

Aplicações dos revestimentos metálicos de níquel e fósforo: um futuro promissor?

Alda Fundo

Licenciada em Química Tecnológica (FCUL)

Mestre em Electroquímica Aplicada, Corrosão e Protecção de Materiais (FCUL)

Pós-Graduanda em Segurança e Higiene do Trabalho (ISLA-Lisboa)

Doutoranda em Química Tecnológica (FCUL)

Investigadora

A descoberta accidental da deposição *electroless* por Brenner e Riedell [1], em 1946, criou uma nova via para a formação de filmes metálicos. Desde então, têm sido produzidos depósitos *electroless* de níquel, cobalto, paládio, platina, cobre, ouro, prata e, uma variedade de ligas envolvendo dois ou mais destes metais [2]. O interesse associado aos materiais obtidos por esta via deve-se, em parte, às boas propriedades químicas, físicas e mecânicas que os revestimentos apresentam [3].

Tal como o nome indica, o processo não necessita de uma fonte externa de electrões, sendo estes provenientes de um agente redutor em solução, cuja oxidação é promovida por interacção com o substrato [4,5]. A ausência de linhas de corrente conduz a que os filmes apresentem uniformidade ao longo da espessura, acrescentando o facto de revelarem boa aderência à maior parte dos substratos [6,7].

Existe uma gama limitada de agentes redutores utilizados na deposição *electroless* – ião hipofosfito, ião borohidreto, dimetilamina borano (DMAB), hidrazina e formaldeído, tendo como característica comum o facto de conterem, pelo menos, um átomo de hidrogénio ligado ao átomo central (P,B ou N) [8,9].

Com excepção da hidrazina e do formaldeído, os restantes agentes redutores promovem a codeposição de um elemento não metálico, fósforo ou boro (provenientes do ião hipofosfito e da DMAB ou ião borohidreto, respectivamente) [9]. A presença do elemento não metálico influencia fortemente a estrutura e morfologia dos revestimentos [10,11], determinando as suas propriedades [11,12]. Neste trabalho, o enfoque incidirá nos revestimentos de Ni-P, pois é utilizado o ião hipofosfito como agente redutor.

O teor de fósforo dos depósitos Ni-P tem um papel importante no comportamento químico e mecânico da liga. É referido na literatura que a liga Ni-P ‘tal e qual’ depositada é cristalina para baixos teores em fósforo (1.9-3.7 % at.) [13] e, amorfa para teores superiores a

17.4 % at. [14]. As ligas cuja composição apresenta valores intermédios em teor de fósforo, são descritas como estruturas semi-amorfas ou amorfas com microcristalites incorporadas [13-15].

O efeito da composição na estrutura dos filmes Ni-P, assim como a distribuição do teor em fósforo ao longo da espessura destes, ainda não se encontra totalmente estabelecido, apesar de serem factores importantes no controlo das propriedades finais dos depósitos. Efectivamente, por modificação das condições de preparação (temperatura, pH, tempo de deposição, concentração de agente redutor, entre outras) é possível variar o conteúdo de fósforo no revestimento [16,17] e, assim, a sua densidade [18] estrutura [17-19], condutibilidade térmica e eléctrica [18], propriedades magnéticas [19,20] e resistência à corrosão e desgaste [6,7].

Uma das principais aplicações deste tipo de revestimentos deve-se ao seu comportamento anticorrosivo. Ligas com elevado teor em fósforo, têm sido aplicadas, como forma de protecção dos substratos das condições ambientais, sendo consideradas, por alguns autores, uma barreira contra a corrosão [19]. Normalmente, os depósitos níquel *electroless* têm baixa porosidade e apresentam-se uniformes, o que lhes confere aquela propriedade. Ensaio de nevoeiro salino (teste de corrosividade) demonstraram que revestimentos com teores superiores a 15.8 % at. possuem resistência à corrosão superior, relativamente às ligas com maior grau de cristalinidade ou ao níquel puro. Um dos factores que contribuem para o melhor comportamento demonstrado pelos revestimentos com elevados teores em fósforo é a microestrutura amorfa mais homogénea, não existindo fronteiras de grão ou fronteiras de fase [20].

No entanto, também se verifica que revestimentos com elevado teor em fósforo revelam fraca resistência à corrosão em ambientes quentes e concentrações elevadas de hidróxidos de sódio. Análises electroquímicas e por espectroscopia de raios X mostraram que estes filmes permanecem activos enquanto revestimentos com teores médios e baixos passivavam, diminuindo a sua velocidade de corrosão com o tempo. Atribui-se este comportamento à formação de fosfato de níquel $[\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2]$ com elevada solubilidade, ocorrendo assim a remoção de níquel, em vez da conversão a óxidos e hidróxidos protectores [21].

Nos últimos anos, tem-se verificado um grande esforço no sentido do desenvolvimento de novos materiais que apresentem propriedades electrocatalíticas [22-27],

designadamente para as reacções, de evolução de hidrogénio (REH) e oxigénio (REO), tendo as ligas de níquel *electroless* suscitado crescente interesse para essa finalidade.

Em soluções alcalinas, o níquel é considerado um bom material de eléctrodo para ambas as reacções referidas devido ao baixo sobrepotencial, reduzido custo e elevada resistência à corrosão. Foram realizados muitos estudos, utilizando uma grande diversidade de métodos electroquímicos, *e.g.* galvanostáticos [28,29], potenciodinâmicos [29,30], potencioestáticos [31,32] e ópticos [33]. De facto, o níquel utilizado como ânodo tem sido usado como referência para o teste de novos materiais com possível actividade electrocatalítica para a REO.

Ligas amorfas à base de níquel, com composições específicas, demonstraram estabilidade e grande actividade electrocatalítica para a REH e REO. Apesar da intensa investigação realizada em ligas Ni-P, permanecem questões em aberto, sendo que o teor em fósforo da liga parece ser determinante para a actividade catalítica apresentada pelo eléctrodo.

Pode assim ver-se que a tecnologia *electroless* permite a utilização de materiais comuns, de baixo custo, como aço carbono que, após o revestimento, apresentam propriedades promissoras, não só a nível anticorrosivo, como também na produção de hidrogénio. Esta é uma área em franco desenvolvimento e objecto de profunda investigação no sentido de otimizar e descobrir novas potencialidades para estas ligas.

Bibliografia

1. H. Keping e J. L. Fang, *Materials Finishing*, **Fevereiro** (1997) 73.
2. J. Colarauto, D. Tramontana, “*Engineering applications of electroless nickel*”, **cap. 8** em “*Electroless Plating Fundamentals Applications*”; G. O. Mallory and J. B. Hajdu; Ed. American Electroplaters Surface Science Finishers Association, 1990.
3. M. Mukhtarian, R. Tracy and J. Evarts, *Proceedings of Surface Finishing International Technical Conference* (1996) 271.
4. K. Parker, *Plating and Surface Finishing*, **Março** (1992) 29.
5. J. P. Correia, A. P. Ricardo, L. M. Abrantes, *Boletim SPQ* **44** (1990) 27.
6. Glenn O. Mallory, “*The Fundamental Aspects of Electroless Nickel Plating*”; **cap.1** no “*Electroless Plating Fundamentals & Applications*”; G. O. Mallory and J. B. Hajdu; Ed. American Electroplaters & Surface Finishers Association, (1990).
7. J. Bates, *Plating & Surface Finishing*, **Maio** (1998) 1414.

8. A. Vaskelis, E. Norkus, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3667.
9. S. S. Djokic, *J. Electrochem. Soc.* **114** (1997) 2358.
10. K. Sugita, U. Ueno, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 111
11. H. Zhang, X. J. Zhang, Y. K. Zhang, *Plating & Surface Finishing*, **Abril** (1993) 80.

12. R. M. Allen, J. B. VanderSander, *Scripta Metallica*, **16** (1982) 1161
13. N. M. Martiak, S. Wetterer, L. Larrison, M. McNeil, R. Heu, A. A. Neireder, *Plating & Surface Finishing*, **Junho** (1993) 60.
14. D. Baudrand, B. Durkin, *Materials Finishing* **Maio** (1998) 20.
15. I. Apachitei, J. Duszczuk, L. Katgerman E P. J. B. Overkamp, *Scripta Materialia*, **38** (9) 1347(1998)
16. M. Abrantes E J. P. Correia, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (9) (1994) 2356
17. R. N. Duncan, *Plating & Surface Finishing*, **Novembro** (1996) 67
18. Sanjay Mehta, C. Kerr, A. Vysotskaya & A. Ruffini, *Annual International Technical Conference*, Minneapolis, Minnesota, **June 22-25**, 271 (1998)
19. R. Tracy, G. Evarts e Mary Mukhtarian, *Annual International Technical Conference*, Minneapolis, Minnesota, **June 22-25** (1998) 241
20. T. Homma, Y. Kita, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (1), (2000) 160.
21. R. L. Zeller, L. Salvati Jr., *Corrosion Science* **50** (1994) 457.
22. M. H. Pournaghi-Azar e H. Razmi-Nerbinj., *Electroanalytical Chemistry*, **456** 83-90 (1998)
23. C. D. Iacovangelo, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (7), (1986) 1359
24. I. Paseka, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 4551
25. I. Paseka, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1633
26. L. M. De Souza, F. P. Kong, F. R. McLarnor and R. H. Muller, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1253
27. K. Lian, S. J. Thorpe and D. W. Kirk, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 2029
28. M. A. Hopper, J. Ord, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 183
29. J. Weininger, M. Breiter, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 707
30. M. Vukovic, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 878
31. R. Scherebblor-Guzman, J. Vilche e A. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 67
32. N. Sato e K. Kudo, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 371
33. G. Larramona, G. Gutierrez, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 428