

Comparativo dos revestimentos de ouro sobre níquel e bronze branco por ensaios eletroquímicos

| Wilma Ayako Taira dos Santos |



Neste trabalho, que compara revestimentos de ouro sobre níquel e bronze branco, nota-se que a base de bronze tem resistência à corrosão muito superior à base de níquel. O níquel mostrou maior tendência à corrosão no meio utilizado nos ensaios, motivo que pode levar à dissolução do substrato metálico na base dos defeitos, causando nos usuários de produtos com esta base possíveis efeitos alergênicos.

Atualmente, eletrodeposições de ouro e suas ligas são amplamente utilizadas industrialmente, tanto para fins decorativos quanto técnicos. O ouro como revestimento galvânico tem grandes vantagens pela possibilidade da aplicação de camadas com espessuras variadas, alto poder de cobertura de uma superfície, além de uma qualidade técnica e aparência indiscutivelmente superior. A aplicação de revestimentos de ouro para a produção de bijuterias é utilizada tendo como base metais como o ferro, o latão, tombac, zamack e outras ligas. Como o ouro eletrodepositado reflete a condição de brilho e nivelamento do substrato, são empregadas camadas intermediárias de cobre e níquel que melhoram a qualidade do substrato.

Produtos intermediários entre a bijuteria e a joia, denominados primeiramente "chapeado mecânico", depois, "chapeado galvânico"

e, por fim, "folheados a ouro", têm como objetivo denominar peças com espessuras de camadas de ouro tão altas que seriam como folhas de ouro cobrindo a bijuteria. Este produto inicialmente era oferecido com espessuras de camadas de ouro muito altas, dando às peças uma qualidade superior.

Hoje, há cada vez mais empresas oferecendo estes produtos e aplicando menores espessuras da camada de ouro. As consequências são produtos iguais na aparência com espessuras diferentes de ouro e preços desordenados. A situação fica agravada com estudos realizados na França na década de 90, reportando que cerca de 27% das mulheres e 11% dos homens têm o níquel como causa de processos alérgicos na pele (MORETTI, G; et.al.- 2001). O uso do níquel é proibido na França e nos países da comunidade europeia (European Standard E1810:1998) devido a problemas de alergia, conhecidos

como dermatite de contato com o níquel. A alergia ocorre em presença de íons de níquel, os quais podem ser liberados no meio por corrosão ao contato com o suor do usuário.

A corrosão das superfícies tratadas com revestimento de ouro ocorre quando finas camadas de ouro são expostas a atmosferas corrosivas, como umidade e calor, tendo como consequência a oxidação dos produtos do substrato, como cobre, expostos através da difusão do material do substrato na superfície do ouro. Foi investigada a resistência à corrosão de níquel ou bronze com revestimentos de ouro através de ensaios eletroquímicos incluindo curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de fosfato tamponado (PBS - Phosphate Buffered Solution). Os revestimentos avaliados foram os de ouro (23,7K) sobre o substrato de latão com camada.

MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – BASES DE NÍQUEL E BRONZE BRANCO

Após 20 horas de imersão, as amostras testadas apresentavam estabilidade de potencial (estacionariedade) necessária para a realização dos ensaios de impedância. A Figura 1 mostra a variação de potencial e estabilidade das duas bases, de níquel e de bronze, antes do recobrimento de ouro. É observado o maior potencial da base bronze em relação à base de níquel.

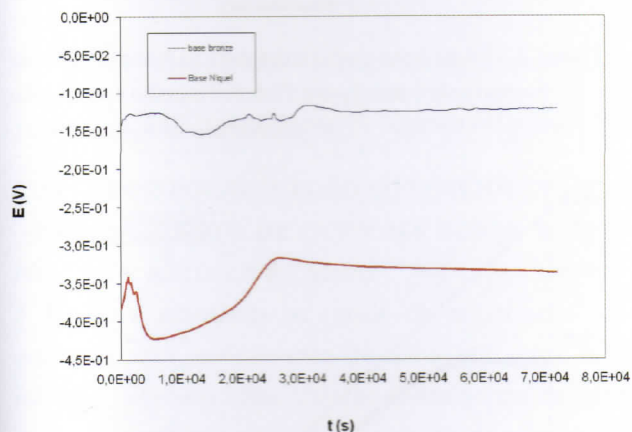


Figura 1 – Gráfico potencial versus tempo comparando as bases de bronze branco e níquel.

CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA – BASE NÍQUEL E BRONZE BRANCO

A Figura 2 mostra as curvas de polarização para as duas bases, níquel e bronze, mostrando transição ativa-passiva para o bronze em correntes elevadas, da ordem de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Todavia, a faixa de "passivação" é muito pequena, as densidades de corrente na região pós-"passivação" são relativamente elevadas e essa região é de curta duração, verificando-se aumento de corrente com dissolução da camada formada logo após sua formação. A observação da superfície ensaiada permitiu notar que a camada de níquel foi totalmente removida do substrato durante o ensaio.

A base bronze branco apresentou correntes muito baixas no potencial circuito aberto, e o estabelecimento do estado passivo em potenciais em torno de 0,5 V, que foi mantido em uma larga faixa de potenciais. As densidades de corrente na região passiva foram da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, típicas de materiais passivos. Observou-se aumento de corrente apenas em potenciais próximos ao da reação de evolução de oxigênio, o que deixa dúvidas sobre a ocorrência da quebra da camada passiva. A observação das amostras ensaiadas mostrou que a camada de bronze não foi removida após o ensaio de

FALCARE é uma empresa nacional especializada no fornecimento de instalações completas para sistemas de tratamentos de superfície e pinturas (pré-tratamentos, E-coat, cabines de pintura e estufas de secagem), controle ambiental e transportadores industriais, em parceria tecnológica com as empresas internacionais Geico s.p.a. e Daifuku Webb.

Todos os equipamentos da FALCARE podem ser financiados pelo BNDES



www.falcare.com.br

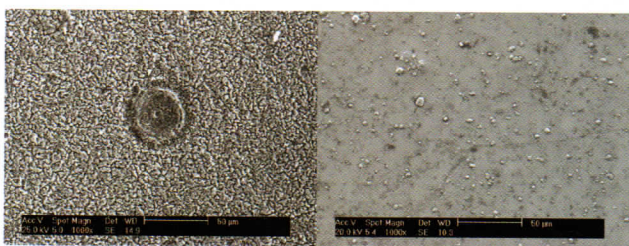
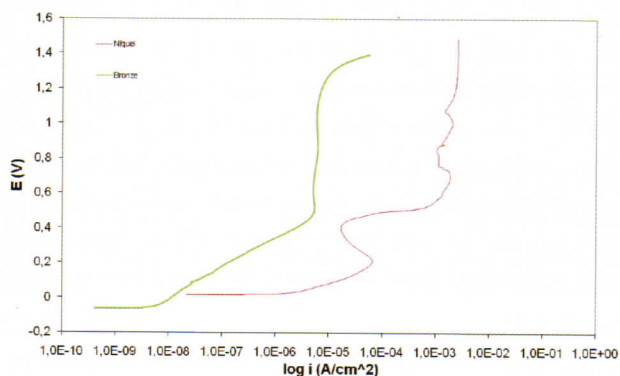
FALCARE Equipamentos Industriais Ltda. Tel.: 11 4222.2660

Fax: 11 4222.2666

falcare@falcare.com.br

Rua Arlindo Marchetti, 215 - 09560-410 Bairro Santa Maria - São Caetano do Sul - SP

polarização. A comparação dos resultados das curvas de polarização para as bases de bronze branco e níquel permite observar claramente a muito maior resistência do bronze em relação ao níquel no meio de ensaio (PBS) adotado neste estudo.



Base níquel Base bronze

Figura 2 - Curvas de polarização comparando as bases bronze branco e níquel e macrografia das camadas de bronze e níquel após a polarização.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

ELETROQUÍMICA – BASES NÍQUEL E BRONZE BRANCO

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para 72 horas de imersão em solução PBS (Figura 3) mostram valores de impedância muito maiores nas baixas frequências para a base bronze (ordem de dezenas de kohm.cm²) em comparação à base níquel, o que apoia os resultados de polarização. Os altos valores de impedância e para a base bronze também sugerem que este material está passivo no meio. Nota-se também que a baixas frequências o comportamento do bronze é altamente capacitivo, enquanto o do níquel é resistivo. A Figura 4 mostra os diagramas de Bode (módulo de Z) correspondentes à Figura 3, o que permite comparar a ordem de grandeza de impedância para uma mesma frequência das duas bases, níquel e bronze branco, mostrando a maior resistência deste último em relação ao primeiro.

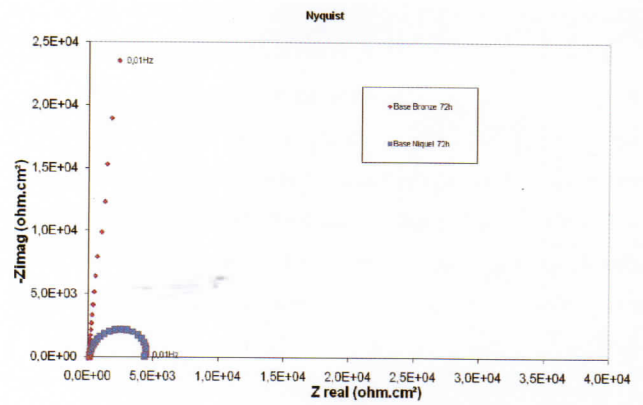


Figura 3 – Diagramas de Nyquist para as bases de bronze branco e de níquel para 72 h de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS).

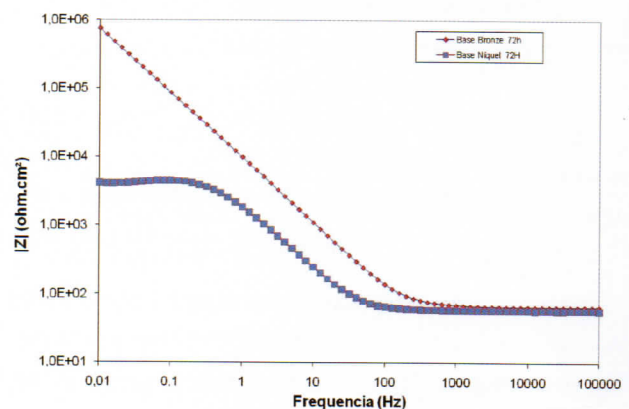


Figura 4 – Diagramas de Bode (módulo de Z) para a base níquel e base bronze branco após 72 horas de imersão em solução PBS.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

ELETROQUÍMICA – REVESTIMENTO DE OURO 24K SOBRE BASE NÍQUEL E BRONZE BRANCO

A Figura 5 compara os resultados de impedância (diagramas de Nyquist) da base níquel com os da base bronze branco, com revestimento de ouro 24K, para 72 horas de imersão em solução PBS. Observam-se maiores impedâncias associadas à base bronze em relação à de níquel, ambas com o mesmo tipo de revestimento de ouro, o que deve refletir a superioridade da base bronze, já comprovada pelos resultados anteriores. As diferenças entre os comportamentos das duas bases, todavia, não foram tão marcantes como nas análises das bases sem revestimento, o que se deve à contribuição do revestimento. Entretanto, como o revestimento de ouro deve apresentar defeitos, a resistência à corrosão do material da base influencia os resultados.

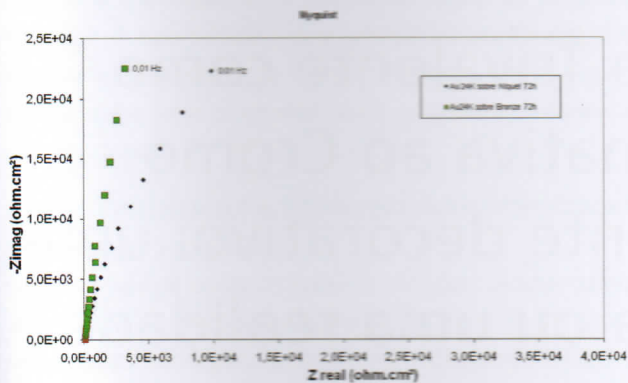


Figura 5 – Comparação dos diagramas de Nyquist para as bases níquel e bronze branco, com revestimento de ouro 24K, após 72 horas de imersão em solução PBS.

CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA – REVESTIMENTO DE OURO 24K SOBRE BASES NÍQUEL E BRONZE BRANCO

A Figura 6 apresenta as curvas de polarização para amostras com revestimento de ouro 24K sobre bases níquel e bronze branco. Valores muito baixos de densidade de corrente, indicando passivação do material ensaiado, foram obtidos para amostras com revestimento de ouro sobre bronze e muito inferiores aos associados à base de níquel. Observou-se também o contínuo aumento de corrente com a polarização das amostras com base de níquel, sugerindo a dissolução da base com o potencial aplicado, o que deve ter ocorrido pela exposição da base de níquel nos defeitos do revestimento de ouro. O aumento de corrente observado para a base bronze em potencial da ordem de 0,8 V indica que os defeitos no revestimento podem eventualmente causar a quebra da passividade do bronze sob condições muito oxidantes, mas a tendência à passivação é mantida em uma larga faixa de potenciais.

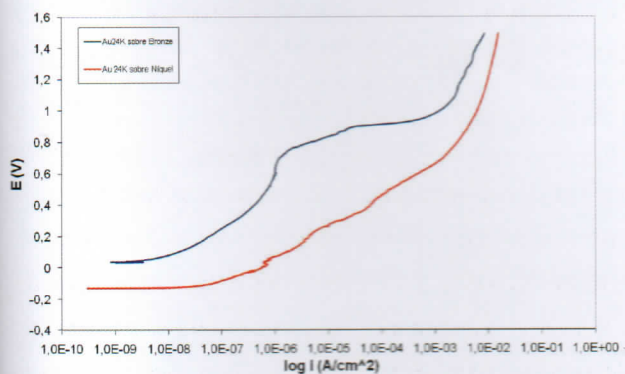


Figura 6 - Curvas de polarização das bases níquel e bronze com revestimento de ouro 24 K.

CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que a base de bronze apresenta resistência à corrosão muito superior à base de níquel, apresentando-se passiva no meio de ensaio adotado, que simula fluidos fisiológicos. A maior resistência à corrosão da base bronze em relação à de níquel é refletida nos resultados de ambas as bases com revestimentos de ouro, uma vez que estes, com espessuras da ordem das adotadas comercialmente, apresentam defeitos que expõem as bases. O níquel apresentou maior tendência à corrosão no meio usado nos ensaios, o que pode levar à dissolução do substrato metálico na base dos defeitos causando possíveis efeitos alergênicos nos usuários de produtos com esta base.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dissertação de mestrado - Investigação da citotoxicidade e resistência à corrosão de revestimentos eletrodepositados de cobre, níquel e bronze branco, com e sem camada de ouro, utilizados em aplicações decorativas – Wilma Ayako Taira dos Santos.
- EBRATS 2009 – Investigação da resistência à corrosão em revestimentos de ouro sobre substratos de níquel e bronze branco por ensaios eletroquímicos. Wilma Ayako Taira dos Santos* IPEN – São Paulo; Maysa Terada EPUSP/PM –São Paulo; Isolda Costa IPEN – São Paulo
- EUROPEAN STANDARD - E1811- Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin - 1998
- MANUAL TÉCNICO – Electrochemical Ltda (EQ 227; Cobre alcalino - Alkalín; Cobre - Cuprolux; Níquel -EQ740) - 2006
- MANUAL TÉCNICO – Umicore Ltda (Bronze - Miralloy 2844; Au 24K -Auruna 535;-2002
- MORETTI, G; et.al.- Nickel-free alloys as final coatings: White bronze coatings on copper – The Royal Society of Chemistry 2001, II, p922-925.
- PAN,J; KARLEN, C; ULFVIN,C; Electrochemical study of resistance to Localized Corrosion of Stainless Steels for Biomaterial Applications. Journal of Electrochemical Society, v.147, pp 1021-1025, 2000. ■

Wilma Ayako Taira dos Santos
Representante comercial da Electrochemical
Com. Repres. Ltda
wilma@electrochemical.com.br