEPÓSITOS DE Ni-W-P OBTIDOS EM CÉLULA DE HULL

Gecílio P. Silva^{a,*}, Andarair G. Santos^a, Ricardo de S. Cunha^a, Paulo S. G. Silva^b e José A. M. Oliveira^b^aDepartamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Av. Francisco Mota, 572, 59625-900 Mossoró – RN, Brasil^bCentro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Cuité, Sítio Olho D'água da Bica, s/n, 58175-000 Cuité – PB, Brasil

Recebido em 10/03/2015; aceito em 22/07/2015; publicado na web em 31/08/2015

EVALUATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED Ni-W-P OBTAINED IN HULL CELL. Ni-W-P electrodeposits were synthesized in a Hull cell in order to simulate the obtainment under industrial conditions. Complete coverage of panels was accomplished by applying total currents of 1.0 and 2.0 A. Panels obtained with a current of 1.0 A appeared brighter. The best compositional uniformities, as determined by Energy Dispersive Spectrometer (EDS) occurred in the current density ranges of 0.6 to 3.0 A dm⁻² and 1.6 to 6.0 A dm⁻² obtained with 1.0 and 2.0 A, respectively. However, the best morphological characteristics, as determined by Scanning Electro Microscope (SEM), were observed in those obtained with a total current of 1.0 A. Analysis of corrosion resistance by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Linear Polarization (PLP) in NaCl have shown significant variations in the amount of corrosion potential, polarization resistance, and even total impedance. The alloys exhibited amorphous character (XRD) and crystallized above 400 °C to Ni and Ni₃P phases, and possibly Ni-W, with a subsequent increase in hardness. The results suggest that under industrial conditions, current density variations due to the large and complex geometric shapes of substrates lead to formation of distinct alloys. Furthermore, these materials are potential substitutes for chromium deposits in many applications.

Keywords: electrodeposition; Hull cell; corrosion.

INTRODUÇÃO

O revestimento de aços com camadas eletrodepositadas de cromo é uma das mais importantes tecnologias utilizadas com a finalidade de aumentar a dureza e a resistência ao desgaste superficial, bem como promover proteção à corrosão desses materiais.^{1,2} Entretanto, a despeito do cromo apresentar interessantes propriedades para muitas aplicações industriais, a partir da última década o interesse no desenvolvimento de novos revestimentos para substituí-lo tem sido cada vez maior, e dentre estes se destacam as ligas de tungstênio ou molibdênio com metais do grupo do ferro.^{3,4} Essa busca deve-se principalmente a inconvenientes que podem, no futuro, limitar ou mesmo abolir seu uso, pois estes recobrimentos em geral são obtidos a partir de eletrólitos que contêm Cr⁶⁺, que são reconhecidamente tóxicos e carcinogênicos. Assim, a deterioração dessas camadas ao longo do tempo pode vir a contaminar mananciais aquáticos, por lixiviação dos produtos resultantes, pela ação da chuva ou qualquer outro processo.⁵ Outra limitação é a significativa diminuição de dureza dessas camadas quando expostas a temperaturas elevadas.^{6,7} Desse modo, o desenvolvimento de materiais com características mecânicas e resistência à corrosão idênticas ou superiores às apresentadas pelo cromo, obtidos a partir de banhos eletrolíticos ecologicamente aceitáveis, é um tema de grande interesse atualmente.⁸⁻¹⁴

Dentre os vários materiais propostos para substituir os revestimentos de cromo, a literatura tem dado ênfase especial as ligas de tungstênio com metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni), uma vez que estas podem reter algumas propriedades deste elemento.

O tungstênio é considerado uma substância atóxica e possui propriedades incomuns: o mais elevado ponto de fusão (3.416 °C) entre todos os metais, o menor coeficiente de dilatação térmica linear

(4,3x10⁻⁶ °C), é um dos metais mais densos (19,3 g/cm³), conserva sua elevada dureza mesmo em altas temperaturas, possui alta resistência à corrosão e não é atacado à temperatura ambiente por nenhum ácido mineral simples.⁸⁻¹⁰

Até o presente, a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, a partir de soluções aquosas contendo tungstato de sódio (Na₂WO₄) ou qualquer outro composto solúvel que contenha esse elemento, não tem sido conseguida. Por outro lado, não há dificuldade experimental na eletrodeposição conjunta deste com metais do grupo do ferro, com auxílio de agentes complexantes. Fenômenos similares são observados também na eletrodeposição de molibdênio e rênio. Portanto, a eletrodeposição de ligas destes elementos com metais do grupo do ferro é classificada como “deposição induzida”. Esses materiais podem apresentar elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, sendo inclusive citados como potenciais substitutos aos revestimentos de cromo.^{14,15} A obtenção dessas ligas pode ser feita por diferentes técnicas, tais como: resfriamento rápido de vapor metálico (*sputtering*), resfriamento rápido do material fundido (*quenching*), deposição autocatalítica (*electroless*) e interdifusão metálica por choque mecânico (*mechanical alloying*). A síntese por eletrodeposição tem sido muito destacada, uma vez que permite a obtenção de camadas com elevada pureza e homogeneidade, sobre os mais variados tipos e formas de substratos. Além disso, pode-se conseguir o controle de importantes características dos revestimentos, como espessura de camada e microestrutura, além do baixo custo.^{16,17}

Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a co-deposição induzida nestas ligas, sendo mais aceito o que presume a formação de complexos mistos de tungstênio com metais do grupo do ferro como percussores para a codeposição.¹⁵⁻¹⁹ A adição de metalóides como o fósforo (P) nas ligas contribui para a amorfização das mesmas e vários estudos têm demonstrado que teores próximos a 12% são suficientes para torná-las amorfas.^{20,21} Essas ligas são

*e-mail: gecilio@ufersa.edu.br

livres de defeitos associados com o estado cristalino, não apresentam grandes contornos, discordâncias e defeitos estruturais pontuais, de modo que podem ser idealmente consideradas como quimicamente homogêneas. Mesmo as ligas amorfas obtidas por resfriamento ultrarrápido são livres de defeitos como segregações, precipitados e fases secundárias formadas por difusão no estado sólido, como ocorre nas ligas cristalinas em virtude das baixas velocidades de resfriamento. O caráter amorfo influencia efetivamente as propriedades da liga, contribuindo para que as mesmas apresentem um caráter químico mais inerte com relação aos defeitos de origem cristalina.²²

Em termos gerais, a literatura mostra que as ligas amorfas formadas pela combinação de um metal ou metais de transição com um metaloide ou metaloides podem exibir resistência à corrosão superior à da forma cristalina da liga ou das ligas policristalinas dos metais de transição sem metaloide.¹⁷ Observa-se, ainda, que as ligas amorfas não sofrem corrosão por pite mesmo quando submetidas à polarização anódica em soluções ácidas contendo cloreto, e isso tem sido atribuído principalmente a natureza quimicamente homogênea e livre de variações de composições, sendo esta uma importante propriedade destes materiais.^{23,24}

Vários estudos têm sido desenvolvidos com eletrodepósitos Ni-W, Co-W, Fe-W e sistemas semelhantes contendo metaloides como Ni-W-P e os resultados indicam que estes materiais são os mais promissores que se conhece até o presente para substituir os revestimentos de cromo.²⁵⁻³¹ Entretanto, a maioria das citações sobre essas ligas referem-se a ajustes nos parâmetros operacionais para obtenção de ligas de boa qualidade em condições "otimizadas", ou seja, experimentos realizados sob controle muito refinado, principalmente em relação ao controle das densidades de corrente aplicadas e restritos a eletrodos com pequenas áreas.¹⁶⁻²⁷ Assim, a reprodutibilidade desses resultados pode divergir significativamente das obtidas em condições industriais, uma vez que as densidades de corrente variam significativamente de uma região para outra em um mesmo substrato, em função de suas dimensões e geometria.^{32,33} Isso constitui-se em uma grande limitação de natureza prática, pois as composições químicas das ligas e, conseqüentemente, suas propriedades são fortemente influenciadas pelas densidades de corrente empregadas nos processos de obtenção das mesmas. Neste trabalho, ligas de Ni-W-P foram sintetizadas sobre substrato de aço carbono SAE 1010, em uma célula de Hull, na qual foi simulada a eletrodeposição em condições industriais a partir de um eletrólito de composição previamente estabelecida pela literatura.^{34,35} Foram avaliados os efeitos da extensa variação da densidade de corrente catódica empregada na síntese das mesmas sobre a composição química, a morfologia superficial, a resistência à corrosão, a estabilidade térmica e a dureza das ligas. Assim, investigou-se a homogeneidade composicional e morfológica, que são parâmetros determinantes para viabilizar sua aplicabilidade.

Dados obtidos com revestimentos de cromo duro convencional foram utilizados como parâmetros de comparação.³⁵

PARTE EXPERIMENTAL

As ligas Ni-W-P foram obtidas em uma célula de Hull padrão de 267 mL a partir do eletrólito cuja composição química é mostrada na Tabela 1. Como cátodo utilizou-se um painel de aço carbono SAE 1010 com área geométrica de 70 cm², e como ânodo um eletrodo dimensionalmente estável de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ (ADE). Os experimentos foram realizados nas seguintes condições operacionais: temperatura 70 °C, sem agitação de eletrólito, corrente total de 1,0 ou 2,0 A dm⁻² e carga de 2300 Coulombs. Todos os experimentos foram feitos em duplicata e na preparação das soluções foram utilizados reagentes de grau analítico e água destilada e deionizada.

Tabela 1. Composição do banho eletrolítico

Componente	Concentração (mol L ⁻¹)	Função
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,245	Fonte de W
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,015	Fonte de Ni
Na ₂ HPO ₄	0,100	Fonte de P
H ₃ BO ₃	0,185	Ajuste de pH
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,068	Ajuste de pH
NaC ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0,242	Complexante
C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	0,0002	Redutor de tensão Superficial

A Figura 1 mostra um desenho esquemático da célula de Hull. Este sistema é constituído de uma estrutura trapezoidal, na qual o cátodo forma um ângulo oblíquo em relação ao ânodo e a alteração no paralelismo dos eletrodos muda as distâncias entre os mesmos e faz surgir, ao longo do cátodo, um gradiente de linhas de campo, no qual observam-se densidades de corrente maiores na região do cátodo mais próxima ao ânodo.³⁴

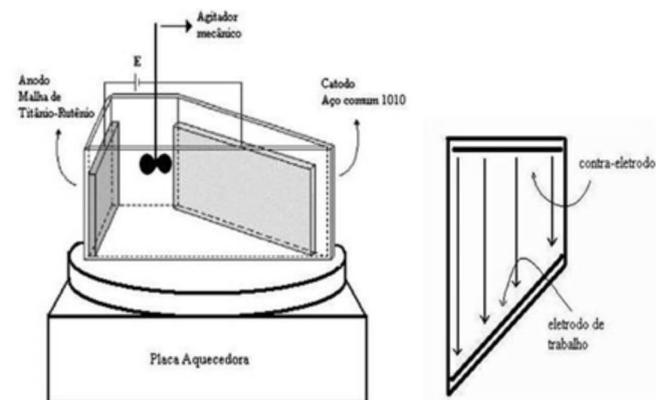


Figura 1. Célula de Hull padrão e esquema de posicionamento dos eletrodos

A estimativa do valor da densidade de corrente catódica em determinado ponto da superfície do cátodo pode ser feita pelo uso da equação empírica: $i = 100I(5,102 - 5,24\log L)$,³⁴ sendo i a densidade de corrente, I a corrente total aplicada e L a distância ao longo do painel de eletrodeposição (cátodo), tomando-se como marco zero a extremidade de mais alta densidade de corrente.

As composições químicas das ligas foram determinadas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando-se um espectrômetro digital EDAX acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da Philips®, modelo XL-30. Esse equipamento foi utilizado nas caracterizações morfológicas superficiais, transversais e medidas das espessuras de camadas das ligas.

Os ensaios de corrosão foram feitos em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹, em ambiente climatizado à temperatura de 25 °C, utilizando-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: calomelano saturado Hg_(s)/Hg₂Cl_{2(s)}/Cl_(aq) (Solução saturada de KCl) como referência, platina como contra eletrodo, e o painel de aço carbono SAE 1010 revestido com as ligas Ni-W-P como eletrodo de trabalho, após imersão por um período de 20 min para estabilização do potencial. Para a realização desses ensaios, os painéis da célula de Hull, tais como obtidos, eram acoplados à célula de ensaio por meio de uma abertura lateral desta, a qual era dotada de vedação com formato circular, permitindo a exposição de uma área superficial de 1,0 cm² da região de interesse do painel ao meio corrosivo.

A avaliação da resistência à corrosão das ligas foi feita por

Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Esses ensaios foram feitos utilizando-se um postentostato/galvanostato Autolab® PG STATE 30. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com software GPES para as medidas de PLP e FRA para EIE. As curvas foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e os valores de potencial de corrosão e de resistência de polarização foram obtidos diretamente destas. Os ensaios de EIE foram feitos em potencial de circuito aberto, com amplitude de 5,0 mV, entre 10,0 kHz a 4,0 mHz.

Os eletrodépósitos de Ni-W-P foram submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas de 100, 200, 400 e 600 °C, em atmosfera inerte de N_2 , com o objetivo de avaliar modificações microestruturais e formação de fases cristalinas. Esses tratamentos foram feitos em um forno tipo túnel, da marca EDG®, modelo EDGCON-5P, com câmara interna de vidro borossilicato e controlador programável de temperatura. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min^{-1} , com permanência em temperatura no patamar de 50 minutos. Para a realização desses ensaios, os revestimentos foram obtidos na densidade de corrente média do intervalo de interesse no painel da célula de Hull, com carga aplicada de 1000 Coulombs. Assim, foram obtidos revestimentos com espessuras de 20 μm , as quais foram determinadas por MEV.

Foram realizadas medidas de dureza, antes e após os tratamentos térmicos, utilizando um microdurômetro da marca Shimadzu®, modelo HMV-2-Series – Micro Hardness Tester, seguindo-se a norma JIS Z2244, de 1992; a carga aplicada foi de 10 g (98,07 mN), com um tempo de carregamento de 30 segundos. Para evitar a influência do substrato, as amostras avaliadas exibiam espessura de camada superior a 20 μm , sendo cada medida repetida 10 vezes, em diferentes regiões dos eletrodos. Após os ensaios, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura para visualização e constatação de que as indentações não afetaram o substrato. Para fins comparativos, foram realizadas também medidas de microdureza no revestimento de cromo, previamente submetido aos mesmos tratamentos térmicos realizados com as ligas Ni-W-P.

A avaliação da presença ou ausência de estrutura cristalina, bem como a caracterização de fases formadas durante os tratamentos térmicos, foram feitas por Difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro de raios-X da marca Philips®, modelo X'Pert Pro, operando com uma radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA, com padrões obtidos no modo contínuo na região de 2θ compreendida entre 20 e 80°, com passo de $0,02^\circ$, velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e com ângulo de incidência de 3° . Informações do banco de dados foram coletadas e feitas as correlações entre os picos formados nos tratamentos térmicos entre 400 e 600 °C e as fases cristalinas formadas com seus respectivos parâmetros cristalográficos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visualmente os depósitos apresentaram-se brilhantes, aderentes e recobrimo completamente os painéis. Comparativamente, os obtidos com corrente total de 1,0 A exibiram brilho e uniformidade superior aos obtidos com corrente de 2,0 A.

As composições químicas dos depósitos obtidos com corrente total de 1,0 e 2,0 A são mostradas na Figura 2, cujos intervalos de densidades de corrente variam ao longo dos painéis de célula de Hull, de 0,05 a 4,00 A dm^{-2} , e de 0,10 a 8,00 A dm^{-2} . Em ambos os casos as ligas apresentam um comportamento semelhante de variação de composição ao longo dos painéis, com variações nos teores dos constituintes inferiores a 5,0% entre 2,0 e 7,0 cm e mais significativas acima de 7,0 cm. Assim, as menores variações ocorreram no intervalo de densidade de corrente de aproximadamente 0,6 a 3,0 A dm^{-2} para as ligas obtidas com corrente total de 1,0 A, e de 1,6

a 6,0 A dm^{-2} para as ligas obtidas com corrente total de 2,0 A. Esses resultados mostram que somente pode-se admitir a formação de um único sistema de liga em cada um desses intervalos de densidade de corrente, considerando-se um erro experimental máximo aceitável de 5,0% na técnica utilizada, de modo que a priori será admitido a formação de distintos sistemas de ligas em ambos os casos.

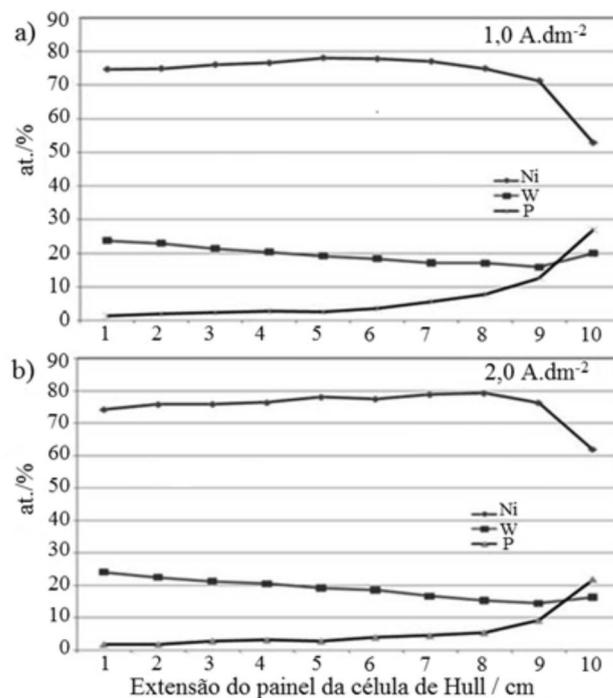


Figura 2. Composições químicas das ligas Ni-W-P, a) obtidas com corrente total de 1,0 A (intervalo de densidade de corrente entre 0,05 a 4,00 A dm^{-2}); b) obtidas com corrente total de 2,0 A (intervalo de densidade de corrente entre 0,10 a 8,00 A dm^{-2})

Micrografias superficiais das ligas obtidas com corrente total de 1,0 ou 2,0 A são mostradas na Figura 3. Observa-se que as ligas obtidas com 1,0 A exibem características nodulares, que se acentuam com o aumento da densidade de corrente, porém, não exibem falhas, descontinuidades, superposição de camadas e microfissuras. Enquanto a liga obtida com 2,0 A, exibe sérios defeitos estruturais, na forma de fissuras e superposição de camadas. A ocorrência desses defeitos é comumente verificada em depósitos obtidos com densidades de corrente elevadas e em muitos casos tem sido associada à intensa

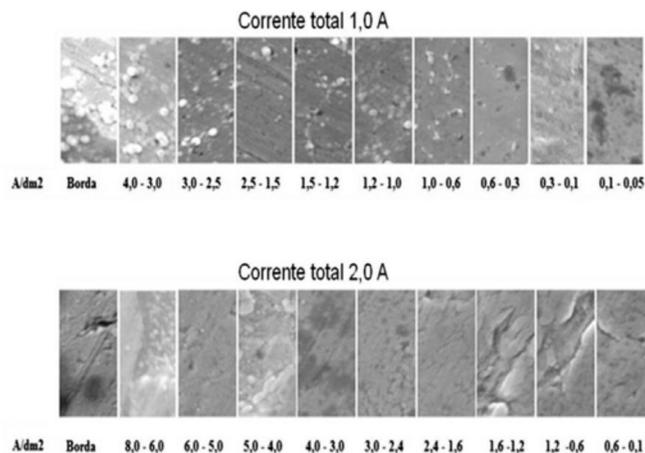


Figura 3. Micrografias superficiais das ligas Ni-W-P obtidas ao longo dos painéis

evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição. Por sua vez, as heterogeneidades em termos de tamanhos dos nódulos e a ocorrência de nódulos maiores em geral estão associadas à coalescência, decorrente do aumento da velocidade de deposição.

Uma vez que as ligas obtidas com corrente total de 1,0 A apresentaram boa uniformidade composicional e morfológica, na região compreendida entre 2,0 e 7,0 cm no painel da célula de Hull, elas foram selecionadas para análises posteriores.

A Figura 4a mostra as curvas de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) obtidas com as ligas selecionadas e com o revestimento de cromo. Esses experimentos demonstram que os potenciais de corrosão (E_{corr}) desses sistemas de ligas variam significativamente e atingem uma diferença máxima próximos a 100 mV, entre as ligas obtidas nas densidades de corrente dos extremos do intervalo avaliado. Os resultados sugerem que a despeito de suas semelhanças de composição química, as diferentes densidades de corrente de obtenção das ligas promovem a formação de superfícies distintas, possivelmente em relação a rugosidade e defeitos, como superposição de camadas. Possivelmente, esse resultado está associado às heterogeneidades microestruturais decorrentes das diferentes taxas de evolução de hidrogênio, que se intensificam com o aumento da densidade de corrente e nesse aspecto esse resultado é condizente com o esperado. Verifica-se ainda que o E_{corr} do revestimento de cromo é superior aos das ligas obtidas com densidades de corrente entre 4,0 e 1,0 A dm⁻² e inferior ao da liga obtida em densidade de corrente entre 1,0 e 0,3 A dm⁻².

A Figura 4b mostra o sobrepotencial das reações catódicas e anódicas que ocorrem sobre as superfícies das ligas durante as polarizações potenciodinâmicas, nas quais se observa que as obtidas em densidades de corrente menores exibem valores inferiores para as correntes catódicas e anódicas. Comparativamente, o revestimento de cromo apresentou correntes catódicas e anódicas inferiores aos das ligas, sugerindo em princípio uma cinética de corrosão mais lenta.

Analisando os dados de E_{corr} e R_p verifica-se uma boa concordância, pois os depósitos que apresentaram um caráter mais nobre, apresentam também os maiores valores de R_p . Observa-se ainda que apenas a liga obtida em densidade de corrente mais baixa apresentou valor de R_p comparável ao do cromo. Assim, possivelmente, esse resultado está associado à baixa velocidade de deposição da liga, que conduz a um melhor ordenamento do depósito e a uma menor quantidade de defeitos. De modo geral, os valores de R_p obtidos indicam que a liga obtida em densidade de corrente mais baixa apresenta uma resistência à transferência de cargas na interface metal/solução, ou seja, resistência à corrosão no meio estudado, similar à do revestimento de cromo.

Os diagramas de impedância eletroquímica das ligas selecionadas estão ilustrados na Figura 5. Observa-se em todos os diagramas a formação de um único arco capacitivo, caracterizando, assim, apenas um único processo de transferência de carga. Para confirmar essas observações, as ampliações dos diagramas de Nyquist nas regiões de altas frequências são mostrados na mesma figura, na qual se observa um comportamento semelhante nos pontos iniciais para todos os espectros. As ligas obtidas em densidades de corrente mais baixas exibiram os maiores valores de impedância total, ou seja, correspondendo às que apresentaram potenciais de corrosão mais positivos, de modo que esses resultados são coerentes com os observados nas curvas de polarização. As diferenças observadas nos valores de R_p e E_{corr} também foram atribuídas à maior uniformidade estrutural das ligas formadas em densidades de corrente menores. O revestimento de cromo apresentou resistência total superior aos das ligas obtidas (Figura 5b). Esse resultado corrobora para a possibilidade de obtenção de revestimentos com características similares ou superiores ao cromo, em relação a resistência a corrosão.

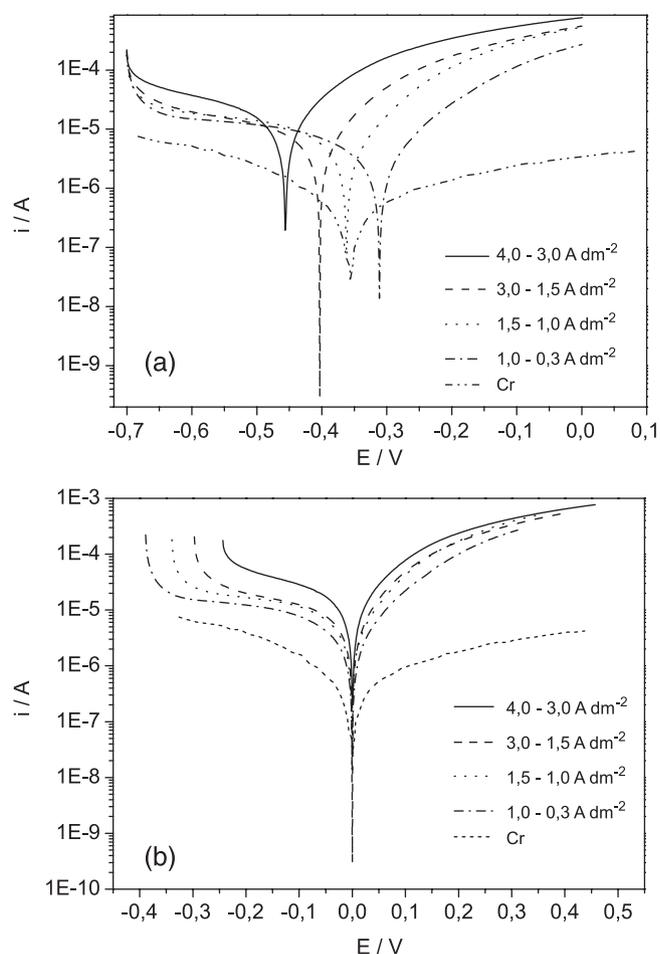


Figura 4. (a) Curvas de polarização linear potenciodinâmica das ligas selecionadas e do cromo obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹. (b) e sobrepotencial das reações catódicas e anódicas que ocorrem sobre as superfícies das ligas durante as polarizações potenciodinâmicas e do cromo obtidas a partir da normalização das curvas de polarização

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos determinados para os revestimentos de Ni-W-P a partir das curvas de polarização em NaCl 0,1 mol L⁻¹ a 1 mV s⁻¹ e na temperatura de 25 °C

Revestimento / Densidade de Corrente de Obtenção	R_p ($\times 10^3$) (Ω)	E_{corr} (V) (Hg/Hg ₂ Cl ₂)
4,0 – 3,0	2,32	-0,40
3,0 – 1,5	4,86	-0,36
1,5 – 1,0	5,76	-0,31
1,0 – 0,3	9,98	-0,41
Cr	10,83	-0,36

A análise comparativa dos valores de E_{corr} e R_p das ligas com os do cromo ($E_{\text{corr}} = -0,35$ V; $R_p = 1,83 \times 10^4 \Omega$)³⁵ mostra que as ligas obtidas em densidades de corrente mais baixas apresentam maior resistência à corrosão quando comparadas com o cromo nas condições avaliadas, confirmando que esses materiais são potenciais substitutos ao cromo neste quesito.

A Figura 6 demonstra que a liga Ni-W-P apresenta camada homogênea, compacta e isenta de defeitos como microfissuras ou descontinuidades.

A Figura 7 mostra os difratogramas referentes à liga Ni_{77,0}-W_{20,0}-P_{3,0} obtida na densidade de corrente média do intervalo em que os sistemas foram selecionados para avaliação, ou seja, 1,8 A dm⁻².

São mostrados os difratogramas antes e após tratamentos térmicos. Admitiu-se que, a despeito dos diferentes sistemas obtidos no intervalo de densidade de corrente, em relação à cristalinidade a liga $\text{Ni}_{77,0}\text{-W}_{20,0}\text{-P}_{3,0}$ é representativa.

Os resultados confirmam o caráter amorfo da liga antes de ser submetida a tratamento térmico e mostram a evolução da cristalinidade após o tratamento térmico a 400 °C. Assim, foram identificadas as fases cristalinas Ni, Ni_3P e possivelmente Ni-W. A ocorrência da

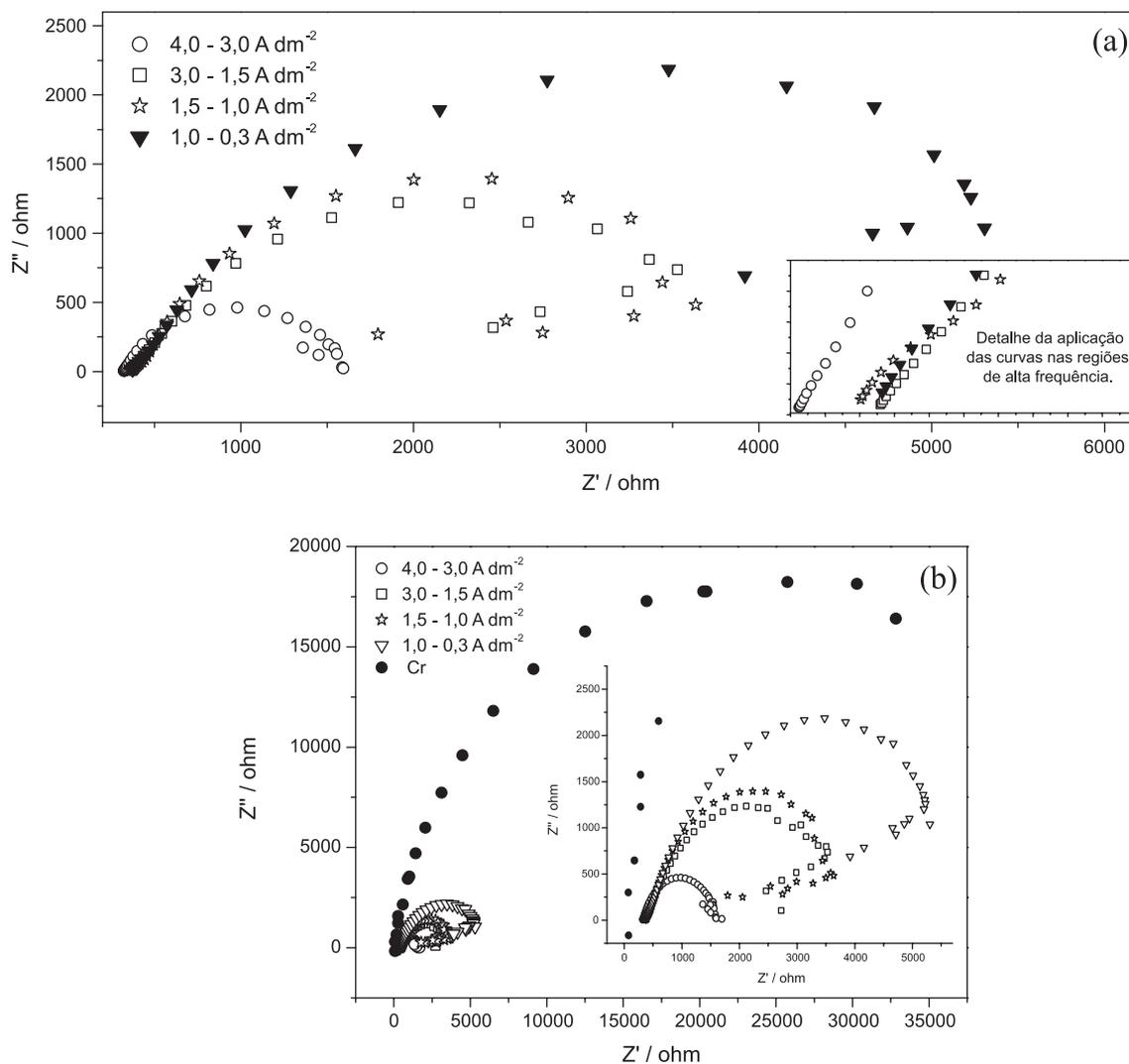


Figura 5. (a) Diagramas de impedância eletroquímica das ligas selecionadas, em potencial de circuito aberto obtidos em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mostrando em detalhe a ampliação dos mesmos nas regiões de altas frequências. (b) Diagramas de impedância eletroquímica das ligas selecionadas e do cromo em potencial de circuito aberto obtidos em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mostrando em detalhe a ampliação da região correspondente as ligas de Ni-W-P

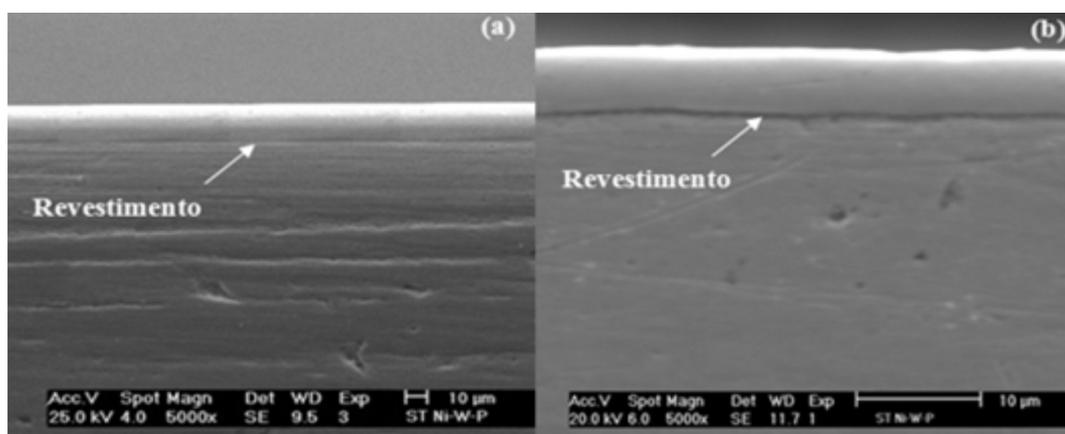


Figura 6. (a) Micrografia da seção transversal da liga Ni-W-P obtida na densidade de corrente média no intervalo avaliado, com carga aplicada de 500 C; (b) Micrografia da seção transversal da liga Ni-W-P obtida na densidade de corrente média do intervalo avaliado, com carga aplicada de 2300 C, utilizadas nas medidas de dureza

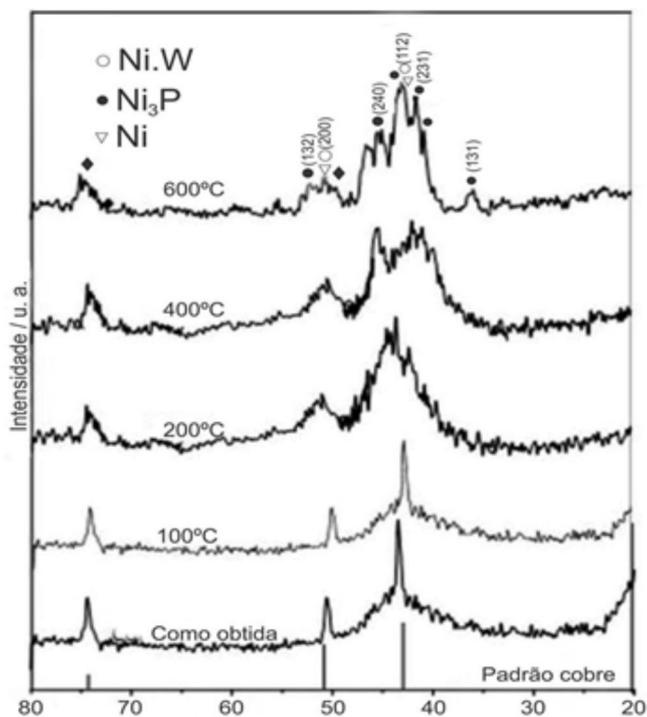


Figura 7. Cristalização da liga Ni-W-P com o tratamento térmico

fase Ni-W é sugerida pelo leve deslocamento dos picos referentes às fases Ni (111) e Ni (200). De acordo com Tsai e colaboradores o pico principal em 2θ correspondendo a $44,18^\circ$ forma-se pela sobreposição das fases Ni₃P (112) e Ni (111) e está relacionado à fase Ni-W (111).³⁶

A variação comparativa de dureza da liga Ni_{77,0}-W_{20,0}-P_{3,0} em relação ao cromo, com e sem os tratamentos térmicos, é apresentada nas Figuras 8 (a) e (b), respectivamente. Conforme a Figura 8a, observa-se uma pequena variação de dureza entre a temperatura ambiente e 400 °C, sendo essa variação acentuada acima de 400 °C. O aumento de dureza das ligas com os tratamentos térmicos, de acordo com a literatura, está associado à homogeneização, aumento

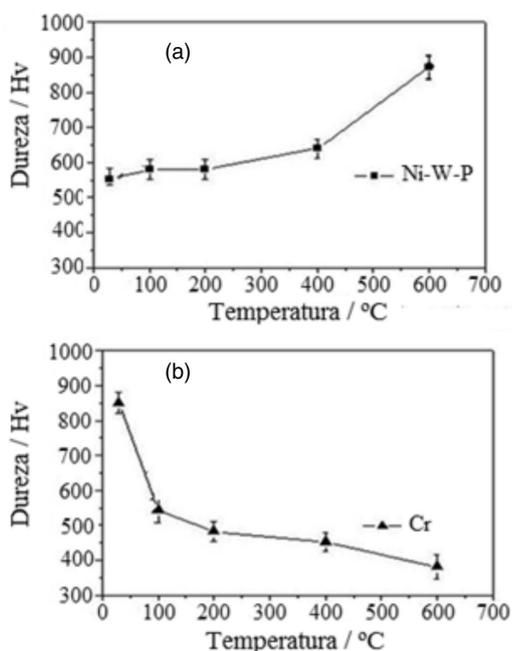


Figura 8. (a) Variação da dureza da liga Ni-W-P com os tratamentos térmicos; (b) Variação da microdureza do cromo duro após tratamentos térmicos

de densidade e formação de fases cristalinas de elevada dureza. As fases cristalinas Ni, Ni₃P e NiW formadas nos tratamentos térmicos destas ligas são reconhecidas como materiais de elevada dureza.^{9,11} O aumento de dureza após os tratamentos térmicos foi atribuído à formação destas fases cristalinas, pois os aumentos mais acentuados ocorreram no intervalo de temperatura que compreende a temperatura de cristalização da liga, mostrado na Figura 8.

A Figura 8 (b) mostra a variação de dureza do cromo antes e após os tratamentos térmicos, realizados nas mesmas condições estabelecidas para a liga Ni_{77,0}-W_{20,0}-P_{3,0}. Verifica-se uma diminuição gradual na dureza do cromo entre a temperatura ambiente e 600 °C. Essa significativa redução de dureza está possivelmente relacionada à ocorrência de microfissuras na camada, formadas durante o tratamento térmico.³⁶

CONCLUSÃO

A técnica da eletrodeposição foi eficiente para a obtenção de ligas de Ni-W-P em célula de Hull, aderentes, brilhantes e recobrendo toda a extensão dos painéis. As ligas obtidas com corrente total aplicada de 1,0 A, correspondendo ao intervalo de 0,6 a 3,0 A dm⁻² nos painéis, exibiram melhor estabilidade composicional e morfológica do que as obtidas com corrente total de 2,0 A. Entretanto, os experimentos demonstram que diferentes sistemas Ni-W-P são sintetizados em condições industriais sobre o mesmo substrato, nos quais amplos intervalos de densidades de corrente ocorrem sistematicamente. Os ensaios eletroquímicos de corrosão por PLP e EIE mostram que no intervalo de 0,6 a 3,0 A dm⁻² podem ser obtidas ligas com valores de potencial de corrosão superiores ao do cromo e com valores de resistência a polarização inferiores, ainda que no caso das ligas obtidas em densidades de corrente baixas sejam relativamente próximos. As análises estruturais da liga Ni_{77,0}-W_{20,0}-P_{3,0} mostram que a mesma é amorfa e cristaliza entre 400 e 600 °C, formando fases cristalinas Ni, Ni₃P e possivelmente Ni-W. O aumento na microdureza pelo efeito da temperatura entre 100 e 600 °C foi associado à formação dessas fases. Os revestimentos apresentam-se bastante compactos, contínuos e isentos de defeitos como microfissuras.

Comparando as variações de micro durezas da liga Ni_{77,0}-W_{20,0}-P_{3,0} com as do cromo, fica patente que, desse ponto de vista, a liga é mais estável termicamente e mais adequada para aplicações em altas temperaturas.

Os resultados mostram que ligas amorfas Ni-W-P obtidas em condições industriais apresentam heterogeneidades composicionais e morfológicas devido às variações de densidade de corrente presentes nos substratos, as quais são geralmente associadas às dimensões e formas geométricas dos mesmos. Assim, a eletrodeposição de um sistema com composição uniforme torna-se de difícil aplicabilidade geral, podendo possivelmente ser viabilizado industrialmente apenas como revestimento de peças e componentes de pequenas dimensões. Vale salientar que as ligas estudadas apresentam um conjunto de propriedades de grande interesse tecnológico e, desde que sejam aplicadas com composição uniforme, reúnem condições de substituir os revestimentos de cromo em muitas aplicações.

REFERÊNCIAS

- Argañaraz, M. P. Q.; Ribotta, S. B.; Folquer, M. E.; Zelaya, E.; Llorente, C.; Ramallo-López, J. M.; Benítez, G.; Rubert, A.; Gassa, L. M.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; *Electrochim. Acta* **2012**, *72*, 87.
- Kumar, K. A.; Kalaignan, P. G.; Muralidharan, V. S.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 231.
- Harris, S. J.; Weston, D. P.; Shipway, N. J.; Weston, G. N. Y.; *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5695.

4. Tsyntaru, J.; Bobanova, X. Y.; Cesiulis, H.; Dikusar, A.; Prosycevas, I.; Celis, J. P.; *Surf. Coat. Technol.* **2009**, *203*, 3136.
5. Brooman, E. W.; *Met. Finish.* **2004**, *102*, 42.
6. Borgia, C.; Scharowsky, T.; Furrer, A.; Solenthaler, C.; Spolenak, R.; *Acta Mater.* **2011**, *59*, 386.
7. Wulff, A. C.; Mishin, O. V.; Grivel, J.-C.; *J. Alloys Compd.* **2012**, *539*, 161.
8. Fengjiao, H. E.; Wang, M.; Lu, X.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2006**, *16*, 1289.
9. Sriraman, K. R.; Ganesh, S. R. S.; Seshadri, S. K.; *Mater. Sci. Eng.* **2007**, *460*, 39.
10. Santana, R. A. C.; Campos, A. R. N.; Prasad, S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 360.
11. Lindsay, J. H.; *Plat. Surf. Finish.* **1997**, *84*, 50.
12. Hamid, Z. A.; *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2558.
13. Beltowska-Lehman, E.; *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *151*, 440.
14. Donten, M.; Cesiulis, H.; Stojek, Z.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1405.
15. Eliaz, N.; Sridhar, T. M.; Gileadi, E.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2893.
16. Wei, G.; Ge, H.; Zhu, X.; Wu, Q.; Yu, J.; Wang, B.; *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 7461.
17. Donten, M.; Gromulski, T.; Stojek, Z.; *J. Alloys Compd.* **1998**, *279*, 272.
18. Brenner, A.; *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 7461.
19. Obradović, M. D.; Stevanovic, R. M.; Despic, A. R.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *552*, 185.
20. Alimadadi, H.; Ahmadi, M.; Aliofkhaezai, M.; Younesi, S. R.; *Mater. Des.* **2009**, *30*, 1356.
21. Liu, H.; Guo, R. X.; Liu, Y.; Thompson, G. E.; Liu, Z.; *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *206*, 3350.
22. Juskenas, R.; Valsiunas, I.; Pakstas, V.; Giraitis, R.; *Electrochim. Acta* **2009**, *542*, 616.
23. Yun, H. J.; Dulal, S. M. S. I.; Shin, A. B.; Kim, C.-K.; *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 370.
24. Sverdlov, Y.; Bogush, V.; Shacham-Diamand, Y.; *Microelectron. Eng.* **2006**, *83*, 2243.
25. Pisarek, M.; Janik-Czachor, M.; Donten, M.; *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 1980.
26. Chianpairot, A.; Lothongkum, G.; Schuh, C. A.; Boonyongmaneerat, Y.; *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 1066.
27. Shobba, T.; Mayanna, S. M.; Sequeira, C. A. C.; *J. Power Sources* **2002**, *108*, 261.
28. Tharamani, C. N.; Beera, P.; Jayaram, V.; Begum, N. S.; Mayanna, S. M.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2031.
29. Pak, J.-J.; Bahgat, M.; Paek, M.-K.; *J. Alloys Compd.* **2009**, *477*, 357.
30. Liu, H.; Guo, R. X.; Viejo, F.; Liu, Z.; *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *206*, 2380.
31. Balaraju, J. N.; Kalavati; Manikandanath, N. T.; Grips, V. K. W.; *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *206*, 2682.
32. Donten, M.; Cesilius, H.; Stojek, Z.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3389.
33. Keshmirizadeh, E.; Yousefi, S.; Rofouei, M. K.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 119.
34. Lima-Neto, P.; Silva, G. P.; Correia, A. N.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 15.
35. Lima-Neto, P.; Silva, G. P.; Correia, A. N.; *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4928.
36. Tsai, R. Y.; Wu, S. T.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1006.