

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM.

**Elaboração e Caracterização de Revestimentos
Nanocompósitos Ni-P-SiC Eletrodepositados**

Célia de Fraga Malfatti

Tese para obtenção do título de Doutora em Engenharia

Porto Alegre

2004



Universidade Federal
do Rio Grande do Sul



THESE

en co-tutelle présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier de Toulouse

et de l'Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Spécialité : SCIENCE DES MATÉRIAUX

par

Célia de FRAGA MALFATTI

ELABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS NANOCOMPOSITES NiP/SiC ELECTRODEPOSES

Soutenue le 11 mars 2004 à Porto Alegre, Brésil, devant le jury composé de:

Rapporteurs:

Iduvirges LOURDES MÜLLER Professeur, Escola de Engenharia de Metalurgia – Porto Alégre, Brasil
Denise SCHERMANN AZAMBUJA, Professeur, Instituto de Química – Porto Alégre, Brasil

Membres du Jury:

Jane ZOPPAS FERREIRA, Professeur, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alégre, Brasil
Théodore TZEDAKIS Professeur, Université Paul Sabatier-Toulouse, France
Patrice BACCHIN Maître de Conférence, Université Paul Sabatier-Toulouse, France
Jean-Pierre BONINO Ingénieur de Recherche CNRS –Toulouse, France

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM.

**Elaboração e caracterização de revestimentos nanocompósitos Ni-P-SiC
eletrodepositados**

Célia de Fraga Malfatti
MSc. Eng.

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2004

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadores: Dra. Jane Zoppas Ferreira
 Dr. Jean-Pierre Bonino

Banca Examinadora:

Dra. Denise Schermann AZAMBUJA – IQ/UFRGS

Dra. Iduvirges Lourdes MÜLLER– PPGEM/UFRGS

Dr. Patrice BACCHIN – Université Paul Sabatier – Toulouse - França

Dr. Théodore TZEDAKIS - Université Paul Sabatier – Toulouse - França

Dr. Jean-Pierre BONINO – CIRIMAT/Université Paul Sabatier - Toulouse - França

Dra. Jane ZOPPAS FERREIRA - PPGEM/UFRGS

Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico a todas as mulheres que, assim como Marie Curie, lutaram pela valorização da mulher dentro do universo da ciência.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

À Prof Jane Zoppas Ferreira, o meu reconhecimento pela orientação e apoio ao longo de toda minha pós-graduação. Tenho igualmente a agradecer-lhe: pelas oportunidades profissionais proporcionadas através do contato com outros grupos de pesquisa por meio de convênios e projetos de colaboração; e por ter acreditado em meu potencial.

A Jean-Pierre Bonino, pela calorosa acolhida no CIRIMAT/UPS e por não ter medido esforços para que mesmo distante me sentisse em casa... Muito obrigada por ter acreditado no meu trabalho e por ter apoiado com muito interesse e dedicação a execução do mesmo em todas as etapas.

A Stéphane Vaillant (mon entraîneur), muito obrigada pelo interesse e pela disponibilidade na execução e discussão dos resultados em cada etapa desse trabalho.

À Stéphanie Capdeville, muito obrigada pela amizade sincera e por ter aproximado Toulouse de Porto Alegre.

Aos amigos franceses que permaneceram na torcida, dando sempre o maior apoio: Stéphane Casimirus, Jérôme, Cecília, Jaouad, Madona, Maud, Sébastian, Caroline, Bárbara, Annelise, Gael, Stéphanie Corso, Matthieu, Montaha, Sophie,

A M. Rousset pela acolhida no CIRIMAT e pela confiança na realização desse trabalho.

A toda a equipe do CIRIMAT e especialmente à Marie-Claire, Patrice Simon, Pierre-Alphonse, Marie-Germaine, Nicole, Pierre, Emmanuel Flahaut e Laurent pela acolhida e pela colaboração na execução de tarefas que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

A Patrice Bacchin pela disponibilidade, pelo interesse e apoio no desenvolvimento desse trabalho, tendo colaborado de modo fundamental no estudo das suspensões.

A Théodore Tzedakis por ter atravessado o Oceano Atlântico para fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

À professora Denise Azambuja pela disponibilidade (principalmente nesse inesquecível verão de 2004), pelo interesse e pelo apoio.

À professora Lourdes, por compartilhar seu conhecimento de vida e profissão. E por ter despertado em mim o interesse apaixonado pelo estudo da corrosão e do tratamento de superfícies, auxiliando-me dessa forma na escolha da minha área de formação do curso de graduação ao doutorado. Muito obrigada!

À professora Deyse, que foi a primeira pessoa acreditar em meu potencial, isto ainda no início da graduação em 1993, quando indicou-me como bolsista de iniciação científica à professora Jane. Obrigada pelo estímulo e apoio.

À professora Andréa, pela sua disponibilidade e atenção.

À Regina pela amizade, serenidade, paciência e prontidão. À Ivone pela amizade e pelos valiosos ensinamentos de galvanoplastia desde o primeiro experimento, ainda na graduação. À Virgínia e ao Martin pelo auxílio na execução de tarefas que possibilitaram a execução deste trabalho.

Aos colegas e amigos Hugo, Carol, Claudia Beatriz, Luciano, Andréa (ndsm), Fábio (ndsm), Cândido (ndsm), Miriam, Marco Antônio, Evandro, Cissa, Kátia e todos os demais lacorianos pelas inúmeras contribuições e pelo apoio.

Aos colegas e amigos do LACER, e especialmente ao Antônio pelo indispensável apoio técnico final.

Aos colegas e amigos Cláudia, Luciana, Rodrigo, Sérgio, Pedro, Nara, Cristina e a todos os demais integrantes do ELETROCOR, pelo apoio e incentivo.

Aos bolsistas de iniciação científica que participaram diretamente deste trabalho: Marcos Poziomick, Trícia, Bruna e Eduardo.

Ao amigo Roni que sempre esteve muito presente em opinião, força e apoio.

À amiga Fidelis, companheira de todas as horas, que longe ou perto sempre soube estar presente. Obrigada pelo apoio, pelos conselhos e acima de tudo pela amizade...

À amiga e irmã Maria Jucélia (*petite Marie*), pelo apoio antes e durante todo o trabalho do doutorado. Obrigada por ter cuidado de nossos assuntos no Brasil quando estávamos na França, e por não ter medido esforços para diminuir a saudade que sentíamos daqui...

À minha família: à minha mãe e a meu pai pelo exemplo, pelo incentivo e pelo apoio; à minha irmã Zélia pelo apoio e incentivo; e ao meu irmão Márcio pela trilha sonora durante o doutorado (obrigada pela dedicação à banda).

Aos amigos André, Nádia, João Pedro, Elton, Ionara, Mauro, José, Stella, Tati e Guilherme pela torcida e pelo apoio.

Ao amigo Eng. Jair Beuren, pela torcida e pelos conselhos.

A Marcos Malfatti por ter compreendido minha ausência nesses três anos de estudo e elaboração da tese, principalmente no último ano... Obrigada pela cumplicidade, pela dedicação e pelo companheirismo.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1- REVESTIMENTOS NI-P	4
<i>II.1.1- Influência das condições operacionais.....</i>	<i>6</i>
Efeito da composição do eletrólito.....	6
Densidade de corrente.....	6
Efeito da temperatura.....	7
<i>II.1.2- Propriedades físico-químicas</i>	<i>7</i>
Estrutura e microestrutura.....	7
Estabilidade Térmica das ligas Ni-P	10
Comportamento eletroquímico das ligas Ni-P	12
II.2- REVESTIMENTOS COMPÓSITOS	13
<i>II.2.1- Mecanismos de incorporação.....</i>	<i>14</i>
<i>II.2.2- Fatores que influenciam na incorporação de partículas.....</i>	<i>19</i>
Concentração de partículas em suspensão	19
Densidade de corrente.....	21
Influência da agitação	22
Constituintes do eletrólito	22
Adição de tensoativos	23
Potencial Zeta	23
Granulometria das partículas	25
Condutividade.....	25
pH da solução	26
Temperatura.....	26
II.3- REVESTIMENTOS COMPÓSITOS NI-P-SiC.....	27
CAPÍTULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	35
III.1- TÉCNICAS DE ELABORAÇÃO	35
<i>III.1.1- Células eletrolíticas</i>	<i>35</i>
<i>III.1.2- Eletrólito e condições operacionais.....</i>	<i>36</i>
Aditivos:	37
Partículas	37
<i>III.1.3- Preparação das suspensões</i>	<i>40</i>
<i>III.1.4- Preparação das Amostras</i>	<i>41</i>
III.2- TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ESTUDO DAS SUSPENSÕES	41
<i>III.2.1- Viscosidade</i>	<i>41</i>
<i>III.2.2- Velocidade de sedimentação</i>	<i>42</i>

III.2.3- <i>Tensão Superficial</i>	45
III.3- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ESTUDO DOS REVESTIMENTOS E DAS PARTÍCULAS.....	45
III.3.1- <i>Análise da composição química</i>	45
III.3.2- <i>A avaliação do rendimento catódico</i>	46
III.3.3- <i>Análises morfológicas e microestruturais</i>	46
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	47
Área Superficial.....	47
Difração de raios-X.....	47
III.3.4- <i>Análise Térmica – Dessorção Térmica Programada</i>	48
III.3.5- <i>Caracterização Mecânica - Medida da microdureza</i>	48
III.3.6- <i>Caracterização eletroquímica dos revestimentos</i>	49
Voltametria Cíclica.....	49
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	49
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	50
IV.1- ESTUDO DAS SUSPENSÕES.....	50
IV.1.1- <i>Introdução</i>	50
IV.1.2- <i>Viscosidade - Suspensões com partículas de SiC 600nm</i>	51
IV.1.3- <i>Velocidade de sedimentação</i>	53
IV.1.4- <i>Tensão Superficial</i>	55
IV.1.5- <i>Conclusão Parcial</i>	57
IV.2- ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS Ni-P-SiC ₆₀₀ (SiC 600 NM).....	58
IV.2.1- <i>Elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀</i>	58
Efeito da concentração de SiC ₆₀₀ na suspensão.....	58
Efeito da adição do tensoativo aniônico.....	65
Efeito da adição do tensoativo catiônico.....	70
IV.2.2- <i>Conclusão Parcial</i>	73
IV.3- ANÁLISE TÉRMICA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS Ni-P-SiC ₆₀₀	75
IV.3.1- <i>Efeito da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito</i>	77
IV.3.2- <i>Efeito da adição de tensoativo</i>	79
IV.3.3- <i>Conclusão Parcial</i>	86
IV.4- - PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS: INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO.....	88
IV.4.1- <i>Efeito da concentração do precursor fosforoso no eletrólito e da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito</i>	88
IV.4.2- <i>Variação da espessura dos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ devido ao tratamento térmico</i>	92
IV.4.3- <i>Conclusão Parcial</i>	94
IV.5- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS Ni-P E Ni-P-SiC ₆₀₀	95

<i>IV.5.1- Voltametria Cíclica</i>	95
<i>IV.5.2- Impedância eletroquímica</i>	106
<i>IV.5.3- Conclusão Parcial</i>	120
IV.6- ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPOSITOS Ni-P-SiC₃₀ (SiC 30 NM) ...	122
<i>IV.6.1- Estudo das Suspensões utilizadas para obtenção dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₃₀</i>	122
<i>IV.6.2- Elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₃₀</i>	124
<i>IV.6.3- Microdureza</i>	128
<i>IV.6.4- Conclusão Parcial</i>	129
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases da liga Ni-P ^(28,)	8
Figura 2: Diagramas de difração das ligas Ni-P com teores crescentes em fósforo ⁽²⁷⁾	9
Figura 3: Relação entre o tamanho de grão de uma liga Ni-P e o teor em P ⁽⁴⁶⁾	9
Figura 4: Representação esquemática dos diferentes processos de cristalização em função da estrutura inicial de ligas Ni-P ⁽²⁸⁾	11
Figura 5: Difractogramas de um revestimento de Ni-P contendo 20%at.P após diferentes tratamentos térmicos ⁽²⁸⁾	12
Figura 6: Modelo proposto por Celis et al. para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos metálicos ⁽⁶²⁾	17
Figura 7: Balanço das forças que agem sobre a partícula: F_{adh} = força de aderência; $F_{friction}$ = força de atrito; F_{shear} = força de cisalhamento e F_{stagn} = força de estagnação ^(24, 65)	18
Figura 8: Variação da quantidade de partículas incorporadas ao depósito de Ni em função da concentração em suspensão: a) B_4C e b) SiC ⁽⁶⁸⁾	20
Figura 9: Representação esquemática da incorporação de partículas em uma matriz metálica: a) partícula condutora e b) partícula inerte ⁽⁸²⁾	26
Figura 10: Evolução do rendimento dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC (SiC 80 $g.L^{-1}$) em função do teor em H_3PO_3 no eletrólito ⁽²⁸⁾	29
Figura 11: Evolução do ganho de microdureza dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC após tratamento térmico à 190 °C e a 420 °C ⁽²⁸⁾	30
Figura 12: Representação esquemática do tipo pino-disco ⁽²⁸⁾	31
Figura 13: Evolução da rugosidade dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC (SiC_{600} 80 $g.L^{-1}$), sem tratamento térmico, em função do teor em fósforo no eletrólito ⁽²⁸⁾	31
Figura 14: Evolução da perda de massa dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC, sem tratamento térmico, após teste de abrasão (5000 ciclos , 500g) em função do teor em fósforo no depósito ⁽²⁸⁾	32
Figura 15: Célula eletrolítica	35
Figura 16: a) Partícula de carbeto de Silício (SiC_{600}) observado por microscopia eletrônica de varredura, b) Partícula de carbeto de Silício (SiC_{30}) observado por microscopia eletrônica de transmissão	38
Figura 17: Difractograma de raios X do pó de carbeto de silício SiC_{600}	39
Figura 18: Difractograma de raios X do pó de carbeto de silício SiC_{30}	39
Figura 19: Distribuição granulométrica em volume de pós de carbeto de silício SiC_{600} ⁽²⁸⁾	40
Figura 20: Representação esquemática do funcionamento do TURBISCAN MA 2000	43

Figura 21: Perfil do delta-retrodifusão (%) para uma suspensão contendo SiC 600 nm 40 g.L ⁻¹ (20, 40 e 60 minutos)	44
Figura 22: Velocidade de sedimentação a diferentes delta-retrodifusão (%), SiC 40 g.L ⁻¹	44
Figura 23: Variação da viscosidade em função da concentração de SiC ₆₀₀ em suspensão para diferentes gradientes de velocidade de cisalhamento.	52
Figura 24: Variação da viscosidade em relação à concentração de SiC ₆₀₀ em suspensão com adição de SDS a diferentes concentrações (gradiente velocidade de cisalhamento de 200s ⁻¹).....	52
Figura 25: Altura X tempo para diferentes concentrações de SiC ₆₀₀ em suspensão (delta-retrodifusão de -15%).....	54
Figura 26: Variação da tensão superficial do eletrólito sem partículas, em relação à concentração de SDS (Dodecil sulfato de sódio) adicionada.....	56
Figura 27: Variação da tensão superficial do eletrólito sem partículas, em relação à concentração de CTAHS (Cetil Trimetil Hidrogeno Sulfato de Amônio) adicionada. .	56
Figura 28: Variação da tensão superficial do eletrólito sem partículas, em relação à concentração de SDS e CTAHS adicionada.....	57
Figura 29: Evolução da taxa de incorporação expressa em percentual em volume de partículas incorporadas (α_v) e número de partículas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$), em função da concentração de SiC ₆₀₀ no eletrólito para H ₃ PO ₃ 20 g.L ⁻¹	59
Figura 30: Micrografias obtidas por MEV para os revestimentos Ni-P-SiC ₆₀₀ com variação da [SiC ₆₀₀] _{no eletrólito} (H ₃ PO ₃ 20 g.L ⁻¹ no eletrólito)	61
Figura 31: Variação do %at. P e do número de partículas por unidade de área, em relação à concentração de SiC ₆₀₀ no eletrólito (H ₃ PO ₃ 20g.L ⁻¹).	62
Figura 32: Variação do rendimento e do teor em fósforo no depósito em relação à concentração de SiC ₆₀₀ no eletrólito (H ₃ PO ₃ 20 g.L ⁻¹).....	63
Figura 33: Evolução do teor em fósforo dos revestimentos Ni-P ([H ₃ PO ₃] _{eletrólito} = 10 g.L ⁻¹) em função da densidade de corrente ⁽²⁷⁾	64
Figura 34: Representação esquemática redução da superfície metálica exposta devido à incorporação de partículas.....	64
Figura 35: Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos compósitos com 80 g.L ⁻¹ e 120 g.L ⁻¹ de SiC ₆₀₀ em suspensão, para diferentes concentrações de SDS, no eletrólito.....	66
Figura 36: Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos compósitos com 150 g.L ⁻¹ e 200 g.L ⁻¹ de SiC em suspensão, e para diferentes concentrações de SDS no eletrólito.	67

Figura 37: Variação do número de partículas incorporadas por unidade de área (α_{np} / A) em função da concentração de SiC_{600} em suspensão para diferentes concentrações de SDS no eletrólito.	68
Figura 38: Variação do %at P em função da concentração de SiC_{600} na suspensão e para diferentes concentrações de SDS.	70
Figura 39: Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos compósitos elaborados com 80 g.L^{-1} , 120 g.L^{-1} e 200 g.L^{-1} de SiC_{600} em suspensão, sem e com adição do tensoativo catiônico CTAHS ($3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).	72
Figura 40: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura, em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimentos compósitos Ni-P- SiC_{600}	77
Figura 41: Variação do volume total de hidrogênio desorvido em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimentos compósitos Ni-P- SiC_{600}	78
Figura 42: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos Ni-P.....	80
Figura 43: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P- SiC_{600} ($\text{SiC}_{600} 80 \text{ g.L}^{-1}$).....	80
Figura 44: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P- SiC_{600} ($\text{SiC}_{600} 200 \text{ g.L}^{-1}$).....	81
Figura 45: Variação do volume de hidrogênio desorvido, em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimentos compósitos Ni-P- SiC_{600} para diferentes concentrações de SDS no eletrólito.....	81
Figura 46: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura para revestimentos compósitos Ni-P elaborados com adição do tensoativo catiônico (CTAHS).....	82
Figura 47: Efeito da concentração e do tipo de tensoativo sobre a quantidade de H_2 desorvido, para revestimento sem partículas.....	83
Figura 48: : Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo catiônico (CTAHS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P e Ni-P- SiC_{600} ($\text{SiC}_{600} 80 \text{ g.L}^{-1}$) ...	84
Figura 49: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) e tensoativo catiônico (CTAHS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P- SiC_{600} ($\text{SiC}_{600} 80 \text{ g.L}^{-1}$).....	85

Figura 50: Efeito da concentração e do tipo de tensoativo sobre a quantidade de H ₂ desorvido, para revestimento obtido com [SiC ₆₀₀] = 80 g.L ⁻¹	86
Figura 51: Microdureza em função da concentração de H ₃ PO ₃ no eletrólito, para os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC ₆₀₀ ([SiC ₆₀₀] _{eletrólito} = 80 g.L ⁻¹), antes do tratamento térmico (carga 50 g, tempo 10 s).....	89
Figura 52: Microdureza em função do %atP. para os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC ₆₀₀ , ([SiC ₆₀₀] _{eletrólito} = 80 g.L ⁻¹) antes do tratamento térmico (carga 50 g, tempo 10 s)....	89
Figura 53: Evolução do tamanhos dos cristais (Debye-Scherrer) em função do teor em H ₃ PO ₃ do eletrólito para o revestimento Ni-P ([SiC] = 0 g.L ⁻¹) e para os revestimentos compósitos Ni-P-SiC ₆₀₀ ([SiC] = 80 g.L ⁻¹) ⁽²⁷⁾	90
Figura 54: Evolução dos termogramas (ATD) dos revestimentos compósitos elaborados a partir de concentrações crescentes de SiC ([H ₃ PO ₃ = 9 g.L ⁻¹] ⁽²⁷⁾	91
Figura 55: Ganho de microdureza (Hv) em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito Ni-P-SiC600 ([H ₃ PO ₃] _{eletrólito} = 20 g.L ⁻¹), após tratamento térmico (420 °C e 1 h).....	91
Figura 56: Variação da espessura em relação à concentração de SiC no eletrólito antes e após tratamento térmico.....	93
Figura 57: Voltamogramas dos revestimentos compósitos sem tratamento térmico: 1) Ni-P; 2) Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4) Ni-P/SiC200 (1ª varredura); NaCl 0,6M e velocidade de varredura de 0,5mV.s ⁻¹	96
Figura 58: Voltamogramas dos revestimentos compósitos sem tratamento térmico: 1) Ni-P; 2) Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4) Ni-P/SiC200 (2ª varredura); NaCl 0,6M e velocidade de varredura de 0,5mV.s ⁻¹	97
Figura 59: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni-P-SiC200 sem tratamento térmico, após ensaio de voltametria cíclica (as setas destacam as descontinuidades na interface Ni-P/SiC ₆₀₀).....	99
Figura 60: Micrografia do revestimento compósito Ni-SiC (SiC com tamanho de grão entre 0,81 μm e 19,88 μm) após dissolução anódica em NaCl 0,6 M ^(79,)	100
Figura 61: Voltamogramas dos revestimentos compósitos com tratamento térmico: 1) Ni-P; 2) Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4) Ni-P/SiC200 (1ª varredura); NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de 0,5 mV.s ⁻¹	101
Figura 62: Micrografias obtidas no MEV : a) revestimento compósito Ni-P-SiC200 com tratamento térmico após ensaio de voltametria cíclica e b) em detalhe.....	102
Figura 63: Micrografias obtidas no MEV para os revestimento compósito Ni-P, após ensaio de voltametria cíclica: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico ..	102

Figura 64: Voltamogramas (2ª varredura) dos revestimentos Ni-P: 1- sem tratamento térmico, 2- com tratamento térmico; NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de 0,5 mV.s ⁻¹	103
Figura 65: Voltamogramas (2ª varredura) dos revestimentos Ni-P-SiC80 (SiC 80 g.L ⁻¹): 1- sem tratamento, 2- com tratamento térmico; NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de 0,5 mV.s ⁻¹	104
Figura 66: Voltamogramas dos revestimentos compósitos Ni-P e Ni-P-SiC após tratamento térmico (2ª varredura): 1) Ni-P; 2)Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4)Ni-P/SiC200; NaCl 0,6M e velocidade de varredura de 0,5mV.s ⁻¹	105
Figura 67: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200, após 1 hora de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.	110
Figura 68: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 24 horas de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.	111
Figura 69: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.	112
Figura 70: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 576 horas de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.	113
Figura 71: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 1200 horas de imersão em NaCl 0,6M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.	114
Figura 72: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P após ensaio de impedância eletroquímica (1200 horas de imersão em NaCl 0,6 M): a) com tratamento térmico e b) sem tratamento térmico, e c) detalhe de "b".....	115
Figura 73: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P-SiC200 após ensaio de impedância eletroquímica (1200 horas de imersão em NaCl 0,6 M): a) com tratamento térmico e b) sem tratamento térmico	116
Figura 74: Resistência de polarização em função do tempo de imersão para os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC ₆₀₀ : a) com tratamento térmico e b) sem tratamento térmico.	117
Figura 75: Evolução do potencial de circuito aberto ⁽⁰⁾ com o tempo para o revestimento Ni-P (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M).....	118
Figura 76: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo para o revestimento Ni-P-SiC40 (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M).....	118

Figura 77: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo para o revestimento Ni-P-SiC80 (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M).....	119
Figura 78: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo para o revestimento Ni-P-SiC200 (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M).....	119
Figura 79: Variação da viscosidade em função da concentração de SiC ₃₀ em suspensão com e sem adição de SDS (a gradiente velocidade de cisalhamento de 200 s ⁻¹). 123	
Figura 80: Variação do percentual em volume de SiC ₃₀ incorporado ao revestimento compósito em função da concentração de SiC ₃₀ em suspensão	125
Figura 81: Revestimentos compósitos Ni-P-SiC ₃₀ , obtido com 80 g.L ⁻¹ de SiC ₃₀ em suspensão. a) e b) Observação da superfície dos depósitos por MEV (elétrons retrodifusos); c) observação dos depósitos por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	125
Figura 82: Micrografias obtidas no MET dos revestimentos compósitos obtidos a partir de diferentes concentrações de SiC ₃₀ em suspensão	126
Figura 83: Evolução da microdureza dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC ₃₀ , antes e após tratamento térmico à 420 °C, em função da concentração de partículas de SiC ₃₀ em suspensão	128

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Taxa de incorporação de partículas em função do grau de hidrofobicidade das mesmas ⁽²⁴⁾	18
Tabela 2: Composição do eletrólito	36
Tabela 3: Características das partículas utilizadas nas suspensões empregadas na elaboração dos revestimentos compósitos	38
Tabela 4: <i>Velocidade de sedimentação (mm/h) em relação à concentração de SiC₆₀₀ no eletrólito</i>	54
Tabela 5: Evolução do número de partícula incorporadas/ μm^2 , em função da concentração de SiC ₆₀₀ na suspensão e para diferentes concentrações de SDS no eletrólito.....	68
Tabela 6: Evolução do número de partícula incorporadas/ μm^2 , em função da concentração de SiC ₆₀₀ na suspensão e para diferentes concentrações de SDS e CTAHS no eletrólito.....	73
Tabela 7: Amostras elaboradas para a realização do estudo de análise térmica dos revestimentos	76
Tabela 8: Relação entre a quantidade de SiC ₆₀₀ em suspensão e a quantidade de SiC ₆₀₀ incorporado ao depósito em % volume SiC ₆₀₀ e em número partículas/unidade de área.....	96
Tabela 9: Potencial de circuito aberto ⁽¹⁾ dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC antes e após tratamento térmico.....	98
Tabela 10: Velocidade de sedimentação (mm/h) em relação à concentração de SiC ₃₀ no eletrólito.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

λ = comprimento de onda

α_v = fração de partículas incorporadas em percentual em volume

$\alpha_{np/A}$ = fração de partículas incorporadas em número de partículas por unidade de área

C = concentração de partículas no eletrólito (g.L^{-1})

Cv = concentração de partículas no eletrólito em % em volume

D.L.V.O. = Deryaguin, Landau, Verney e Overbeck

SDS = Dodecil Sulfato de Sódio

CTAHS = Cetil Trimetil Hidrogeno Sulfato de Amônio

MET = Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

Hv = dureza Vickers

EDS = *Energy Dispersion Spectroscopy*

ICP - AES = plasma induzido acoplado à espectroscopia de emissão atômica

ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado

E = potencial

I = corrente

i = densidade de corrente

Z = impedância eletroquímica

Z_{re} = parte real da impedância

Z_{im} = parte imaginária da impedância

$R_{f \rightarrow 0}$ = valor de resistência obtido por extrapolação do arco em baixa frequência com o eixo real, (no diagrama de Nyquist)

RESUMO

Revestimentos compósitos com incorporação de SiC (com tamanho médio 600nm e 30nm) à matriz metálica de Ni-P foram elaborados por eletrodeposição a partir de uma solução de sais de níquel, contendo um precursor fosforoso H_3PO_3 , na qual as partículas foram colocadas em suspensão. A partir de medidas de viscosidade e velocidade de sedimentação foi evidenciado que o tamanho das partículas de SiC é uma característica importante que influencia na estabilidade das suspensões. Além disso, a presença de aditivos orgânicos, como SDS ou CTAHS, modifica as características das suspensões podendo ter, de acordo com o tamanho das partículas, um efeito sobre a taxa de incorporação da mesma no depósito durante o crescimento da matriz.

Observou-se que acima de uma certa concentração de partículas em suspensão, a taxa de incorporação avaliada em função da fração em volume atinge um patamar, quando, no entanto, a mesma continua a aumentar se avaliada pelo número de partículas incorporadas. Para as suspensões com elevada concentração de partículas, o processo de incorporação torna-se seletivo, e as partículas de menor tamanho são preferencialmente incorporadas.

Medidas de microdureza, análise térmica e ensaios eletroquímicos (voltametria cíclica e impedância eletroquímica) foram realizados com o objetivo de investigar o efeito da quantidade e do tamanho das partículas de SiC incorporadas, sobre o comportamento térmico, a microdureza, e a resistência à corrosão dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC com teor em fósforo igual a 17 %at.

RESUME

Dans ce présent travail des revêtements composites à matrice métallique Ni-P chargés de particules de SiC (de tailles moyennes 600 et 30 nm) sont élaborés par électrodéposition à partir d'une solution de sels de nickel et d'un précurseur phosphoreux H_3PO_3 , dans laquelle les particules sont mises en suspension. Par des mesures de viscosité, de vitesse de sédimentation nous montrons que la taille des particules est une caractéristique importante qui joue sur la stabilité des suspensions. Nous montrons que l'ajout d'additifs organiques, tels que le SDS ou le CTAHS, dans le but de modifier le comportement des suspensions, peut avoir suivant la taille des particules, un effet sur leur taux d'incorporation dans le dépôt en cours de croissance.

Nous observons qu'au-delà d'une certaine concentration en particules dans la suspension, le taux d'incorporation évalué en fraction volumique atteint un palier, alors que celui-ci, évalué en nombre de particules, continue à augmenter. Pour les fortes concentration de la suspension le procédé devient donc sélectif et les particules de plus faibles tailles sont incorporées préférentiellement.

Mesures de microdureté, d'analyses thermiques et d'analyses électrochimiques (par le méthode de voltamétrie cyclique et d'impédance électrochimique) ont été réalisées dans le but d'approfondir nos connaissances sur l'effet de la quantité et de la taille des particules incorporées sur le comportement thermique, la microdureté et la résistance à corrosion des revêtements composites Ni-P-SiC à 17 %at.de P.

ABSTRACT

In this work electrodeposited Ni-P/SiC (SiC particles with a average diameter of 600nm and 30nm) composites coatings had been elaborated by electroplating from a nickel salts solution, containing H_3PO_3 and particles in suspension. Through measures of viscosity and sedimentation speed it was evidenced that the size of particles is a very important characteristic and it influences in the suspension stability. The organic additive addition, as SDS or CTAHS, modifies the characteristic of suspensions. Depending on size particles the organic additive addition can change the number of incorporated particles in deposits during the growth of the matrix.

It was observed that depending on the particles concentration in suspension, the number of incorporated particles in deposits during the growth of the matrix can be changed. The incorporation rate evaluated as a function of the fraction in volume reaches a plateau, but continues to increase if it's evaluated for the particle number incorporated. For the suspensions with raised particles concentration, the incorporation process becomes selective, and the particles with small size are preferentially incorporated.

Microhardness measurements, thermal analysis and electrochemical analysis, (cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy) were used to evaluate the influence of the amount and distribution of SiC incorporated particles on the microhardness, electrochemical and thermal behaviour of Ni-P/SiC composite coating with the phosphorus contents of 17 at. %.

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

Este trabalho se insere em um forte apelo industrial que consiste na pesquisa de soluções para aumentar a confiabilidade de peças sujeitas a solicitações mecânicas e/ou para abandonar revestimentos que utilizam processos poluentes. Assim, a substituição de processos como cromo duro, por exemplo, é uma realidade mundial. Porém as características inerentes a esse revestimento fazem com que ele continue sendo utilizado, embora utilize soluções à base de Cromo VI, que são perigosas em termos ambientais devido a sua alta solubilidade.

Existem diversos tipos de revestimentos empregados para aumentar a resistência ao desgaste de superfícies. Processos como a projeção por plasma, aplicação de diferentes tratamentos termoquímicos de difusão como a cementação e a nitretação, deposição ou eletrodeposição de metais de dureza relativamente elevada ou que possam ter sua dureza modificada, por tratamento térmico posterior, e ainda revestimentos compósitos em matriz metálica são utilizados no sentido de melhorar as propriedades de resistência ao desgaste nos mais variados tipos de peças ⁽¹⁾.

Revestimentos de cromo são largamente utilizados na indústria por promover características decorativas (cromo decorativo), ou características de alta resistência ao desgaste (cromo duro) ^(2, 3), pois o cromo possui dureza bastante elevada, aproximadamente entre 900Hv e 1000Hv. No entanto, além da toxicidade elevada, a neutralização de efluentes oriundos do processo de cromagem é trabalhosa, pois requer etapa de redução para posterior precipitação. No caso de efluentes provenientes do processo de obtenção de revestimentos de níquel, o tratamento convencional é mais simplificado e os processos ditos "Tecnologias Limpas", como eletrodialise, por exemplo, podem ser utilizados com muito sucesso minimizando, ou até eliminando os resíduos produzidos no processo ^(4, 5).

Comparativamente ao revestimento de cromo duro, o revestimento de níquel possui baixa dureza. No entanto, ligas de níquel-fósforo com tratamento térmico adequado podem atingir dureza na ordem de 1000Hv. Ainda, a incorporação de partículas pode atribuir a esse tipo de revestimento melhor desempenho com relação à resistência ao desgaste, além das outras propriedades características dos revestimentos de níquel-fósforo, tornando-o uma boa alternativa em relação a outros revestimentos. Esses fatores têm justificado o desenvolvimento desses revestimentos compósitos ^(6, 7, 8, 9, 10).

A incorporação de uma segunda fase homogênea dispersa em uma matriz metálica melhora as propriedades superficiais do depósito. A presença das partículas de SiC modifica, por exemplo, o comportamento de um revestimento de níquel químico frente ao desgaste por abrasão ⁽¹¹⁾.

Já é mencionado na literatura que revestimentos de níquel ^(12, 13, 14, 15, 16, 17) e revestimentos de Ni-P ^(18, 19, 20, 21, 22, 23) com incorporação de partículas, como por exemplo, SiC, Al₂O₃ e Cr₂O₃ apresentam melhores propriedades mecânicas.

Os revestimentos compósitos podem ser obtidos por diferentes processos tais como: projeção a plasma; injeção de partículas, logo após a fusão do material, por irradiação a laser; eletrodeposição e deposição autocatalítica ⁽²⁴⁾.

Em função das características e dos custos operacionais tem sido cada vez mais incentivados, a pesquisa e o desenvolvimento da técnica de obtenção eletrolítica de revestimentos compósitos de matriz metálica. Em particular tem sido enfatizado o estudo de revestimentos compósitos obtidos a partir da incorporação de partículas nanométricas à matriz metálica que apresentem um desempenho satisfatório com relação às propriedades mecânicas e sejam, ao mesmo tempo, resistentes à corrosão.

O processo de obtenção de revestimentos compósitos metal/partícula elaborados por eletrodeposição ou por deposição autocatalítica, consiste em incorporar partículas à matriz metálica a partir de um eletrólito contendo partículas em suspensão. As partículas são movidas por forças de convecção em direção à superfície a ser revestida, onde elas se adsorvem antes de serem definitivamente incorporadas ao depósito em crescimento. Este processo foi objeto de estudo em muitos trabalhos de pesquisa, visando de uma parte estudar os fatores elementares que contribuíam para formação do compósito e de outra parte, pesquisar novas formulações para desenvolver novas performances e aplicações industriais ^(16, 25, 26). Muitos estudos já foram desenvolvidos sobre a incorporação de partículas de carvão de silício em matriz de níquel eletrodepositada e sobre a caracterização quanto às propriedades tribológicas. Diversos autores mostram interesse quanto à influência dos parâmetros operacionais, tais como: a concentração de partículas em suspensão, a velocidade de agitação, a densidade de corrente, e o efeito da adição de tensoativos, dentre outros, sobre a taxa de incorporação de partículas. Eles apóiam-se sobre esta característica, dada em percentagem de volume, para interpretar em seguida a evolução das outras características dos depósitos. No entanto, utilizando lotes de partículas de tamanhos diferentes, Celis et al ⁽¹⁶⁾ mostraram que é delicado interpretar o comportamento tribológico dos revestimentos

compósitos Ni-SiC em função do percentual em volume das partículas incorporadas sem saber precisamente seu tamanho. Entretanto, o cálculo do número de partículas incorporadas a partir do percentual em volume dividido pelo volume médio das partículas em suspensão no eletrólito, pode igualmente ser um equívoco se as partículas apresentam uma ampla faixa de distribuição granulométrica.

No presente trabalho foram utilizadas, como matriz metálica, ligas Ni-P. As ligas de Ni-P têm atraído nas últimas décadas atenção dos pesquisadores pelo fato de que controlando o teor de P na liga é possível obter desde estruturas cristalinas a estruturas amorfas ^(27, 28) e, em função disso, produzir ligas com alta resistência mecânica associada a uma elevada resistência à corrosão (no caso das estruturas amorfas). Ainda, como diversos estudos já mostraram ^(18, 19, 21, 22, 23), as propriedades mecânicas dessas ligas podem ser incrementadas com a incorporação de partículas.

Inúmeros parâmetros influenciam na composição química da matriz metálica Ni-P bem como sobre sua estrutura e microestrutura. Da mesma forma, a incorporação das partículas está fortemente relacionada aos parâmetros operacionais.

Esse trabalho parte de um revestimento compósito Ni-P-SiC com características mecânicas otimizadas, que foi elaborado a partir estudo realizado por Vaillant ⁽²⁸⁾, cujo principal enfoque foi dado para caracterização quanto às propriedades mecânicas dos mesmos. Dessa forma, conservando-se as mesmas condições operacionais de obtenção (como por exemplo, a concentração no eletrólito do precursor fosforoso (H_3PO_3) igual a 20 g.L^{-1}) e tratamento térmico (temperatura = $420 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 , por 1 hora) tem-se como principal objetivo, a observação do efeito da concentração de partículas em suspensão e da quantidade de partículas incorporadas, sobre as características do depósito, considerando-se, para isso, os diferentes resultados com relação à taxa de incorporação se essa é avaliada em percentual em volume (como normalmente e mencionado na literatura) ou pela contagem do número de partículas incorporadas (novo enfoque). Será apresentada também, a influência do número de partículas incorporadas sobre a dureza dos depósitos e sobre a resistência à corrosão, tendo em vista que, o desenvolvimento dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC tem por objetivo a substituição de revestimentos de cromo duro, que em aplicações industriais apresentam, além da resistência ao desgaste, um bom desempenho com relação à resistência à corrosão.

O estudo das suspensões utilizadas para obtenção de revestimentos compósitos Ni-P-SiC (SiC 600 nm e SiC 30 nm) também foi realizado, com o objetivo de compreender o efeito das características das suspensões sobre os revestimentos obtidos.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- REVESTIMENTOS NI-P

Nas últimas décadas revestimentos Ni-P têm sido amplamente estudados. O grande interesse por esse revestimento está ligado às interessantes propriedades funcionais do mesmo.

Ligas de níquel-fósforo têm sido muito utilizadas para promover a proteção contra corrosão, para aumentar a resistência ao desgaste e em aplicações nas áreas de eletrônica dentre outras. Na indústria automotiva, por exemplo, é um dos principais revestimentos utilizados para o recobrimento decorativo de componentes fabricados em plástico. Ainda, o uso de revestimentos Ni-P tem tido grande sucesso no revestimento de tanques de combustível devido à boa resistência à corrosão causada por álcool e misturas de álcool e gasolina, que esse revestimento apresenta ^(6, 7, 9, 36). No entanto, a resistência à corrosão desses revestimentos depende da estrutura da liga e conseqüentemente do teor em fósforo da mesma ⁽²⁹⁾.

Os revestimentos Ni-P podem ser obtidos por deposição autocatalítica ou por eletrodeposição. Os primeiros depósitos de níquel fósforo foram obtidos por deposição autocatalítica ⁽³⁰⁾ (níquel químico, também conhecido como níquel *electroless*), no entanto, por eletrodeposição é possível obter camadas espessas com um tempo relativamente menor e com um processo de mais fácil controle.

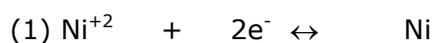
Nos processos de eletrodeposição dos revestimentos Ni-P, com o objetivo de incorporar o fósforo ao revestimento, é adicionado ao eletrólito um precursor fosforoso. Na literatura o hipofosfito de sódio ^(9, 29, 30, 31, 32, 33) e o ácido fosforoso ^(22, 27, 34, 35) têm sido os mais utilizados para co-depositar o fósforo em solução sólida de níquel.

Nos eletrodepósitos de Ni-P elaborados a partir de um eletrólito contendo um precursor fosforoso, a concentração do mesmo em solução, permite ajustar a proporção de fósforo co-depositada em solução sólida de níquel. Com o ajuste do teor em fósforo na liga pode-se obter desde estruturas cristalinas até estruturas amorfas ^(27, 28) possibilitando dessa forma, a obtenção de revestimentos Ni-P que apresentam uma boa resistência à corrosão ^(6, 7, 9, 36) associada à resistência ao desgaste ^(6, 7, 8, 9, 10, 36, 37).

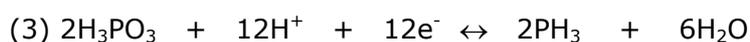
Estudos realizados com revestimentos Ni-P obtidos por eletrodeposição a partir de eletrólitos contendo como precursor fosforoso H_3PO_3 , mostraram que a composição química, a estrutura e a microestrutura da liga, dependem rigorosamente da concentração do mesmo em solução ^(22, 27, 28, 34).

A co-deposição do fósforo com o níquel ocorre através de um mecanismo complexo. Ratzker et al. ⁽⁶⁾ propuseram o seguinte esquema de reação para a formação do depósito de Ni-P :

Reações catódicas diretas:



Reações catódicas indiretas



De acordo com esse mecanismo, as reações catódicas são separadas em duas categorias: as reações catódicas diretas e as reações catódicas indiretas.

As reações diretas correspondem a reações simplificadas, normalmente utilizadas para descrever um depósito clássico de níquel. De maneira semelhante ao processo de eletrodeposição íon de níquel, a eletrodeposição de Ni-P compete com a formação de hidrogênio molecular na superfície do cátodo.

As reações indiretas correspondem à codeposição do fósforo com o níquel. Nesse caso, ocorre a formação da fosfina, que é produto resultante da redução do ácido fosforoso pelo hidrogênio nascente. Em seguida, ocorre a reação de oxiredução entre a fosfina e o níquel, o que ocasiona a codeposição do metalóide com o níquel. Outros autores ^(32, 38, 39) já mencionaram a presença da fosfina, o que concorda com a hipótese do mecanismo de formação dos depósitos Ni-P proposta por Ratzker et al..

II.1.1- Influência das condições operacionais

Efeito da composição do eletrólito

Como já foi mencionado anteriormente, revestimentos de Ni-P obtidos por eletrodeposição e elaborados a partir de eletrólitos contendo H_3PO_3 , como precursor fosforoso, apresentam composição química, estrutura e microestrutura da liga, rigorosamente dependente da concentração do mesmo em solução ^(22, 27, 28, 34, 35). Todos esses autores concordam que o aumento da quantidade de ácido fosforoso no eletrólito aumenta o teor em P nas ligas Ni-P.

Ainda, segundo resultados obtidos por Crousier et al. ⁽³²⁾ o teor em fósforo nos eletrodepósitos Ni-P depende do pH e da concentração de níquel no eletrólito.

Harris ⁽³⁹⁾ constatou uma diminuição do teor em fósforo no depósito com o aumento do pH.

De maneira geral os autores mencionam que para valores de pH muito acima de 1, é difícil obter depósitos uniformemente brilhantes, na literatura ^(22, 27, 32, 34, 39, 41, 42) são reportados valores de pH entre 0,5 e 3,0, dependendo da formulação do eletrólito utilizada para obtenção dos eletrodepósitos de Ni-P. Segundo Brenner ⁽³⁴⁾, baixos valores de pH são necessários para evitar a precipitação de compostos básicos no cátodo. Brenner indica a utilização de eletrólitos com valores de pH próximos à faixa entre 0,5 e 1, para eletrodeposição de ligas Ni-P.

Densidade de corrente

A densidade de corrente é um parâmetro que exerce influência importante sobre a composição do eletrodepósito e sobre o rendimento.

É mencionado na literatura, por diversos autores ^(28, 33, 34, 40, 41), a diminuição do percentual de fósforo co-depositado e o aumento do rendimento, com o aumento da densidade de corrente, sendo destacado também, o efeito importante desse parâmetro na obtenção de ligas amorfas. Entretanto, Parente et al ⁽⁹⁾ não observaram importantes variações no teor em fósforo dos depósitos de Ni-P em função da variação da densidade de corrente, tendo realizado seu estudo em uma faixa de densidade de corrente de 30 a 120 mA/cm² e à temperatura de 80°C.

Efeito da temperatura

A temperatura exerce importante influência sobre o rendimento e o teor em fósforo nos depósitos. Brenner ⁽³⁴⁾ observou o aumento do rendimento catódico e a diminuição do teor em fósforo com o aumento da temperatura.

Hu et al. ⁽³³⁾ concluíram que os fatores predominantes que afetam o teor em fósforo em uma liga de Ni-P, obtida por eletrodeposição, são a temperatura e a densidade de corrente, constatando uma diminuição do teor em fósforo na liga com a redução da temperatura e o aumento da densidade de corrente. No entanto, efeitos de interação entre a densidade de corrente, o pH e a temperatura do eletrólito, também foram observados, salientando dessa forma que é preciso considerar que os parâmetros interagem entre si, e sobre o teor em fósforo no depósito.

II.1.2- Propriedades físico-químicas

Estrutura e microestrutura

A Figura 1 mostra o diagrama de fases para o sistema Ni-P. No entanto, as ligas de níquel eletrodepositadas estão fora do equilíbrio. O fósforo co-depositado modifica o mecanismo de electrocristalização: a saturação da rede de níquel pelo fósforo ocasiona a inibição do crescimento dos cristalitos de níquel, cujo tamanho diminui até a obtenção de uma estrutura completamente amorfa da solução sólida como mostra o difratograma na Figura 2 ^(27, 42). As características estruturais dessas soluções sólidas estão estreitamente ligadas ao teor em fósforo como já mostraram diversos autores ^(22, 27, 28, 31, 41, 43, 44). Dado que o níquel cristaliza na estrutura cúbica de face centrada (CFC) e que o fósforo ocupa os sítios octaédricos, a presença de fósforo nos cristais de níquel distorce a rede cristalina quebrando a periodicidade e produzindo um material amorfo.

No entanto, na literatura nenhuma informação é mencionada quanto a um critério que relacione a extensão da largura do pico do difratograma de raios-X com o estado amorfo de um material. O aumento da largura do pico do difratograma de raios-X pode ocorrer em materiais cristalinos com tamanho de grão muito fino (1 nm). Portanto, não é possível distinguir uma estrutura microcristalina de uma estrutura amorfa baseada somente no difratograma de raios-X. Bredeal ⁽⁴⁵⁾ no entanto, utilizando a equação de

Scherrer (Equação 1), calculou o tamanho médio dos cristalitos para uma liga Ni-P contendo teor em fósforo equivalente a 15%at. e verificou que neste caso as ligas são amorfas. Farber et al. ⁽⁴⁶⁾ também fizeram medidas do tamanho de grão para ligas Ni-P e constataram, como é possível observar na Figura 3, que para teor em P superior a 15 %at. as ligas são amorfas.

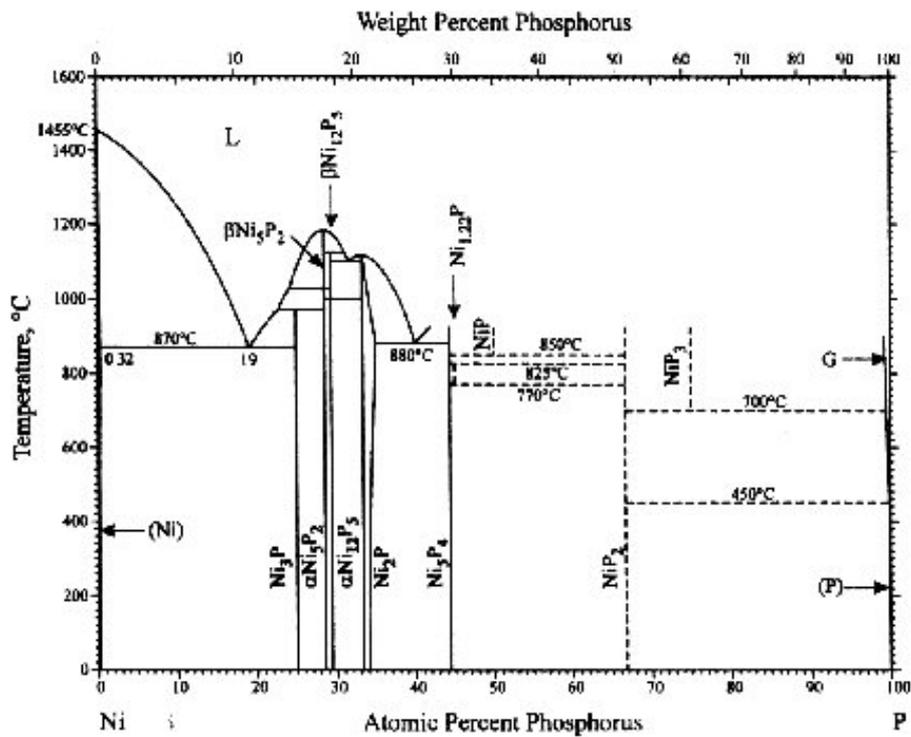


Figura 1: Diagrama de fases da liga Ni-P ^(28, 47)

$$L = 0,89 \times \lambda / b \times \cos \theta$$

Equação 1

Onde:

L = tamanho médio dos cristalitos normais ao plano de difração

λ = comprimento de onda dos raios-X

θ = ângulo de difração no qual o pico ocorre

b = no caso da liga Ni-P, corresponde à medida da largura na metade da altura do pico (1 1 1) do difratograma de raios-X.

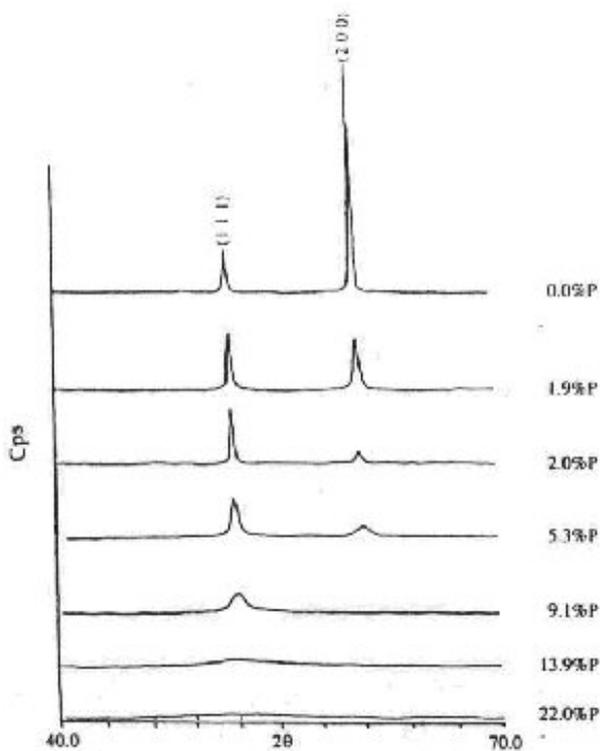


Figura 2: Diagramas de difração das ligas Ni-P com teores crescentes em fósforo ⁽²⁷⁾

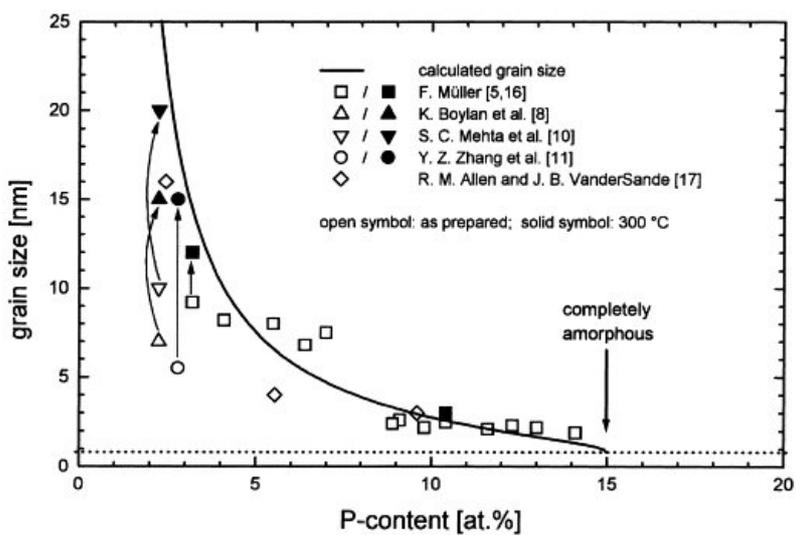


Figura 3: Relação entre o tamanho de grão de uma liga Ni-P e o teor em P ⁽⁴⁶⁾

Estabilidade Térmica das ligas Ni-P

Como já foi mencionado, o aumento do teor em fósforo em ligas Ni-P provoca a evolução progressiva de um estado eletrocristalizado a um estado amorfo. Diversos autores ^(27, 28, 41, 43, 48, 49) desenvolveram estudos com o objetivo de compreender e explicar as diferentes etapas de cristalização das soluções sólidas Ni-P em função do teor em fósforo das mesmas. Esses autores concordam, de um modo geral, com os três domínios de cristalização representados na Figura 4.

Para ligas Ni-P microcristalizadas, com baixo teor em fósforo (<9%at. de P) os grãos são constituídos de uma solução sólida de níquel supersaturada em fósforo com estrutura cristalina cúbica de face centrada. Quando essas ligas são submetidas a um processo térmico, a cristalização ocorre em uma única etapa a temperaturas próximas de 400°C: $\text{Ni}_{(cfc)} \rightarrow \text{Ni}_{(cfc)} + \text{Ni}_3\text{P}$. A nucleação e o crescimento dos grãos de Ni₃P ocorre simultaneamente ao crescimento dos grãos de níquel.

Para ligas Ni-P microcristalizadas-amorfas, ou seja, com teor em fósforo entre 9%at e 15%at, tem-se um estado misto onde as fases microcristalizadas e amorfas coexistem em proporções que são diretamente proporcionais ao teor em fósforo. Quando essas ligas são submetidas a um processo térmico, a cristalização ocorre em duas etapas correspondendo uma delas a precipitação de fases metaestáveis Ni_xP_y a partir das zonas amorfas e posterior formação das fases estáveis Ni₃P + Ni, e outra etapa a cristalização do Ni₃P a partir do níquel microcristalizado.

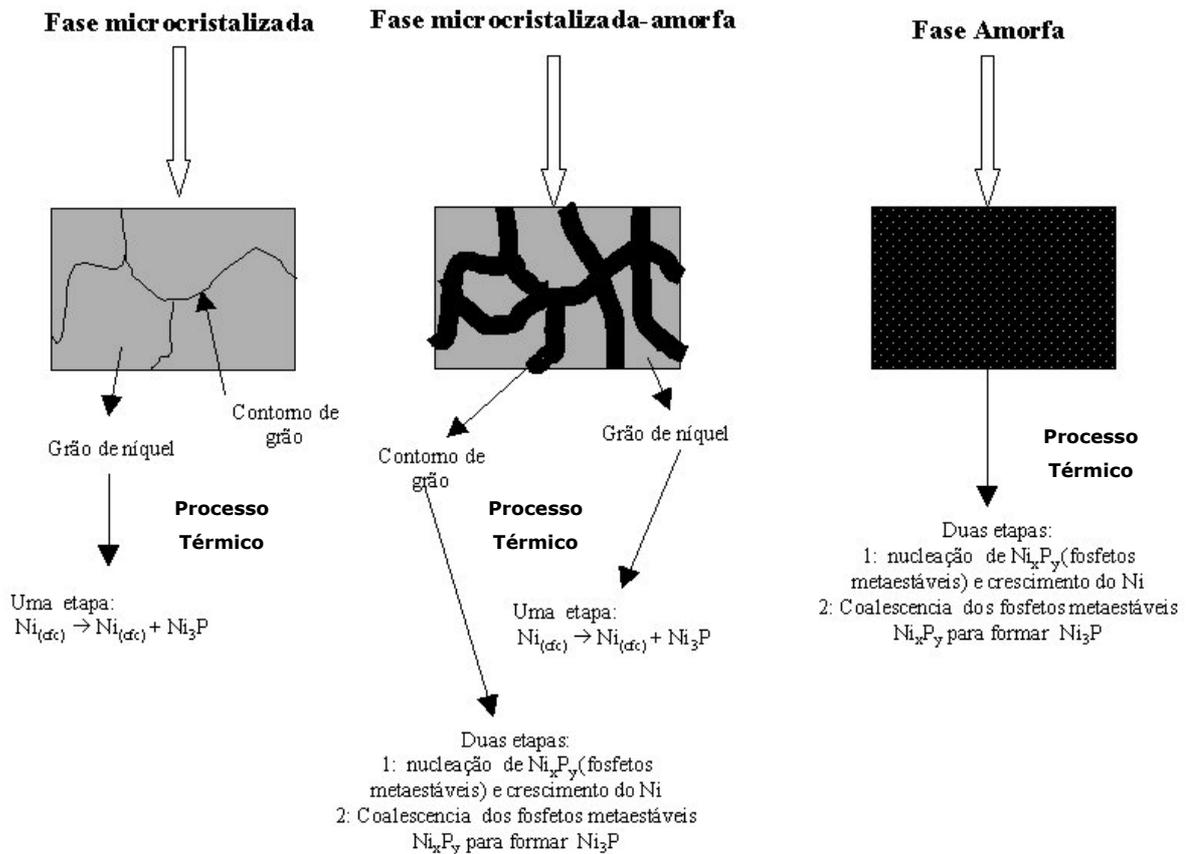


Figura 4: Representação esquemática dos diferentes processos de cristalização em função da estrutura inicial de ligas Ni-P ⁽²⁸⁾

Para ligas Ni-P amorfas (> 15 %at. P), a cristalização ocorre em duas etapas. A partir de 350 °C ocorre a precipitação de fosfetos Ni_xP_y (Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_7P_3 , ...), que são fases metaestáveis. A cristalização ocorre por nucleação e crescimento de Ni_xP_y e Ni. A segunda etapa corresponde a coalescência dos fosfetos para formar Ni_3P e ocorre a uma temperatura superior a 400 °C. A Figura 5 mostra os difratogramas para um revestimento Ni-P contendo 20% at.P, com diferentes tratamentos térmicos. Para o tratamento térmico a temperatura de 300°C, por 1 hora e em atmosfera controlada de N_2 , ocorre um ligeiro estreitamento do pico (1 1 1) do níquel devido possivelmente ao alívio de microtensões ou a uma reorganização da rede cristalina. Para o tratamento a 420 °C (nas mesmas condições do tratamento térmico a temperatura de 300°C), ocorre à nítida cristalização do níquel acompanhada da precipitação de fosfetos de níquel Ni_3P ($Ni \rightarrow Ni_{(cfc)} + Ni_3P$).

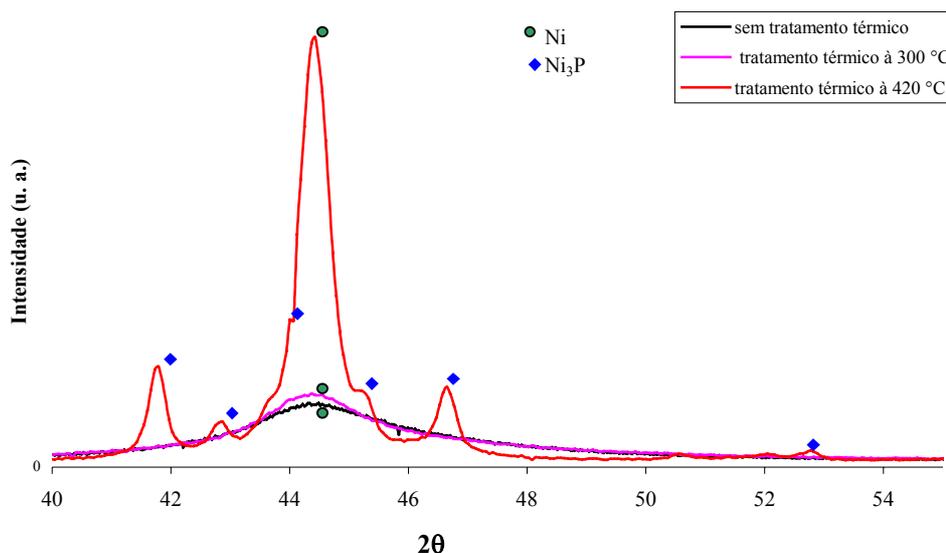


Figura 5: Difratomogramas de um revestimento de Ni-P contendo 20%at.P após diferentes tratamentos térmicos ⁽²⁸⁾

Comportamento eletroquímico das ligas Ni-P

Além de ser o elemento causador da estrutura amorfa, o fósforo também é responsável pelo melhor desempenho com relação à resistência à corrosão das ligas Ni-P. O caráter homogêneo da liga amorfa elimina a presença de contornos de grão e dos mais diversos defeitos, o que contribui para uma maior resistência à corrosão. Com isso muitos estudos têm sido realizados sobre o comportamento eletroquímico de ligas Ni-P, principalmente para ligas amorfas que apresentam um bom desempenho com relação à resistência à corrosão, comparativamente às ligas cristalizadas, em meios contendo elevadas concentrações de íons Cl^- , NO_3^- , SO_4^- ou SO_3^{2-} ^(6, 7, 8, 9, 10).

No caso das ligas de Ni-P obtidas por eletrodeposição a transição da fase cristalina para amorfa ocorre devido ao aumento progressivo do teor em fósforo na liga, sendo que ligas Ni-P amorfas apresentam teor em fósforo superior 15% at. ⁽⁴⁶⁾. Ainda, a cristalização de ligas amorfas pode ocorrer com tratamentos térmicos específicos e adequados, como foi mencionado anteriormente (II.1.2-) obtendo-se dessa forma a cristalização do níquel acompanhada da precipitação de fosfetos de níquel Ni_3P .

Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de compreender os mecanismos de dissolução anódica e formação de filmes passivos em ligas Ni-P. No entanto, as características com relação ao comportamento eletroquímico dessas ligas não são claramente definidas.

Alguns autores ^(7, 40) mencionam que a passivação da ligas Ni-P pode ser atribuída ao fato de que o fósforo não se oxide completamente a elevados potenciais, o que torna a superfície enriquecida em fósforo, após polarização anódica, que funciona como barreira, reduzindo a velocidade de dissolução da liga.,

Diegle et al. ⁽⁷⁾ sugere que ligas de Ni-P não desenvolvem um filme passivo clássico, e propõem que o processo de passivação é controlado pela formação e adsorção do íon hipofosfito, o qual forma uma camada barreira entre a liga e o meio.

Parente et al ⁽⁹⁾ observaram nos diagramas de Nyquist, obtidos no potencial de circuito aberto e em NaCl 0,1 M, uma resistência de polarização para ligas amorfas Ni-P semelhante àquelas observadas para o revestimento Ni-P cristalino (devido ao tratamento térmico) e com mesmo teor de P (17 %at.). No entanto, para diagramas obtidos em diferentes valores de sobrepotencial, independente da região de polarização (logo acima do potencial de corrosão, na região de passivação ou na região transpassiva) a resistência de polarização para as ligas cristalinas são menores comparativamente a resistência de polarização das ligas amorfas, pois como já foi dito anteriormente, o caráter homogêneo da liga amorfa elimina a presença de contornos de grão e dos mais diversos defeitos. Esse resultado evidencia a diferença do comportamento eletroquímico das ligas Ni-P associada ao efeito de polarização anódica das ligas.

No entanto, Schenzel et al. ⁽⁵⁰⁾ menciona que a sensibilidade à corrosão por pites das ligas Ni-P (P > 15% at.) pode ser reduzida ou completamente eliminada com o tratamento térmico. Os autores verificaram que para ligas de Ni-P tratadas à temperatura de 650 °C por 20 horas, ocorria a coalescência do fosfeto de níquel formando uma camada contínua de Ni₃P com áreas isoladas de cristais de níquel, o que tornava a liga extremamente resistente à corrosão por pites. Ainda, observou que um tratamento térmico à temperatura de 200 °C por 1 hora aumentava a resistência à corrosão por pites da liga, comparativamente às ligas que não sofreram tratamento térmico.

Os resultados obtidos por Gillot et al. ⁽⁵¹⁾ mostraram também que o tratamento térmico de ligas de Ni-P a temperaturas entre 600 e 800 °C por 5 horas produzia uma camada de fosfetos que permitia a proteção da liga contra corrosão a altas temperaturas.

Contudo, o comportamento anódico das ligas Ni-P e a relação entre a estrutura e o comportamento anódico dessa liga não é claramente definido, na literatura.

II.2- REVESTIMENTOS COMPÓSITOS

Revestimentos de níquel fósforo podem ser tratados termicamente, e dependendo do teor em fósforo no depósito podem atingir valores de dureza superiores a 1000Hv ^{(22,}

27, 37, 49, 52, 53). Uma outra forma de incrementar as propriedades mecânicas de revestimentos de níquel é a incorporação de partículas à matriz metálica formando revestimentos compósitos. Métodos de obtenção desses revestimentos por eletrodeposição, a partir de um eletrólito contendo partículas em suspensão, tem sido investigados desde 1962. Desde então, esses revestimentos têm encontrado as mais diversas aplicações no setor industrial, tendo como objetivo agregar ao substrato resistência ao desgaste, bem como resistência à corrosão e oxidação em superfícies de acabamento.

Existe também a possibilidade de tratar termicamente revestimentos de Ni-P com incorporação de partículas, conferindo desta forma, dureza e resistência ao desgaste superior, em relação ao revestimento de Ni-P sem partículas tratado termicamente, ou mesmo ao revestimento de Ni-P com incorporação partículas, mas sem tratamento térmico.

O processo de incorporação de partículas à matriz metálica consiste na co-deposição de pequenas partículas, adicionadas intencionalmente ao eletrólito, durante o processo de deposição química ou eletroquímica, dando origem a um revestimento compósito (12, 13, 21, 54).

A incorporação de uma segunda fase homogênea dispersa em uma matriz metálica melhora as propriedades da superfície quanto à resistência ao desgaste. Já é mencionado na literatura que revestimentos de níquel com incorporação de partículas como por exemplo: SiC, WC, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂, diamante, aumentam a resistência ao desgaste do revestimento e em alguns casos atingindo dureza e resistência ao desgaste superiores às aquelas obtidas para o cromo duro (7, 28, 55).

Tentativas também têm sido feitas no sentido de produzir superfícies autolubrificantes com a adição de grafite, sulfeto de molibdênio ou fluoreto de cálcio; ou ainda partículas poliméricas como politetrafluoretileno, policloreto de vinila e poliestireno para desta forma também aumentar a resistência ao desgaste da superfície revestida (56, 57, 58).

II.2.1- Mecanismos de incorporação

Muitos processos foram estudados, nas últimas décadas, para explicar a co-deposição de partículas não condutoras durante o processo de eletrodeposição.

Estudos do mecanismo de co-deposição têm demonstrado a importância e influência dos cátions e ânions presentes no eletrólito, bem como os efeitos dos aditivos orgânicos e inorgânicos na incorporação de partículas em revestimentos compósitos. O exato mecanismo de co-deposição de partículas ainda não está completamente entendido, no entanto, um dos mecanismos aceito sugere três etapas básicas que regem a incorporação de partículas em uma matriz metálica, através do processo de eletrodeposição: eletroforese, adsorção das partículas no cátodo e aprisionamento mecânico ^(59, 60).

Em 1962, segundo Celis et al. ⁽⁵⁹⁾ e Hovestad et al. ⁽⁶¹⁾, Whitters propôs o transporte de partículas carregadas por um mecanismo eletroforético induzido pelo gradiente de potencial próximo ao cátodo. Whitters afirmou que o movimento eletroforético das partículas carregadas positivamente em direção ao cátodo carregado negativamente poderia ser responsável pela co-deposição. A proposta, de partículas com carga superficial, indica o importante papel do potencial zeta no processo de co-deposição de partículas. Mas a influência do potencial zeta, ou mesmo sua importância neste tipo de processo, ainda é muito discutido. O potencial zeta é medido em soluções diluídas, no entanto, para co-deposições eletrolíticas são utilizadas soluções com elevadas concentrações de íons, e, portanto, a extrapolação a partir de soluções diluídas pode não evidenciar corretamente o efeito eletroforético ⁽⁶²⁾.

Celis et al. ^(59, 62) e Hovestad et al. ⁽⁶¹⁾ mencionam que em 1964, Martin propôs que as partículas são conduzidas à superfície do cátodo devido à agitação do eletrólito, e dependendo da velocidade de agitação as partículas colidiriam com o cátodo com uma frequência maior ou menor. A co-deposição seria então, governada pelo tempo de contato da partícula com a superfície do cátodo, e pela velocidade de deposição do metal.

Brandes, em 1967, ainda segundo Celis et al. ⁽⁵⁹⁾ e Hovestad et al. ⁽⁶¹⁾, refere-se a um processo de adsorção físico-química das partículas. A co-deposição de partículas sólidas resultaria da atuação de forças de atração de Van der Waals entre as partículas e a superfície do cátodo. Uma vez adsorvidas no cátodo, as partículas seriam incorporadas pelo crescimento da matriz metálica.

Em 1972, o modelo desenvolvido por Guglielmi ⁽⁶³⁾ propõe dois passos sucessivos de adsorção no processo de co-deposição, levando em consideração eletroforese e adsorção. Em um primeiro passo, o qual é de natureza física, as partículas se aproximam do cátodo, ficando levemente adsorvidas sobre a superfície do mesmo. Essas partículas levemente adsorvidas estariam envolvidas por íons adsorvidos em sua superfície. Em um segundo passo, de caráter eletroquímico, as partículas são fortemente adsorvidas sobre o

cátodo, dependendo desta forma do campo elétrico do mesmo. Finalmente estas partículas fortemente adsorvidas são aprisionadas pelo crescimento da camada da matriz metálica.

Então, em 1987, Celis et al. ⁽⁶²⁾, propuseram um modelo matemático que introduz o conceito de probabilidade de incorporação ligado ao tipo e à concentração de íons adsorvidos à superfície das partículas. Esse modelo apresentado esquematicamente na Figura 6 descreve o processo de incorporação de partículas em cinco etapas:

1ª etapa - cada partícula no seio da solução é envolvida pela formação de uma dupla camada adsorvida (interações partícula-eletrólito);

2ª etapa - as partículas são transferidas por convecção até a fronteira hidrodinâmica;

3ª etapa - as partículas alcançam a superfície do cátodo por difusão;

4ª etapa - no cátodo, íons metálicos livres e adsorvidos sobre as partículas são reduzidos;

5ª etapa - quando os íons adsorvidos à partícula são reduzidos, a partícula é capturada e incorporada irreversivelmente.

Baseado nesse modelo é possível prever a fração de volume de partícula que será incorporada ao revestimento, a partir da seguinte relação ⁽⁵⁹⁾:

$$\alpha = G' \cdot P \cdot J / G + G' \cdot P \cdot J$$

Equação 2

Onde:

α = fração de partículas incorporadas,

G' = peso de cada partícula,

P = probabilidade de uma partícula atravessar a camada de difusão e ser incorporada

J = número de partículas que chegam até o eletrodo de trabalho por unidade de tempo e área superficial.

G = aumento de peso devido à deposição do metal por unidade de tempo e área superficial.

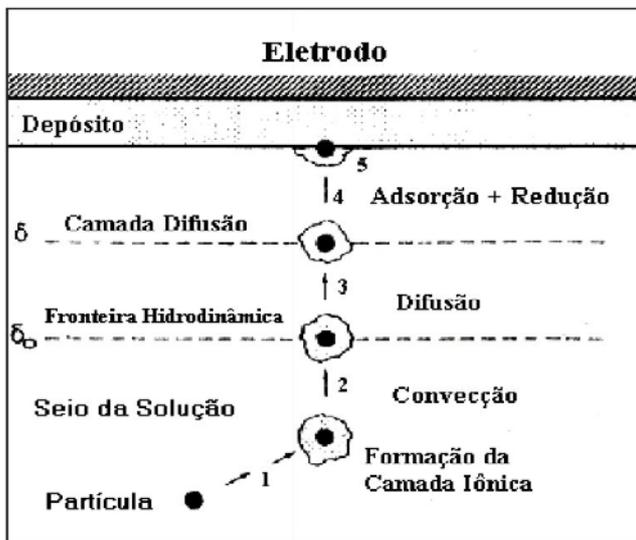


Figura 6: Modelo proposto por Celis et al. para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos metálicos ⁽⁶²⁾

A redução das espécies iônicas adsorvidas à superfície da partícula contribui para a incorporação dessa à matriz metálica. Celis, Roos e Bhagwat ⁽⁶⁴⁾ estudaram a adsorção de cátions na alumina em co-deposição com níquel e verificaram que a *atmosfera* que envolve a partícula de alumina é fortemente influenciada ainda, pelo pH e pela concentração dos íons na solução.

Para o caso das partículas com tamanhos superiores a um micrômetro, ou seja, partículas não sujeitas ao movimento browniano, Fransear, Celis et al ⁽⁶⁵⁾ modelizaram a hidrodinâmica a partir de um eletrodo giratório de modo que todas as forças agissem sobre a partícula durante seu trajeto em direção ao eletrodo. Esse modelo considera inúmeros parâmetros, como a viscosidade do eletrólito, o tamanho das partículas, a temperatura, etc..., e coloca em evidência o balanço de forças que agem sobre a partícula (Figura 7). O critério de incorporação, nesse caso, está ligado à força de cisalhamento que deve ser menor ou igual à força de atrito. Esses autores também destacaram o efeito importante do grau de hidrofobicidade das partículas: uma partícula hidrofóbica é favoravelmente co-depositada em relação a uma partícula hidrofílica.

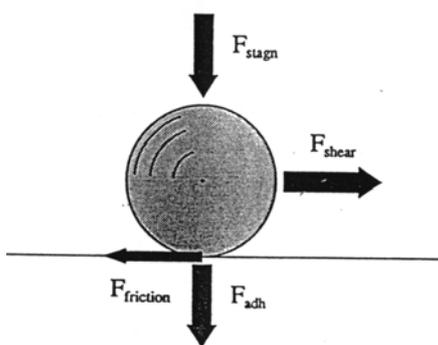


Figura 7: Balanço das forças que agem sobre a partícula: F_{adh} = força de aderência; $F_{friction}$ = força de atrito; F_{shear} = força de cisalhamento e F_{stagn} = força de estagnação ^(24, 65)

No caso da co-deposição de partículas de poliestireno em um eletrólito de sulfato de cobre ácido, sobre um eletrodo de disco giratório, foi mostrado por Fransear, Celis et al ⁽⁶⁵⁾ que quando a força de aderência é muito baixa (na ordem de nanoNewton), as menores variações nos parâmetros operacionais podem interferir fortemente ao nível da força de aderência e reduzir consideravelmente o grau de incorporação das partículas. Parece então, que a co-deposição de partículas não é controlada pela polaridade da carga presente na superfície das mesmas, mas pelo grau de hidrofobicidade das partículas. A Tabela 1 mostra os resultados encontrados na literatura com relação a incorporação de partículas com diferentes graus de hidrofobicidade.

Tabela 1: Taxa de incorporação de partículas em função do grau de hidrofobicidade das mesmas ⁽²⁴⁾

Partícula	Hidrofobicidade da partícula		Taxa de incorporação
	Hidrofóbica	Hidrofílica	
SiO ₂		X	baixo
grafite	X		alto
Si ₃ N ₄	X		alto
SiC	X		alto
PTFE + surfactante <CMC	X		alto
PTFE + surfactante >CMC		X	baixo

Obs.: CMC = Concentração Micelar Crítica

II.2.2- Fatores que influenciam na incorporação de partículas

Dos parâmetros que afetam a taxa de incorporação, os mais estudados têm sido a concentração de partículas em suspensão, a densidade de corrente e a agitação da suspensão. Outros parâmetros como, por exemplo, pH, também têm sido avaliados.

Concentração de partículas em suspensão

A concentração de partículas no eletrólito exerce uma grande influência sobre a taxa de incorporação. É um parâmetro utilizado na prática para controlar a quantidade de partículas incorporadas ^(12, 16).

No estudo experimental dos processos de co-deposição eletrolítica de compósitos metálicos, a quantidade incorporada de partículas é normalmente expressa em percentual em volume (α_v).

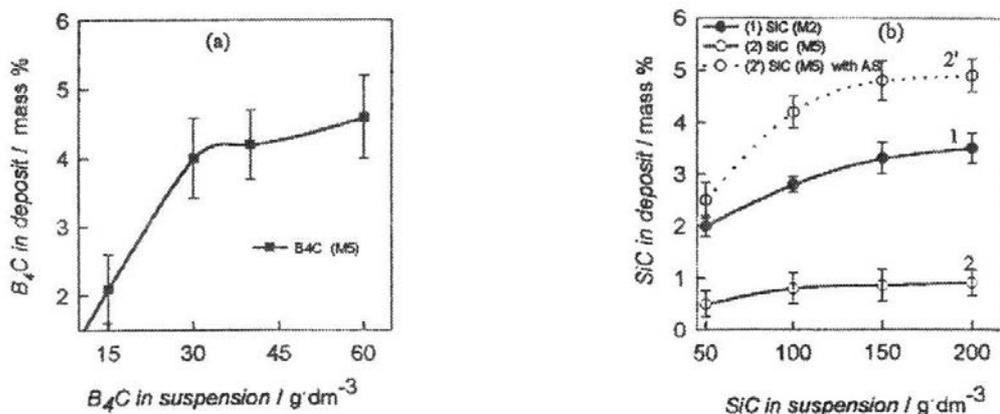
A concentração de partículas em suspensão no eletrólito utilizado para co-deposição é um parâmetro de significativa importância pois, como estudaram inúmeros autores ^(12, 13, 20, 21, 63, 66, 67, 68), a taxa de incorporação em volume de partículas no depósito (α_v) é uma função crescente da concentração de partículas no eletrólito (C). Em grande parte desses estudos ficou evidenciado que o aumento da quantidade de partículas em suspensão provoca o aumento do percentual em volume de partículas incorporadas ao revestimento compósito até que um valor limite seja atingido. De uma maneira geral, $\alpha_v = f(C)$ possui um limite assintótico geralmente atingido quando C excede 30% em volume no eletrólito. Metzger, segundo Lavanant ⁽¹³⁾, observou uma taxa máxima de incorporação de 10% em peso de SiC, ou seja, aproximadamente 30% em volume, em um depósito de níquel, para uma suspensão extremamente concentrada ($C = 500 \text{ g.L}^{-1}$). Entretanto, experimentalmente, é raro que as partículas ultrapassem 350 g.L^{-1} . De fato, a partir de uma certa concentração, problemas técnicos ligados à homogeneização da suspensão são verificados. Nesse caso, a viscosidade da solução se torna importante, os problemas de coagulação aumentam e a suspensão das partículas em solução torna-se difícil em determinadas instalações.

Diversos resultados encontrados na literatura mostram que a função $\alpha_v(C)$ pode variar de acordo com o tipo de partícula incorporada ^(13, 63, 69), com o metal depositado ⁽⁶²⁾

e seguidamente em função da densidade de corrente ^(13, 55, 63, 66) utilizada, o que pode ser explicado pelas diferenças existentes entre cada sistema partícula/eletrólito.

Shawki e Hamid ⁽²⁰⁾, estudaram a obtenção de revestimentos compósitos Ni-P-SiC a partir de um eletrólito contendo hipofosfito de sódio, utilizando densidades de corrente entre 2,5 e 10 A/dm² e observaram, para certas condições de eletrodeposição de revestimentos compósitos Ni-P-SiC, uma saturação do fenômeno de incorporação a partir da concentração de 100 g.L⁻¹ de SiC em suspensão.

Medeliene ⁽⁶⁸⁾ mostrou que apreciáveis quantidades de partículas condutoras de B₄C são incorporadas a matriz metálica de níquel, ainda que para baixas concentrações de B₄C em suspensão (Figura 8a). No entanto, o mesmo não ocorreu para partículas não condutoras de SiC que só foram incorporadas à matriz metálica a partir de concentrações mais elevadas de SiC em suspensão (Figura 8b). Para os dois revestimentos Ni-B₄C e Ni-SiC há uma tendência a um limite de incorporação das partículas no eletrodepósito (Figura 8).



a)

b)

Figura 8: Variação da quantidade de partículas incorporadas ao depósito de Ni em função da concentração em suspensão: a) B₄C e b) SiC ⁽⁶⁸⁾

Lavanant ⁽¹³⁾ também observou a tendência a um limite de incorporação de SiC em depósito de níquel para uma concentração de aproximadamente 100 g.L⁻¹ de partículas em suspensão.

Grosjean ⁽²¹⁾ estudando a incorporação de diferentes partículas SiC em uma matriz de Ni-P, obtido por redução autocatalítica, observou que o limite da função $\alpha_v = f(C)$ variou de acordo com o SiC utilizado, correspondendo à $C_v (\%) = 0,5$.

Os resultados observados na literatura, de um modo geral, mostram que a quantidade de partículas incorporadas possui uma forte relação com a concentração de partículas em suspensão. Além disso, a concentração de partículas em suspensão interage com outros parâmetros influenciando na quantidade de partículas incorporadas à matriz metálica. Um outro fenômeno observado por grande parte desses autores, foi a saturação da incorporação a partir de determinadas concentrações de partículas em suspensão.

Densidade de corrente

Depois da concentração de partículas em suspensão a densidade de corrente é certamente o parâmetro com maior evidência de efeito na incorporação de partículas e este tem sido objeto de estudo de vários autores ^(12, 13, 70, 71). Lavanant ⁽¹³⁾ reporta que Metzger observou que de acordo com o tamanho da partícula a quantidade de partícula incorporada variava. Para as partículas de tamanho superiores a 3 μm ele observou um aumento da quantidade de partícula incorporada com o aumento da densidade de corrente. No entanto, para partículas muito pequenas ele observou o decréscimo linear do percentual em relação ao logaritmo da densidade de corrente.

Corrente pulsada também é utilizada para co-deposição ⁽¹²⁾. Revestimentos compósitos Ni-SiC com incomum combinação de dureza, ductilidade, baixa tensão interna e baixa velocidade de oxidação a altas temperaturas, foram depositados com corrente alternada com uma frequência de 0,05 Hz ⁽⁷⁰⁾. Fawzy et al. ⁽⁷¹⁾ observaram um refinamento do grão, aumento da dureza e influência na dispersão de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TiO_2 em uma matriz metálica de níquel, cobre e níquel-cobre, quando utilizaram corrente alternada na obtenção desses revestimentos compósitos.

No entanto, não há um consenso claro na literatura com relação à influência da densidade de corrente sobre a incorporação de partículas, devido ao efeito interativo dos diferentes parâmetros operacionais com a densidade de corrente.

Influência da agitação

A agitação exerce grande influência no processo de incorporação de partículas. Celis et al. utilizaram um sistema de disco rotatório para estudar o efeito da agitação. Para avaliar a influência da agitação foram considerados três diferentes regimes de fluxo: regime laminar, regime de transição e regime turbulento. No regime de fluxo laminar o nível de partículas incorporadas é constante enquanto no regime turbulento ocorre uma redução na quantidade de partículas incorporadas. Já o regime de transição é acompanhado por um aumento da quantidade de partículas incorporadas à matriz metálica ^(16, 61, 72). De acordo com Orlovskaja ⁽⁷³⁾ é possível obter camadas com diferentes propriedades em função do tamanho das partículas incorporadas variando os regimes de agitação do eletrólito.

Constituintes do eletrólito

A composição do eletrólito exerce influência na incorporação das partículas à matriz metálica. Bonino et al ⁽⁷⁴⁾ verificaram no estudo da co-deposição do Co_3O_4 , a partir de um eletrólito de níquel Watts, que a quantidade de partículas incorporadas variava de acordo com a quantidade de H^+ , Ni^{+2} e $\text{NiB}(\text{OH})_4\text{]}^+$ adsorvida à superfície da partícula, sendo a incorporação impedida, quando complexos de níquel-boro estavam presentes na superfície da partícula, e favorecida quando íons de níquel eram encontrados na superfície do Co_3O_4 . Igualmente, Bragwat et al. ⁽⁵⁴⁾ observaram o aumento da incorporação de partículas de alumina quando íons de níquel estavam predominantemente adsorvidos às partículas.

Lavanant ⁽¹³⁾ menciona um estudo onde Tomaszewski observou a incorporação de sulfato de bário em um eletrólito de cobre, em presença de ânions como: sulfato, cloreto, nitrato, fluorborato e fluorsilicato. Tomaszewski mostrou que a quantidade de níquel adsorvida à superfície das partículas de sulfato de bário é uma função dos ânions com os quais o níquel está presente em solução. Também remarcou o efeito desfavorável da adição do aditivo tampão (H_3BO_3), sobre a incorporação das partículas de sulfato de bário.

Baseado nas referências citadas é possível perceber que os cátions e ânions presentes no eletrólito parecem então ter uma certa importância sobre a taxa de

incorporação, mas os resultados aqui mencionados não permitem estabelecer uma idéia clara sobre o modo de ação dos mesmos.

Adição de tensoativos

É mencionada na literatura uma profunda influência das substâncias tensoativas, sobre a quantidade de partículas sólidas em uma matriz metálica obtida por eletrodeposição. O efeito do tensoativo pode ser observado na incorporação das partículas no depósito ^(13, 75), bem como na dispersão e sedimentação das partículas no eletrólito. Em trabalho citado por Lavanant ⁽¹³⁾ a adição de agentes tensoativos aniônicos provocou uma diminuição na incorporação de SiC à matriz metálica, conseguindo inclusive inibi-la completamente. Já o aumento da concentração de agentes tensoativos catiônicos em um eletrólito contendo 50 g.L⁻¹ de SiC, provocou inicialmente a diminuição da taxa de incorporação e após, um grande aumento da percentagem em peso de SiC incorporado no depósito.

Um dos parâmetros mais importantes é a tensão superficial do eletrólito, que determinará o grau de adsorção do tensoativo à superfície das partículas. Por avaliação experimental, esses aditivos parecem agir de duas maneiras:

- na estabilização da suspensão, modificando as propriedades da superfície das partículas e
- na redução dos cátions metálicos.

Hu et al. ⁽⁵⁸⁾ estudaram a incorporação de PTFE a partir de um eletrólito de níquel químico (*electroless*) e verificaram que a natureza do tensoativo, se aniônico ou não iônico, afeta a taxa de incorporação das partículas. Tensoativos catiônicos tendem a aumentar o percentual de partículas incorporadas ao depósito.

Potencial Zeta

Supondo que exista uma interação eletrostática, entre a partícula e o eletrodo, necessária à fixação da partícula, é inevitável interessar-se pela carga da superfície da partícula em solução. Assim, para ser incorporada no cátodo, a partícula deverá ter uma

carga superficial positiva (em solução). Muitos estudos têm sido realizados para testar a validade dessa hipótese, pela medida da densidade de carga das partículas.

Em princípio, as partículas de um óxido metálico em suspensão em uma solução aquosa tendem a sofrer polarização, carregando-se eletricamente. Os possíveis mecanismos de criação de cargas são: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia na distribuição do meio polar próximo a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície e íons de mesmo sinal (co-íons) são repelidos. Esse fato, mais a tendência à mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação da dupla camada elétrica.

A carga superficial das partículas em solução depende da afinidade das moléculas pela superfície do mineral, sendo que a quantidade de espécie adsorvida pode ser medida por dosagem potenciométrica e, quando isso não é possível, a única informação que se dispõe então, é o potencial zeta, obtido a partir da mobilidade eletroforética

Fawzy et al. ⁽⁷⁶⁾ investigaram o efeito do potencial zeta sobre a incorporação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TiO_2 à matriz metálica de níquel obtida por eletrodeposição, e observaram a diminuição da quantidade de partículas incorporadas ao depósito com a diminuição do potencial zeta. Hu et al. ⁽⁵⁸⁾ estudaram o efeito do potencial zeta e de tensoativos na incorporação de partículas de PTFE à uma matriz de níquel obtida a partir de eletrólito de níquel *electroless* com tensoativos. Eles concluíram que a incorporação do PTFE em uma matriz de Ni-P é controlada por um mecanismo eletroforético, partindo da observação de que partículas de PTFE (com mesmo tamanho) dispersas em uma solução contendo uma combinação de tensoativo não-iônico mais tensoativo catiônico, apresentaram potencial zeta positivo e originaram depósitos mais homogêneos com relação a distribuição e quantidade de partículas incorporadas.

No entanto a validação da existência de interação de natureza eletrostática entre a partícula e o cátodo é delicada porque a carga superficial da partícula só pode ser medida em um meio fracamente ionizado para não sofrer interferência devido a problemas de saturação de potencial. Os eletrólitos utilizados normalmente, para obtenção de revestimentos são meios de força iônica elevada e, portanto, a carga superficial da partícula cercada de íons adsorvidos não é mais mensurável. Segundo a teoria de Deryaguin, Landau, Verney e Overbeck (teoria DLVO) ⁽⁷⁷⁾ essa carga é rapidamente saturada e não pode ser a causa de um mecanismo eletroforético.

Granulometria das partículas

Alguns estudos mencionam a influência do tamanho das partículas sobre taxa de incorporação em % volume (α_v), bem como sobre a homogeneidade do revestimento compósito.

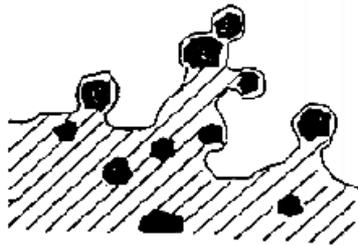
Lavanant ⁽¹³⁾, estudou a incorporação de partículas de SiC (com tamanho entre 0,1 e 3 μm) a partir de um eletrólito de níquel tipo Watts, em um sistema de eletrodo rotatório e observou um aumento da taxa de incorporação com o aumento do diâmetro médio. No entanto, verificou que partículas com diâmetros superiores a 10 μm não se incorporavam devido ao efeito de sedimentação da suspensão.

Verelst ⁽¹²⁾ também observou um aumento da taxa de incorporação de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de Cr_2O_3 em uma matriz de cobre e níquel com o aumento do diâmetro da partícula.

Em trabalhos anteriores ^(78, 79, 80, 81) também se verificou a influência do tamanho das partículas de SiC (0,8 a 19,9 μm), Al_2O_3 (0,1 a 2,4 μm) e Zr_2O (0,85 a 2,9 μm) sobre a incorporação de partículas, tendo sido observado o aumento da quantidade de partículas incorporadas com o aumento do tamanho das mesmas em suspensão.

Condutividade

Alguns estudos têm mencionado a influência da condutividade das partículas com relação a sua taxa de incorporação, e têm mostrado que é muito mais fácil incorporar partículas condutoras, do que partículas isolantes. Loubière mencionou que Foster e Cameron verificaram que partículas condutoras como Cr_3C_2 ($\rho = 50 \mu\Omega.\text{cm}$) são rapidamente incorporadas ao depósito, e os depósitos obtidos são muito rugosos, dendríticos e pouco uniformes (Figura 9a). No entanto, partículas isolantes como SiC ($\rho = 2.10^8 \mu\Omega.\text{cm}$) têm incorporação lenta e os depósitos obtidos são relativamente homogêneos e lisos (Figura 9b) ⁽⁸²⁾.



a)



b)

Figura 9: Representação esquemática da incorporação de partículas em uma matriz metálica: a) partícula condutora e b) partícula inerte ⁽⁸²⁾.

pH da solução

Quanto ao efeito do pH, resultados obtidos ⁽⁶⁴⁾ mostraram que para um eletrólito de níquel, a co-deposição de partículas é reduzida para valores de pH inferior a 2, e que aumenta fortemente para valores de pH próximos à 3,5 estabilizando ou reduzindo a incorporação para valores de pH superiores. No entanto, é preciso considerar que a influência do pH dos eletrólitos utilizados para obtenção dos revestimentos compósitos sobre a quantidade de partículas co-depositadas depende fortemente da natureza do eletrólito estudado.

Temperatura

De fato a temperatura atua, provavelmente, sobre diversos parâmetros que caracterizam as propriedades físicas da suspensão (viscosidade, velocidade de sedimentação, etc.), a cinética de redução dos cátions livres e adsorvidos, bem como a adsorção eventual de partículas ao cátodo no processo de fixação. O resultado global é, então, dificilmente previsível e, em ausência de bons conhecimentos do mecanismo geral não é possível, geralmente, identificar o parâmetro que é mais modificado pela temperatura ⁽¹⁶⁾.

O processo de obtenção de revestimentos compósitos por eletrodeposição é complexo. São extremamente importantes a natureza, o tamanho e a adsorvidade da partículas, no processo de co-deposição, bem como as propriedades físico químicas do pó

(82, 83). Além disso, deve-se considerar que cada parâmetro exerce isoladamente diferentes influências com relação à incorporação de partículas. No entanto, um parâmetro pode atuar em conjunto com os outros definindo desta forma novos resultados. Assim, se houver alteração de algum dos parâmetros como densidade de corrente, agitação, pH, agentes tensoativos, por exemplo, os demais parâmetros podem apresentar resultados diferentes daqueles obtidos na literatura, indicando dessa forma, que é difícil estabelecer leis gerais que governem o processo de co-deposição. Por isso, cada caso particular exige um estudo aprofundado do sistema eletrólito/partícula e das possíveis interações entre os constituintes desse sistema.

II.3- REVESTIMENTOS COMPÓSITOS NI-P-SiC

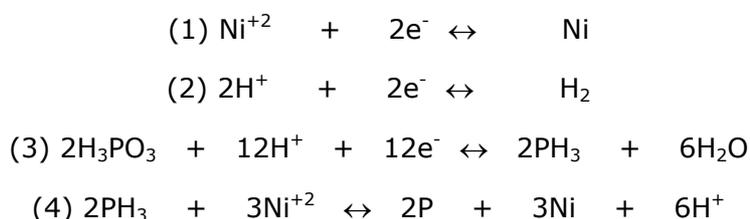
Como já foi mencionado anteriormente esse trabalho parte de um estudo realizado por Vaillant ⁽²⁸⁾ que, controlando parâmetros operacionais elaborou revestimentos compósitos Ni-P-SiC dando o enfoque principal às propriedades mecânicas desses revestimentos.

Em seu estudo Vaillant avaliou principalmente o comportamento das suspensões utilizadas na elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC, bem como a composição, estrutura e microestrutura dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC. No estudo das propriedades mecânicas desses revestimentos, avaliou a topografia dos depósitos, a microdureza e as propriedades tribológicas dos revestimentos considerando o efeito de diferentes tratamentos térmicos.

Para avaliação do comportamento das suspensões, Vaillant estudou as trocas ácido-básicas e químicas entre as partículas e o eletrólito. Dessa maneira verificou que as variações observadas para as trocas ácido-básicas e químicas eram muito fracas o que permitiu concluir conseqüentemente, que o sistema eletrólito Ni-P-SiC é estável e pode dessa forma constituir suspensões aptas para as operações de co-deposição.

Confirmando o que já havia sido verificado em outros estudos ^(27, 34, 35), observou a variação da concentração em fósforo no depósito em função da concentração de H_3PO_3 no eletrólito e constatou que o teor em fósforo não é a única característica que evolui com a concentração do precursor fosforoso. Verificou uma diminuição da massa dos revestimentos com o aumento da concentração em H_3PO_3 do eletrólito, como mostra a Figura 10, estabelecendo assim uma relação entre o rendimento catódico do processo de eletrodeposição dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC e o teor em precursor fosforoso no eletrólito.

Para entender a relação entre a concentração de H_3PO_3 na solução, o teor de P no depósito, e o rendimento catódico, apoiou-se no mecanismo de formação do depósito proposto por Ratzker et al. ⁽⁶⁾ descrito anteriormente (§II.1-) e re-escrito aqui para melhor compreensão do texto:



Para o cálculo de rendimento catódico, Vaillant utilizou o método diferença de massa, tendo considerado para o cálculo teórico a redução dos íons Ni^{2+} . Vaillant atribuiu a diminuição do rendimento, com o aumento da concentração de H_3PO_3 na solução, ao fato de que parte dos elétrons que conduzem à formação de fosfina (PH_3) e ao co-depósito do fósforo com o níquel (reações (3) e (4)) não são considerados no cálculo do rendimento. Dessa forma, o aumento da concentração em H_3PO_3 no eletrólito, favorece a reação (3), correspondente à formação de fosfina. Como resultado tem-se então a diminuição do rendimento, relativo à deposição do níquel, com o aumento do teor em fósforo no depósito.

No estudo da influência da concentração de H_3PO_3 sobre o rendimento o teor em fósforo co-depositado a partir de eletrólitos com e sem partículas observou ainda, que a incorporação de partículas teve um leve efeito sobre essas características do depósito (Figura 10).

Para diferentes concentrações de H_3PO_3 no eletrólito, verificou também o refinamento de grão do depósito ligado ao efeito da inibição do crescimento de grão da matriz metálica para os revestimentos compósitos Ni-P-SiC. Atribuiu esse resultado ao efeito direto do bloqueio do crescimento de grão causado pelas partículas que provocariam o aumento do número de sítios ativos na superfície do catodo, devido a defeitos deixados pelo impacto das partículas que não se incorporaram ou ainda ao efeito indireto do bloqueio dos sítios de crescimento devido ao hidrogênio reduzido.

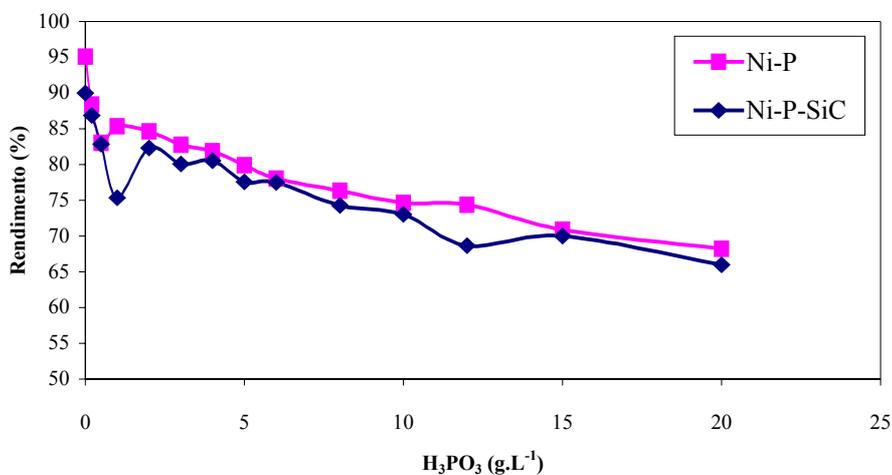


Figura 10: Evolução do rendimento dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC (SiC 80 g.L⁻¹) em função do teor em H₃PO₃ no eletrólito ⁽²⁸⁾.

Para o estudo das propriedades mecânicas e do comportamento tribológico os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC foram reagrupados em função da sua composição química, mais precisamente em função do teor em metalóide.

Constatou para os revestimentos Ni-P, contendo entre 0 a 7%at.P (domínio I), constituídos de uma fase majoritária cristalizada, que o aumento da dureza estava vinculado à diminuição do tamanho dos cristalitos concordando dessa forma com a lei de Hall-Petch. Um tratamento térmico à temperatura de 190°C, nessa faixa de composição, permitiu aumentar a dureza dos depósitos, no entanto, temperaturas mais elevadas (420°C), nenhum efeito suplementar pode ser colocado em evidência (Figura 11). No teste realizado com um tribômetro pino-disco, constituído por um sistema de esfera-disco como mostra a Figura 12, onde a esfera era apoiada sobre o disco em rotação com uma força escolhida, e um aplicativo permitia traçar a evolução do coeficiente de fricção (μ) em função do número de ciclos, utilizando 2700 ciclos, carga de 5 N, velocidade 3,5 cm/s e esfera em aço 100C6 ($\phi = 6$ mm), Vaillant observou que a baixa dureza desses depósitos em relação a esfera (100C6), bem como a elevada rugosidade (Figura 13) ocasionaram um forte desgaste dos revestimentos e da esfera. Para essa matriz (0 a 7%at.P) a incorporação de partículas não apresentou nenhuma influência importante sobre a dureza dos depósitos antes ou após tratamento térmico (Figura 11). No entanto, a presença das partículas de carbeto de silício promoveu o aumento do

coeficiente de fricção, e o aumento da rugosidade (Figura 13) o que ocasionou o aumento do desgaste da esfera e também do depósito. Os testes de abrasão realizados em um abrasímetro TABER (corpos abrasivos em neoprene do tipo CS-10, carregado com alumina, sobre uma carga de 500 g durante 5000 ciclos) salientaram o feito positivo da presença de partículas de SiC considerando que as perdas de massa em abrasão diminuíram (Figura 14).

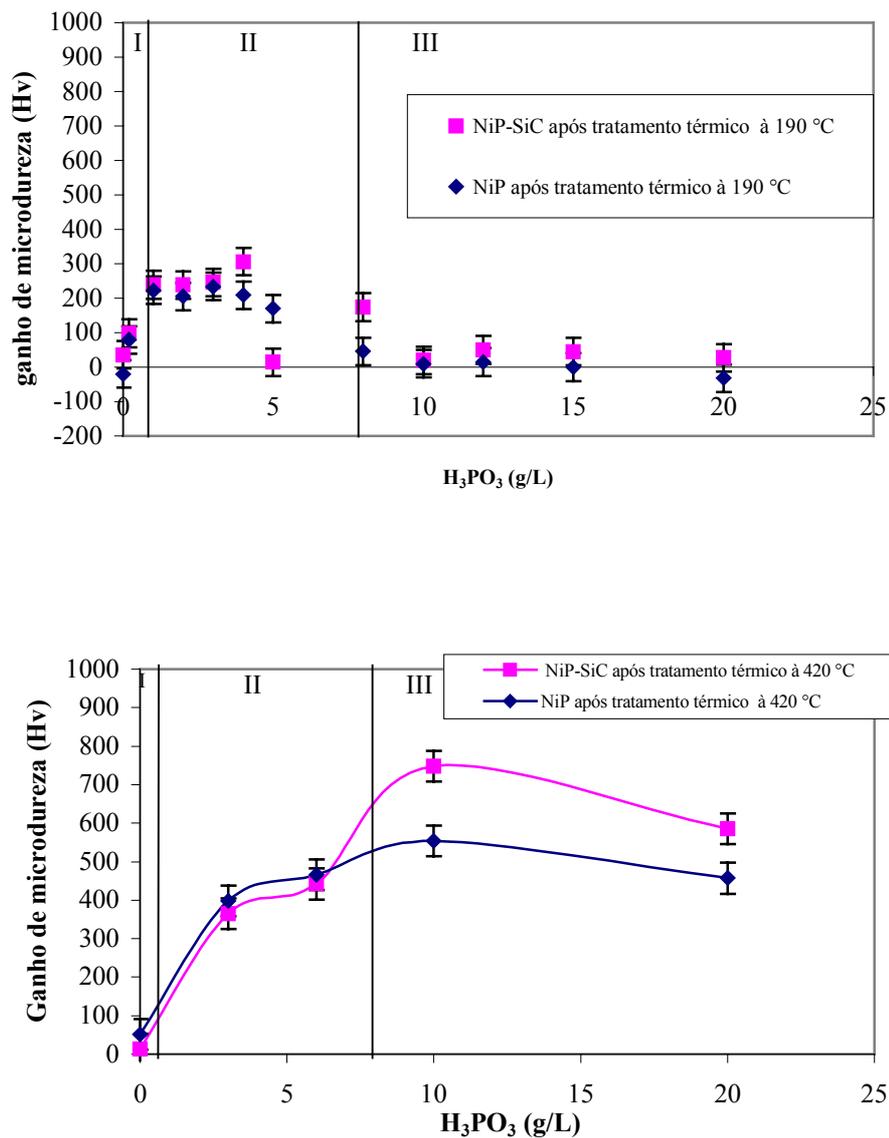


Figura 11: Evolução do ganho de microdureza dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC após tratamento térmico à 190 °C e a 420 °C ⁽²⁸⁾

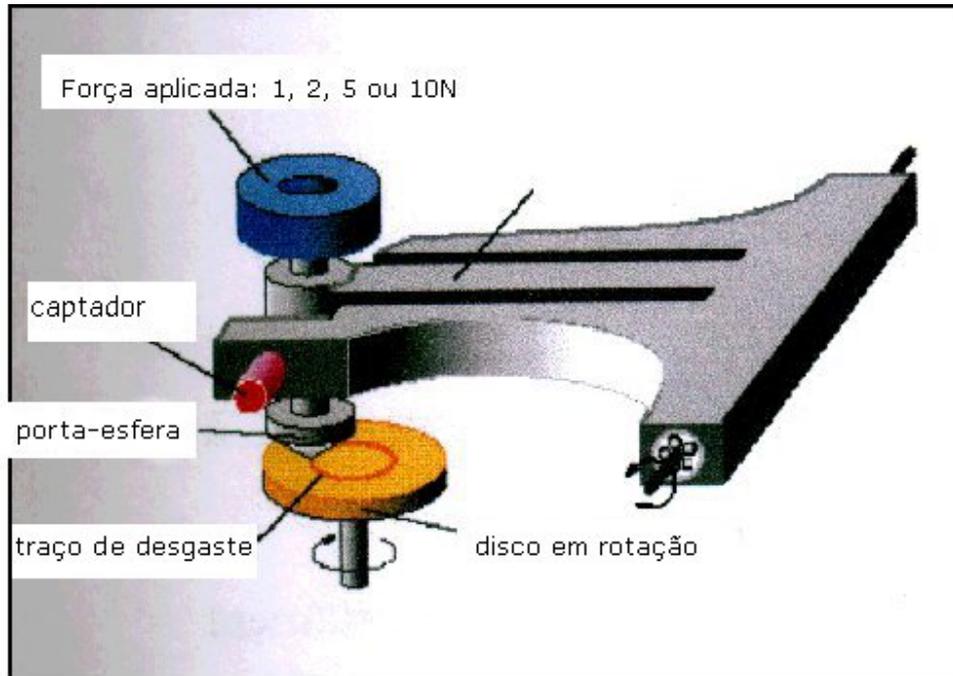


Figura 12: Representação esquemática do tipo pino-disco ⁽²⁸⁾

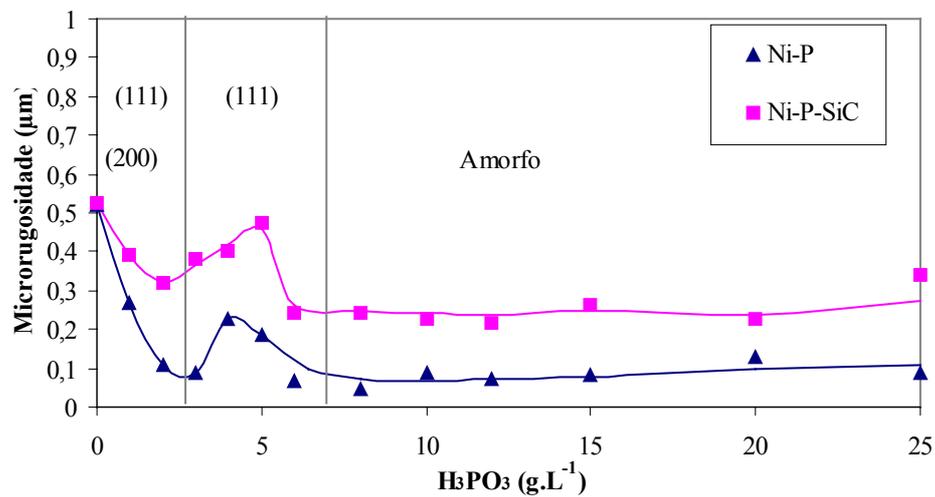


Figura 13: Evolução da rugosidade dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC (SiC_{600} $80g.L^{-1}$), sem tratamento térmico, em função do teor em fósforo no eletrólito ⁽²⁸⁾

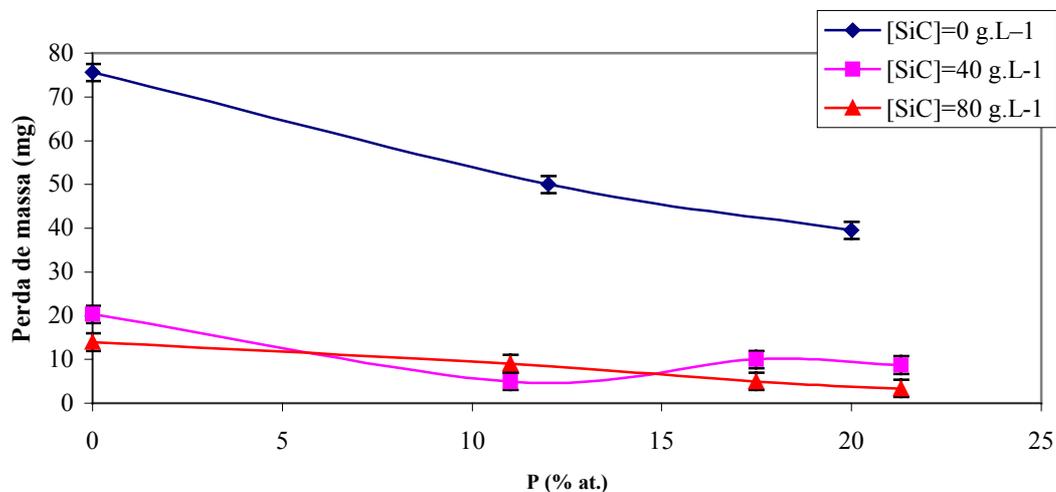


Figura 14: Evolução da perda de massa dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC, sem tratamento térmico, após teste de abrasão (5000 ciclos , 500g) em função do teor em fósforo no depósito ⁽²⁸⁾

Para os revestimentos com teor em fósforo entre 7 e 15 %at. (domínio II), definido por inúmeros autores como o domínio onde coexistem as fases cristalizadas e amorfas, um tratamento térmico à temperatura de 190°C, nesse domínio onde a fase cristalizada é menor, apresenta efeito menos expressivo comparado aos revestimentos com teor em fósforo entre 0 e 7%at. A 420°C um efeito suplementar aparece, desde que o teor em metalóide seja suficiente para que ocorra a precipitação de fosfetos (Figura 11). A presença de partículas de SiC não modifica esses fenômenos e os mesmos efeitos foram observados para os revestimentos compósitos Ni-P-SiC. Nesse domínio de composição, a diminuição da perda de massa dos depósitos sem tratamento térmico é menor em relação aos revestimentos do domínio I (Figura 14). Um tratamento térmico a 420°C diminuiu o coeficiente de fricção, o que ocasionou a diminuição da perda de massa representando dessa forma, durante o teste de abrasão, uma melhor resistência do revestimento. No entanto, acima de um certo valor de dureza, a resistência à abrasão dependeu da rugosidade do depósito, e o efeito do carbeto de silício, presente na superfície do depósito, pareceu mascarar o efeito de endurecimento estrutural da matriz provocado pela precipitação de fosfetos (após tratamento térmico).

No terceiro domínio de composição ($>15\% \text{at. P}$), onde os depósitos são amorfos, os valores de dureza, obtidos para os revestimentos, foram mais baixos, comparados aos valores obtidos para os revestimentos do segundo domínio, e permaneceram constantes independente do teor em metalóide dos depósitos, e um tratamento a 190°C não modificou em nada o ganho em microdureza dos depósitos (Figura 11). No entanto, em um tratamento térmico à 420°C , o endurecimento estrutural permitiu atingir valores de dureza elevados ($> 1100 \text{ Hv}$) tendo sido alcançados ganhos de dureza na ordem de 500Hv para revestimentos Ni-P e de 700Hv para revestimentos Ni-P-SiC (Figura 11). Nesse caso, após o tratamento térmico, o efeito da dispersão de partículas, que já apresentava efeitos sobre os revestimentos como depositados combinado ao efeito da dispersão de fosfetos de níquel conduziu a obtenção de um depósito bifásico (Ni+Ni₃P) de elevada dureza. A baixa rugosidade dos revestimentos (Figura 13) se traduziu, durante o teste de atrito, por uma diminuição da perda de massa do depósito. A presença de partículas de SiC permitiu diminuir a perda de massa do revestimento e isso devido ao efeito das partículas duras de carbeto de silício. Vaillant observou ainda, que as perdas de massa dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC, nesse domínio de composição ($> 15\% \text{at.P}$), foram equivalentes às aquelas obtidas para revestimentos de cromo duro ⁽³⁷⁾.

Baseado nos resultados obtidos por Vaillant, os revestimentos que apresentaram maior ganho de microdureza, correspondem aqueles contidos no domínio II, no entanto, como foi verificado pelo próprio autor, a dureza não constitui a característica essencial de controle da resistência à abrasão, ou ainda do comportamento tribológico do revestimento. Com isso, considerando-se o efeito da dureza associado à rugosidade, sobre a perda de massa do revestimento, constatou-se que os revestimentos do domínio III foram aqueles que apresentaram melhor desempenho com relação às propriedades mecânicas.

Como foi mencionado anteriormente, são diversos os parâmetros que influenciam na composição química da matriz metálica Ni-P bem como sobre sua estrutura e microestrutura. Da mesma forma a incorporação das partículas, esta fortemente relacionada aos parâmetros operacionais. Considerando que esse trabalho tem por objetivo partir do revestimento elaborado por Vaillant e com características mecânicas otimizadas, de acordo com estudos realizados pelo mesmo, os revestimentos serão elaborados conservando-se as mesmas condições operacionais de obtenção, como por exemplo: a concentração do precursor fosforoso (H₃PO₃) no eletrólito igual a 20 g.L^{-1} o que permitirá a obtenção de uma matriz metálica com teor em fósforo superior a 15 %at.

(ou seja, revestimentos do domínio III), e tratamento térmico a temperatura de 420 °C em atmosfera de N₂, por 1 hora, para obtenção de uma matriz metálica com endurecimento estrutural que permita melhorar ainda mais as propriedades dos revestimentos quando associado à incorporação de partículas de SiC, como mostraram os resultados observados por Vaillant.

O presente trabalho tem como principal objetivo, o estudo do efeito da concentração de partículas em suspensão e da quantidade de partículas incorporadas, sobre as características do depósito, considerando-se, para isso, os diferentes resultados com relação à taxa de incorporação se essa é avaliada em percentual em volume (α_v) ou pela contagem do número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$). Será estudada também, a influência do número de partículas incorporadas sobre a dureza dos depósitos e sobre sua resistência à corrosão, tendo em vista que inúmeras aplicações industriais desse tipo de revestimento exigem que a resistência ao desgaste, esteja associada a um bom desempenho com relação à resistência à corrosão.

O estudo das suspensões utilizadas para obtenção de revestimentos compósitos Ni-P-SiC (SiC 600 nm e SiC 30 nm) também será realizado, com objetivo de compreender o efeito das características das suspensões sobre os revestimentos obtidos.

CAPÍTULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1- TÉCNICAS DE ELABORAÇÃO

III.1.1- Células eletrolíticas

O dispositivo utilizado para eletrodeposição foi constituído por uma célula termostática de 140ml (Figura 15) dentro da qual foram imersos os dois eletrodos estáticos verticais. Um sistema de agitação combinado (agitação com barra magnética a 740 rpm e com agitador mecânico à 400rpm) permitiu manter as partículas em suspensão e movimentá-las em direção ao cátodo. Como substrato, utilizou-se um disco de cobre (Goodfellow, espessura de 1,2 mm, pureza de 99,9 %, dureza de 100 Hv e área de 1,76 cm²) e como ânodo uma chapa de níquel com 99,9% de pureza e área de 4 cm².

O substrato de cobre foi escolhido para melhor visualizar o depósito.

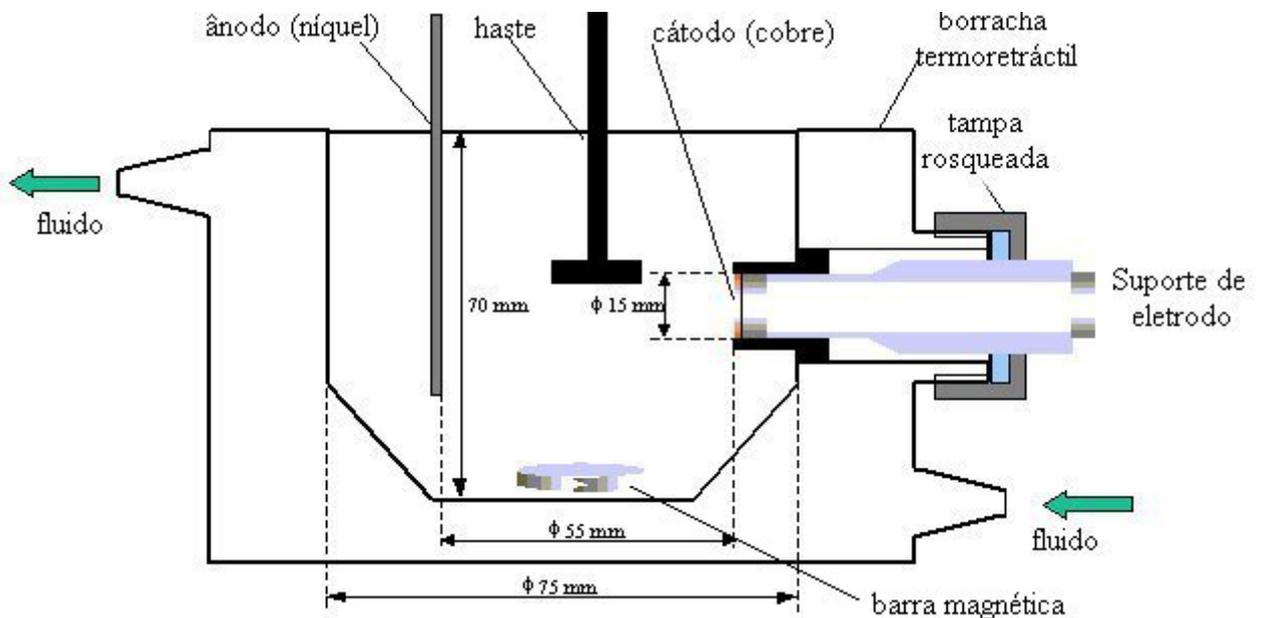


Figura 15: Célula eletrolítica

A fixação do disco de cobre no suporte foi realizada com o uso de cola carbono e de borracha termoretráctil resistente em meio ácido.

A temperatura do eletrólito foi regulada por intermédio do sistema de paredes duplas da célula com controle através de um termocriostato RMG LAUDA.

III.1.2- Eletrólito e condições operacionais

O eletrólito utilizado na obtenção dos revestimentos compósitos está mencionado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição do eletrólito

Composição	Concentração (g.L ⁻¹)	Função
NiSO ₄ .6H ₂ O	210	Fornecimento de níquel
NiCl ₂ .6H ₂ O	60	Fornecimento de níquel
H ₃ PO ₄	50	Tamponamento
H ₃ PO ₃	20	Incorporação de fósforo à liga
Na ₂ SO ₄	50	Aumento da condutividade
SiC	0 à 200	Incorporação de partículas

Foram mantidas as mesmas condições operacionais utilizadas por Vaillant ⁽²⁸⁾, com o objetivo de obter o teor em fósforo entre 15%atP e 20%at.P (ponto de otimização das propriedades mecânicas dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀).

Dessa forma, as seguintes condições operacionais foram utilizadas:

Temperatura: 80°C

pH_(T=80): 2

Tempo: 20min à 1 h

Densidade de corrente: 10A/dm²

Aditivos:

Surfactante aniônico:

Dodecil sulfato de sódio P.A. (**SDS**) – Aldrich

CH₃(CH₂)₁₁SO₄Na (M= 287,99 g.mol⁻¹)

Surfactante catiônico:

Cetil Trimetil Hidrogeno Sulfato de Amônio P.A. (**CTAHS**) - Aldrich

C₁₉H₄₃NSO₄ (M = 381.6 g.mol⁻¹)

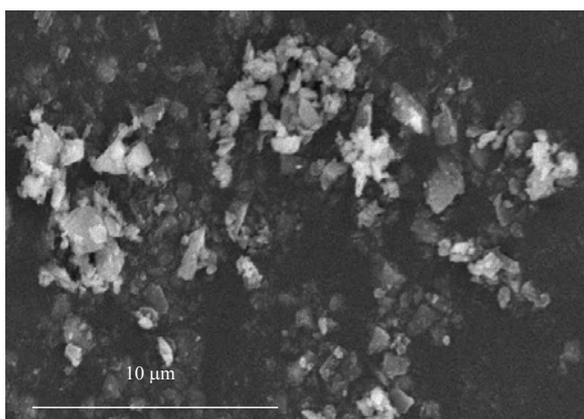
Partículas

A Tabela 3, apresenta as características das partículas utilizadas nas suspensões empregadas na elaboração dos revestimentos compósitos. As partículas foram caracterizadas por MEV, MET, análise granulométrica e análise de área superficial.

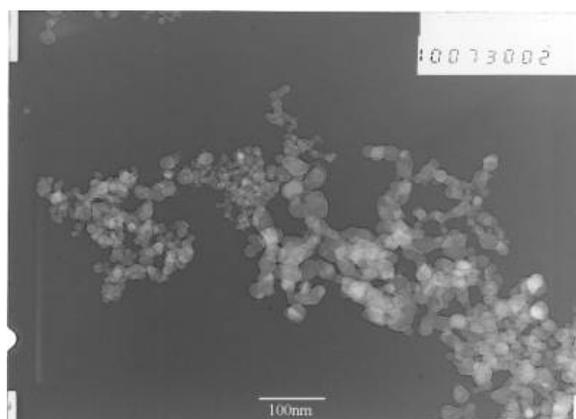
A Figura 16 mostra a morfologia das partículas de carbeto de silício observadas no MET e no MEV.

Tabela 3: Características das partículas utilizadas nas suspensões empregadas na elaboração dos revestimentos compósitos

Partícula	Fornecedor	Diâmetro médio (nm)	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Composição
SiC ₆₀₀ (Figura 16a)	NEYCO	600	10	SiC 99,9 %;
SiC ₃₀ (Figura 16b)	Marketch International	30	109	SiC > 95 % [O]: 1-1.5 %; [C]: 1-2 %



a)



b)

Figura 16: a) Partícula de carbeto de Silício (SiC₆₀₀) observado por microscopia eletrônica de varredura, b) Partícula de carbeto de Silício (SiC₃₀) observado por microscopia eletrônica de transmissão

Os difratogramas de raio X evidenciaram a estrutura hexagonal do SiC₆₀₀ (Figura 17) e a estrutura cúbica do SiC₃₀ (Figura 18).

Ainda que a granulometria média das partículas de SiC₆₀₀ esteja centrada em 600nm, a partir da distribuição granulométrica, estudada por granulometria Laser (Figura 19), pode-se observar uma quantidade não negligenciável de partículas com

tamanho próximo a 100nm, bem como a presença de partículas com tamanho superior a 1 μ m, indicando dessa forma que o SiC₆₀₀ possui uma ampla faixa de distribuição granulométrica. Para as partículas de SiC₃₀ não foi possível determinar o perfil de distribuição granulométrica.

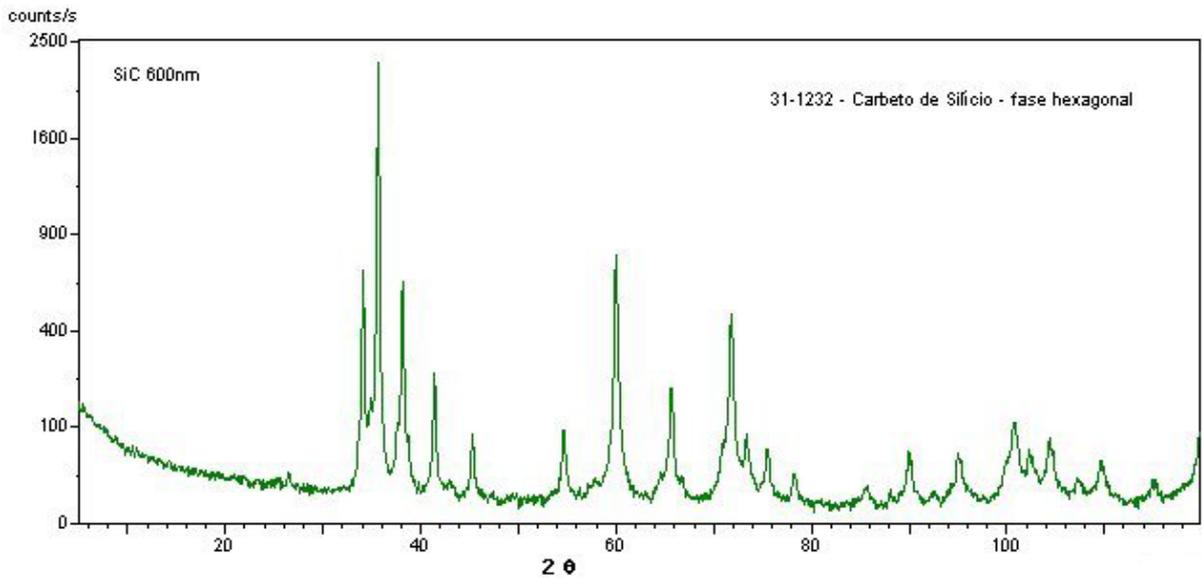


Figura 17: Difratoograma de raios X do pó de carbeto de silício SiC₆₀₀

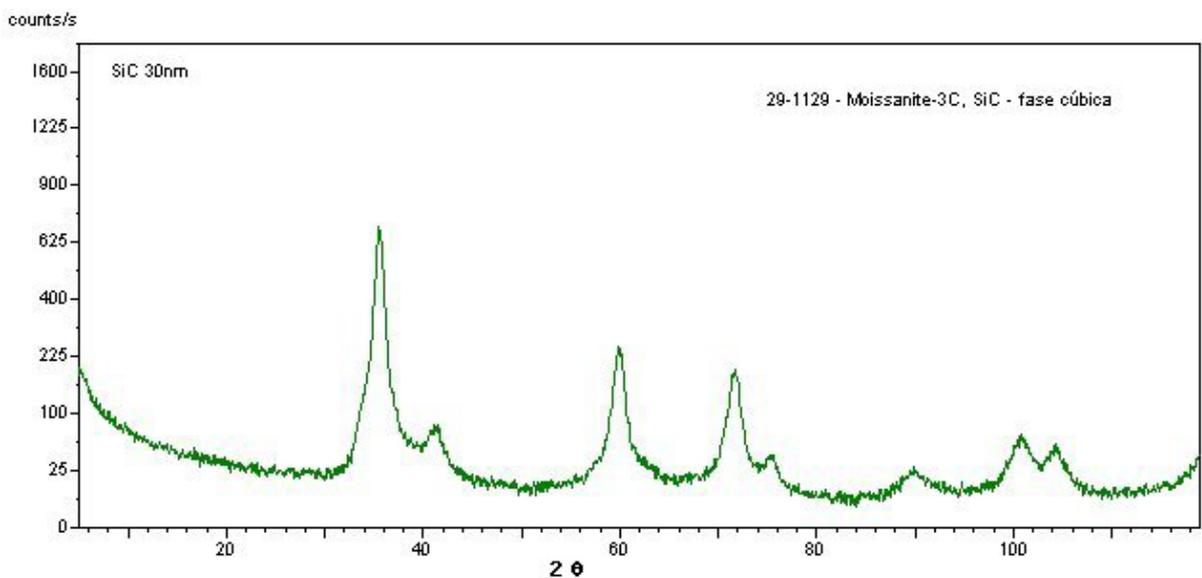


Figura 18: Difratoograma de raios X do pó de carbeto de silício SiC₃₀

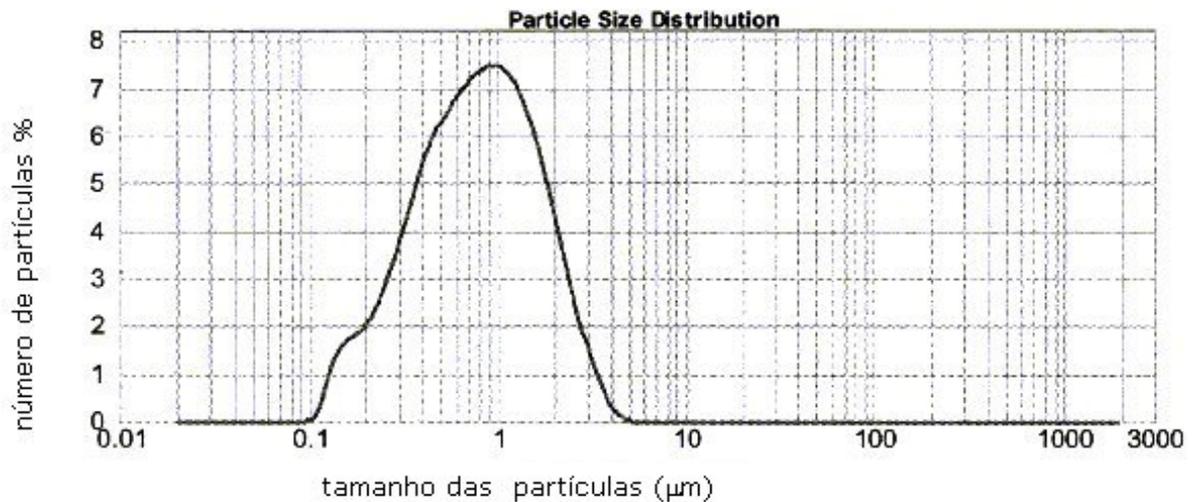


Figura 19: Distribuição granulométrica ¹ em volume de pós de carbeto de silício SiC₆₀₀ ⁽²⁸⁾

III.1.3- Preparação das suspensões

As suspensões utilizadas para obtenção dos revestimentos compósitos foram preparadas a partir da adição do carbeto de silício, previamente pesado, ao eletrólito cuja formulação é indicada na Tabela 2, sob agitação durante 30 minutos, com o objetivo de homogeneizar a suspensão. Depois disso, a suspensão era aquecida a 80 °C e o pH da mesma era verificado e ajustado, se necessário, com adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. Após essa etapa, a suspensão era finalmente passada para a célula de elaboração do revestimento (Figura 15)

¹ As análises de distribuição granulométrica foram realizadas junto à sociedade Malvern em um equipamento Laser Mastersizer 2000S.

III.1.4- Preparação das Amostras

Antes do processo de eletrodeposição as amostras foram desengraxadas com acetona, decapadas em uma solução de ácido nítrico diluído e, em seguida coladas ao suporte. A condução entre o suporte e o substrato foi verificada com a ajuda de um multímetro PHILIPS PM2525. A eletrodeposição foi efetuada a uma densidade de corrente de 10 A.dm^{-2} , permitindo a obtenção de revestimentos compósitos com $50 \mu\text{m}$ de espessura que, após a eletrodeposição, foram imersos em água deionizada e submetidos à limpeza por ultra-som, durante 2 minutos, para remover partículas que não foram incorporadas.

O tratamento térmico das amostras foi realizado à temperatura de $420 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em atmosfera de N_2 .

III.2- TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ESTUDO DAS SUSPENSÕES

Os eletrólitos utilizados para obtenção dos revestimentos foram caracterizados com relação à viscosidade, velocidade de sedimentação, e tensão superficial. Em função da limitação dos equipamentos com relação a temperatura para realização das medidas, as mesmas foram realizadas à temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) ainda que no processo de elaboração dos revestimentos a temperatura utilizada seja de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, não se pode desconsiderar evidentemente, que a temperatura tem importante influência sobre a viscosidade a velocidade de sedimentação e a tensão superficial.

Nesse estudo interessou-se principalmente pela verificação da influência da concentração de partículas de SiC na estabilidade de suspensões (ainda que à temperatura ambiente), analisando-se para isso a viscosidade e a velocidade de sedimentação desses eletrólitos e estabelecendo-se um estudo comparativo entre essas suspensões à diferentes concentrações em partículas.

III.2.1- Viscosidade

Para análise da variação da viscosidade utilizou-se um aparelho RHÉOMAT 115 a cilindros coaxiais e a velocidade de cisalhamento imposta entre (1 s^{-1} e 3000 s^{-1})

O RHÉOMAT 115 é um viscosímetro rotativo. Os sistemas de medida coaxiais são baseados no princípio de Searle, ou seja, os corpos de medida se encontram dentro da substância em que a medida deverá ser executada. O cilindro interno do reômetro está associado a um motor que permite a rotação.

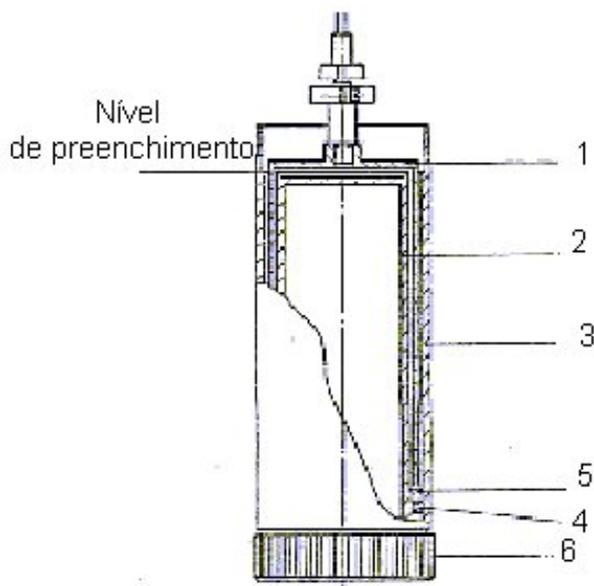


Figure 1: Representação dos cilindros: 1) corpo de medida com regulagem da altura; 2) cilindro interno; 3) cilindro externo; 4) junta, 5) anel de regulagem, 6) rosca de fixação

A tensão de cisalhamento em regime estacionário (ou seja, a viscosidade aparente em regime estacionário) é então medido em função da velocidade de cisalhamento à $20^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

III.2.2- Velocidade de sedimentação

O TURBISCAN 2000 é um instrumento de caracterização óptica de dispersões líquidas que permite avaliar a estabilidade dos meios dispersos a partir da medida do fluxo luminoso transmitido ou retrodifundido por uma suspensão

A amostra a ser analisada é colocada em uma célula cilíndrica de vidro (Figura 20). O cabeçote de leitura (Turbihead), efetua, por meio de um motor de passo, uma varredura vertical ao longo da célula, emitindo um feixe próximo ao infravermelho (comprimento de onda 850nm). O cabeçote recupera a cada passo de medida (40µm) fótons retrodifundidos e transmitidos, com a ajuda de um detector colocado respectivamente a 135° e a 0° do feixe incidente. A partir da medida do fluxo luminoso retrodifundido ou transmitido através do meio de referência, um aplicativo permite a aquisição da reflectância difusa R e uma transmitância T da luz incidente na dispersão. Obtém-se dessa forma o chamado perfil ou espectro de transmissão e retrodifusão.

De maneira esquemática, quando se obtém um forte sinal em transmissão, esse sinal é muito fraco em retrodifusão para sistemas dispersos transparentes e de pouca turbidez (fase superior da amostra da Figura 20). O inverso ocorre para dispersões fortemente turvas e opacas (fase inferior da amostra da Figura 20).

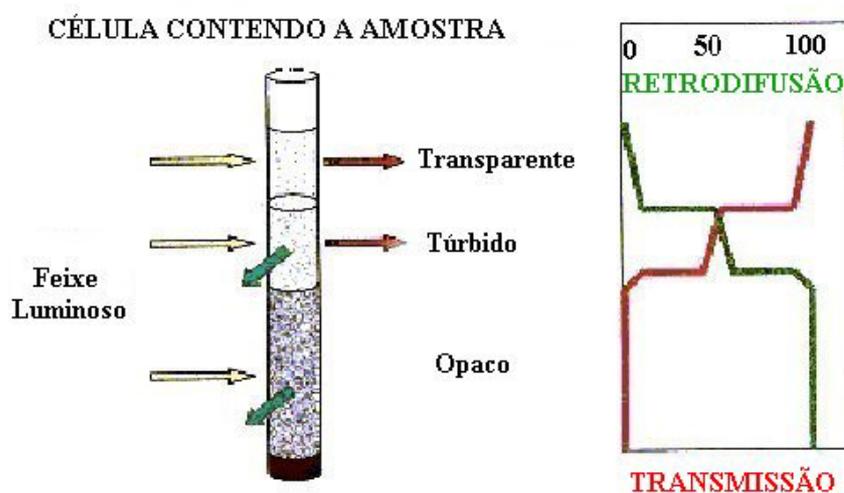


Figura 20: Representação esquemática do funcionamento do TURBISCAN MA 2000

Para a medida de velocidade de sedimentação, utilizou-se o aparelho Turbiscan MA 2000 e foram realizadas 16 varreduras (uma varredura a cada 5 minutos) para cada amostra, e à temperatura ambiente.

Analisou-se assim, a evolução com o tempo do sinal de retrodifusão (R) ao longo da altura do tubo. Após tratamento dos dados, obteve-se o gráfico da variação de

retrodifusão (delta retrodifusão) em relação a altura do tubo (Figura 21). As medidas indicam o gradiente do fluxo luminoso em relação à altura do tubo e, portanto, o fenômeno de sedimentação da suspensão.

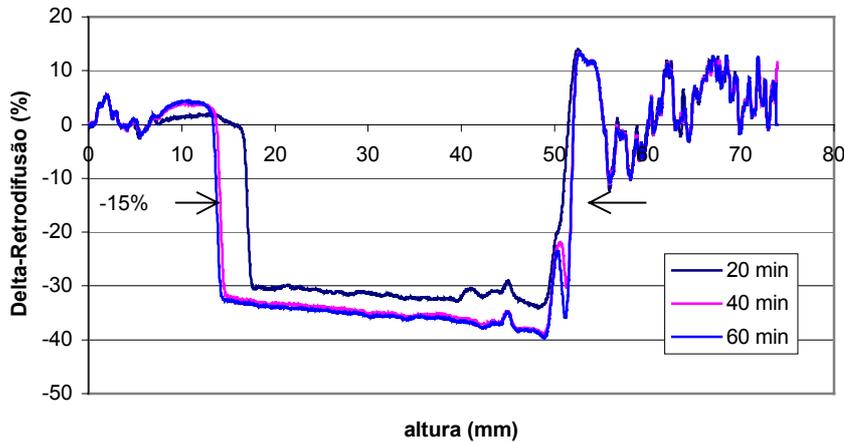


Figura 21: Perfil do delta-retrodifusão (%) para uma suspensão contendo SiC 600 nm 40 g.L^{-1} (20, 40 e 60 minutos)

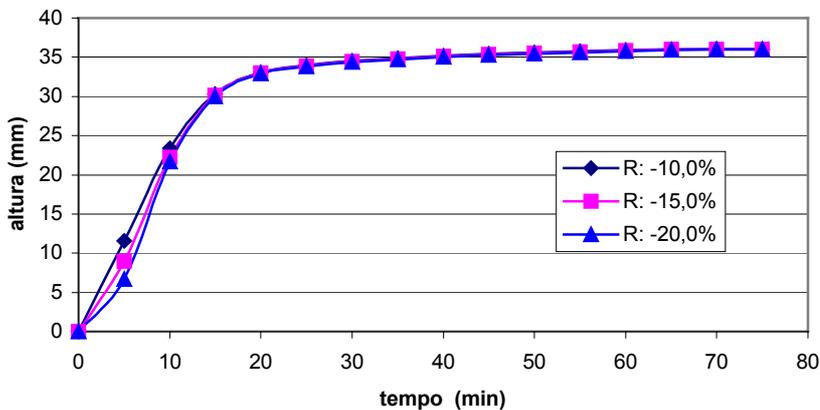


Figura 22: Velocidade de sedimentação a diferentes delta-retrodifusão (%), SiC 40 g.L^{-1} .

A velocidade de sedimentação foi então obtida a partir do gráfico mostrado na Figura 22, isto é, a partir da variação do sinal de retrodifusão em função do tempo e da altura do tubo.

Visto que as curvas (altura X tempo) são muito próximas para os delta-retrodifusão iguais a -10 %, -15 % e -20 % (Figura 22), nesse trabalho, escolheu-se o delta-retrodifusão de -15 % para calcular a velocidade de sedimentação.

III.2.3- Tensão Superficial

A tensão superficial dos eletrólitos foi medida com uma lâmina Wilhelmy utilizando-se uma BALANCE 3S GBX comandada por um aplicativo para tratamento e aquisição dos dados.

III.3- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ESTUDO DOS REVESTIMENTOS E DAS PARTÍCULAS

III.3.1- Análise da composição química

A dosagem química dos constituintes principais do depósito (Ni, P, Si) foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplado a um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6400, na Universidade Paul Sabatier, e também pela técnica de plasma induzido acoplado à espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES), com um erro sobre o valor percentual mássico na ordem de 2 %, no Serviço Central de Análises do CNRS em Lyon.

ICP-AES é uma técnica que se baseia na medida de emissão proveniente do decaimento de átomos e íons excitados. A excitação ocorre em uma chama elétrica sob uma temperatura de até 1000 K (plasma argônio). A medida do comprimento de onda emitido possibilita a obtenção de dados qualitativos e a intensidade da radiação emitida permite a quantificação dos elementos químicos de interesse.

A alta temperatura do plasma de gás argônio produz uma emissão atômica eficiente e permite limites de detecção baixos para a maioria dos elementos – sensível a níveis de ppb. A técnica de ICP permite ainda a análise simultânea de muitos elementos em um curto período de tempo. Interferências químicas são insignificantes no método de ICP, e podem ser minimizadas através da cuidadosa seleção das condições de operação do instrumento ⁽⁸⁴⁾.

Essas análises permitiram determinar a taxa de incorporação do fósforo e do silício (α_v) no depósito em função da concentração inicial no eletrólito.

III.3.2- A avaliação do rendimento catódico

O rendimento catódico foi avaliado por pesagem antes e após a eletrodeposição (diferença de massa). Para o cálculo do rendimento considerou-se somente, a redução dos íons Ni^{+2} , tendo sido observado um desvio padrão de aproximadamente 3 % para os resultados obtidos.

No caso dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC a massa do SiC foi calculada e subtraída na consideração da massa depósito para efeito de cálculo do rendimento catódico.

III.3.3- Análises morfológicas e microestruturais

Microscopia eletrônica de varredura e transmissão, DRX e determinação da área superficial foram as técnicas utilizadas para caracterização da morfologia e microestrutura dos compósitos.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da técnica de MEV foi possível observar número de partículas incorporadas por unidade de área do depósito ($\alpha_{np/A}$), bem como fazer a dosagem química dos constituintes principais do depósito (Ni, P, Si) por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram efetuadas com o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6400.

As imagens obtidas através do tratamento dos elétrons secundários, permitiram a análise da superfície das amostras observando-se a morfologia em função dos parâmetros de elaboração.

A contagem de partículas na superfície do depósito foi realizada com o auxílio do aplicativo Imagetools. Na contagem do número de partículas incorporadas ao depósito,

também foram considerados os pontos que correspondiam a partículas que se destacaram do revestimento durante o processo de limpeza com ultra-som, logo após o processo de eletrodeposição.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Através da técnica de MET foi possível observar a morfologia das partículas de SiC₃₀, bem como a incorporação das mesmas à matriz metálica.

Para avaliação da incorporação das partículas de SiC₃₀, foram elaborados depósitos sobre discos de alumínio, com o objetivo de destacá-los após obtenção. A partir dos revestimentos destacados, foram cortados discos do depósito com diâmetro de aproximadamente 2 mm, os quais foram submetidos a um polimento eletrolítico prolongado até a obtenção de um orifício passante (com diâmetro muito menor que 2 mm). O revestimento foi então analisado na região mais fina do filme, ou seja, na borda do orifício.

Área Superficial

A medida da superfície específica das partículas utilizadas para obtenção dos revestimentos compósito, SiC nesse caso, foram realizadas com um aparelho automático MICROMETRICS FLOW SORB II 2300, pelo método BET. Antes de cada medida as amostras foram submetidas a varreduras com nitrogênio a 150 °C, durante 20 minutos. A precisão das medidas é de ±2 %.

Difração de raios-X

Com o objetivo de caracterizar as partículas de carbeto de silício, as análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento PHILLIPS X'PERT com radiação CuK α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) tendo sido os resultados registrados no intervalo de $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$, com passo de $0,020^\circ$ e tempos de 0,7 segundos por passo.

III.3.4- Análise Térmica – Dessorção Térmica Programada

Esse estudo teve por objetivo a análise cromatográfica do hidrogênio, ou seja, análise da quantidade de hidrogênio liberada do depósito. Para realização do ensaio as amostras foram colocadas dentro de um reator posicionado em forno onde foi realizada a purga durante 30 minutos. O forno contendo 100 mg da amostra foi aquecido a uma velocidade de 10 °C/min até a temperatura de 500 °C sobre uma atmosfera inerte de argônio (21 cm³/minuto).

A mistura gasosa foi analisada na saída do reator por cromatografia em fase gasosa (C.P.V.). A coluna cromatográfica, do tipo tamis molecular permite uma análise seletiva por separação do hidrogênio dos outros gases devido a seu tempo de retenção. A coluna é acoplada a um espectrômetro de massa (MS) o que permite um estudo mais global do conjunto de constituintes bem como, a análise da formação de gases não detectados pelo cromatógrafo. No entanto, a dosagem quantitativa obtida não é precisa.

O uso de um aplicativo permitiu calcular o volume total de hidrogênio dessorvido a partir da integração da área sob a curva do gráfico do volume de hidrogênio dessorvido, por massa do depósito, em função da temperatura.

III.3.5- Caracterização Mecânica - Medida da microdureza

Para avaliação da microdureza dos revestimentos utilizou-se um microdurômetro SHIMADZU HMV-2000 equipado com um penetrador de forma piramidal com base quadrada e ângulo $\alpha=136^\circ$. As amostras revestidas com os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC foram submetidas a uma carga de 50 g durante 10 s. O sistema de medida era monitorado por um computador e munido de uma câmera de alta definição que era responsável pela transferência da imagem obtida, para o computador para ser tratada pelo aplicativo C.A.M.S. e para que se pudesse extrair as dimensões das diagonais da indentação e com isso, calcular a dureza Vickers. As medidas de microdureza foram realizadas na superfície da amostra (medida de topo), pois não foram observadas variações importantes para os valores de microdureza comparativamente aos valores obtidos na secção transversal da amostra.

III.3.6- Caracterização eletroquímica dos revestimentos

Ensaio de voltametria cíclica e impedância eletroquímica foram realizados com o objetivo de avaliar o comportamento quanto à resistência a corrosão dos revestimentos Ni-P-SiC em função da quantidade e do tamanho das partículas incorporadas considerando-se também o efeito do tratamento térmico.

Voltametria Cíclica

Para o ensaio de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato PAR 273 e uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra eletrodo de platina. A velocidade de varredura foi de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tendo sido executada a primeira varredura de -400 mV à $+200 \text{ mV}$ e a segunda varredura de -400 mV à $+500 \text{ mV}$. Utilizou-se como solução eletrolítica NaCl $0,6 \text{ M}$, sendo a área exposta do corpo de prova de $0,64 \text{ cm}^2$.

As soluções não foram desaeradas e os eletrodos permaneceram estáticos.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para o ensaio de impedância eletroquímica utilizou-se o mesmo sistema do ensaio de voltametria cíclica, ou seja, célula de três eletrodos (sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra eletrodo de platina), solução eletrolítica de NaCl $0,6 \text{ M}$ e área exposta do corpo de prova igual $0,64 \text{ cm}^2$.

As medidas foram realizadas utilizando-se um potenciostato EG&G PAR 273 acoplado a um analisador de reposta de frequência Schlumberger Solartron FRA SI 1255, monitorado por um computador com o aplicativo FRACOM 2.1⁽⁸⁵⁾ para aquisição e tratamento dos dados.

O estudo de impedância foi realizado no potencial de circuito aberto das amostras, e um sinal senoidal de 10 mV foi aplicado numa faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz . As amostras foram imersas em solução 30 minutos antes do início do ensaio para estabilização do sistema.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

IV.1- ESTUDO DAS SUSPENSÕES

IV.1.1- Introdução

Para a elaboração de revestimentos compósitos foram utilizadas suspensões, isto é, partículas de carbeto de silício (SiC) dispersas em uma solução tipicamente utilizada para a obtenção de ligas Ni-P por eletrodeposição.

Baseado nas considerações de Vaillant ⁽²²⁾ de que, sob o ponto de vistas das trocas ácido-básicas e químicas, esses sistemas são estáveis e portanto aplicáveis na elaboração de revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, no presente trabalho interessou-se pela caracterização, quanto a estabilidade, dessas suspensões propondo-se o estudo da viscosidade e da velocidade de sedimentação das mesmas.

Meios dispersos constituídos de uma fase contínua líquida e uma fase descontínua sólida podem ser divididas em duas categorias: as suspensões coloidais ou colóides (tamanho médio das partículas < 1 μ m) e; as suspensões não coloidais ou simplesmente suspensões (tamanho médio das partículas > 1 μ m).

Neste estudo, as partículas adicionadas aos eletrólitos utilizados na obtenção dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, possuem distribuição granulométrica de 0,1 μ m a 5 μ m e por definição, podem constituir tanto sistemas colidais, como suspensões.

A velocidade de sedimentação e a viscosidade são duas características muito importantes no processo de eletrodeposição de revestimentos compósitos a partir de um eletrólito com partículas em suspensão. A diminuição da velocidade de sedimentação representa o aumento da estabilidade desse tipo de solução, efeito esse de extrema importância na indústria para aplicações práticas onde, às vezes, deseja-se obter revestimentos compósitos sobre peças de geometria complexa, situação, portanto, em que a agitação é dificultada e então a sedimentação das partículas pode acontecer.

A estabilidade de uma dispersão coloidal depende fortemente, do equilíbrio das forças exercidas sobre as partículas. Essas forças podem ser classificadas em duas categorias:

- forças hidrodinâmicas e difusionais;
- forças interparticulares: as forças de interação mais conhecidas são as forças de Van der Waals e as forças repulsivas eletrostáticas. Esses dois tipos de forças são a base da teoria D.L.V.O, desenvolvida por Deryagin, Landau, Vervey e Orverbeck.

Entretanto, em diversos sistemas, outros tipos de interações estão presentes. Por exemplo em meio aquoso, os efeitos de hidratação podem ser preponderantes, particularmente próximos à superfície da partícula ⁽⁸⁶⁾.

IV.1.2- Viscosidade - Suspensões com partículas de SiC 600nm

A viscosidade das suspensões foi avaliada em função da concentração de partículas e da adição do tensoativo SDS.

De modo geral, para todos os gradientes de velocidades (relacionados a velocidade de giro do cilindro interno do aparelho medidor de viscosidade), a viscosidade da suspensão aumentou com o aumento da quantidade de partículas, como mostra a Figura 23. No entanto, é possível observar que os valores de viscosidade obtidos, mesmo a baixo gradiente de velocidade de cisalhamento ($200s^{-1}$), não são muito elevados, indicando desta forma que a suspensão possui baixa viscosidade.

A adição do tensoativo aniônico SDS (dodecil sulfato de sódio), entretanto, altera sensivelmente a viscosidade, ainda mais se considerando os baixos valores de viscosidade observados.

A Figura 24 mostra que para concentração de $1,7 \cdot 10^{-4}$ M de SDS observou-se um ligeiro aumento da viscosidade, enquanto para $3,5 \cdot 10^{-4}$ M de SDS, os valores obtidos para viscosidade sofreram pequena redução. Essa variação de comportamento da viscosidade da suspensão com o aumento da quantidade de SDS adicionada ao eletrólito, pode ser explicada considerando-se que, com o aumento da concentração de tensoativo no eletrólito variou-se conseqüentemente, para uma concentração fixa de partículas em suspensão, a quantidade de tensoativo adsorvida sobre a partícula, bem como a quantidade de tensoativo livre em solução.

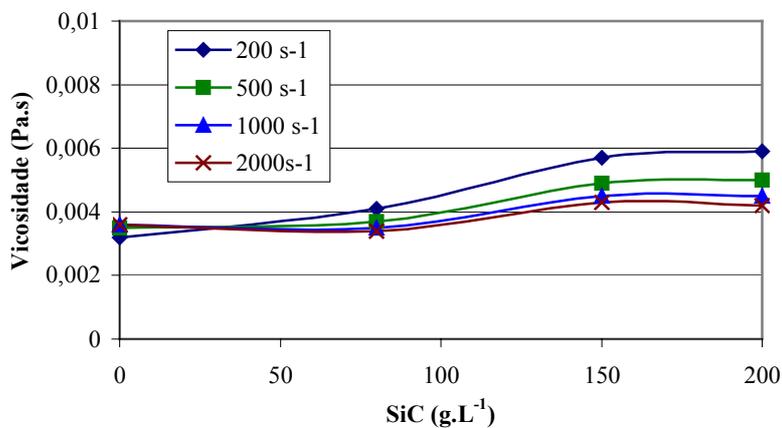


Figura 23: Variação da viscosidade em função da concentração de SiC₆₀₀ em suspensão para diferentes gradientes de velocidade de cisalhamento.

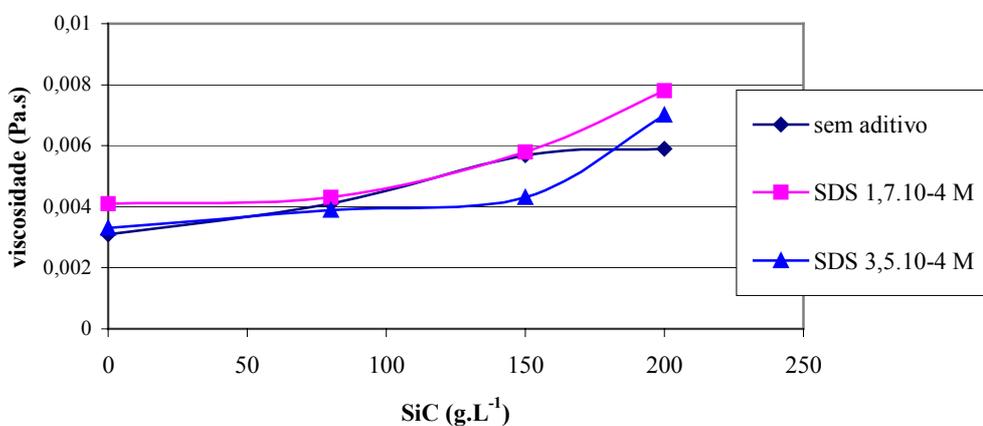


Figura 24: Variação da viscosidade em relação à concentração de SiC₆₀₀ em suspensão com adição de SDS a diferentes concentrações (gradiente velocidade de cisalhamento de 200s⁻¹)

IV.1.3- Velocidade de sedimentação

Uma partícula sólida em suspensão sofre a ação de três forças primárias: gravidade, empuxo e resistência ao movimento. Partículas esféricas sob condição de sedimentação livre seguem a Lei de Stokes ^(77; 87) (Equação 3):

$$v = mg / 6 \pi \eta r$$

Equação 3

$$m = 4/3 (\pi r^3 \Delta\rho)$$

Equação 4

Onde:

m = massa efetiva de uma partícula (Equação 4)

$\Delta\rho$ = diferença de densidade entre a fase dispersa e o fluido de dispersão

v = velocidade de sedimentação

r = raio da partícula

η = viscosidade do fluido de suspensão

A velocidade de sedimentação foi medida em função da concentração de partículas e da adição de tensoativo.

O aumento da concentração de partículas na suspensão provocou uma diminuição da velocidade de sedimentação, que é dada pela inclinação da curva: altura do tubo x tempo, como mostra a Figura 25.

Comparativamente às suspensões sem tensoativo, a adição de SDS $3,5 \cdot 10^{-4}$ M aumentou a velocidade de sedimentação de um modo geral, como mostra a Tabela 4, sendo esse feito mais importante quanto menor a quantidade de partículas em suspensão. No entanto para uma quantidade menor de SDS adicionada ao eletrólito ($1,7 \cdot 10^{-4}$ M) o efeito foi contrário. Ou seja, verificou-se uma tendência à redução da velocidade de sedimentação. Novamente é preciso considerar o que foi mencionado no estudo da viscosidade das suspensões, ou seja, com o aumento da concentração de tensoativo no eletrólito, para uma concentração fixa de partículas em suspensão, a quantidade de tensoativo adsorvida sobre a partícula foi alterada, bem como a

quantidade de tensoativo livre em solução, e isso pode ter exercido influência sobre a velocidade de sedimentação.

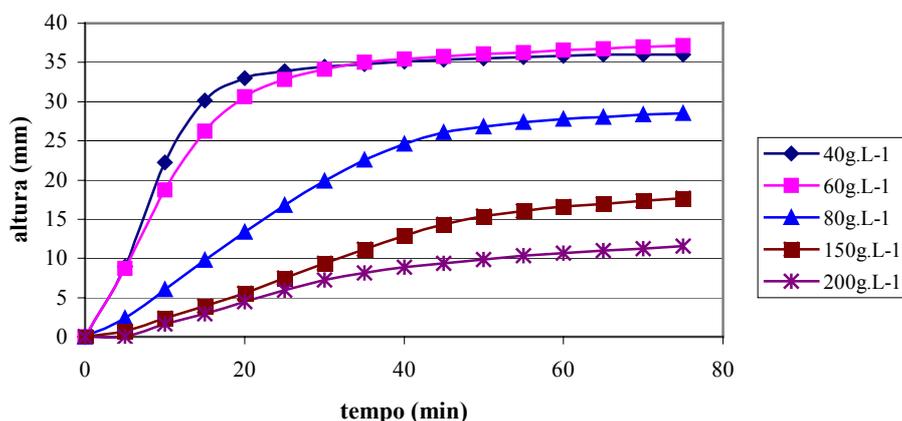


Figura 25: Altura X tempo para diferentes concentrações de SiC₆₀₀ em suspensão (delta-retrodiffusão de -15%)

Tabela 4: Velocidade de sedimentação (mm/h) em relação à concentração de SiC₆₀₀ no eletrólito

Concentração SiC	Velocidade de sedimentação (mm/h)		
	Sem tensoativo	SDS $1,7 \cdot 10^{-4}$ M	SDS $3,5 \cdot 10^{-4}$ M
40g.L⁻¹	160	139	173
60g.L⁻¹	105	-	-
80g.L⁻¹	43	49	48
150g.L⁻¹	20	19	30
200g.L⁻¹	17	18	20

Em presença de tensoativo, a velocidade de sedimentação aumentou com o aumento da quantidade do tensoativo adicionado ao eletrólito. Esse efeito foi

principalmente observado para suspensões com baixa concentração de SiC₆₀₀, tendo a velocidade de sedimentação variado muito pouco para concentrações mais elevadas de partículas em solução, como mostra a Tabela 4.

Para as suspensões com SiC₆₀₀ (sem SDS) foi observado um comportamento clássico quanto à velocidade de sedimentação e viscosidade, ou seja, relacionam-se segundo a Lei de Stokes (*Equação 3*)⁽⁷⁷⁾. Deste modo, conforme se constatou, o aumento da concentração de partículas em suspensão diminuiu a velocidade de sedimentação e conseqüentemente aumentou a viscosidade do eletrólito (principalmente a baixos gradientes de velocidade de cisalhamento, como por exemplo 200s⁻¹). Disso resulta uma maior estabilidade da suspensão.

IV.1.4- Tensão Superficial

A tensão superficial foi medida em função da adição de tensoativos ao eletrólito sem partículas.

A adição de SDS reduz rapidamente a tensão superficial (Figura 26), o que já era esperado. Com a adição de $7 \cdot 10^{-6}$ M de SDS a tensão superficial do eletrólito reduz aproximadamente à metade ($35 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$), mantendo-se praticamente constante entre $7 \cdot 10^{-6}$ M e $3,5 \cdot 10^{-4}$ M.

Tendo em vista que estudos mencionados na literatura⁽⁸⁸⁾ verificaram a influência da carga do tensoativo sobre a incorporação das partículas foi escolhido o tensoativo catiônico CTAHS (Cetil Trimetil Hidrogeno Sulfato de Amônio), com o objetivo de verificar esse tipo de influência sobre a incorporação de SiC₆₀₀ em revestimentos compósitos Ni-P-SiC.

A Figura 27 confirma a redução da tensão superficial do eletrólito com a adição do tensoativo catiônico.

Ainda, a Figura 30 mostra que a redução da tensão superficial apresenta a mesma tendência independentemente do tipo de tensoativo

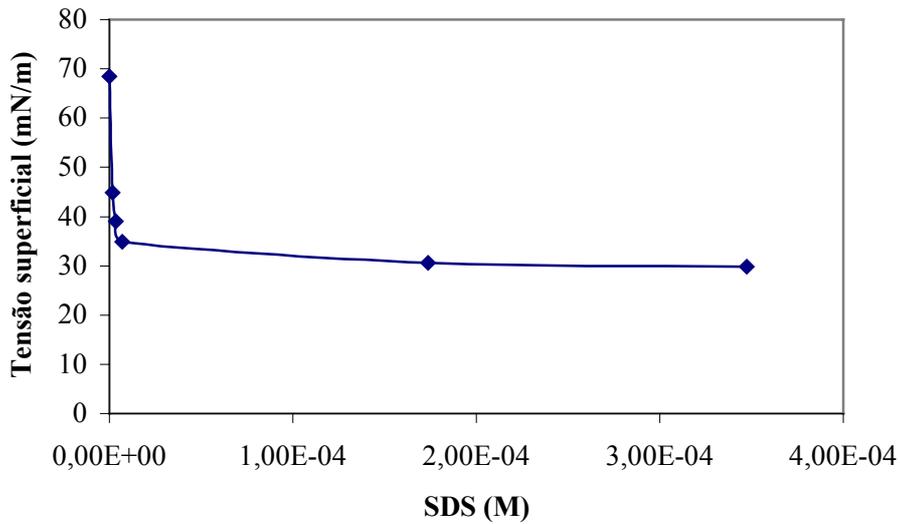


Figura 26: Variação da tensão superficial do eletrólito sem partículas, em relação à concentração de SDS (Dodecil sulfato de sódio) adicionada.

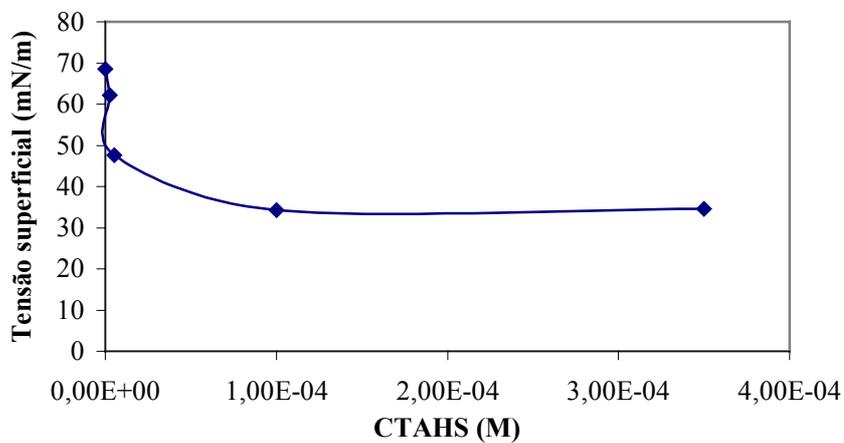


Figura 27: Variação da tensão superficial do eletrólito sem partículas, em relação à concentração de CTAHS (Cetil Trimetil Hidrogeno Sulfato de Amônio) adicionada.

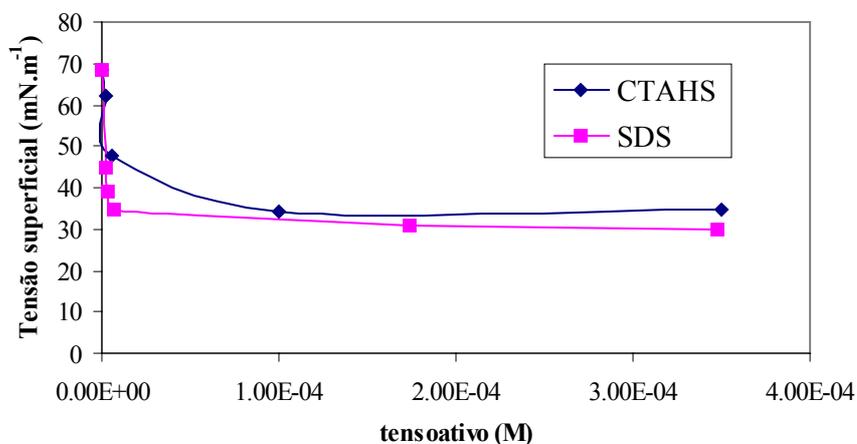


Figura 28: Variação da tensão superficial do eletrólito sem partículas, em relação à concentração de SDS e CTAHS adicionada.

IV.1.5- Conclusão Parcial

A concentração de partículas em suspensão exerceu uma influência evidente sobre a viscosidade e a velocidade de sedimentação das suspensões estudadas, tendo sido observada a diminuição da velocidade de sedimentação, bem como o aumento da viscosidade, com o aumento da quantidade de partículas em suspensão. Se de forma geral a diminuição da velocidade de sedimentação proporciona a obtenção de uma suspensão mais estável para obtenção de revestimentos compósitos é preciso considerar que, para determinadas condições de agitação, a viscosidade pode interferir no processo de eletrodeposição e, portanto, esses dois parâmetros devem ser cuidadosamente observados.

A adição do surfactante SDS de uma maneira geral influenciou tanto na velocidade de sedimentação como na viscosidade sendo que a presença do mesmo em suspensão provoca fenômenos que dependem da concentração de partículas bem como de sua concentração em suspensão. Ainda, a presença de SDS ou CTAHS ao eletrólito, mostrou que em pequena quantidade o tensoativo adicionado provocou significativa redução da tensão superficial, independentemente se o mesmo é catiônico ou aniônico, sendo essa uma característica desse tipo de agente surfactante.

IV.2- ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS Ni-P-SiC₆₀₀ (SiC 600 nm)

Nesse trabalho utilizou-se um lote de partículas de SiC₆₀₀ (carbeto de silício com tamanho médio de 600 nm) com ampla faixa de distribuição granulométrica. Em um primeiro instante fez-se a variação de certos parâmetros operacionais e mostrou-se a diferença do resultados quanto à taxa de incorporação das partículas, se a mesma é avaliada em percentual em volume ou por contagem de número do partículas.

IV.2.1- Elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀

Efeito da concentração de SiC₆₀₀ na suspensão

Diversos autores ^(13, 66) já mostraram a influência da concentração de partículas na suspensão sobre a taxa de incorporação de partículas na matriz metálica.

Neste estudo, inicialmente avaliou-se a taxa de incorporação em percentual em volume (α_v) a partir de análises químicas (como normalmente é avaliada na literatura). Nesse caso, como mostra a Figura 29, observou-se que o percentual em volume de SiC (α_v) aumenta rapidamente, desde baixas concentrações de SiC em suspensão, atingindo um valor limite que parece corresponder à saturação do fenômeno de incorporação, assim que a concentração em partículas na suspensão atinge 80 g.L⁻¹.

Outros autores ⁽²⁰⁾ já haviam observado na elaboração de revestimentos compósitos Ni-P-SiC a saturação do fenômeno de incorporação a partir da concentração 100 g.L⁻¹ de SiC em suspensão.

A observação da superfície dos depósitos a partir das micrografias obtidas no MEV (Figura 30), entretanto mostra o aumento da quantidade de partículas incorporadas com o aumento da concentração de partículas em suspensão e permite extrair, por tratamento de imagem, os dados quantitativos relativos ao número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$). A partir da curva que representa a evolução do número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$) em função da concentração de SiC em suspensão, na Figura 29, pode-se constatar uma ligeira inflexão

nas concentrações de 20 e 60 g.L⁻¹ de SiC, no entanto, acima de 80 g.L⁻¹ de SiC, o número de partículas aumenta regularmente sem que a saturação do fenômeno de incorporação seja observado. É possível destacar ainda, que para os depósitos obtidos em suspensões contendo 120 e 200 g.L⁻¹ de SiC, enquanto o percentual em volume de SiC (α_v) mantém-se constante, o número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$) aumenta de 50 %.

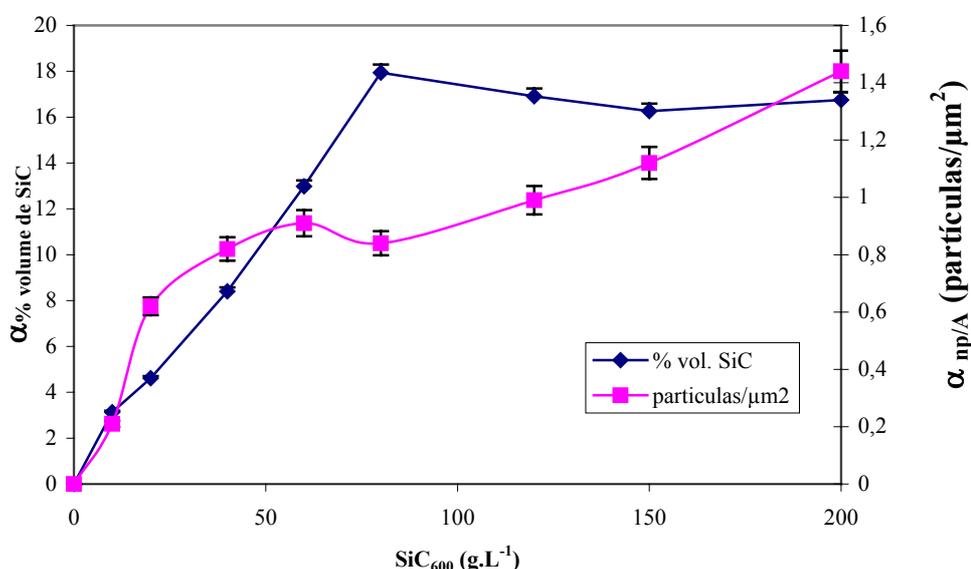


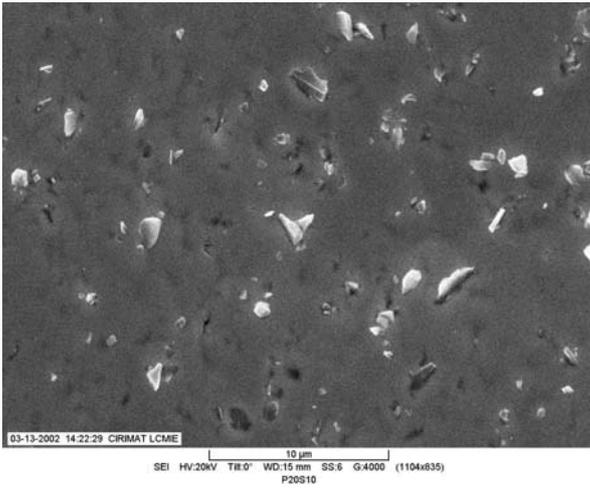
Figura 29: Evolução da taxa de incorporação expressa em percentual em volume de partículas incorporadas (α_v) e número de partículas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$), em função da concentração de SiC₆₀₀ no eletrólito para H₃PO₃ 20 g.L⁻¹.

A interpretação desses resultados pode então ser diferente em função do modo de avaliação da taxa de incorporação. Para explicar esses resultados um tanto diferentes, é conveniente observar na Figura 30, que, simultaneamente ao aumento da quantidade de partículas incorporadas, aparece uma evolução de tamanho das mesmas. Para baixas concentrações de SiC₆₀₀ em suspensão (10 g.L⁻¹) contata-se que uma grande proporção de partículas, com tamanho superior a 1μm, é incorporada, enquanto que o tamanho das partículas incorporadas diminui para soluções mais concentradas em SiC₆₀₀. Assim, o valor limite atingido pelo percentual em volume pode ser explicado pela diminuição

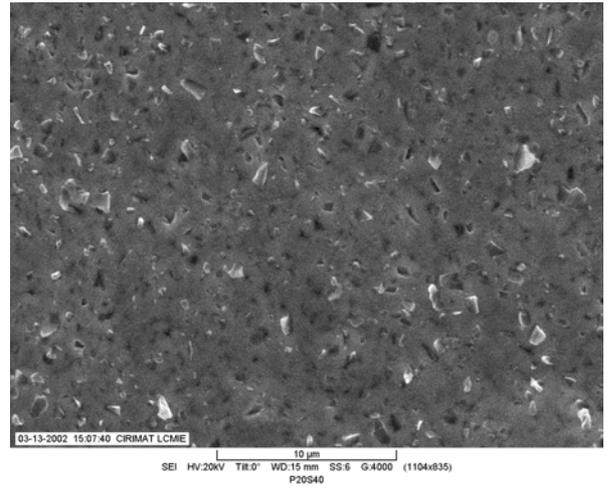
simultânea do tamanho das partículas incorporadas com o aumento do número de partículas por unidade de área.

Esse fenômeno seletivo do tamanho das partículas incorporadas pode ser explicado, baseando-se na probabilidade de interação mecânica entre as partículas em suspensão que incidem sobre o cátodo e as partículas em curso de incorporação. É preciso considerar que uma partícula só está completamente incorporada à matriz metálica a partir de uma certa espessura crítica do depósito, quando então, a ejeção da mesma por partículas incidentes não é mais mecanicamente possível. O tempo necessário para a incorporação definitiva de uma partícula é, portanto, função do tamanho da partícula, ou seja, quanto maior tamanho da partícula, mais elevado o tempo para sua incorporação definitiva à matriz metálica.

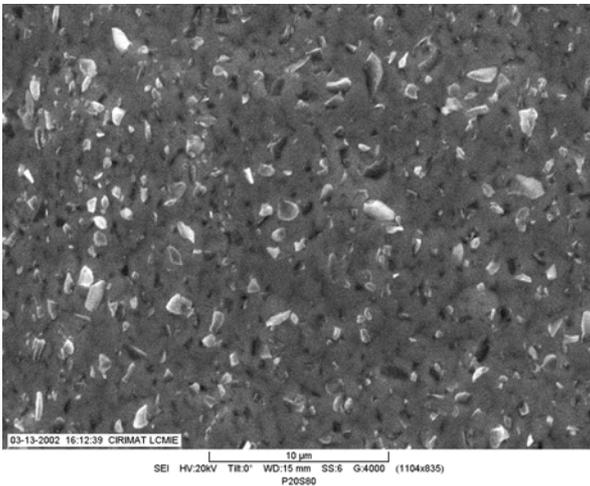
Grosjean ⁽¹¹⁾ estudando a incorporação de SiC (tamanho médio de 1 μm , sendo que 80% do pó possuía distribuição granulométrica entre 0,3 e 1,5 μm) em um matriz de Ni-P obtido por redução autocatalítica (*níquel electroless*) observou a incorporação em maior quantidade de partículas com tamanho entre 0,3 e 0,9 μm , sendo que partículas de maior tamanho, acima de 3,9 μm , não foram incorporadas. No entanto, diferente do resultado verificado no presente trabalho, esta característica não variava em função da quantidade de partículas em suspensão no eletrólito, sendo que a autora trabalhou com baixas concentrações de SiC em suspensão (5 g.L^{-1} a 30 g.L^{-1}) e utilizou condições experimentais diferentes daquelas utilizadas no presente trabalho.



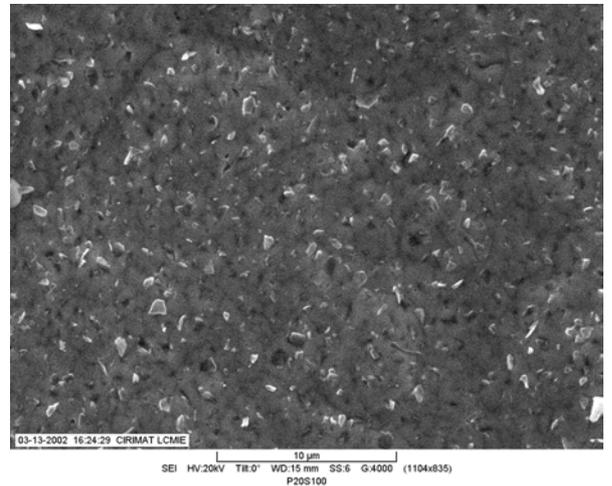
a) SiC_{600} 10 g.L⁻¹



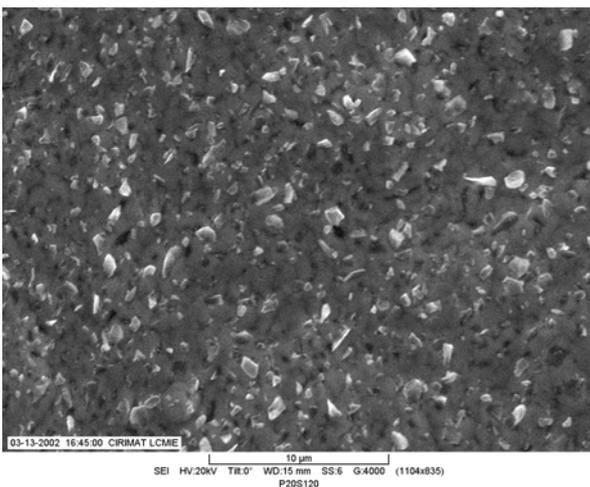
b) SiC_{600} 40 g.L⁻¹



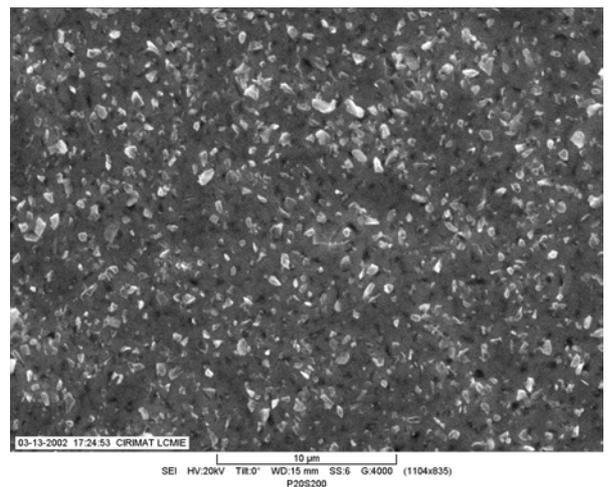
c) SiC_{600} 80 g.L⁻¹



d) SiC_{600} 100 g.L⁻¹



e) SiC_{600} 120 g.L⁻¹



f) SiC_{600} 200 g.L⁻¹

Figura 30: Micrografias obtidas por MEV para os revestimentos Ni-P- SiC_{600} com variação da $[\text{SiC}_{600}]_{\text{no eletrólito}}$ (H_3PO_3 20 g.L⁻¹ no eletrólito)

O aumento da concentração de partículas em suspensão aumenta a probabilidade de ejeção das partículas maiores durante o processo de incorporação, em função dos choques causados pelas partículas em suspensão. Esse efeito diminuiu então, a probabilidade de incorporação de partículas grandes comparativamente às partículas de menor tamanho, as quais são mais rapidamente incorporadas e sobre as quais o efeito desses choques é menos importante. Por essas razões a incorporação de partículas menores é favorecida.

O aumento da quantidade de partículas incorporadas ao depósito é acompanhado de uma pequena diminuição do teor em fósforo na matriz metálica do revestimento (Figura 31) e conseqüente aumento do rendimento (Figura 32). A relação entre o teor em fósforo e o rendimento catódico já foi discutida anteriormente (§II.3-).

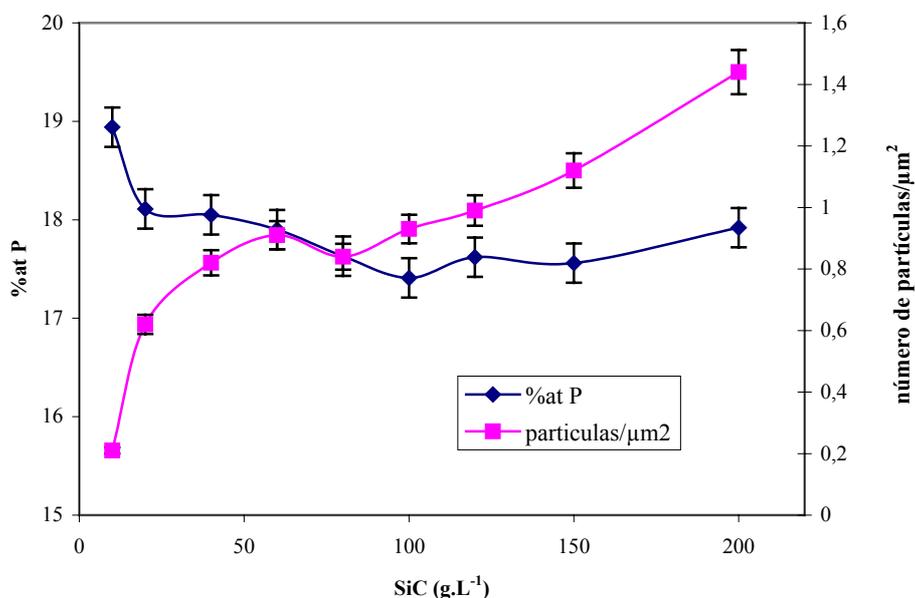


Figura 31: Variação do %at. P e do número de partículas por unidade de área, em relação à concentração de SiC₆₀₀ no eletrólito (H₃PO₃ 20g.L⁻¹).

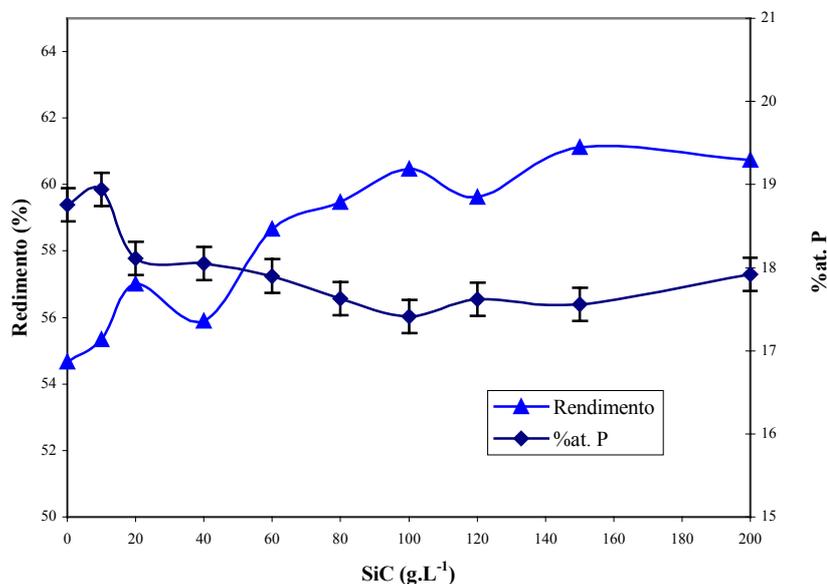


Figura 32: Variação do rendimento e do teor em fósforo no depósito em relação à concentração de SiC₆₀₀ no eletrólito (H₃PO₃ 20 g.L⁻¹)

Pode-se atribuir a diminuição do teor em metalóide à modificação de certos processos que intervêm ao longo do trajeto de uma partícula da suspensão até sua incorporação ao depósito.

Vaillant ⁽²⁷⁾ observou uma leve diminuição do teor de fósforo em função da presença de partículas, em seu estudo da variação do teor de H₃PO₃ para Ni-P e Ni-P-SiC, e atribuiu esse efeito ao fato de que, como inúmeros autores já mostraram, o teor em fósforo das ligas Ni-P está ligado a densidade de corrente (Figura 33).

Dessa forma, considerando-se que o SiC é semicondutor, e na maior parte dos casos está coberto por um óxido de silício (SiO₂), a presença de partículas adsorvidas à superfície do cátodo pode mascarar uma parte do mesmo, reduzindo a superfície ativa onde se efetuam as trocas de elétrons como mostra a representação esquemática na Figura 34. Como resultado tem-se então o aumento da densidade de corrente local e conseqüente diminuição do teor em fósforo no depósito, o que justifica o resultado observado na Figura 31.

Marshall ⁽⁸⁹⁾ também observou modificações da composição química da matriz Ni-P para revestimentos compósitos Ni-P-Al₂O₃, ligado à incorporação das partículas.

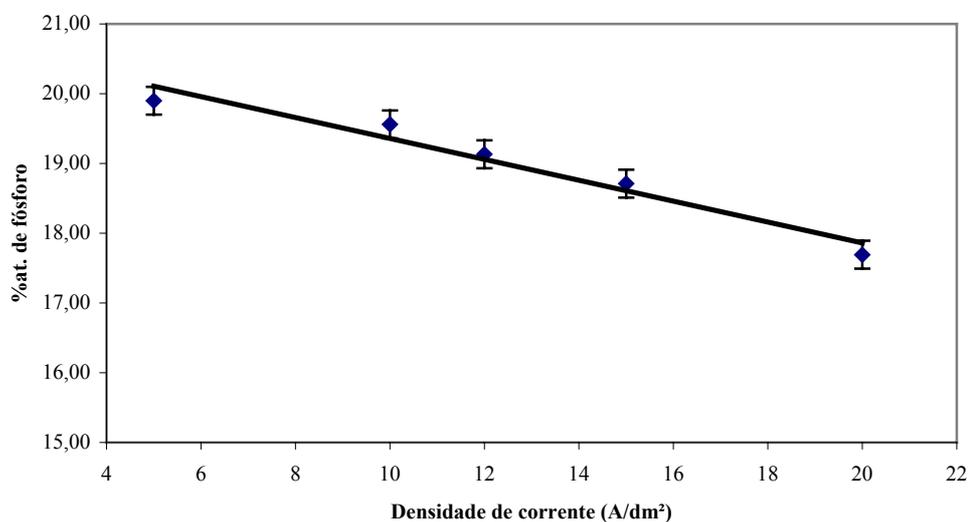


Figura 33: Evolução do teor em fósforo dos revestimentos Ni-P ($[H_3PO_3]_{\text{eletrólito}} = 10 \text{ g.L}^{-1}$) em função da densidade de corrente ⁽²⁷⁾.

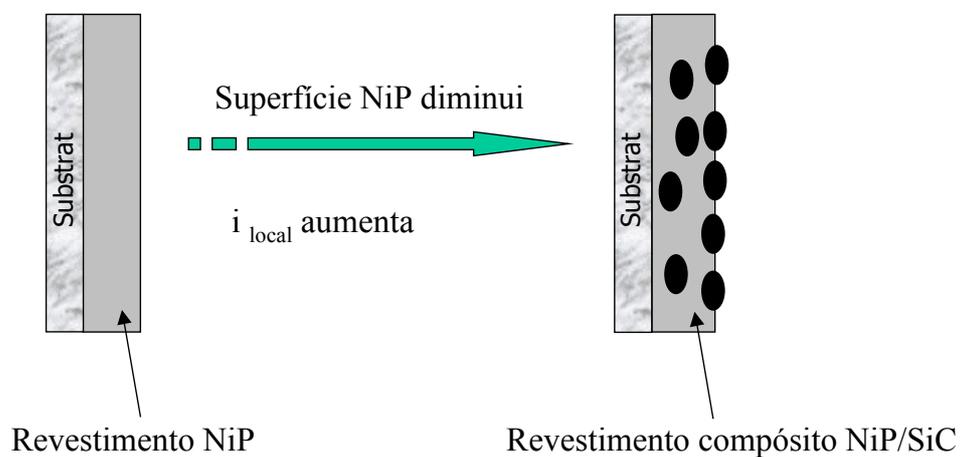


Figura 34: Representação esquemática redução da superfície metálica exposta devido à incorporação de partículas

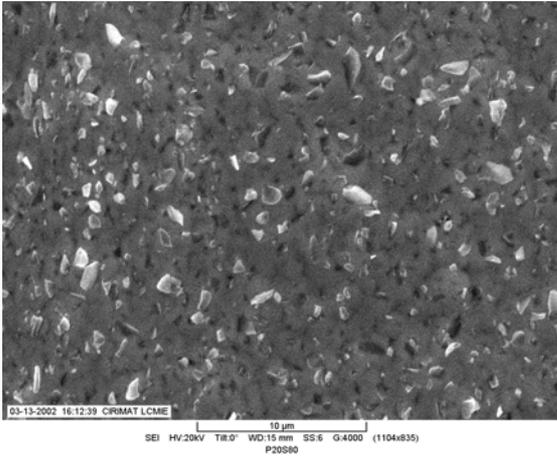
Efeito da adição do tensoativo aniônico

Para evitar a formação de defeitos localizados nos revestimentos de níquel obtidos por eletrodeposição, agentes tensoativos, como por exemplo dodecil sulfato de sódio (SDS) são seguidamente adicionados à formulação dos eletrólitos.

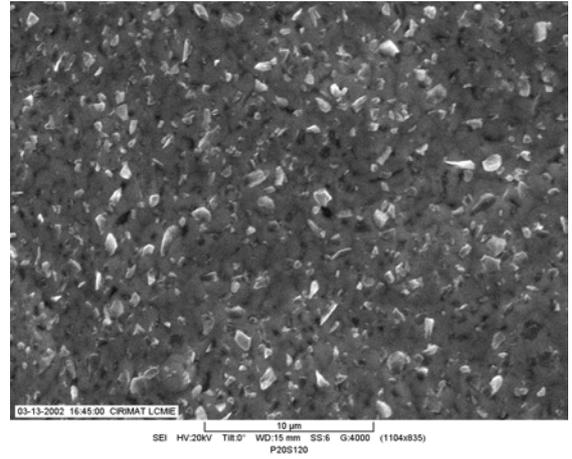
Nesse trabalho estudou-se o efeito da adição de agentes tensoativos ao eletrólito utilizado para obtenção dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, sobre a incorporação de partículas de SiC₆₀₀.

Pode-se observar a partir das micrografias obtidas no MEV (Figura 35 e Figura 36), e pela contagem de partículas (Figura 37 e Tabela 5) que a adição de agente tensoativo diminui a quantidade de SiC incorporado aos revestimentos compósitos comparativamente àqueles obtidos sem adição de SDS.

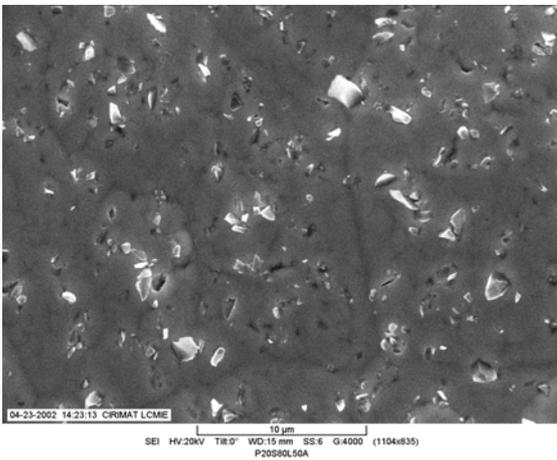
A contagem de partículas permite traçar a variação da taxa de incorporação em função da concentração de SiC em suspensão, para diferentes concentrações de SDS, como mostra a Figura 37. Constatou-se que o aumento da quantidade de SDS no eletrólito, diminui ainda mais a quantidade de partículas de SiC incorporadas à matriz metálica.



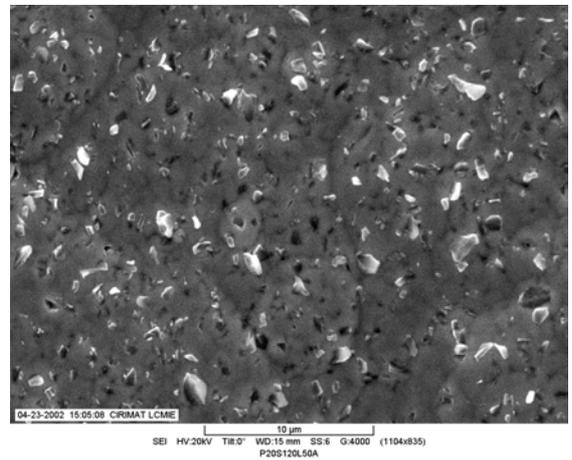
SiC₆₀₀ 80 g.L⁻¹, sem tensoativo



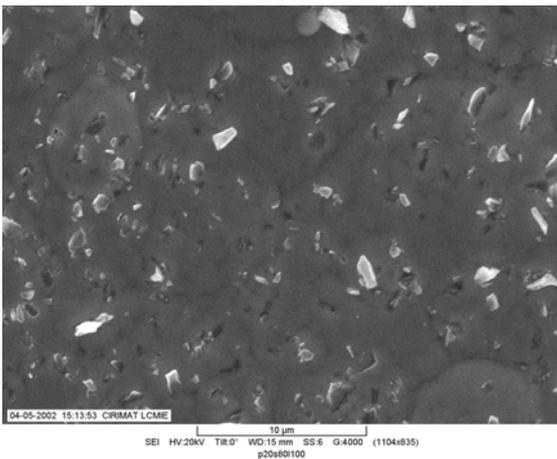
SiC₆₀₀ 120 g.L⁻¹, sem tensoativo



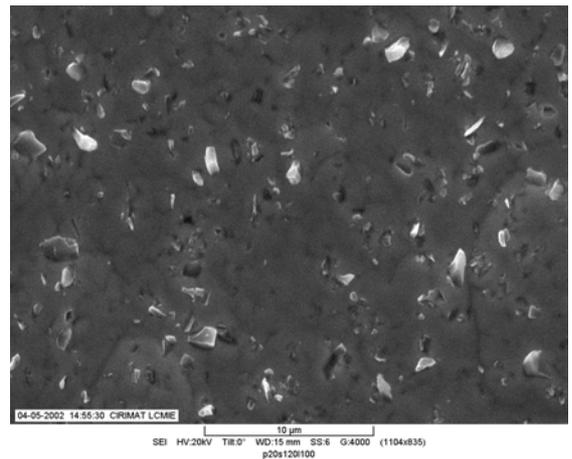
SiC₆₀₀ 80 g.L⁻¹ e SDS 1,7.10⁻⁴ M



SiC₆₀₀ 120 g.L⁻¹ e SDS 1,7.10⁻⁴ M

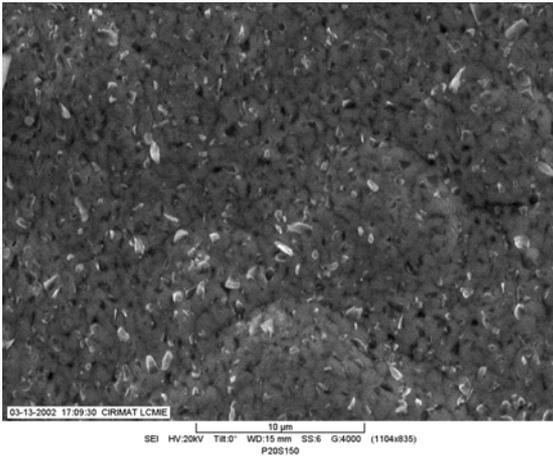


SiC₆₀₀ 80 g.L⁻¹ e SDS 3,5.10⁻⁴ M

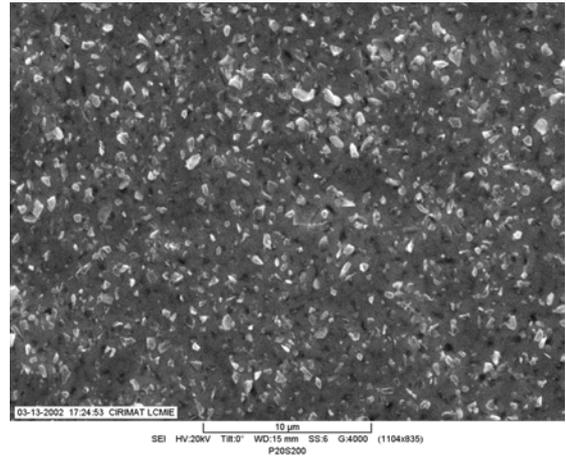


SiC₆₀₀ 120 g.L⁻¹ e SDS 3,5.10⁻⁴ M

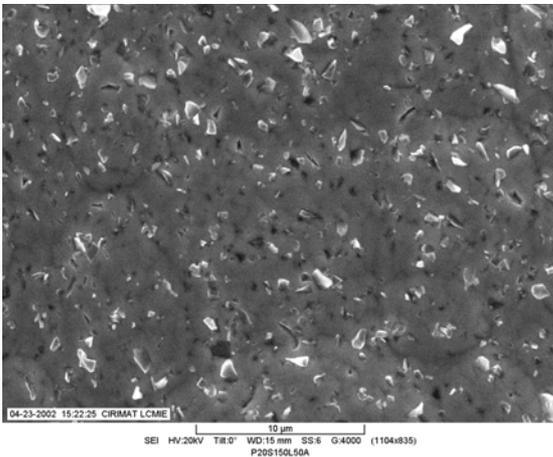
Figura 35: Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos compósitos com 80 g.L⁻¹ e 120 g.L⁻¹ de SiC₆₀₀ em suspensão, para diferentes concentrações de SDS, no eletrólito.



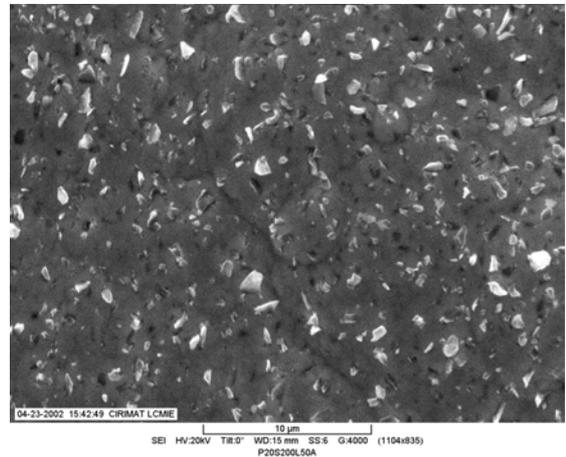
SiC₆₀₀ 150 g.L⁻¹, sem tensoativo



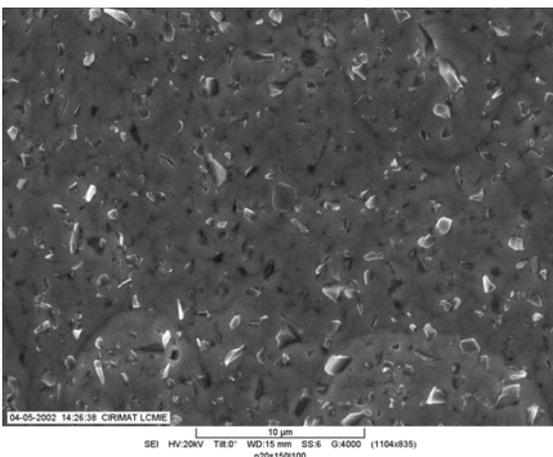
SiC₆₀₀ 200 g.L⁻¹, sem tensoativo



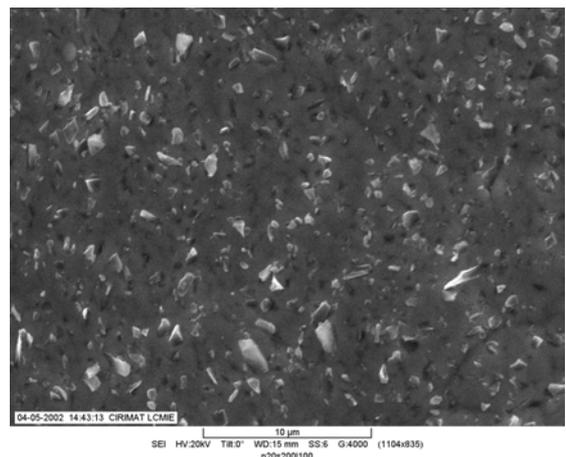
SiC₆₀₀ 150 g.L⁻¹ e SDS 1,7.10⁻⁴ M



SiC₆₀₀ 200 g.L⁻¹ e SDS 1,7.10⁻⁴ M



SiC₆₀₀ 150 g.L⁻¹ e SDS 3,5.10⁻⁴ M



SiC₆₀₀ 200 g.L⁻¹ e SDS 3,5.10⁻⁴ M

Figura 36: Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos compósitos com 150 g.L⁻¹ e 200 g.L⁻¹ de SiC em suspensão, e para diferentes concentrações de SDS no eletrólito.

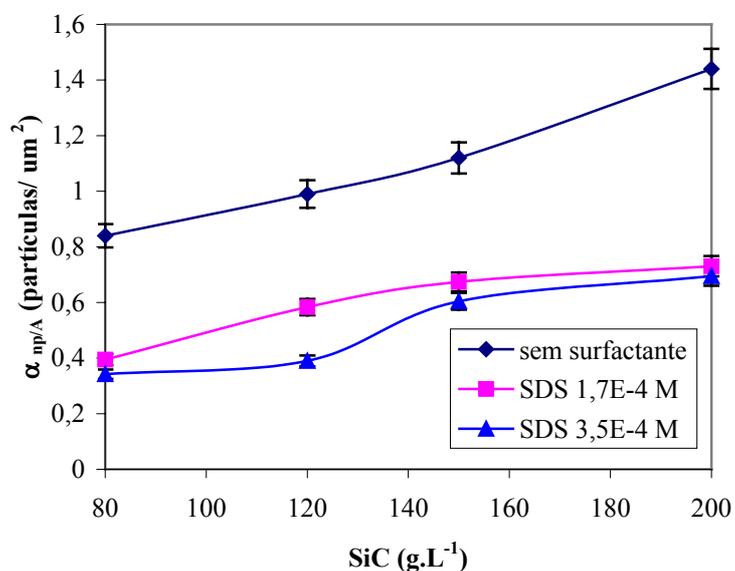


Figura 37: Variação do número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$) em função da concentração de SiC₆₀₀ em suspensão para diferentes concentrações de SDS no eletrólito.

Tabela 5: Evolução do número de partícula incorporadas/ μm^2 , em função da concentração de SiC₆₀₀ na suspensão e para diferentes concentrações de SDS no eletrólito.

Concentração de SiC no eletrólito (g.L ⁻¹)	Número de partículas/ μm^2 ($\alpha_{np/A}$)		
	Sem tensoativo	SDS	
		1,7.10 ⁻⁴ M	3,5.10 ⁻⁴ M
0	0	0	0
20	0,62	-	-
40	0,82	-	-
80	0,84	0,39	0,34
120	0,99	0,58	0,39
150	1,12	0,67	0,60
200	1,44	0,73	0,70

Duas hipóteses podem ser propostas para explicar a redução da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito Ni-P/SiC₆₀₀, obtido a partir de um eletrólito contendo SDS.

A primeira hipótese está baseada no fato de que a adição do tensoativo reduz a tensão superficial como foi visto no estudo de suspensões (Figura 26). Alguns autores observaram que a incorporação de partículas é influenciada pelo balanço das forças que atuam sobre a partícula (Figura 7) ^(24, 65). Nesse caso, a adição de SDS pode ter atuado sobre a força de aderência das partículas sobre o cátodo, (considerando-se que o tensoativo pode estar adsorvido sobre as partículas e mesmo sobre a superfície do cátodo) reduzindo dessa forma, consideravelmente, o grau de incorporação das mesmas.

A segunda hipótese baseia-se no fato de que a adsorção do tensoativo sobre a superfície das partículas pode ainda, alterar a hidrofobicidade das mesmas. Os tensoativos mais conhecidos freqüentemente se adsorvem sobre a partícula com a sua parte hidrofóbica ⁽⁸⁸⁾, tornando dessa maneira a partícula hidrofílica devido à camada de tensoativo que se encontra adsorvida. Como foi mostrado na Tabela 1, carbetto de silício (SiC) é normalmente hidrofóbico, e quando se apresenta dessa forma é favoravelmente incorporado. A adição de tensoativo, independentemente da carga, pode alterar a hidrofobicidade da partícula. É necessário considerar que uma partícula hidrofílica, para incorporar-se, deverá conseguir desencilhar-se das moléculas de água que se encontram adsorvidas sobre a sua superfície, enquanto para a partícula hidrofóbica esse problema não ocorre. Parece então, que a co-deposição de partículas não é controlada pela polaridade da carga presente na superfície das mesmas, mas pelo grau de hidrofobicidade das partículas.

Observou-se também um outro efeito quando os revestimentos foram obtidos a partir de suspensão com adição de SDS. Como mostram a Figura 35 e a Figura 36, com a adição de surfactante o tamanho das partículas incorporadas aumenta, enquanto a quantidade diminui, indicando um fenômeno de seletividade.

Isso pode ser explicado pelo fato de que, para as partículas grandes o efeito da hidrodinâmica é mais importante que os efeitos de interface ⁽⁶⁵⁾. Ainda, as partículas maiores poderão não estar completamente envolvidas pelo tensoativo adsorvido, enquanto que, para as partículas de menor tamanho a cobertura total da superfície torna-se mais fácil. Dessa forma o tensoativo adsorvido sobre as partículas de menor tamanho cobrem completamente sua superfície tornando-a hidrofílica e desfavorecendo sua incorporação. Para as partículas maiores existe ainda a possibilidade de adsorverem-se inicialmente ao

cátodo através de pequenas áreas livres de tensoativo absorvido. A presença de tensoativo pode ainda, ocasionar a flotação das partículas menores ⁽⁸⁷⁾ deixando em suspensão, dessa forma, as partículas de maior tamanho.

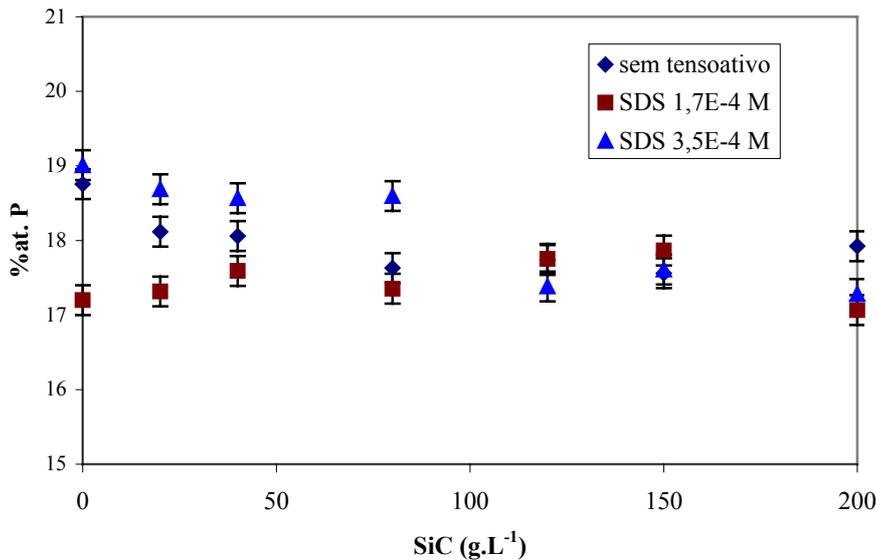


Figura 38: Variação do %at P em função da concentração de SiC₆₀₀ na suspensão e para diferentes concentrações de SDS.

A adição de SDS não altera praticamente a concentração de fósforo no depósito como mostra a Figura 38, indicando desta forma não exercer influências apreciáveis sobre o processo de obtenção e sobre a composição da matriz metálica Ni-P.

Efeito da adição do tensoativo catiônico

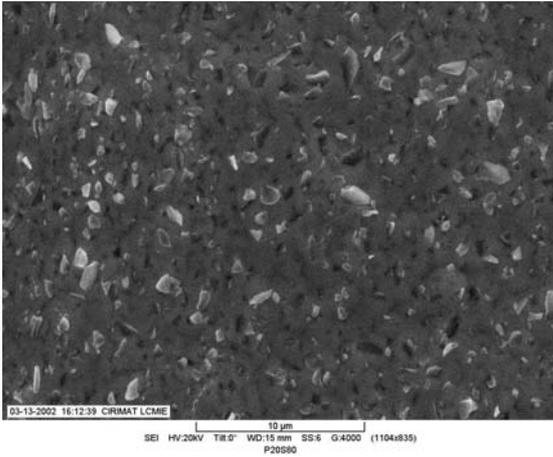
Com o objetivo de verificar a influência da carga do tensoativo sobre a quantidade de partículas incorporadas, foram elaborados revestimentos compósitos, com adição do tensoativo catiônico CTAHS.

Como mostraram os resultados anteriores, a adição SDS, que é um tensoativo aniônico, à suspensão utilizada para obtenção do revestimento compósito Ni-P-SiC₆₀₀, ocasionou a redução da quantidade de partículas incorporadas à matriz metálica.

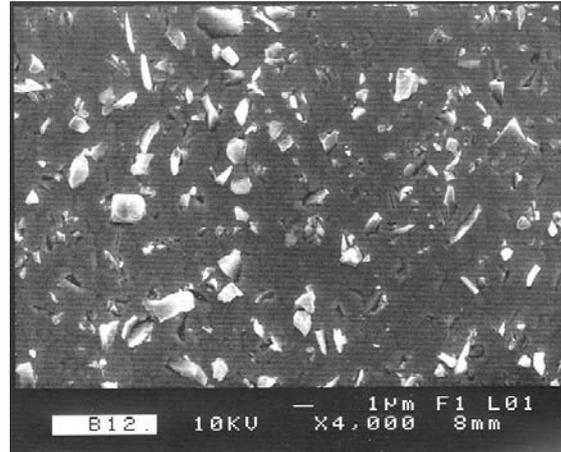
Terzieva, Fransear e Celis ⁽⁸⁸⁾ recentemente verificaram, em um estudo da co-deposição de sílica (hidrofóbica e hidrofílica) com cobre a partir de um banho de sulfato de cobre ácido, que a sílica hidrofóbica co-depositou em presença de CTAHS que é um surfactante catiônico o que, no entanto, não ocorreu em presença de SDS, que é um surfactante aniônico. Essa diferença com relação à co-deposição de partículas hidrofóbicas em função da presença de SDS ou CTAHS sugere que os surfactantes também podem modificar a superfície do eletrodo exercendo uma importante influência na incorporação das partículas.

Os resultados obtidos (Tabela 6, Figura 39) mostram que em relação aos revestimentos obtidos a partir de um eletrólito sem adição de tensoativo, os eletrodepósitos obtidos em suspensão contendo CTAHS $3,5 \cdot 10^{-4}$ M apresentaram redução da quantidade de partículas incorporadas, acompanhada do fenômeno de aumento do tamanho das mesmas, características semelhantes às aquelas observadas para os revestimentos compósitos obtidos a partir de suspensões contendo SDS. Isso sugere que esses fenômenos estão principalmente associados à presença de tensoativo e que independem da carga do mesmo.

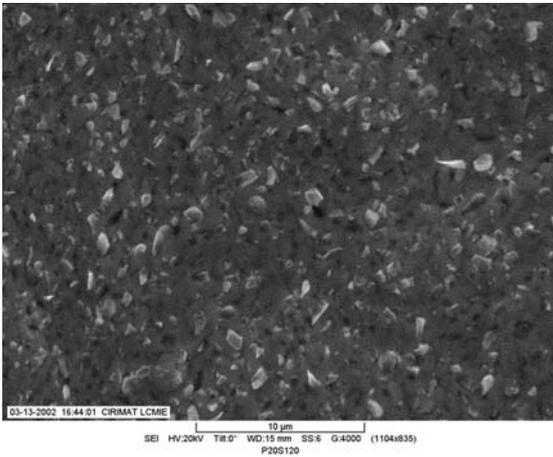
No entanto, comparando-se o número de partículas incorporadas aos revestimentos compósitos obtidos a partir de uma suspensão contendo SDS $3,5 \cdot 10^{-4}$ M aqueles obtidos em presença de CTAHS $3,5 \cdot 10^{-4}$ M, pode-se observar que em presença do tensoativo catiônico os valores de $\alpha_{np/A}$ são maiores, indicando dessa forma que a carga do tensoativo exerce influência sobre a quantidade de partículas incorporadas concordando com os resultados obtidos por Terzieva et al. ⁽⁸⁸⁾. Porém, comparativamente ao depósito obtido sem adição de tensoativo, mesmo a adição de tensoativo catiônico provoca a diminuição da quantidade de partículas incorporadas, o que nesse caso pode estar associado a outros efeitos como por exemplo, a redução da tensão superficial que, como já foi mencionado anteriormente, pode promover alterações na superfície do cátodo influenciando sobre as forças que atuam sobre a partícula no momento da incorporação.



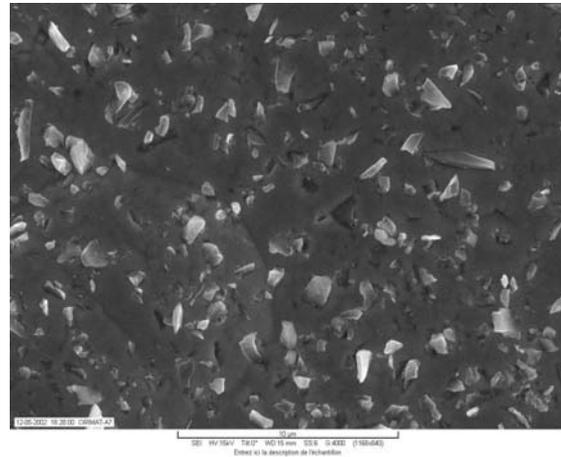
SiC₆₀₀ 80 g.L⁻¹ sem aditivo



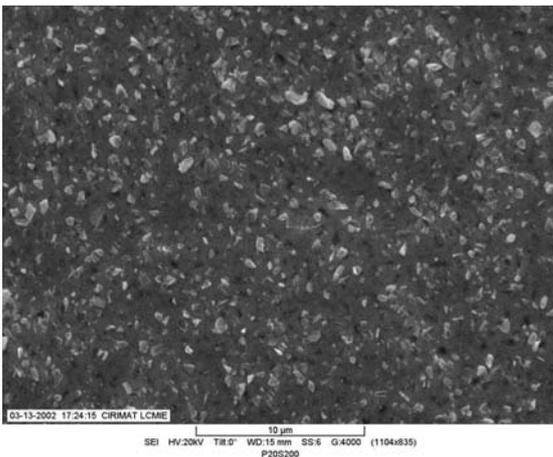
SiC₆₀₀ 80 g.L⁻¹ e CTAHS 3,5.10⁻⁴ M



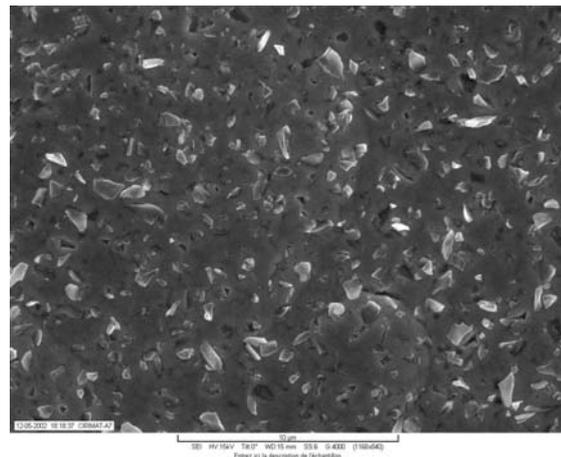
SiC₆₀₀ 120 g.L⁻¹ sem aditivo



SiC₆₀₀ 120 g.L⁻¹ e CTAHS 3,5.10⁻⁴ M



SiC₆₀₀ 200 g.L⁻¹ sem aditivo



SiC₆₀₀ 200 g.L⁻¹ e CTAHS 3,5.10⁻⁴ M

Figura 39: Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos compostos elaborados com 80 g.L⁻¹, 120 g.L⁻¹ e 200 g.L⁻¹ de SiC₆₀₀ em suspensão, sem e com adição do tensoativo catiônico CTAHS (3,5.10⁻⁴ M).

Tabela 6: Evolução do número de partícula incorporadas/ μm^2 , em função da concentração de SiC_{600} na suspensão e para diferentes concentrações de SDS e CTAHS no eletrólito.

Concentração de SiC no eletrólito (g.L ⁻¹)	Número de partículas/ μm^2 ($\alpha_{np/A}$)			
	Sem aditivo	SDS		CTAHS
		1,7.10 ⁻⁴ M	3,5.10 ⁻⁴ M	3,5.10 ⁻⁴ M
0	0	-	-	-
20	0,62	-	-	-
40	0,82	-	-	-
80	0,84	0,39	0,34	0,44
120	0,99	0,58	0,39	0,75
150	1,12	0,67	0,60	-
200	1,44	0,73	0,70	0,84

IV.2.2- Conclusão Parcial

A incorporação de partículas a partir de uma suspensão de concentração definida em partículas de tamanho médio 600nm e ampla faixa de distribuição granulométrica, pode conduzir à obtenção de compósitos cuja quantidade e tamanho das partículas incorporadas difere em função das condições de elaboração.

A interpretação dos resultados pode ser diferente em função do modo de avaliação da taxa de incorporação. Assim, nas condições experimentais utilizadas, logo que a concentração de partículas aumenta, aparece um valor limite da taxa de incorporação quando essa é avaliada em função do volume de partículas incorporadas (α_v), o que não ocorre quando a avaliação é feita a partir do número de partículas por unidade de área.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho mostraram que somente o conhecimento do tamanho médio das partículas não é suficiente para prever a característica de revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀.

A adição dos tensoativos SDS (aniônico) e CTAHS (catiônico) exerce influência sobre a taxa de incorporação de partículas à matriz metálica. Observou-se a diminuição da quantidade de partículas incorporadas, associada ao aumento de tamanho das mesmas, o que indica um processo seletivo da incorporação das partículas devido à adição de tensoativo à suspensão utilizada para elaboração de revestimentos compósitos. Isso sugere que esses fenômenos estão principalmente associados à presença de tensoativo e são independentes da carga do mesmo.

No entanto, comparando-se o número de partículas incorporadas aos revestimentos compósitos obtidos a partir de uma suspensão contendo SDS $3,5 \cdot 10^{-4}$ M aqueles obtidos em presença de CTAHS $3,5 \cdot 10^{-4}$ M, pode-se observar que em presença do tensoativo catiônico os valores de $\alpha_{np/A}$ são maiores, indicando dessa forma que a carga do tensoativo exerce influência sobre a quantidade de partículas incorporadas concordando com os resultados obtidos por outros autores.

IV.3- ANÁLISE TÉRMICA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS NI-P-SiC₆₀₀

Um fator normalmente observado nos processos de eletrodeposição, e de extrema importância, é o volume de hidrogênio ocluso no revestimento.

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e altamente danosas. O hidrogênio penetra nos metais na forma atômica, e devido a seu pequeno volume atômico é capaz de difundir-se rapidamente na rede cristalina, mesmo em temperaturas relativamente baixas. Deste modo, qualquer processo que produza hidrogênio atômico (ou nascente) na superfície do metal poderá ocasionar a absorção do mesmo. Uma grande parte do hidrogênio produzido tende, no entanto, a se combinar na forma molecular, escapando sob a forma de bolhas de gás. A fração que penetra no material é, portanto, determinada pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio e pela extensão da superfície do metal exposto ao hidrogênio. A quantidade de hidrogênio que penetra no metal e consegue combinar-se formando gás de alta pressão pode ocasionar a fragilização por hidrogênio, o que compromete as propriedades mecânicas do metal ⁽⁵²⁾.

Ligas metal-metalóide são conhecidas por sua metaestabilidade termodinâmica ⁽⁴⁸⁾. Quando eletrodepositadas as ligas metal-metalóide podem conter espécies gasosas que vão desorver-se durante o tratamento térmico a elevadas temperaturas dependendo do estado de cristalização da liga.

Estudando a termodessorção do hidrogênio para ligas Ni-P, com teores variados de P na liga, Bonino et al ⁽²⁷⁾ mostrou que a desorção de hidrogênio ocorre em dois passos. Identificou o primeiro passo entre 100 °C e 300 °C, correspondendo ao hidrogênio desorvido da solução sólida Ni-P sem modificações estruturais e o segundo passo em aproximadamente 350 °C, durante a cristalização do fosfeto de níquel Ni₃P. Observou ainda, uma relação entre o teor em fósforo no depósito e a quantidade de hidrogênio desorvida, tendo verificado que ligas com teores crescentes em fósforo (e superiores a 9 %at. em fósforo) vão gradativamente passando de microcristalizadas a amorfas adsorvendo grandes quantidade de hidrogênio no processo de obtenção por eletrodeposição devido a afinidade desse tipo de estrutura com o hidrogênio.

Vaillant ⁽²⁸⁾ avançou esses estudos tentando compreender o efeito da co-deposição do fósforo sobre a desorção de hidrogênio para os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC. Confirmou o que inúmeros autores já haviam verificado, ou seja, que a composição do

depósito Ni-P e o rendimento estão ligados. Dessa forma considerando o modo de cálculo utilizado para o rendimento, assumiu que todo o consumo de elétrons por outra reação, além da reação (1) do mecanismo de Ratzker et al. ⁽⁶⁾, se traduziria por uma diminuição do rendimento catódico, sendo que as outras reações que também poderiam ocorrer seriam devido ao mecanismo indireto que conduziria ao codepósito de fósforo com o níquel e à redução de H⁺. Os resultados obtidos por Vaillant mostraram que no caso das ligas Ni-P, o aumento do teor em fósforo é acompanhado da diminuição do rendimento e da passagem de estrutura microcristalizada para amorfa com o aumento da quantidade de hidrogênio ocluso, concordando com os resultados verificados por Bonino ⁽²⁷⁾.

Tabela 7: Amostras elaboradas para a realização do estudo de análise térmica dos revestimentos

Amostra	Concentração em SiC ₆₀₀ no eletrólito (g.L ⁻¹)	Concentração de tensoativo no eletrólito	
		SDS (M)	CTAHS (M)
Ni-P	0	0	0
Ni-P-SiC20	20	0	0
Ni-P-SiC80	80	0	0
Ni-P-SiC200	200	0	0
Ni-P SDS 1,7.10 ⁻⁴ M	0	1,7.10 ⁻⁴	0
Ni-P-SiC80 SDS 1,7.10 ⁻⁴ M	80	1,7.10 ⁻⁴	0
Ni-P-SiC200 SDS 1,7.10 ⁻⁴ M	200	1,7.10 ⁻⁴	0
Ni-P SDS 3,5.10 ⁻⁴ M	0	3,5.10 ⁻⁴	0
Ni-P-SiC80 SDS 3,5.10 ⁻⁴ M	80	3,5.10 ⁻⁴	0
Ni-P-SiC200 SDS 3,5.10 ⁻⁴ M	200	3,5.10 ⁻⁴	0
Ni-P CTAHS 3,5.10 ⁻⁴ M	0	0	3,5.10 ⁻⁴
Ni-P-SiC80 CTAHS 3,5.10 ⁻⁴ M	80	0	3,5.10 ⁻⁴

No presente trabalho foi verificada a influência da quantidade de SiC incorporado ao revestimento Ni-P sobre a desorção de hidrogênio, bem como, o volume de hidrogênio ocluso nos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC em função da presença de

tensoativo. Esse fator é importante, pois normalmente, em aplicações industriais, para evitar a formação de defeitos são adicionados ao eletrólito agentes tensoativos. Para realizar esse estudo da dessorção de hidrogênio, as amostras especificadas na Tabela 7 foram elaboradas.

IV.3.1- Efeito da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito

Através dos resultados obtidos nesse trabalho, confirmou-se aos resultados verificados na literatura ⁽²⁷⁾, ou seja, a existência de dois passos na dessorção de hidrogênio para ligas Ni-P. que também foram observados para os revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀. O primeiro pico foi identificado entre 100 °C e 300 °C, e o pico que identifica o segundo passo da dessorção de hidrogênio aparece mais ou menos acentuado, e entre 300 °C e 400 °C (Figura 40).

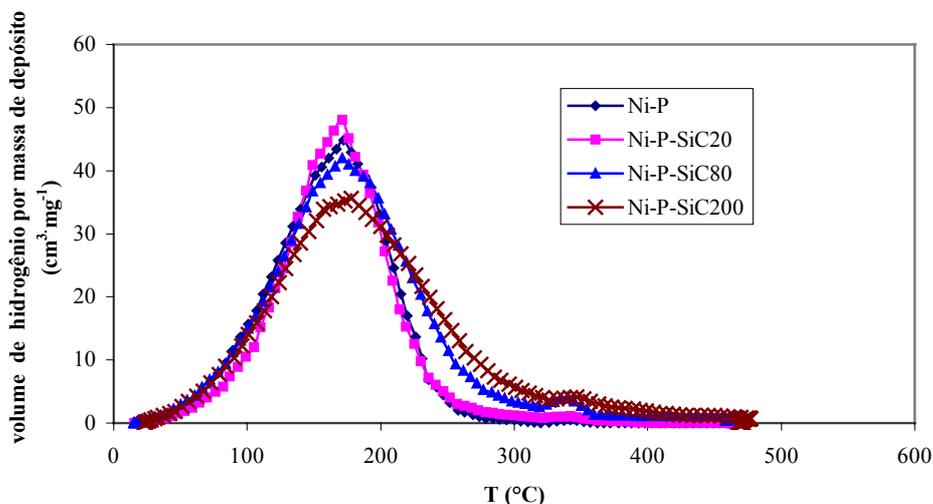


Figura 40: Variação do volume de hidrogênio dessorvido com a temperatura, em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀

A existência de um primeiro pico de dessorção próximo à temperatura de 200 °C é bem conhecida, sendo que tratamentos térmicos de dessorção a essa temperatura são seguidamente utilizados, no caso de depósitos eletrolíticos, quando o substrato apresenta riscos de fragilização por hidrogênio.

Estudos realizados para ligas Ni-P mostraram a diminuição da quantidade de hidrogênio no depósito com o aumento da temperatura do tratamento térmico, tendo sido verificado o melhor resultado, para tratamentos térmicos realizados à 300 °C ⁽⁴⁹⁾.

A partir da Figura 41, pode-se observar uma leve tendência do aumento da quantidade de hidrogênio desorvido com o aumento concentração de partículas no eletrólito. No entanto, considerando-se a precisão do método utilizado nessa análise, não se pode realmente considerar que as variações da quantidade de hidrogênio desorvido, verificadas nesse caso, sejam realmente significativas. Dessa forma pode-se concluir que o volume de hidrogênio desorvido praticamente não sofre variação em função da concentração de partículas no eletrólito, e conseqüentemente em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito.

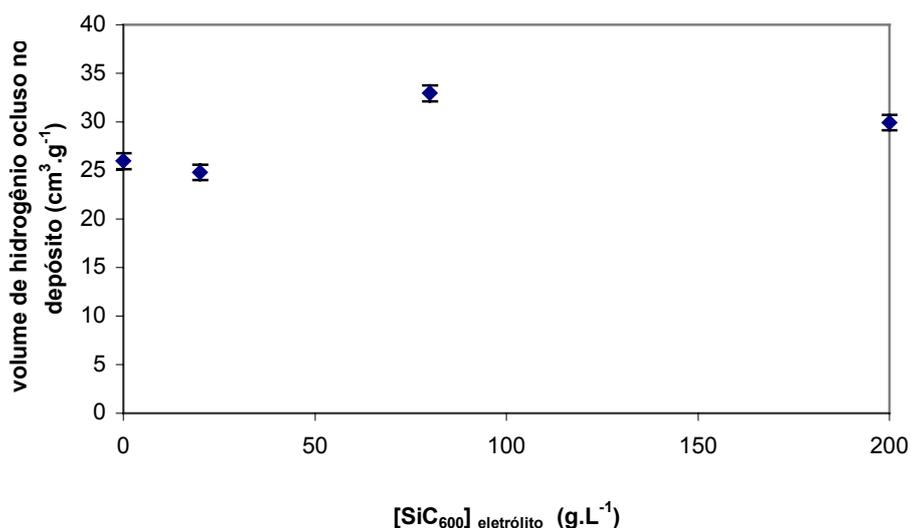


Figura 41: Variação do volume total de hidrogênio desorvido em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀

IV.3.2- Efeito da adição de tensoativo

Com objetivo de evitar a formação de pites na superfície dos revestimentos de Ni-P e dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, adicionou-se ao eletrólito surfactantes (procedimento normalmente adotado na indústria). Os pites formados durante o processo de eletrodeposição ocorrem devido à formação e adsorção de moléculas de H₂ na superfície do cátodo.

Nessa etapa do trabalho o principal objetivo foi verificar se pela adição de tensoativo além de evitar a formação de pites no revestimento conseguia-se também a redução da quantidade de hidrogênio ocluso no depósito.

Ainda que os resultados obtidos no estudo das suspensões (IV.1-) tenham indicado que a adição ao eletrólito do SDS, mesmo em pequenas quantidades, reduz de maneira importante a tensão superficial e influencia sobre a quantidade de partículas incorporadas (IV.2.1-), nesse estudo optou-se por avaliar em concentrações crescentes os efeitos da adição de SDS com o objetivo de verificar se o aumento da quantidade de SDS influencia na quantidade de hidrogênio ocluso nos revestimentos compósitos.

Como é possível observar a partir da Figura 42, para os revestimentos Ni-P, os dois picos de desorção de hidrogênio apresentam-se bem definidos e nas faixas de temperatura esperadas, isto é, o primeiro pico entre 100 °C e 200 °C e o segundo pico entre 300 °C e 400 °C, independentemente da presença ou da quantidade de SDS adicionada ao eletrólito utilizado na elaboração do depósito. De maneira semelhante, isso pode ser verificado para revestimentos compósitos obtidos a partir de eletrólitos contendo 80 g.L⁻¹ de SiC₆₀₀ (Figura 43) e para eletrólitos contendo 200 g.L⁻¹ de SiC₆₀₀ (Figura 44).

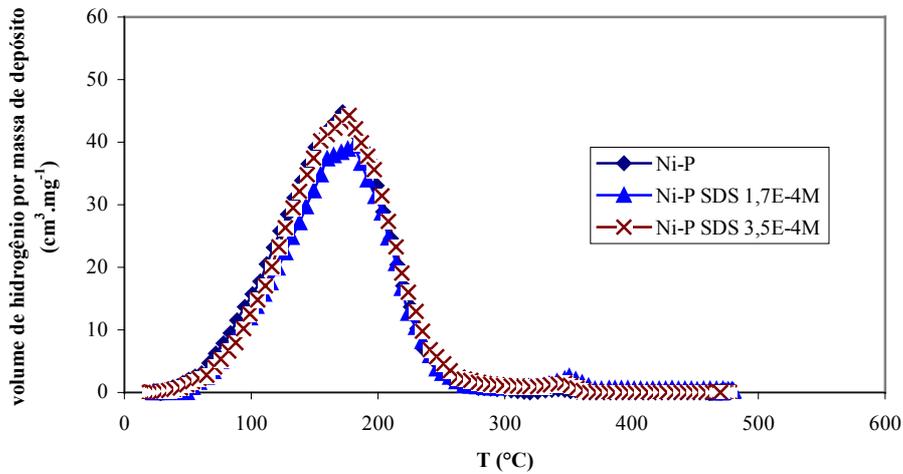


Figura 42: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos Ni-P

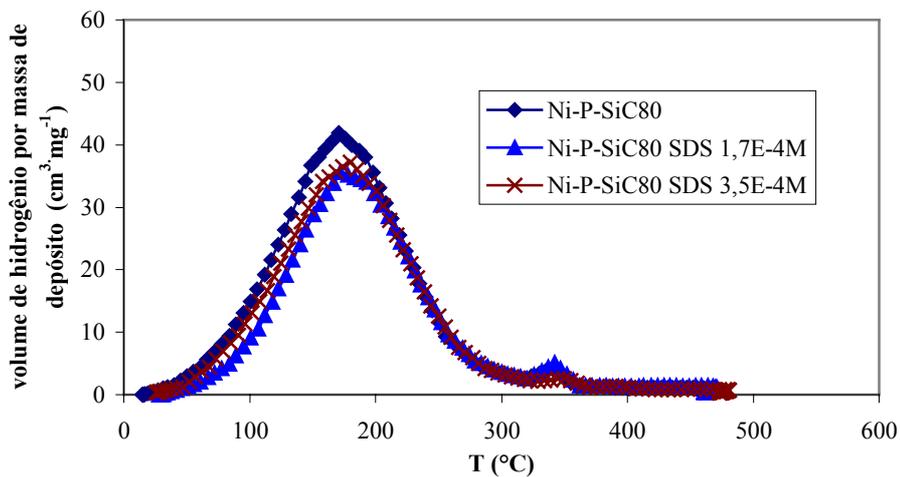


Figura 43: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compostos Ni-P-SiC₆₀₀ (SiC₆₀₀ 80 g.L⁻¹)

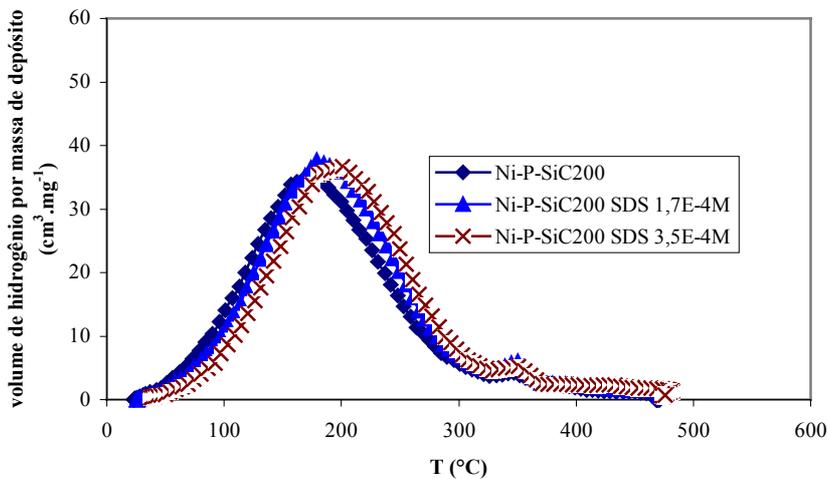


Figura 44: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ (SiC₆₀₀ 200 g.L⁻¹)

Como pode ser observado na Figura 45, a adição de SDS não altera praticamente, a quantidade de hidrogênio desorvida.

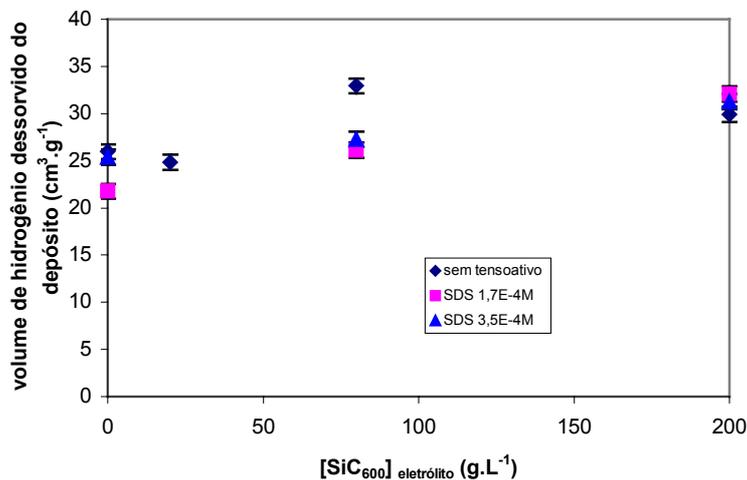


Figura 45: Variação do volume de hidrogênio desorvido, em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ para diferentes concentrações de SDS no eletrólito

Por outro lado, a Figura 46 mostra que a adição do tensoativo catiônico CTAHS provoca o descolamento, bem como a aumento de intensidade dos picos de dessorção do hidrogênio em função da concentração do mesmo no eletrólito, evidenciando que o tipo de tensoativo influencia nos resultados.

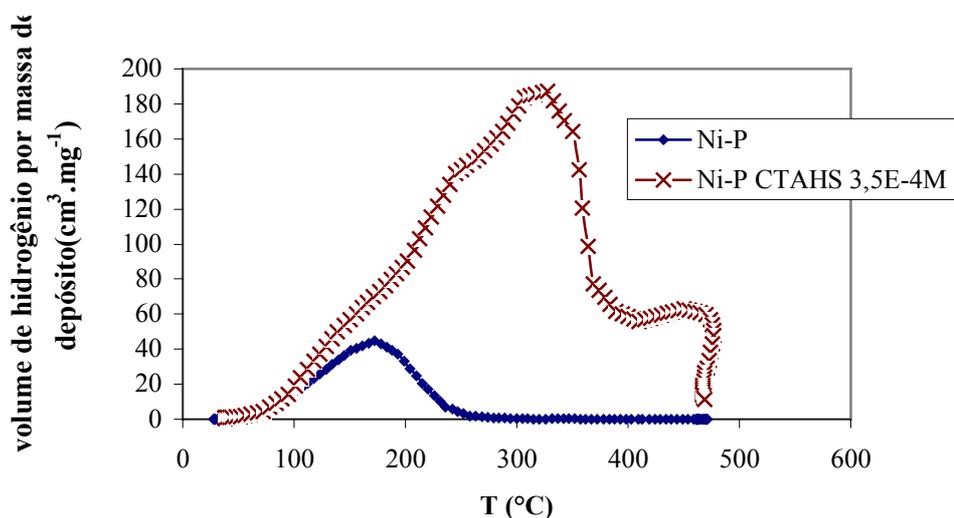


Figura 46: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura para revestimentos compósitos Ni-P elaborados com adição do tensoativo catiônico (CTAHS)

O resultado obtido na Figura 47 indica, possivelmente, a degradação térmica do tensoativo incorporado, na faixa de temperatura utilizada para o estudo de análise térmica dos revestimentos compósitos. Como se pode observar, comparativamente ao revestimento Ni-P elaborado sem adição de tensoativo, a quantidade de hidrogênio desorvido praticamente não sofre alteração com a adição de SDS, mas, no entanto, aumenta significativamente quando CTAHS é adicionado ao eletrólito. Esse comportamento pode ser devido a características do tensoativo como a quantidade de hidrogênio molecular, que no caso do CTAHS ($C_{19}H_{43}NSO_4$) é maior comparativamente ao SDS ($CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$), ou ainda, devido ao efeito da carga do tensoativo, que no caso do catiônico poderia favorecer a incorporação do tensoativo ao eletrodepósito de Ni-P.

Portanto, nesse caso, através da técnica de análise utilizada não é possível conhecer a quantidade de hidrogênio ocluso, mas somente a quantidade total de hidrogênio desorvida, que nesse caso parece corresponder à quantidade de hidrogênio ocluso mais a quantidade de hidrogênio molecular do tensoativo (CTAHS ou mesmo SDS)

que provavelmente foi incorporado ao revestimento durante o processo de eletrodeposição.

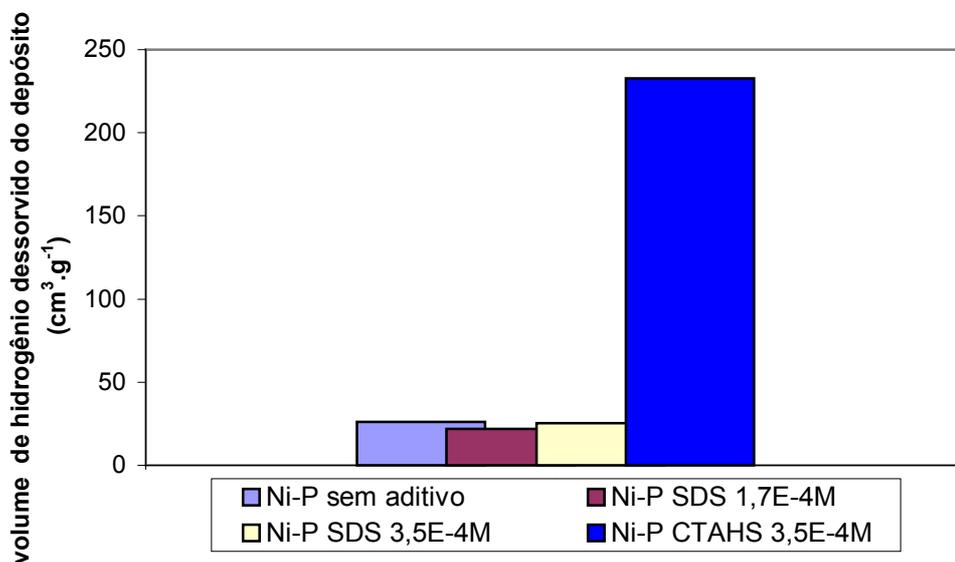


Figura 47: Efeito da concentração e do tipo de tensoativo sobre a quantidade de H₂ desorvido, para revestimento sem partículas

Os revestimentos compósitos Ni-P-SiC80, comparativamente ao revestimento Ni-P, elaborados a partir de um eletrólito contendo CTAHS, apresentaram uma quantidade de hidrogênio desorvida menor, como mostra a Figura 48.

Uma hipótese para explicar esse fenômeno seria o efeito das partículas no eletrólito sobre a adsorção de hidrogênio no cátodo, isto é, a presença das partículas em suspensão e os choques efetivos com o cátodo poderiam diminuir a quantidade de hidrogênio ocluído. No entanto, como mostra a Figura 41, para soluções sem tensoativo, os resultados obtidos indicaram que o volume de hidrogênio desorvido, que nesse caso corresponde à quantidade de hidrogênio ocluído no depósito, praticamente não sofre variação em função da concentração de partículas no eletrólito.

Uma outra hipótese, baseia-se no que já foi citado anteriormente (IV.2.1-), ou seja, na adsorção do tensoativo sobre a superfície das partículas em suspensão. Dessa forma, não se pode estabelecer uma comparação entre os revestimentos obtidos em um eletrólito sem adição de partículas e um revestimento obtido a partir de um eletrólito com partículas em suspensão, tendo em vista que para uma mesma concentração inicial

de tensoativo, a concentração efetiva diminui para eletrólitos com adição de partículas. Considerando que a quantidade total de hidrogênio dessorvida, nesse caso, parece corresponder a quantidade de hidrogênio ocluso no depósito mais a quantidade de hidrogênio molecular do tensoativo que provavelmente foi incorporado ao revestimento, e que sofreu degradação na faixa de temperatura utilizada para o estudo de análise térmica dos revestimentos compósitos, então, quanto maior a concentração de tensoativo no eletrólito, maior a quantidade de hidrogênio dessorvido.

A Figura 49 mostra que para o revestimento Ni-P-SiC80 (SiC_{600} 80 g.L^{-1}), os picos de dessorção de hidrogênio apresentam-se bem definidos: o primeiro pico entre 100 °C e 200 °C e o segundo pico entre 300 °C e 400 °C. Quando o tensoativo SDS é adicionado ao eletrólito de elaboração a posição e a intensidade dos picos não se alteram. No entanto, para revestimentos obtidos com adição de CTAHS ao eletrólito além do dois picos citados surge um outro pico entre 270 °C e 320 °C, que pode estar associado à dessorção de hidrogênio devido à degradação do tensoativo CTAHS.

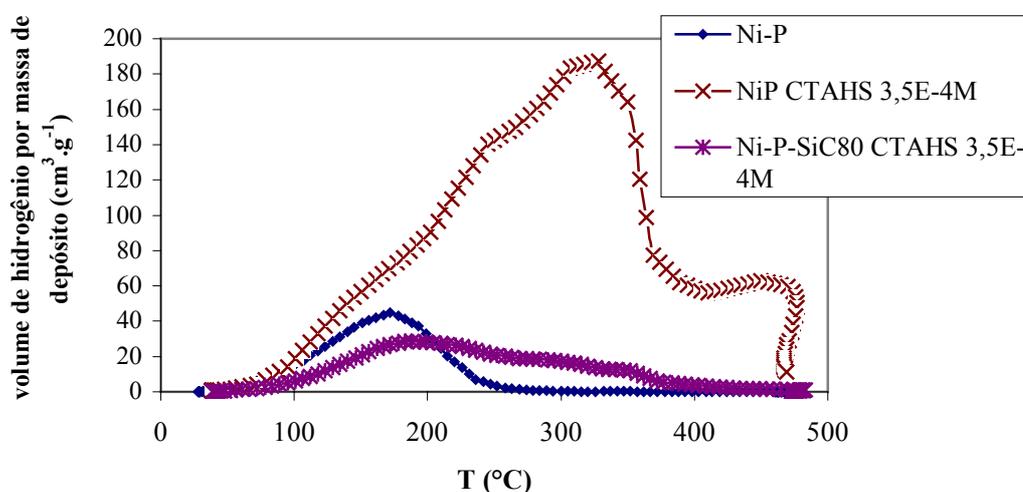


Figura 48: : Variação do volume de hidrogênio dessorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo catiônico (CTAHS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀ (SiC_{600} 80 g.L^{-1})

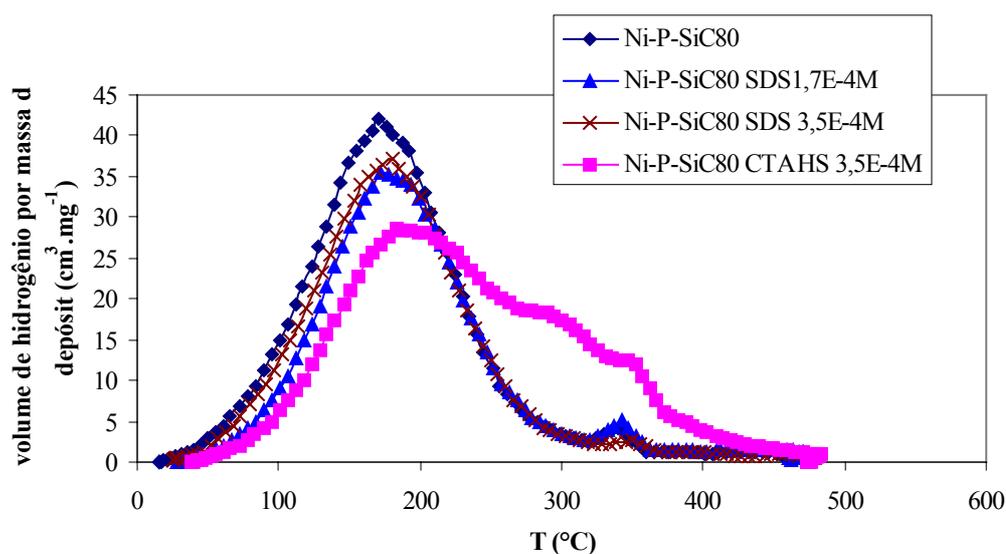


Figura 49: Variação do volume de hidrogênio desorvido com a temperatura em função da quantidade de tensoativo aniônico (SDS) e tensoativo catiônico (CTAHS) adicionado ao eletrólito no processo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ (SiC₆₀₀ 80 g.L⁻¹)

Como mostra a Figura 50, a quantidade de hidrogênio desorvida para os revestimentos Ni-P-SiC80, varia em função do tensoativo adicionado ao eletrólito.

Para os revestimentos Ni-P-SiC80 a adição do tensoativo SDS diminui, levemente, a quantidade de hidrogênio desorvido, considerando uma quantidade fixa de partículas em suspensão. Pode-se observar ainda que a redução do volume de hidrogênio desorvido foi muito pequena e isso na realidade indica que mesmo tendo reduzido a quantidade de hidrogênio ocluso no revestimento, o fato de que o tensoativo se degrade com a temperatura, fez com que a variação do volume de hidrogênio desorvido não tivesse uma variação importante, pois se de um lado ocorre a diminuição da quantidade de hidrogênio ocluso por outro lado tem-se a contribuição do hidrogênio molecular do tensoativo.

Pode-se observar também que a quantidade de hidrogênio desorvida varia em função da concentração e do tipo de tensoativo utilizado, mas considerando-se o que foi mencionado anteriormente, no caso da análise realizada, isso não representa necessariamente o volume de hidrogênio ocluso.

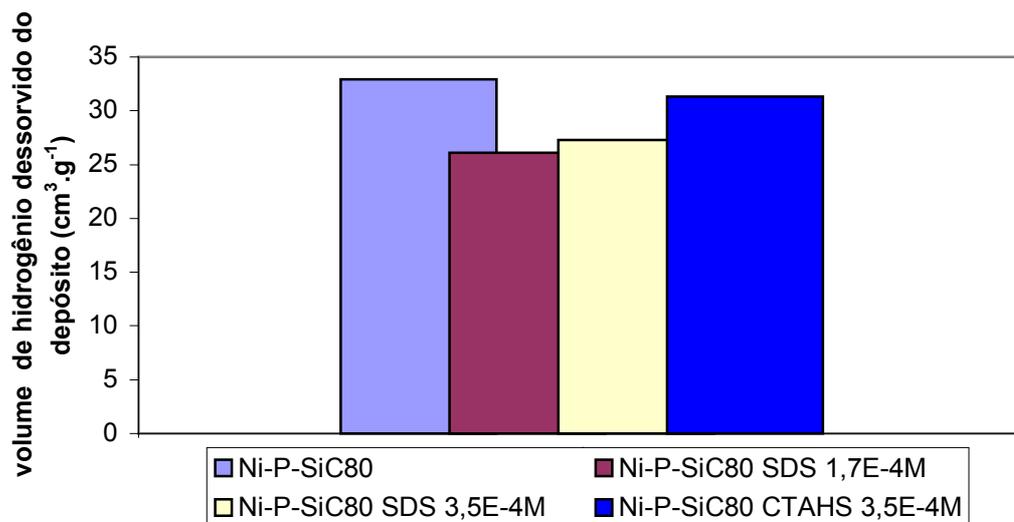


Figura 50: Efeito da concentração e do tipo de tensoativo sobre a quantidade de H₂ desorvido, para revestimento obtido com [SiC₆₀₀] = 80 g.L⁻¹

IV.3.3- Conclusão Parcial

O volume de hidrogênio ocluído, para revestimentos Ni-P-SiC, varia pouco com o aumento da quantidade de partículas em suspensão.

A redução do volume de hidrogênio desorvido no caso dos revestimentos Ni-P, elaborados com adição de SDS ao eletrólito foi muito pequena, no entanto, isso pode estar associado ao fato de que o tensoativo se degrada com a temperatura, e que no caso da análise realizada, a quantidade de hidrogênio detectada corresponde à quantidade de hidrogênio ocluído no revestimento mais a quantidade de hidrogênio molecular do tensoativo incorporado ao revestimento durante o processo de elaboração.

O fato de que os tensoativos (SDS ou CTAHS) sofram degradação com a temperatura, fez com que a variação do volume de hidrogênio desorvido, no caso dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC elaborados com adição dos mesmos ao eletrólito, não tivesse uma diminuição importante, pois se de um lado ocorre a diminuição da quantidade de hidrogênio ocluído por outro lado tem-se a contribuição do hidrogênio molecular do tensoativo, indicando dessa forma que outra técnica de análise deve ser considerada para a quantificação do volume de hidrogênio ocluído quando os

revestimentos forem obtidos a partir de eletrólitos contendo agentes tensoativos como SDS e CTAHS.

Para os revestimentos Ni-P-SiC80 a adição dos tensoativos SDS e CTAHS diminui, levemente, a quantidade de hidrogênio desorvido.

Para revestimentos obtidos a partir de eletrólitos contendo tensoativo adicionado, a quantidade de hidrogênio desorvida varia em função da concentração e do tipo de tensoativo utilizado, no entanto devido ao tipo de análise realizada, isso não representa necessariamente o volume de hidrogênio ocluso.

IV.4- - PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS: INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO

IV.4.1- Efeito da concentração do precursor fosforoso no eletrólito e da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito

Testes de microdureza foram realizados para caracterizar os depósitos de Ni-P-SiC₆₀₀. A instabilidade térmica de revestimentos Ni-P tem sido seguidamente explorada por provocar endurecimento estrutural por precipitação de Ni₃P acima de 350 °C. Alguns autores já mostraram que este crescimento da dureza manifesta-se igualmente no caso dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC e de modo mais importante quando o teor de fósforo da matriz metálica é elevado ⁽²⁷⁾.

A Figura 51 mostra a evolução da dureza dos depósitos antes do tratamento térmico, com e sem partículas. Um crescimento importante da dureza é observado desde baixas concentrações em precursor fosforoso. Como já foi explicado anteriormente, o teor em fósforo no depósito pode ser ajustado de acordo com a concentração de H₃PO₃ no eletrólito. O valor máximo de dureza observado corresponde ao teor em fósforo no depósito igual a 7 %at (5 g.L⁻¹ H₃PO₃), como mostram a Figura 51 e a Figura 52. O aumento da dureza pode ser explicado por um refinamento de grão como prevê o mecanismo Hall & Petch. Para concentrações em fósforo, no depósito, superiores a 7 %at. P, observou-se uma diminuição da dureza, o que pode ser atribuído à transição de estrutura microcristalizada para estrutura amorfa devido ao teor de fósforo no depósito, como foi proposto por Vaillant ⁽²⁷⁾. Essa diminuição se traduz em uma transição entre o estado cristalizado do níquel puro em direção a uma solução sólida Ni-P (Figura 53).

Rossignol ⁽⁴³⁾ mostrou que as ligas Ni-P passam do estado amorfo para o estado microcristalizado assim que a taxa de metalóide torna-se inferior a 8,2 %at. e a partir de medidas de microdureza Vickers realizadas sobre as amostras, com diferentes teores de fósforo, mostrou que a microdureza cresce com o teor em fósforo até um máximo de 675 Hv assim que a liga atinge 8,2 %at P, acima desse teor, a dureza baixa bruscamente estabilizando-se a 360 Hv qualquer que seja o teor em fósforo da liga.

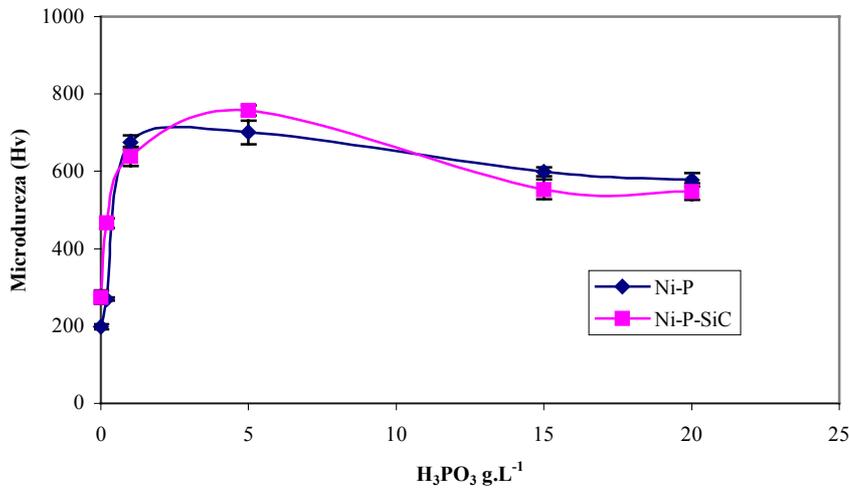


Figura 51: Microdureza em função da concentração de H_3PO_3 no eletrólito, para os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀ ($[SiC_{600}]_{\text{eletrólito}} = 80 \text{ g.L}^{-1}$), antes do tratamento térmico (carga 50 g, tempo 10 s)

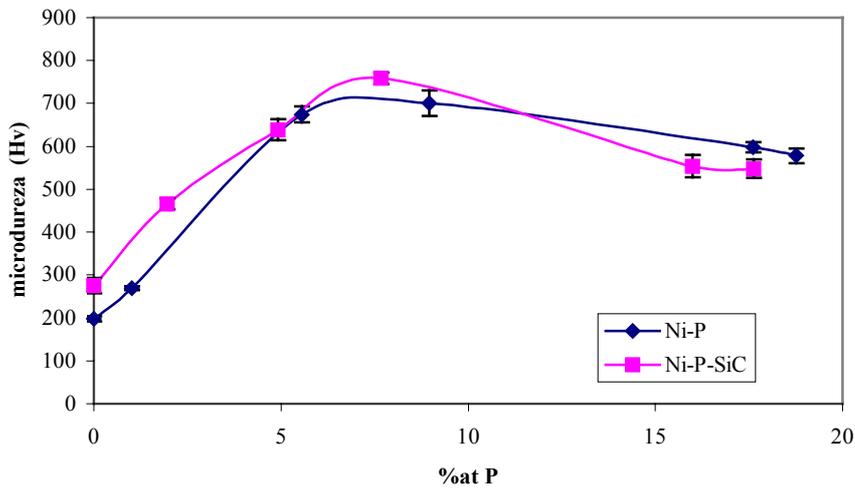


Figura 52: Microdureza em função do %atP. para os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀, ($[SiC_{600}]_{\text{eletrólito}} = 80 \text{ g.L}^{-1}$) antes do tratamento térmico (carga 50 g, tempo 10 s)

Por análise térmica diferencial (ATD), Vaillant ⁽²⁷⁾ constatou uma evolução particular nos termogramas obtidos para teores crescentes de partículas incorporadas ao revestimento compósito (Figura 54). Observou a intensificação e o deslocamento do primeiro pico de cristalização em direção a baixas temperaturas, enquanto o segundo pico se deslocou em direção a temperaturas mais elevadas. Ou seja, verificou que partículas dispersas em uma matriz metálica baixam a temperatura de precipitação de Ni₃P, mas retardam a etapa de coalescência e crescimento das fases Ni₃P e Ni, aumentando, dessa forma, a dureza após tratamento térmico à 420 °C.

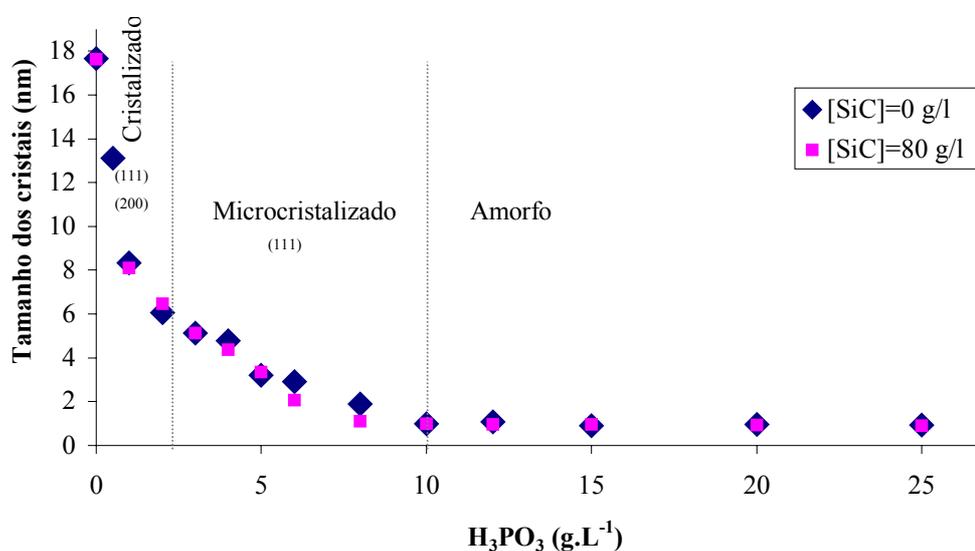


Figura 53: Evolução do tamanhos dos cristais (Debye-Scherrer) em função do teor em H₃PO₃ do eletrólito para o revestimento Ni-P ([SiC] = 0 g.L⁻¹) e para os revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ ([SiC] = 80 g.L⁻¹) ⁽²⁷⁾.

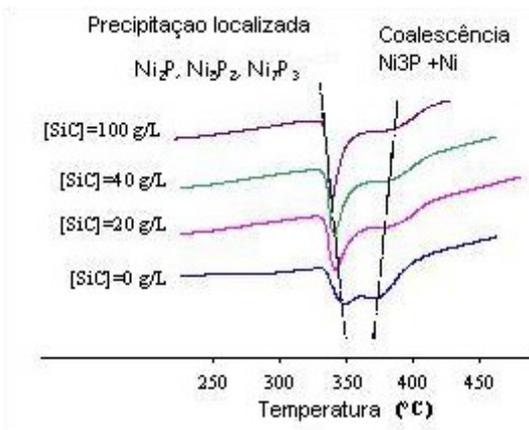


Figura 54: Evolução dos termogramas (ATD) dos revestimentos compósitos elaborados a partir de concentrações crescentes de SiC ($[H_3PO_3] = 9 \text{ g.L}^{-1}$)⁽²⁷⁾

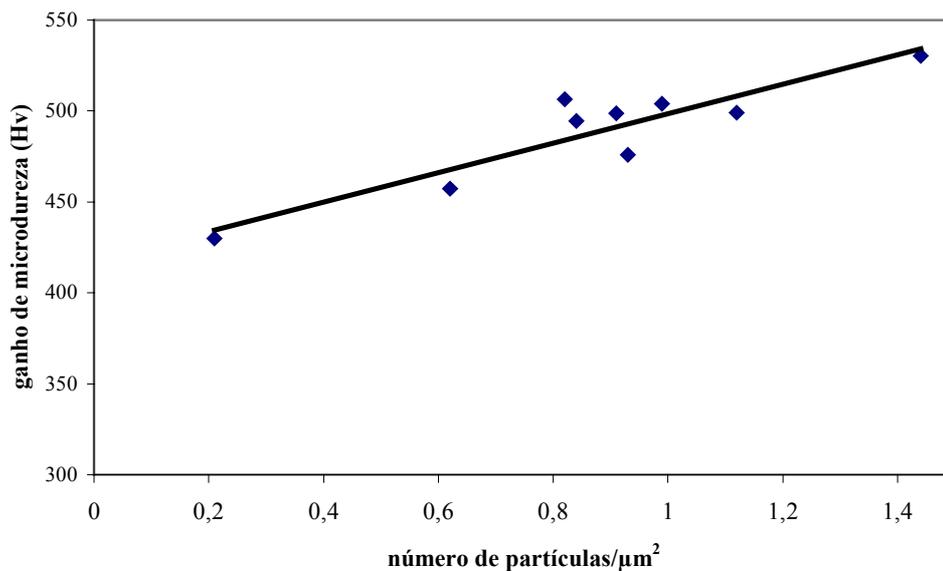


Figura 55: Ganho de microdureza (Hv) em função da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento compósito Ni-P-SiC600 ($[H_3PO_3]_{\text{eletrólito}} = 20 \text{ g.L}^{-1}$), após tratamento térmico (420 °C e 1 h).

A presença de partículas dispersas na matriz metálica, não altera praticamente a dureza do revestimento antes do tratamento térmico, como mostram a Figura 51 e a Figura 52.

No entanto, após tratamento térmico verificou-se que a quantidade de partículas incorporadas contribui para o aumento de dureza. Como pode-se verificar a partir da Figura 55, o ganho de microdureza aumenta em função do aumento da quantidade de partículas incorporadas à matriz metálica, que por sua vez é função da concentração de partículas em suspensão.

O resultado obtido aqui concorda com os resultados obtidos por outros autores ⁽¹⁵⁾ que observaram o papel inibidor das partículas dispersas na matriz metálica sobre o crescimento do grão, acentuando o endurecimento estrutural.

Verelst et al ⁽¹⁵⁾ observaram que para revestimentos compósitos à matriz metálica de Ni-Al₂O₃ tratados acima de 1000 °C, a alumina inibia o crescimento de grão por limitação do movimento do contorno de grão, sendo esse fenômeno mais efetivo quanto menor o tamanho de grão das partículas de Al₂O₃ incorporadas.

IV.4.2- Variação da espessura dos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ devido ao tratamento térmico

A variação da espessura dos revestimentos antes e após tratamento térmico como mostra a Figura 56, sugere também que os revestimentos após tratamento térmico sofrem um efeito de compactação da matriz metálica. Esse efeito pode influenciar sobre outras características do depósito como, por exemplo, resistência à corrosão, considerando-se que a compactação da matriz metálica pode ter efeito sobre a coesão entre a partícula e a matriz.

É mencionado na literatura ^(27, 43, 90, 91) que soluções sólidas desordenadas, como por exemplo ligas Ni-P microcristalizadas ou amorfas, possuem menores densidades que ligas cristalizadas com a mesma composição química e que a transição de amorfo para estrutura cristalizada é acompanhada por um fenômeno de contração térmica.

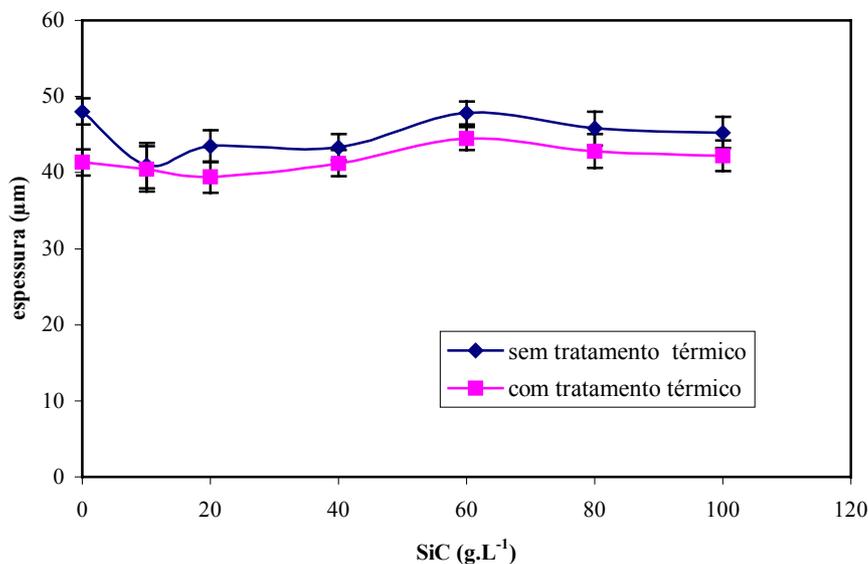


Figura 56: Variação da espessura em relação à concentração de SiC no eletrólito antes e após tratamento térmico

Bonino et al. ⁽²⁷⁾, observou que a quantidade de hidrogênio desorvida para os revestimentos Ni-P é função do teor em fósforo no depósito, e que no caso de ligas microcristalizadas e amorfas, para teores em fósforo superiores a 9 %at, o fenômeno de contração térmica é ainda mais importante. Ligas com teores crescentes em fósforo (e superiores a 9 %at. em fósforo) vão gradativamente passando de microcristalizadas a amorfas adsorvendo grandes quantidade de hidrogênio no processo de obtenção por eletrodeposição. Análises de termodessorção mostraram, como já foi mencionado anteriormente (IV.3-), que a maior parte da desorção de hidrogênio ocorre antes da cristalização (entre 100 °C e 300 °C) e que um pequena quantidade de hidrogênio desorve durante a cristalização, indicando dessa forma que o fenômeno de cristalização das ligas amorfas Ni-P, durante o tratamento térmico, não é a única causa de densificação do depósito.

Schenzel et al. ⁽⁵⁰⁾ observaram após tratamento térmico por uma hora à temperatura de 200 °C, que ligas de Ni-P contendo 10 e 11,8 % em peso de fósforo apresentaram aumento da densidade, ou seja compactação da liga, de respectivamente 0,2 e 0,1 %.

IV.4.3- Conclusão Parcial

Após tratamento térmico, o ganho de microdureza, para os revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ é tanto mais elevado quanto maior a quantidade de partículas incorporadas à matriz metálica. Possivelmente, o papel inibidor de crescimento cristalino exercido pelas partículas exalta o endurecimento estrutural após tratamento térmico.

A variação da espessura dos revestimentos antes e após tratamento térmico sugere também, que os revestimentos sofram um efeito de compactação da matriz metálica após tratamento térmico.

Supondo que a um mesmo percentual em volume, mas em maior quantidade, a incorporação de partículas de pequeno tamanho deve limitar o crescimento cristalino e exaltar o endurecimento da matriz, revestimentos compósitos contendo partículas cujo tamanho informado pelo fornecedor é de 30 nm, serão elaborados em etapa posterior.

IV.5- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀

Como foi verificado anteriormente (§IV.2.1-), a variação da concentração de partículas em suspensão no eletrólito exerce influência sobre a característica dos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ obtidos, tendo sido observado, para elevadas concentrações de partículas em suspensão, o aumento do número de partículas incorporadas por unidade de área associado a diminuição do tamanho das mesmas.

Considerando-se que inúmeras aplicações práticas desses revestimentos exigem que a resistência ao desgaste esteja associada a uma excelente resistência à corrosão, nessa etapa do trabalho, foi estudada a influência do número de partículas incorporadas sobre o comportamento eletroquímico dos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀. Observou-se o efeito do tamanho e da quantidade das partículas incorporadas sobre o comportamento eletroquímico desses revestimentos com e sem tratamento térmico.

Para isso foram realizados ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e impedância eletroquímica em NaCl 0,6 M.

IV.5.1- Voltametria Cíclica

Diversos autores mencionam a passivação, ou ainda estado quase passivo de ligas Ni-P em meio de HCl ao contrário do níquel que se dissolve ativamente neste meio. Essa passivação é atribuída ao fato de que o fósforo não se oxida completamente a elevados potenciais e que após polarização anódica a superfície da liga torna-se enriquecida em fósforo ⁽⁴⁰⁾. Schenzel et al ⁽⁵⁰⁾ concluíram que ligas amorfas Ni-P têm sua resistência à corrosão aumentada em relação a ligas cristalinas devido à ausência de contorno de grão e à tendência à formação de um filme superficial com características passivantes. No entanto, a resistência à corrosão localizada é limitada em um meio com elevada concentração de cloreto e a flutuação da quantidade de fósforo no depósito pode levar à formação de micro pares galvânicos que podem ser a causa de corrosão localizada dessas ligas quando não existem defeitos macroscópicos ⁽⁹²⁾.

O objetivo principal desta etapa do trabalho é observar o comportamento eletroquímico dos revestimentos compósitos. Para isso, foram selecionados os revestimentos indicados na Tabela 8.

Tabela 8: Relação entre a quantidade de SiC₆₀₀ em suspensão e a quantidade de SiC₆₀₀ incorporado ao depósito em % volume SiC₆₀₀ e em número partículas/unidade de área.

Amostra	[SiC ₆₀₀] eletrólito	Quantidade de partículas incorporadas ao revestimento	
	SiC ₆₀₀ (g.L ⁻¹)	SiC ₆₀₀ (α _v) (% volume)	SiC ₆₀₀ (α _{np/A}) (partículas/μm ²)
Ni-P	0	0	0
Ni-P-SiC40	40	8,4	0,82
Ni-P-SiC80	80	17,9	0,84
Ni-P-SiC200	200	16,7	1,44

Na primeira varredura de (-400 mV a +200 mV), pode-se observar, como mostra a Figura 57, que o revestimento Ni-P-SiC200 desenvolveu inicialmente maiores densidades de corrente em relação aos outros revestimentos seguido pelos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40 e Ni-P-SiC80, que apresentaram densidades de corrente muito baixas.

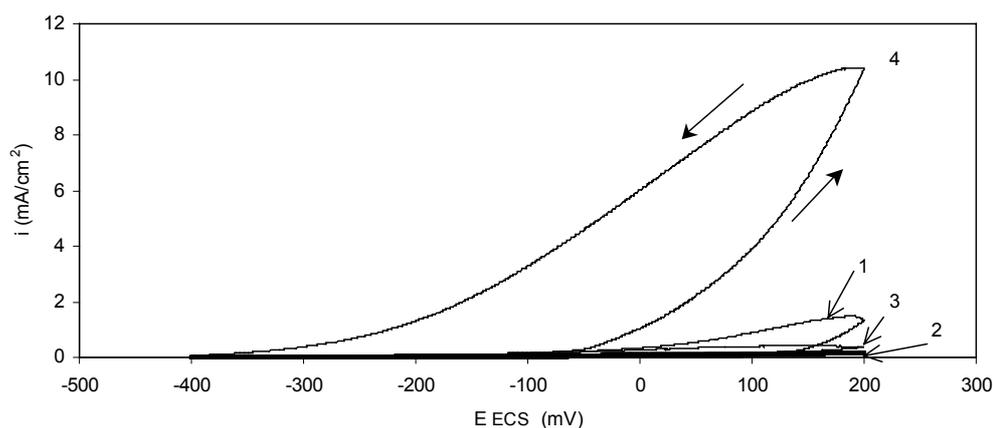


Figura 57: Voltamogramas dos revestimentos compósitos sem tratamento térmico: 1) Ni-P; 2) Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4) Ni-P/SiC200 (1ª varredura); NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹

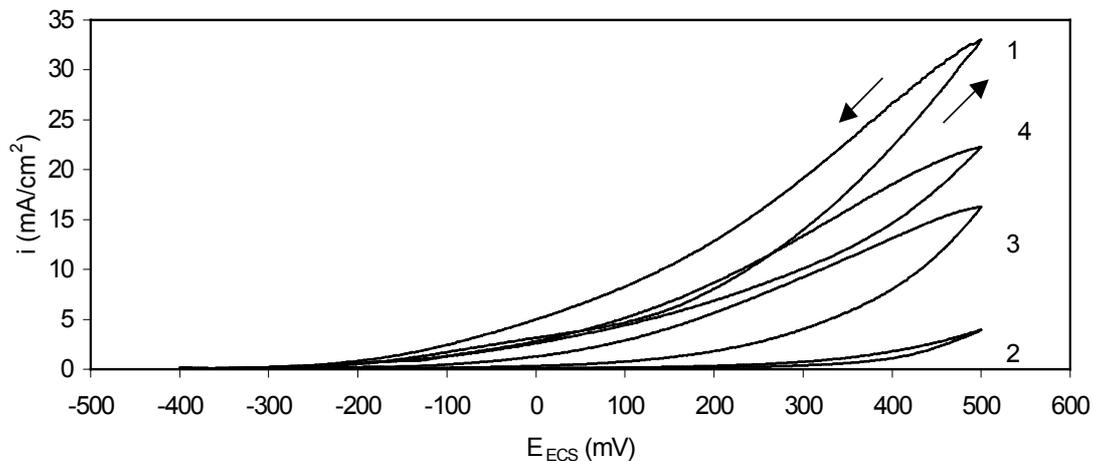


Figura 58: Voltamogramas dos revestimentos compósitos sem tratamento térmico: 1) Ni-P; 2) Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4) Ni-P/SiC200 (2ª varredura); NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Porém, na 2ª varredura (-400 mV a +500 mV) quando então os sistemas foram polarizados em direção a potenciais mais positivos, pode-se observar, a partir da Figura 58, que os revestimentos com incorporação de partículas desenvolveram menores densidades de corrente comparadas ao revestimento Ni-P. Este efeito pode ser atribuído ao fato de que a superfície de revestimentos compósitos apresenta-se parcialmente coberta por partículas de carbeto de silício. Garcia et al ⁽⁹³⁾ já haviam mencionado, que a presença de partículas inertes em matriz metálica de Ni, para revestimentos compósitos Ni/SiC (SiC $5\mu\text{m}$), apresentava um aspecto favorável quanto à resistência à corrosão dos revestimentos compósitos, pois de um modo geral, com a superfície coberta por partículas de SiC, a área exposta da matriz metálica de níquel era reduzida e o potencial de circuito aberto deslocado no sentido de potenciais mais nobres.

No presente trabalho não foi observada relação entre o potencial de circuito aberto e a presença de partículas incorporadas ao revestimento Ni-P, como mostra a Tabela 9. No entanto, observou-se o aumento da densidade de corrente com o aumento da quantidade de partículas para os revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ (Figura 58). Esse efeito é provavelmente devido ao aumento da quantidade de partículas incorporadas, e conseqüente redução do tamanho das mesmas. Como foi mostrado anteriormente (Figura 29, Figura 30) e em trabalhos já publicados ^(94, 95) a quantidade de

partículas incorporadas ($\alpha_{np/A}$) aumenta com a concentração de partículas em suspensão, ainda que o percentual em volume de SiC₆₀₀ mantenha-se praticamente constante (Tabela 8). Para elevadas concentrações de partículas em suspensão esse efeito está associado a um processo seletivo que favorece a incorporação preferencial das partículas menores.

Tabela 9: Potencial de circuito aberto ⁽²⁾ dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC antes e após tratamento térmico.

Amostra	Ecor _{ECS} (mV)	
	Revestimentos como depositado	Revestimentos após tratamento térmico
Ni-P	-350	-269
Ni-P-SiC40	-358	-259
Ni-P-SiC80	-346	-269
Ni-P-SiC200	-362	-271

Os revestimentos compósitos Ni-P-SiC200 desenvolveram maiores densidades de corrente que os revestimentos Ni-P-SiC80 e, no entanto, possuem a mesma quantidade de partículas de SiC₆₀₀ incorporadas em percentual em volume (α_v). No entanto, para o revestimento compósito Ni-P-SiC200 o número de partículas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$) é aproximadamente 50 % maior comparado ao revestimento Ni-P-SiC80. O aumento do número de partículas incorporadas ocasiona o aumento da área de interface matriz metálica/partícula, e no caso dos revestimentos compósitos sem tratamento térmico favorece o desenvolvimento de maiores densidades de corrente.

Nesse caso, o fato de existirem partículas incorporadas à matriz metálica, inicialmente parece favorecer a resistência à corrosão, entretanto, com o aumento da

² A medida do potencial de circuito aberto foi realizada após 30 minutos de imersão no eletrólito, para estabilização do potencial.

quantidade dessas partículas, aumenta-se também a área de interface entre partícula e matriz metálica, ocasionando o aumento da formação de descontinuidades entre a partícula e a matriz (Figura 59). Nesse caso, o revestimento compósito tende a apresentar um comportamento desfavorável com relação à resistência à corrosão localizada.

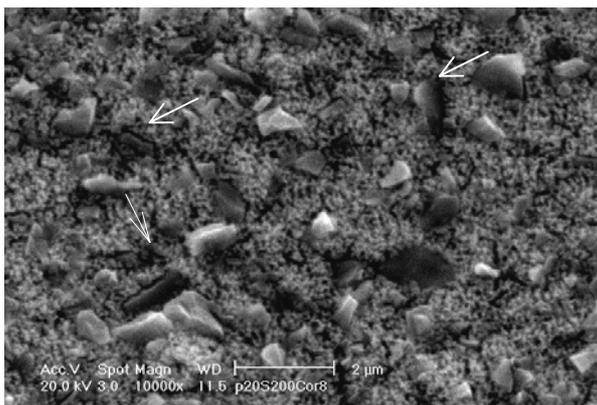


Figura 59: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni-P-SiC₂₀₀ sem tratamento térmico, após ensaio de voltametria cíclica (as setas destacam as descontinuidades na interface Ni-P/SiC₆₀₀)

Alguns autores já haviam verificado ^(78, 79, 80, 81, 93, 96), que a dissolução de revestimentos compósitos, do tipo matriz metálica/partícula, ocorre em alguns casos no contorno da partícula, ou seja, na interface matriz metálica/partícula, como mostra a Figura 60, onde a dissolução da matriz de níquel é facilmente observada devido ao grande tamanho das partículas. No entanto, isso depende ainda, do tipo da partícula incorporada, bem como do meio ao qual o revestimento é exposto.

Verelst ^(12, 14) também observou a presença de descontinuidades na interface partícula/matriz metálica para revestimentos compósitos Ni-Al₂O₃.

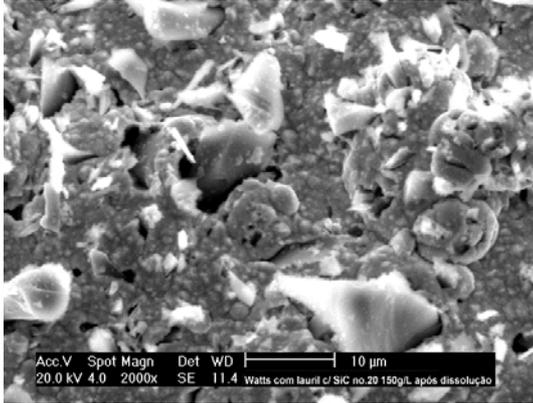


Figura 60: Micrografia do revestimento composto Ni-SiC (SiC com tamanho de grão entre $0,81 \mu\text{m}$ e $19,88 \mu\text{m}$) após dissolução anódica em NaCl $0,6 \text{ M}$ ^(79, 97)

Para revestimentos após tratamento térmico (Figura 61), observou-se na 1ª varredura (-400 mV a $+200 \text{ mV}$) que os sistemas desenvolveram densidade de corrente muito menor, comparadas àquelas desenvolvidas pelos revestimentos sem tratamento térmico (Figura 57). Isto pode ser observado também na Tabela 9, pois o potencial de circuito aberto dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC praticamente não varia em função da presença ou da quantidade de partículas incorporadas ao depósito, porém desloca-se no sentido de potenciais mais nobres quando esses revestimentos recebem tratamento térmico, indicando dessa forma que o tratamento térmico contribui inicialmente para o aumento da resistência à corrosão desses revestimentos.

Os sistemas Ni-P-SiC80 e Ni-P-SiC200 foram aqueles que apresentaram maior histerese e ainda dois picos de dissolução, na primeira varredura, como mostra Figura 61. Um pico entre os potenciais de -200 mV e 0 mV aparece também na varredura de ida.

Hofmann et al. ⁽⁹⁸⁾ estudaram a dissolução de ligas Ni-P em $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à $T = 88 \text{ }^\circ\text{C}$ (varredura de $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a $+600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) e verificaram, para uma mistura de material cristalino e amorfo, duas correntes máximas de dissolução à $-150 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e outra à $+300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, correspondentes respectivamente à dissolução da fase cristalina e amorfa. Enquanto para ligas amorfas observaram nessas condições apenas um pico de dissolução à aproximadamente $+300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Dessa forma, o comportamento verificado para os revestimentos Ni-P-SiC80 e Ni-P-SiC200, após tratamento térmico, sugere dois passos de dissolução. A presença dos dois picos foi observada somente para as amostras após tratamento térmico quando então ocorreu a transformação da fase amorfa em Ni_3P e $\text{Ni}_{(\text{cfc})}$ conforme etapas mencionadas anteriormente (§II.1.2-).

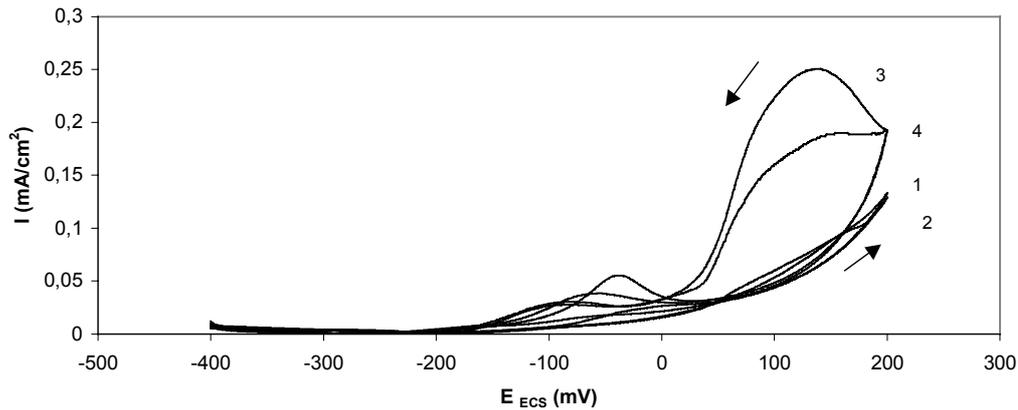
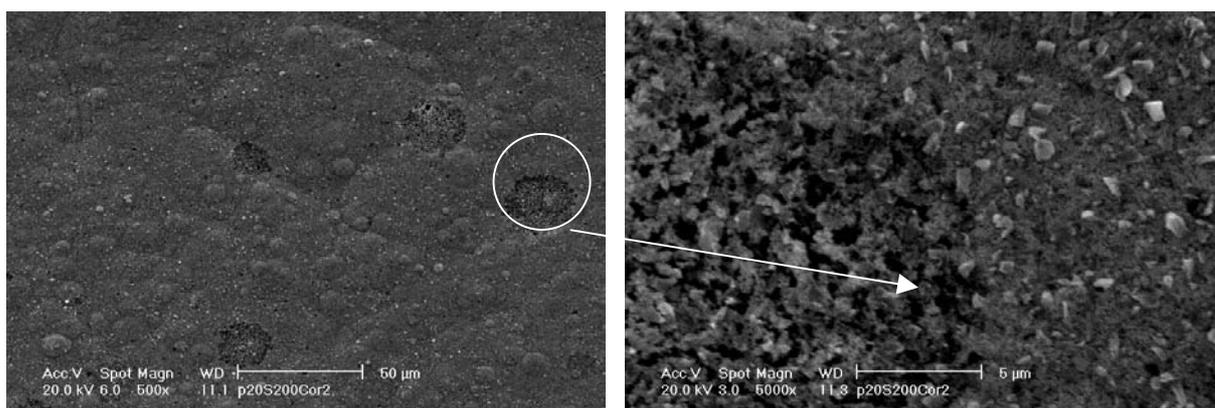


Figura 61: Voltamogramas dos revestimentos compósitos com tratamento térmico: 1) Ni-P; 2) Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4) Ni-P/SiC200 (1ª varredura); NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

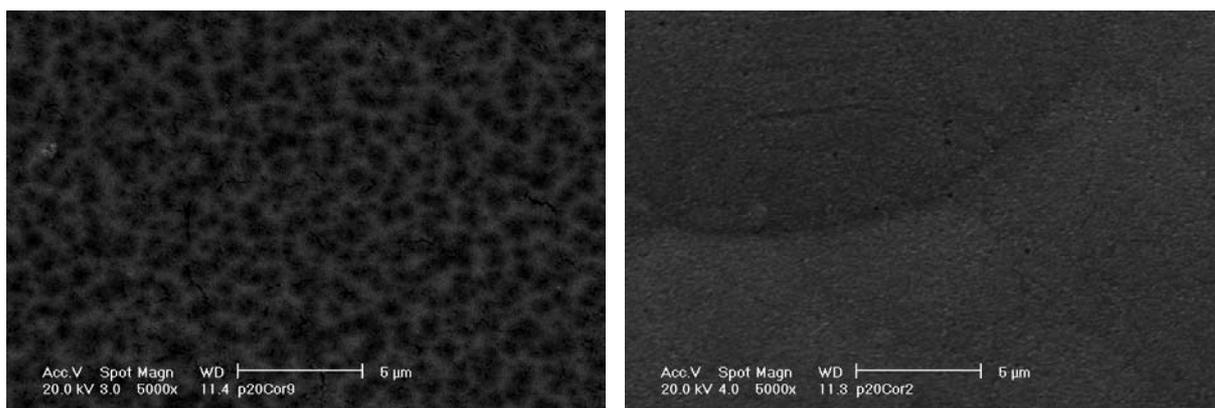
Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P-SiC200 mostram a corrosão em regiões localizadas da amostra (Figura 62), o que não foi no entanto observado para as amostras Ni-P (Figura 63b). Isso sugere a influência da presença das partículas sobre o processo de precipitação e coalescência de Ni_3P e $\text{Ni}_{(\text{cfc})}$, durante o tratamento térmico o que pode ocasionar a formação de regiões heterogêneas no revestimento, promovendo a dissolução preferencial e acentuada em determinadas regiões.



a)

b)

Figura 62: Micrografias obtidas no MEV : a) revestimento composto Ni-P-SiC200 com tratamento térmico após ensaio de voltametria cíclica e b) em detalhe



a)

b)

Figura 63: Micrografias obtidas no MEV para os revestimento composto Ni-P, após ensaio de voltametria cíclica: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico

Ainda, como mostra a Figura 64, o revestimento Ni-P após tratamento térmico, desenvolve menor densidade de corrente comparativamente ao revestimento Ni-P sem tratamento térmico. E como pode-se observar a partir da Figura 63b, após tratamento térmico não ocorre a formação de um filme cinza escuro, o qual foi observado na amostra sem tratamento térmico Figura 63a. A formação desse filme cinza escuro sobre a superfície de revestimentos Ni-P já foi observada por outros autores ^(29, 50) que mencionaram a característica não protetiva desse filme.

A diferença do comportamento eletroquímico das ligas Ni-P após tratamento térmico, em relação ao Ni-P sem tratamento térmico, pode estar relacionada à formação de Ni₃P (composto intermetálico de alta estabilidade termodinâmica), concordando com os resultados observados por Salvago et al ⁽⁹²⁾ e diversos outros autores ^(50, 51), que observaram em diferentes condições, um melhor desempenho com relação à resistência à corrosão para ligas Ni-P com elevados teores em fósforo, após tratamento térmico, o que atribuíram à presença de Ni₃P.

Lima Neto ⁽⁴⁰⁾ mostrou que ligas amorfas após cristalização ocasionada pelo tratamento térmico a 400 °C em atmosfera de argônio, apresentaram em polarização, o potencial de corrosão deslocado no sentido de potenciais mais positivos, o que está de acordo com os resultados obtidos na Tabela 9 e na Figura 64.

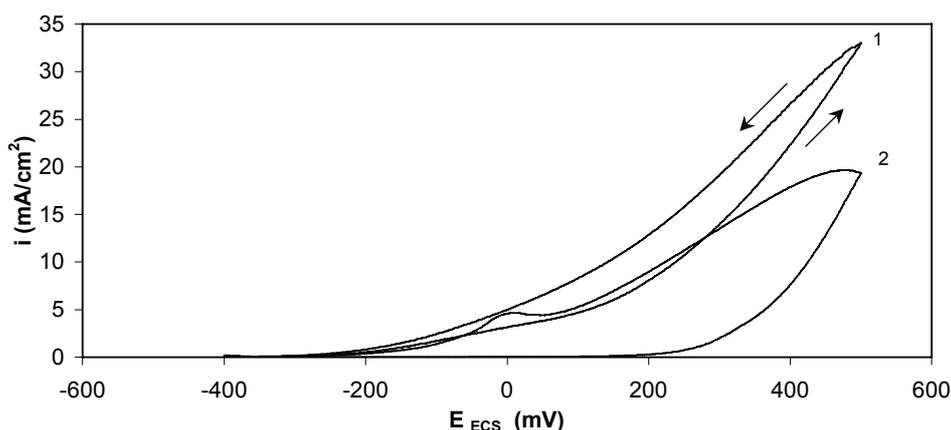


Figura 64: Voltamogramas (2ª varredura) dos revestimentos Ni-P: 1- sem tratamento térmico, 2- com tratamento térmico; NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹

Ainda que o potencial de circuito aberto (Tabela 9) mostre, que de maneira geral, os revestimentos após tratamento térmico apresentam potenciais mais nobres, os voltamogramas da Figura 65 mostram que a incorporação de partículas atua desfavoravelmente em relação à resistência à corrosão para os revestimentos Ni-P-SiC, e ainda, conforme pode-se observar através da Figura 66, após tratamento térmico a resistência à corrosão dos revestimentos Ni-P-SiC diminui com o aumento da quantidade de partículas incorporadas.

Uma hipótese para explicar esse fenômeno baseia-se no fato de que o tratamento térmico promove a compactação da matriz metálica, como foi verificado nesse trabalho (§IV.4.2-), podendo diminuir a coesão entre a matriz metálica e a partícula, aumentando dessa forma a área de descontinuidade nessa interface. No entanto, as fotos obtidas no MEV (Figura 62) mostraram a corrosão em regiões localizadas para os revestimentos contendo partículas incorporadas e tratados termicamente. Isso sugere, como foi explicado anteriormente, um possível efeito da formação de heterogeneidades na matriz metálica o que prejudicou o desempenho quanto á resistência á corrosão desses revestimentos comparativamente ao revestimento Ni-P após tratamento térmico.

Esse efeito é tão mais evidente quanto maior a quantidade de partículas incorporadas e parece depender mais do percentual em volume de SiC₆₀₀ incorporado do que do número de partículas de SiC incorporado por unidade de área, pois nesse caso revestimentos Ni-P-SiC80 apresentaram comportamento muito semelhante ao revestimento Ni-P-SiC200 (Figura 66).

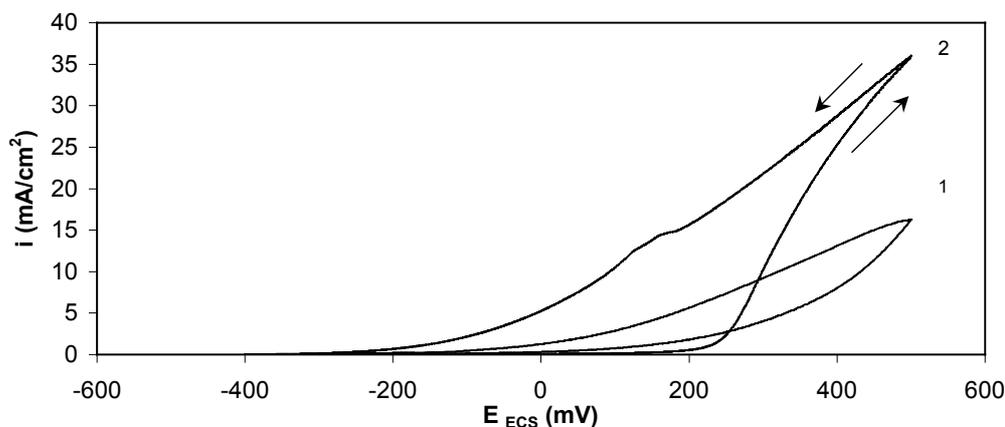


Figura 65: Voltamogramas (2ª varredura) dos revestimentos Ni-P-SiC80 (SiC 80 g.L⁻¹): 1- sem tratamento, 2- com tratamento térmico; NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹

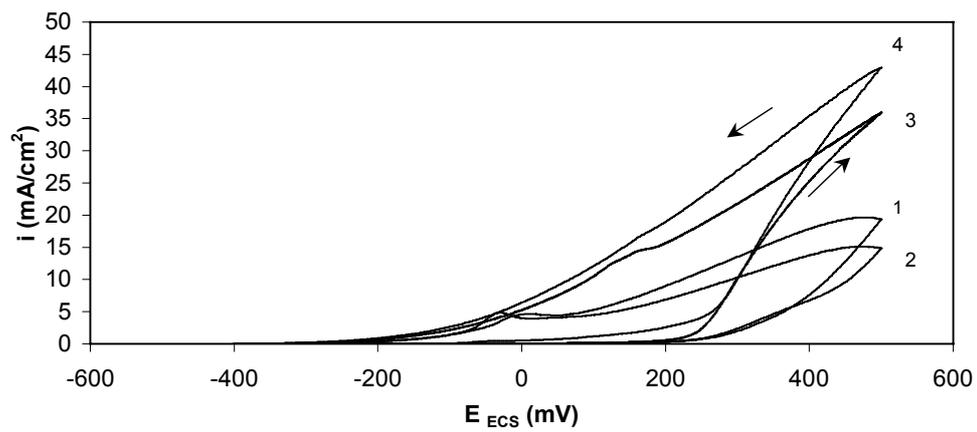


Figura 66: Voltamogramas dos revestimentos compósitos Ni-P e Ni-P-SiC após tratamento térmico (2^a varredura): 1) Ni-P; 2) Ni-P/SiC40; 3) Ni-P/SiC80; 4) Ni-P/SiC200; NaCl 0,6 M e velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹

IV.5.2- Impedância eletroquímica

Para complementar a avaliação do comportamento eletroquímico dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀, foram realizados estudos de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto dos sistemas.

Os dados de impedância foram graficamente expressos através do diagrama de Nyquist, os quais representam, um plano complexo no qual as coordenadas x e y são, respectivamente, a parte real (ZRe) e o negativo da parte imaginária ($-ZIm$) da impedância. Cada ponto corresponde à medida da impedância do sistema em uma frequência determinada, as frequências decrescendo no sentido crescente do eixo x. Dessa forma, a resistência de polarização do sistema foi obtida pela intersecção do arco em baixa frequência com o eixo real, ainda que por extrapolação, (sendo subtraído desse valor a resistência do eletrólito, a qual é obtida pela intersecção do arco em alta frequência com o eixo real).

Os diagramas de Nyquist obtidos na primeira hora de imersão em NaCl 0,6M, para os revestimentos sem tratamento térmico (Figura 67a) mostram que os revestimentos de um modo geral apresentaram valores de resistência de polarização muito próximos, exceto o revestimento Ni-P-SiC₂₀₀. Um comportamento semelhante foi observado para os revestimentos tratados termicamente (Figura 67b), ainda que os valores de resistência de polarização observados nesse caso sejam na ordem de 20 k Ω .cm² contra valores de resistência na ordem de 40 k Ω .cm² para revestimentos sem tratamento térmico.

Após 24 horas em imersão (Figura 68a e Figura 68b) os revestimentos apresentaram, de um modo geral, o aumento dos valores de resistência de polarização, sendo que o revestimento Ni-P sem tratamento térmico corresponde aquele que apresentou o maior valor de resistência comparativamente a todos os demais revestimentos com ou sem tratamento térmico. Ainda, os revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ com tratamento térmico apresentaram a evolução da resistência de polarização no sentido do aumento da quantidade de partículas incorporadas ($\alpha_{np/A}$) ao revestimento compósito (Figura 68b). No entanto, para os revestimentos sem tratamento térmico, a variação da resistência de polarização pareceu estar mais associada à presença ou não de partículas incorporadas à matriz metálica, do que a quantidade das mesmas. Os revestimentos sem

tratamento térmico apresentaram a tendência à diminuição da resistência de polarização com aumento da quantidade de partículas incorporadas (Figura 68a).

Com 72 horas de imersão os revestimentos com e sem tratamento térmico apresentaram a evolução da resistência no sentido do aumento da quantidade de partículas incorporadas e valores relativamente próximos (Figura 69a e Figura 69b), enquanto o revestimento Ni-P sem tratamento apresentou o maior valor de resistência observado (Figura 69a).

De um modo geral a presença de partículas após 576 horas de imersão parece favorecer o aumento da resistência de polarização dos revestimentos Ni-P com tratamento térmico, mas no entanto, a quantidade de partículas incorporadas ao revestimentos compósito parece influenciar pouco (Figura 70b). Os revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ com e sem tratamento térmico apresentaram valores de resistência aproximados, tendo sido observado um comportamento oposto para o Ni-P tratado termicamente (Figura 70b) em comparação ao mesmo revestimento sem tratamento térmico (Figura 70a). Ou seja, enquanto o revestimento Ni-P sem tratamento térmico apresentou resistência de polarização na ordem de 80 k Ω .cm² o revestimento Ni-P com tratamento térmico apresentou um valor de resistência de polarização na ordem de 13 k Ω .cm². O comportamento dos sistemas se mantém praticamente constante com 1200 horas de imersão em NaCl 0,6 M (Figura 71a e Figura 71b). Outros autores ⁽⁹⁾ já haviam verificado em estudos de impedância para ligas Ni-P um valor de resistência de polarização maior para revestimentos sem tratamento térmico comparativamente aqueles tratados termicamente, e atribuíram esse efeito ao fato de que antes do tratamento térmico a liga é amorfa e isso favorece o comportamento quanto à resistência à corrosão.

No entanto, verificou-se no presente trabalho, que o revestimento Ni-P sem tratamento térmico, apresentou um comportamento distinto de todos os demais sistemas. Observou-se a oscilação dos valores de resistência durante todo o tempo de imersão (Figura 74b), indicando que esse corresponde ao sistema mais instável comparativamente a todos os outros revestimentos com ou sem tratamento térmico. O revestimento Ni-P foi aquele que desenvolveu maiores valores de resistência a partir de 24 horas de imersão apresentando ao final do ensaio uma resistência muito superior em relação aos outros sistemas, no entanto o valor de resistência observado é oscilante e as micrografias obtidas por MEV (Figura 72b e Figura 72c) mostram a formação de pites na superfície do revestimento (o que não foi observado para o revestimento Ni-P com

tratamento térmico, como mostra a Figura 72a, ou mesmo para os revestimentos compósitos Figura 73) indicando portanto que os diagramas de impedância obtidos não correspondem a um circuito constituído apenas pela resistência do eletrólito, a resistência de polarização e capacitância do revestimento (o que também pode ser dito com relação aos demais sistemas). Com isso, a resistência obtida pela intersecção do fenômeno de baixa frequência com o eixo real (menos o valor da resistência do eletrólito) não corresponde somente à resistência de polarização, mas possivelmente a outros fatores que ocorrem simultaneamente durante o processo de ataque da superfície do revestimento Ni-P.

Como mostrou a evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão (Figura 75), o tratamento térmico apresenta um efeito benéfico sobre o comportamento dos revestimentos Ni-P, deslocando-o no sentido de um comportamento menos ativo no meio estudado. Esse resultado concorda também com os resultados mencionados por outros autores ⁽⁵⁰⁾ que observaram um melhor comportamento com relação à corrosão por pites para as ligas Ni-P, com elevado teor em fósforo, após tratamento térmico. A evolução do potencial de circuito aberto com o tempo (Figura 75) mostrou também que o revestimento Ni-P sem tratamento térmico apresentou um comportamento mais ativo, do início ao fim do ensaio e (no decorrer de 1200 horas de imersão) comparativamente ao revestimento Ni-P tratado termicamente.

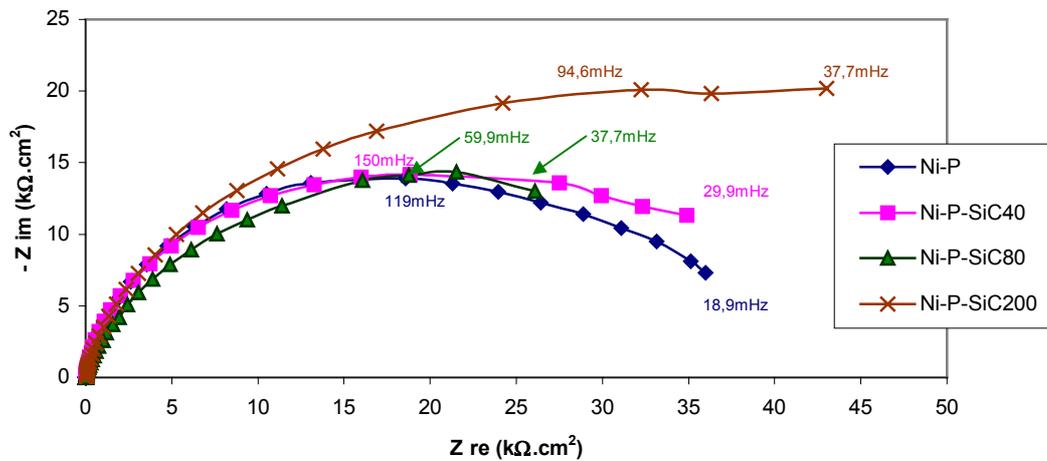
Já os revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ sem tratamento térmico, independentemente da quantidade de partículas incorporadas, no início do ensaio apresentaram um potencial de circuito aberto mais ativo em comparação aos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ tratados termicamente, porém com mais de 100 horas de imersão, aproximadamente, os valores dos potenciais de circuito aberto tornaram-se praticamente idênticos mantendo-se constante até o final do ensaio (Figura 76, Figura 77 e Figura 78), indicando dessa forma o efeito, aparentemente favorável, do tratamento térmico para os compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ nas primeiras horas de imersão, para um sistema sem polarização.

Ainda, no caso dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ tratados termicamente, os valores de resistência de polarização observados após 1200 horas de imersão em NaCl 0,6 M, sugerem que a presença das partículas melhora o comportamento quanto à resistência à corrosão desses revestimentos, concordando com os resultados observados por Garcia et al. ⁽⁹³⁾ para revestimentos compósitos Ni-SiC. Para esses autores, esse efeito se deve ao fato de que a superfície ativa de níquel é reduzida devido à presença de

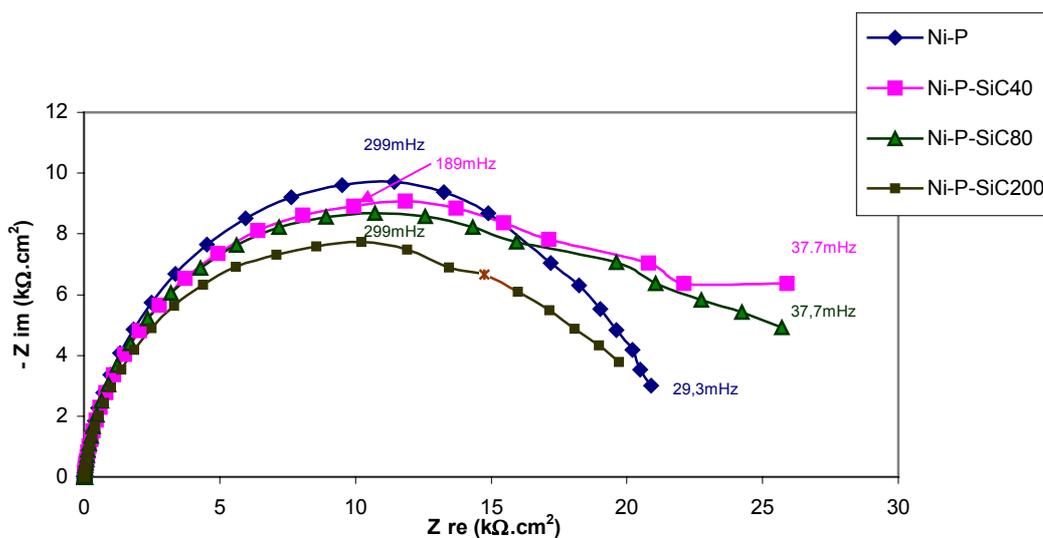
partículas, como já foi explicado anteriormente (§IV.2.1-). Portanto, é preciso considerar que se a presença de partículas diminui a superfície ativa da matriz metálica, o que pode ser interpretado como um efeito benéfico com relação ao comportamento de resistência à corrosão, por outro lado pode provocar o aumento da densidade de corrente local (na região exposta da matriz metálica), ocasionando dessa forma a corrosão mais acentuada em regiões localizadas da matriz metálica, ainda que as densidades de corrente desenvolvidas pelos sistemas sejam menores comparativamente aos revestimentos Ni-P.

Após tratamento térmico (Figura 74a), os revestimentos apresentaram a tendência do aumento da resistência com o aumento da quantidade de partículas incorporadas, o que pode estar associado à combinação da diminuição da área exposta da matriz metálica com aumento da estabilidade da matriz. As micrografias obtidas no MEV mostram a matriz metálica aparentemente mais dissolvida para o revestimento compósito Ni-P-SiC₂₀₀ sem tratamento térmico (Figura 73b) comparativamente ao mesmo revestimento tratado termicamente (Figura 73a), indicando que o tratamento térmico, para esses revestimentos, no potencial de circuito aberto, melhora a resistência à corrosão do revestimento, ao contrário do comportamento observado no ensaio de voltametria cíclica (Figura 65) onde os sistemas foram polarizados em direção a potenciais muito mais positivos em relação ao potencial de circuito aberto. Nesse último caso, a corrosão dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ parece favorecida pelo tratamento térmico. Porém, o revestimento Ni-P-SiC₂₀₀ tratado termicamente (Figura 73a) apresenta uma matriz mais compacta com um aspecto de ter sido menos dissolvida e com a formação de fissuras que parecem originarem-se a partir das partículas. Portanto, ainda que a resistência aumente com a incorporação de partículas, a existência dessas trincas favorece a corrosão localizada enquanto no caso dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₂₀₀ sem tratamento térmico a dissolução da matriz ocorre de forma homogênea.

Como pode-se observar a partir da Figura 74a e da Figura 74b, de um modo geral os valores de resistência $R_{f \rightarrow 0}$ (obtidos por extrapolação do arco em baixa frequência com o eixo real no diagrama de Nyquist), apresentaram uma oscilação importante até 100 horas de imersão, aproximadamente, o que de forma semelhante foi observado também quanto ao potencial de circuito aberto (Figura 75, Figura 76, Figura 77 e Figura 78). Depois de 100 horas de imersão foi observada a formação de um filme cinza escuro sobre a superfície, e a estabilização da tendência dos valores de resistência, sendo que um comportamento semelhante a esse já havia sido observado por Królikowski et al. ⁽²⁹⁾ em estudo do comportamento eletroquímico de ligas Ni-P.

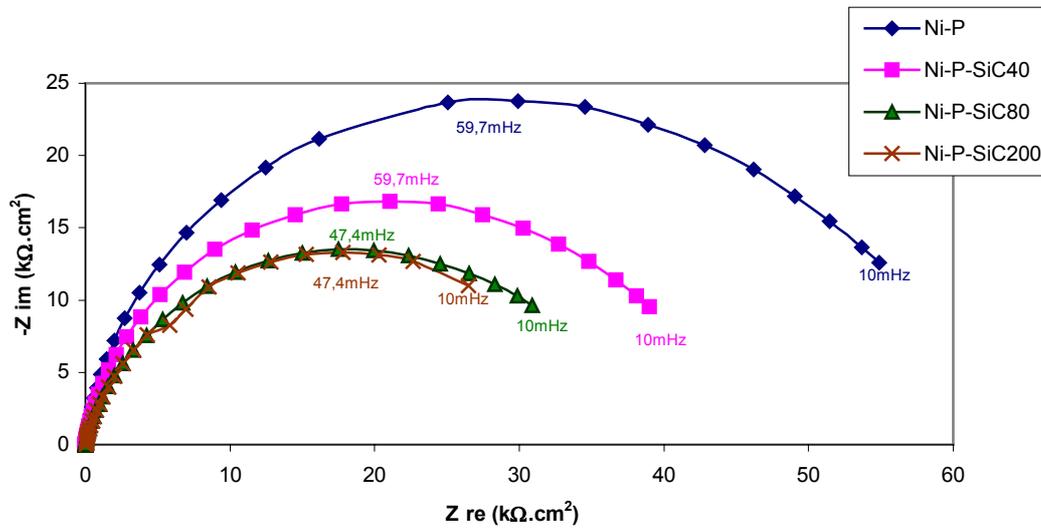


a)

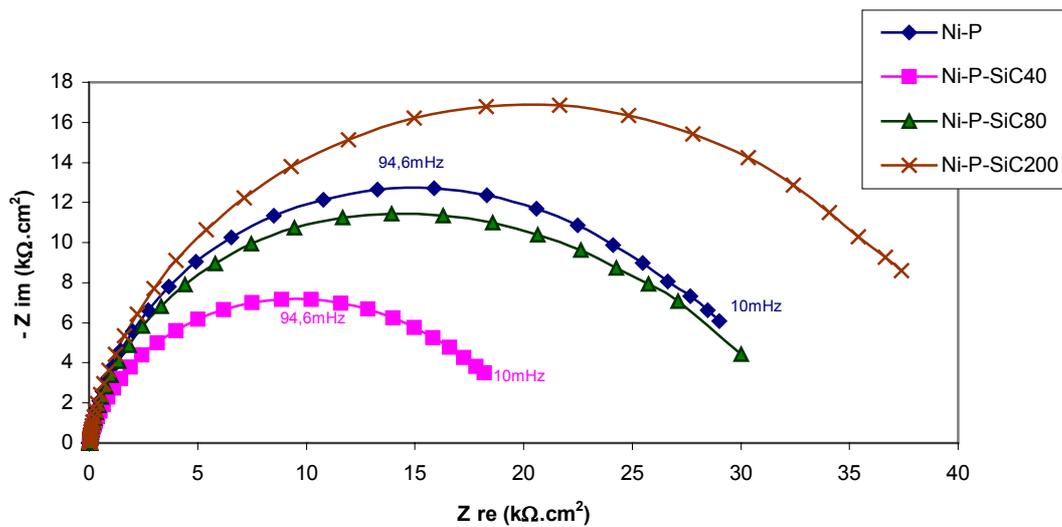


b)

Figura 67: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200, após 1 hora de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.

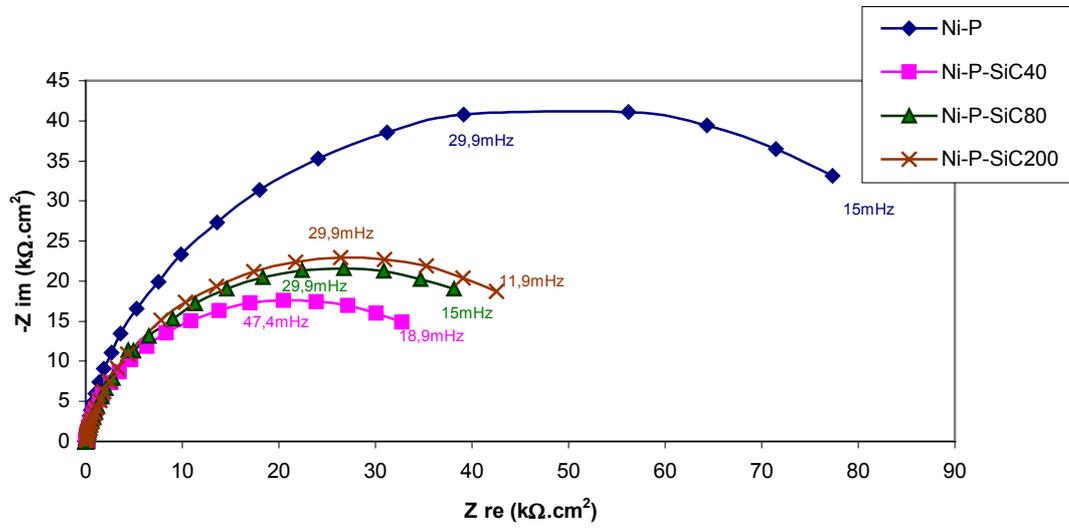


a)

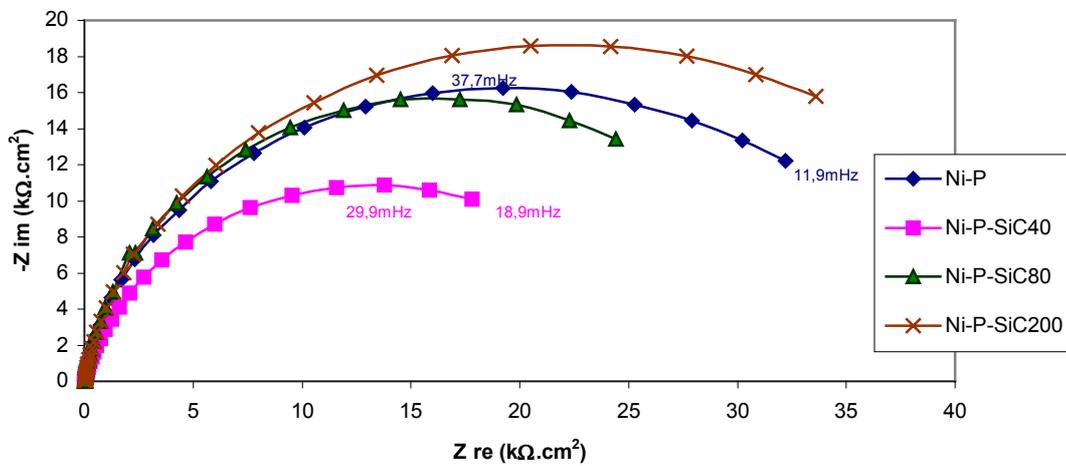


b)

Figura 68: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 24 horas de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.

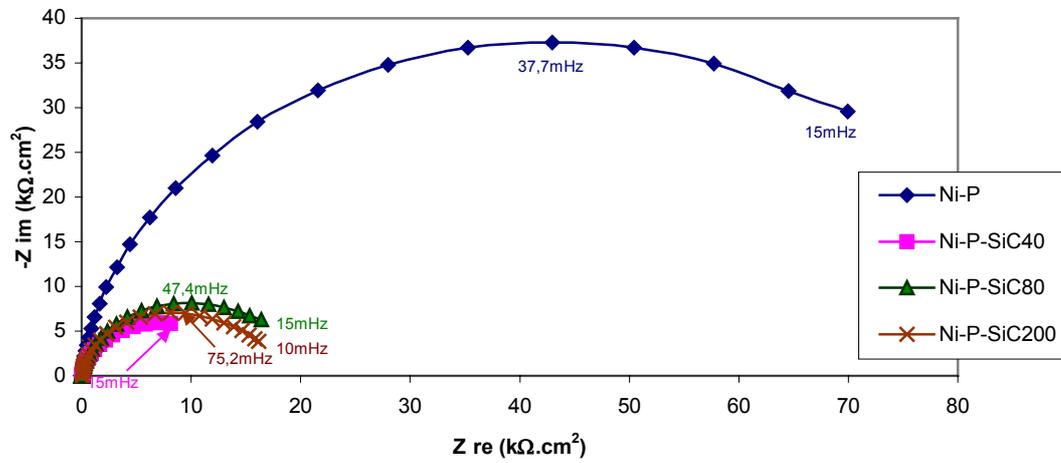


a)

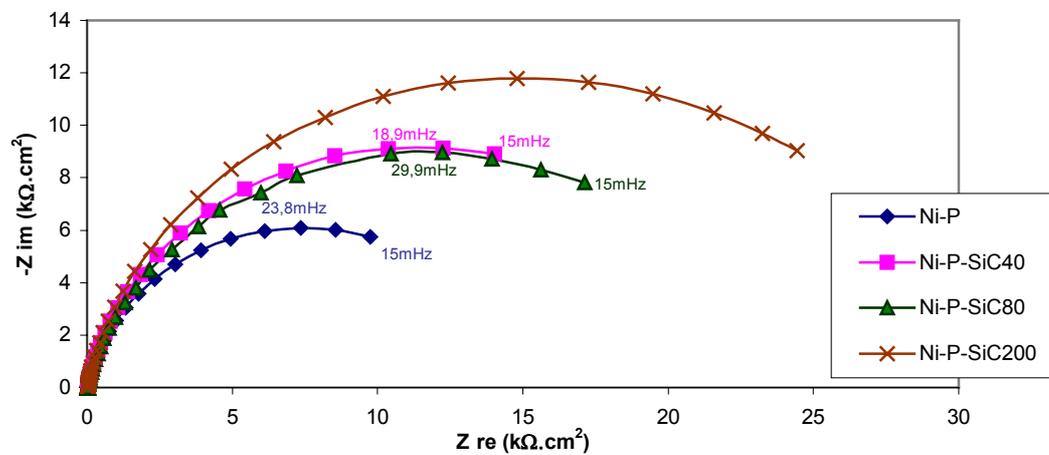


b)

Figura 69: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.

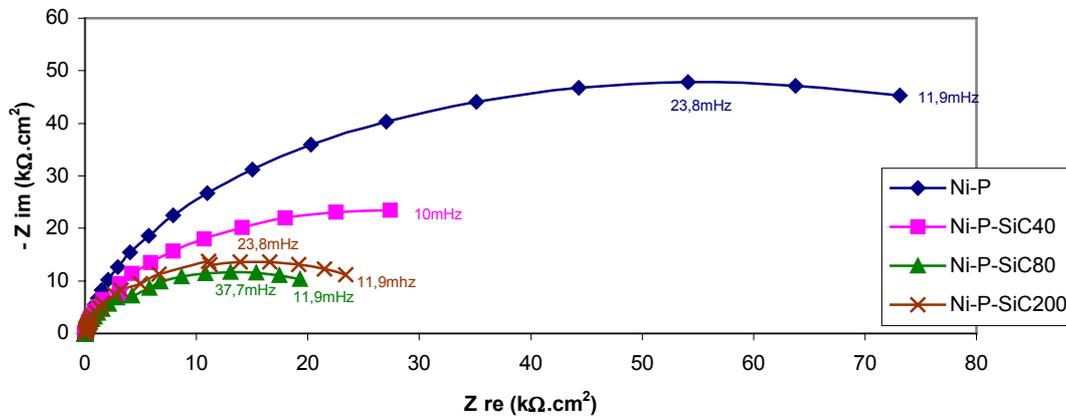


a)

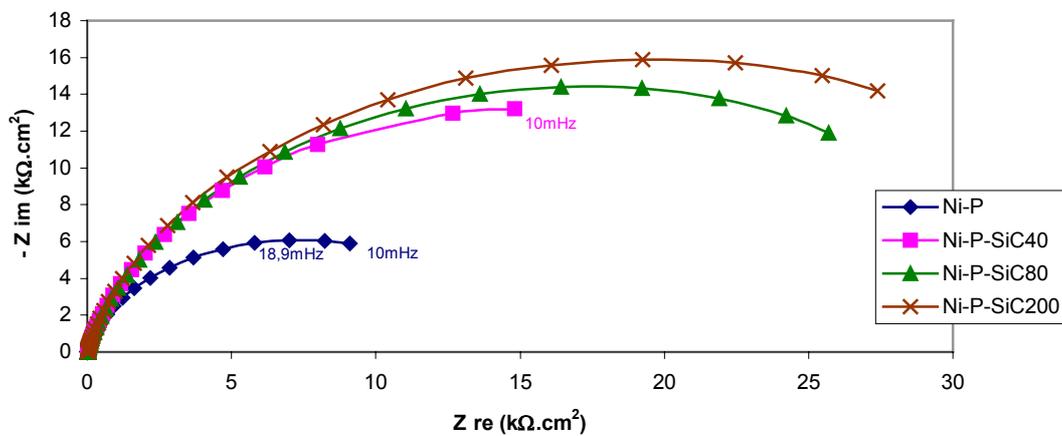


b)

Figura 70: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 576 horas de imersão em NaCl 0,6 M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.

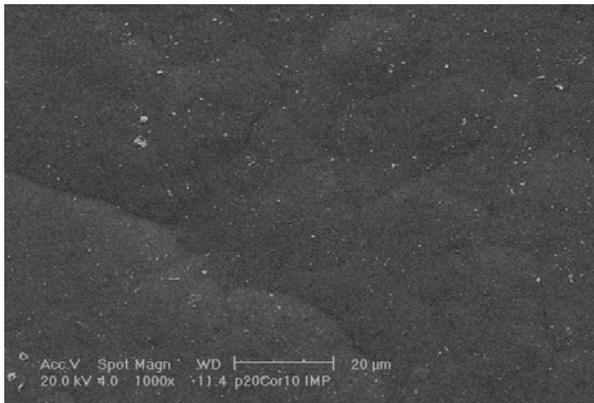


a)

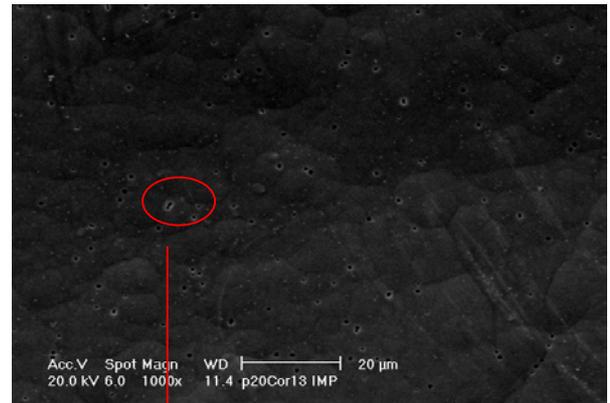


b)

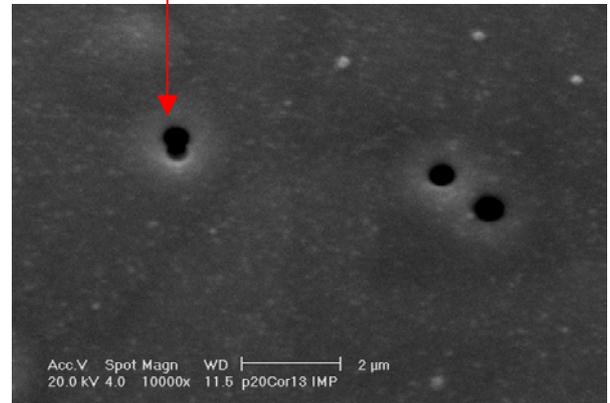
Figura 71: Diagrama de Nyquist dos revestimentos Ni-P, Ni-P-SiC40, Ni-P-SiC80, Ni-P-SiC200 após 1200 horas de imersão em NaCl 0,6M: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.



a)

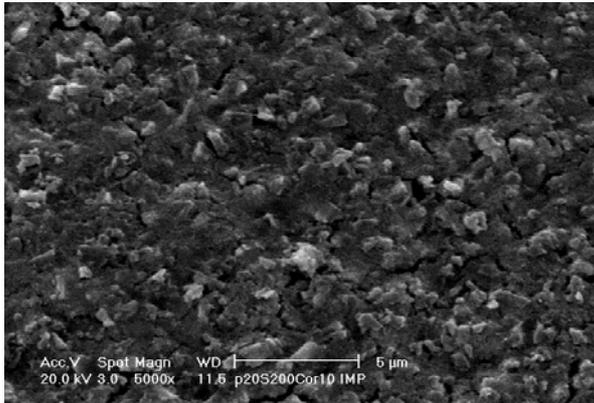


b)

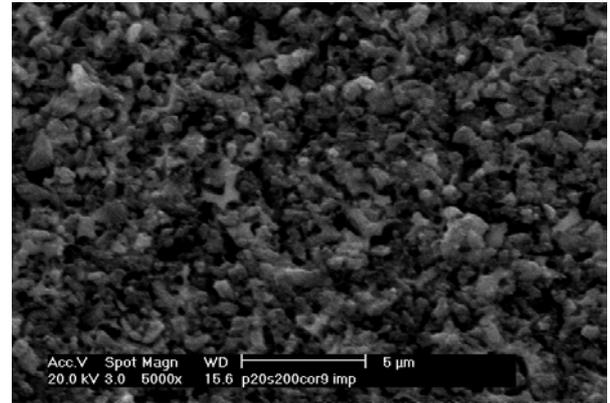


c)

Figura 72: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P após ensaio de impedância eletroquímica (1200 horas de imersão em NaCl 0,6 M): a) com tratamento térmico e b) sem tratamento térmico, e c) detalhe de "b"

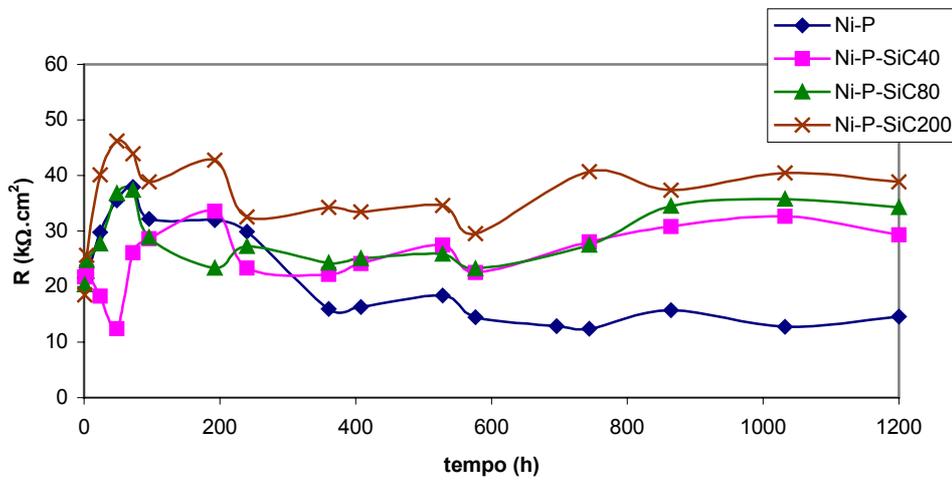


a)

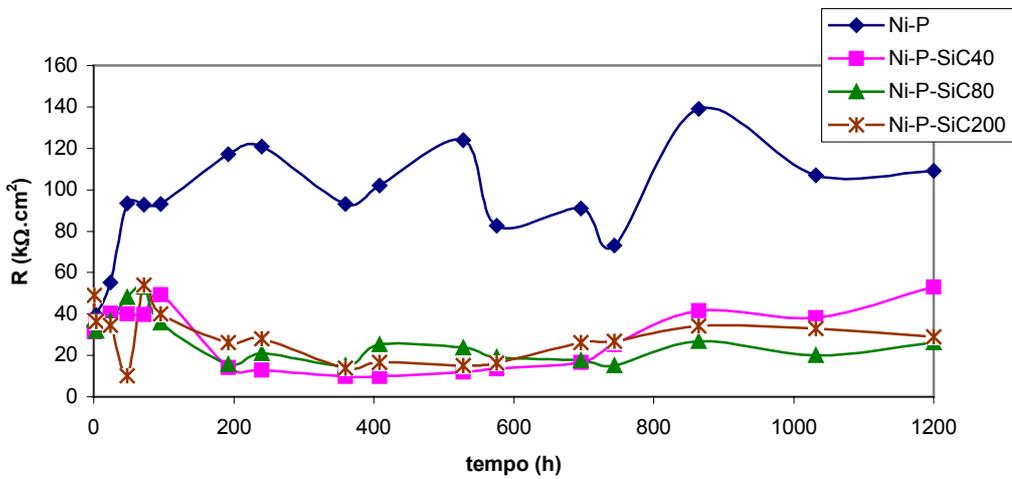


b)

Figura 73: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P-SiC200 após ensaio de impedância eletroquímica (1200 horas de imersão em NaCl 0,6 M): a) com tratamento térmico e b) sem tratamento térmico



a)



b)

Figura 74: Resistência de polarização em função do tempo de imersão para os revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀: a) com tratamento térmico e b) sem tratamento térmico.

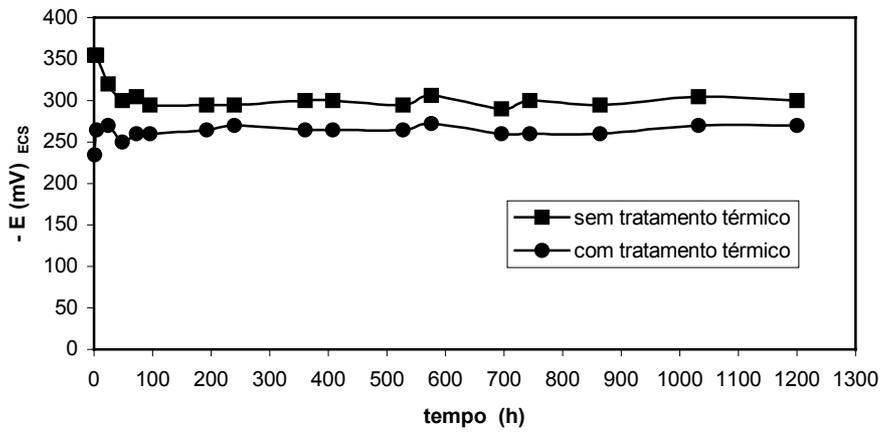


Figura 75: Evolução do potencial de circuito aberto ⁽³⁾ com o tempo para o revestimento Ni-P (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M)

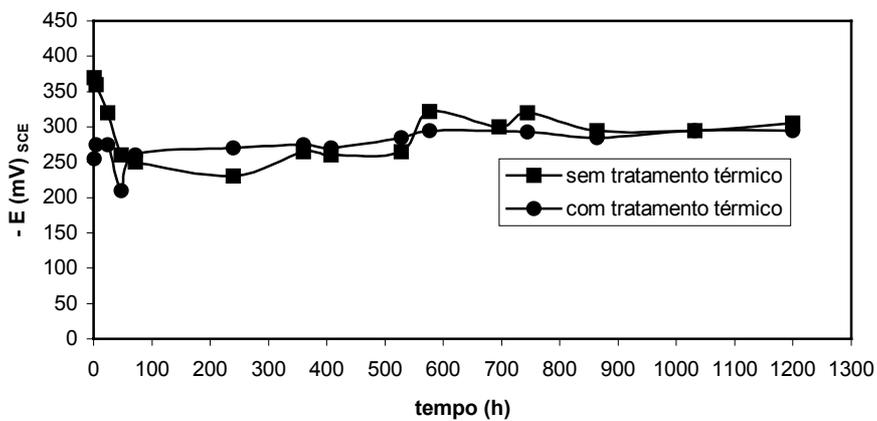


Figura 76: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo para o revestimento Ni-P-SiC40 (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M)

³ A medida da evolução do potencial de circuito aberto foi realizada (para todos os sistemas) 5 minutos após a montagem.

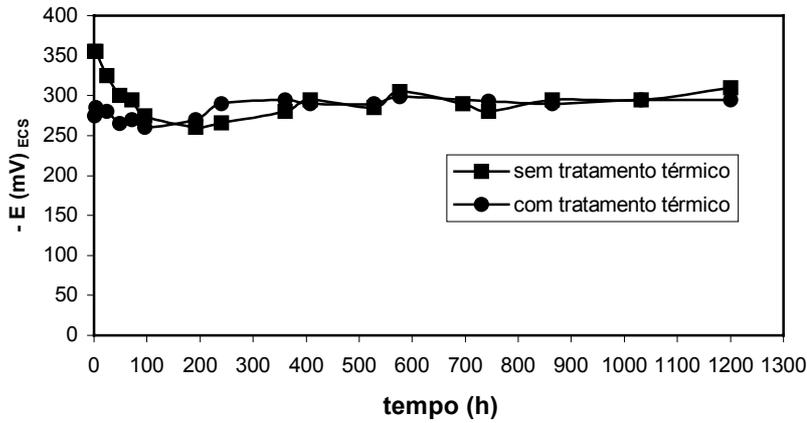


Figura 77: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo para o revestimento Ni-P-SiC80 (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M)

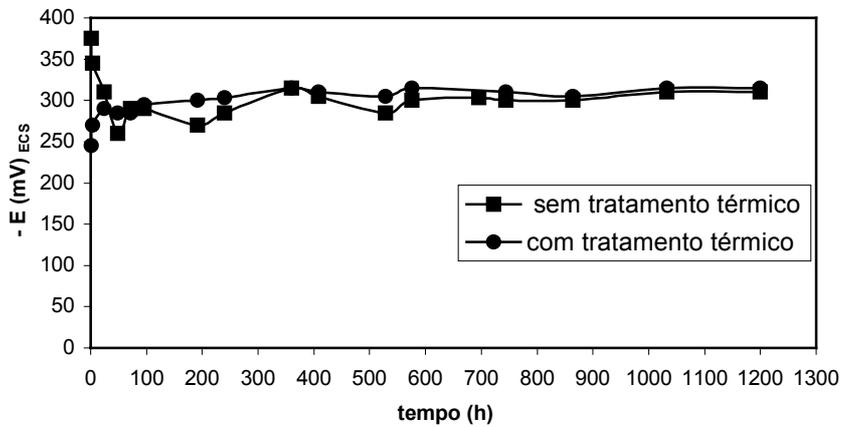


Figura 78: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo para o revestimento Ni-P-SiC200 (solução eletrolítica de NaCl 0,6 M)

IV.5.3- Conclusão Parcial

Para os revestimentos sem tratamento térmico os resultados obtidos a partir de voltametria cíclica mostraram que a presença de partículas diminui a densidade de corrente global desenvolvida pelos revestimentos Ni-P-SiC, pois com a superfície coberta por partículas de SiC a área exposta da matriz de níquel é reduzida. No entanto, o aumento do número de partículas incorporadas provoca o aumento da densidade de corrente desenvolvida pelos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, provavelmente devido ao efeito de interface partícula/matriz metálica que é tão mais importante quanto maior o número de partículas incorporadas e quanto menor o tamanho das mesmas.

Os resultados obtidos por voltametria cíclica, mostraram que o tratamento térmico promove o aumento da resistência à corrosão dos revestimentos Ni-P devido, provavelmente, à formação de intermetálicos de alta estabilidade termodinâmica (como, por exemplo, Ni₃P). No entanto, após tratamento térmico, a presença de partículas na matriz metálica promove a diminuição da resistência à corrosão em comparação ao revestimento Ni-P, devido ao desenvolvimento de corrosão em regiões localizadas da amostra, que sugerem heterogeneidades na matriz metálica ocasionadas pelo efeito da presença de partículas no processo de transformação da matriz metálica durante o tratamento térmico. Esse efeito é tão mais evidente quanto maior a quantidade de partículas incorporadas e parece depender mais do percentual em volume de SiC₆₀₀ incorporado do que do número de partículas de SiC incorporado por unidade de área, pois nesse caso revestimentos Ni-P-SiC80 e Ni-P-SiC200 apresentaram comportamento muito semelhante.

Os revestimentos de modo geral desenvolveram maiores densidades de corrente na varredura catódica (ou seja, no retorno), indicando a ocorrência de corrosão localizada.

Os resultados obtidos por impedância eletroquímica mostraram que o tratamento térmico exerce importante influência sobre a matriz metálica Ni-P, o que também foi possível verificar pela observação do potencial de circuito aberto. Após tratamento térmico os potenciais de circuito aberto foram deslocados no sentido de potenciais menos ativos, e o ensaio de impedância eletroquímica mostrou um melhor resultado quanto à resistência à corrosão para os revestimentos Ni-P tratados termicamente, enquanto o

revestimento Ni-P sem tratamento térmico foi o sistema que apresentou maior flutuação em $R_{f \rightarrow 0}$ e o pior desempenho quanto à resistência à corrosão, concordando com os resultados obtidos por voltametria cíclica.

A presença de partículas parece não alterar de maneira importante o comportamento quanto $R_{f \rightarrow 0}$ dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, no entanto, modifica a forma de dissolução da matriz metálica. Os revestimentos compósitos sem tratamento térmico apresentaram dissolução homogênea da matriz metálica enquanto os revestimentos tratados termicamente apresentaram a formação de trincas a partir das partículas, o que deve favorecer a corrosão localizada mesmo que a densidade de corrente desenvolvida por esses sistemas seja igual ou menor àquela desenvolvida pelos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ sem tratamento térmico.

A partir do estudo do comportamento eletroquímico dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀, pode-se observar que os resultados variam em função da polarização ou não dos sistemas. A avaliação por impedância eletroquímica (realizada no potencial de circuito aberto com a perturbação causada por um sinal senoidal de 10 mV) indica resultados possivelmente mais próximos de situações de uso desses revestimentos, que normalmente não estarão submetidos à polarização.

De um modo geral, os revestimentos Ni-P após tratamento térmico, foram aqueles que apresentaram melhor desempenho com relação à resistência à corrosão. Enquanto, no caso dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, a presença de partículas pode prejudicar o comportamento eletroquímico do revestimento em função da concentração de partículas incorporadas à matriz metálica.

Ainda, os resultados de avaliação do comportamento eletroquímico dos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ mostraram que é delicado interpretar o comportamento, quanto à resistência à corrosão, desses revestimentos em função somente do percentual em volume das partículas incorporadas sem saber a quantidade e o tamanho das mesmas, sugerindo dessa forma que também seja considerado na avaliação do comportamento eletroquímico o número de partículas incorporadas por unidade de área.

IV.6- ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPOSITOS Ni-P-SiC₃₀ (SiC 30 nm)

A partir dos resultados obtidos para os revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, foi possível observar o aumento da dureza com o número de partículas incorporadas ao depósito, o que estava associado à diminuição do tamanho das mesmas. Supondo que a um percentual em volume igual, mas em maior quantidade, a incorporação de partículas de pequeno tamanho deve limitar o crescimento cristalino e exaltar o endurecimento da matriz, revestimentos compósitos foram elaborados a partir de eletrólitos contendo partículas cujo tamanho médio informado pelo fornecedor corresponde a 30 nm.

IV.6.1- Estudo das Suspensões utilizadas para obtenção dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₃₀

Para suspensões com SiC₃₀, a medida da velocidade de sedimentação teve algumas limitações devido ao fato de que essas suspensões apresentaram velocidade de sedimentação muito baixa, comparado aos resultados obtidos com SiC₆₀₀. Por exemplo, a 40 g.L⁻¹, a velocidade de sedimentação verificada para as suspensões contendo SiC₆₀₀ foi de 160 mm/h, enquanto para a suspensão contendo SiC₃₀, o valor observado foi de 2,21 mm/h.

Apesar de valores reduzidos, o comportamento é similar ao das suspensões contendo SiC₆₀₀, pois como mostra a Tabela 10, o aumento da concentração de partículas diminui a velocidade de sedimentação.

Tabela 10: Velocidade de sedimentação (mm/h) em relação à concentração de SiC₃₀ no eletrólito

[SiC₃₀] eletrólito	Velocidade de sedimentação (mm/h)
20 g.L⁻¹	15,9
40 g.L⁻¹	2,21

A Figura 79 mostra que apesar de seguir a mesma tendência, os valores de viscosidade obtidos são muito superiores comparados aos valores de viscosidade para suspensões com SiC₆₀₀ (IV.1.2-) Esse resultado já era esperado se for considerado o fato de que a velocidade de sedimentação comparativamente também diminui de modo importante. Para suspensões de SiC₆₀₀ a 200 g.L⁻¹ a viscosidade observada foi de 0,006 Pa.s e no caso das suspensões com SiC₃₀ este valor foi atingido para uma concentração de partículas em suspensão dez vezes menor (20 g.L⁻¹), o que mostra a importante evolução da viscosidade devido à diminuição do tamanho das partículas de SiC.

De modo semelhante às suspensões de SiC₆₀₀, as suspensão contendo SiC₃₀ apresentaram um comportamento clássico, ou seja, seguem a Lei de Stokes (Equação 3) o que significa que com o aumento da viscosidade observa-se a diminuição da velocidade de sedimentação e vice-verso.

A adição de SDS praticamente não altera a viscosidade da suspensão como mostra a Figura 79, efeito contrário ao observado para o SiC₆₀₀, onde houve diminuição da viscosidade com a adição de SDS.

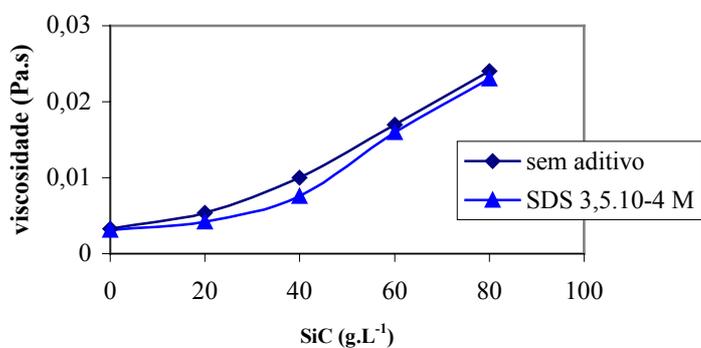


Figura 79: Variação da viscosidade em função da concentração de SiC₃₀ em suspensão com e sem adição de SDS (a gradiente velocidade de cisalhamento de 200 s⁻¹).

IV.6.2- Elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₃₀

A obtenção de revestimentos compósitos com a incorporação de partículas de diâmetro inferior (SiC₃₀) foi mais complexa, comparativamente à elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀.

Para baixas concentrações de SiC₃₀ em suspensão os revestimentos compósitos apresentaram pequena taxa de incorporação ao depósito e para concentrações muito elevadas (acima de 80 g.L⁻¹) a elaboração do depósito não foi viável devido à elevada viscosidade do eletrólito.

Os resultados de análise da composição química do revestimento mostraram que o percentual em volume de SiC₃₀ aumentou com a concentração de SiC₃₀ em suspensão (Figura 80). No entanto, o volume de SiC₃₀ incorporado ao revestimento é muito baixo comparado ao SiC₆₀₀ (Figura 29).

A partir de micrografias obtidas no MEV (Figura 81a e Figura 81b), efetuou-se a contagem do número de partículas incorporadas de SiC₃₀ para um eletrodepósito obtido a partir de uma suspensão contendo 80 g.L⁻¹, verificou-se a incorporação de 2,1 partículas.μm⁻², valor mais elevado do que aquele obtido para os revestimentos compósito Ni-P-SiC₆₀₀ com a mesma concentração de SiC₆₀₀ em suspensão (0,9 partículas.μm⁻²). No entanto, pode-se observar que os pontos mais escuros observados nas micrografias obtidas no MEV não correspondem a partículas individualizadas, mas a aglomerados de partículas como mostra a micrografia obtida no MET (Figura 81c)

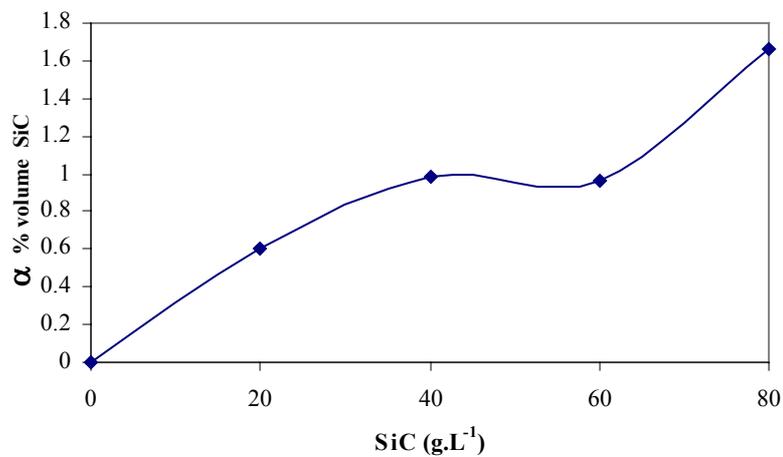


Figura 80: Variação do percentual em volume de SiC₃₀ incorporado ao revestimento composto em função da concentração de SiC₃₀ em suspensão

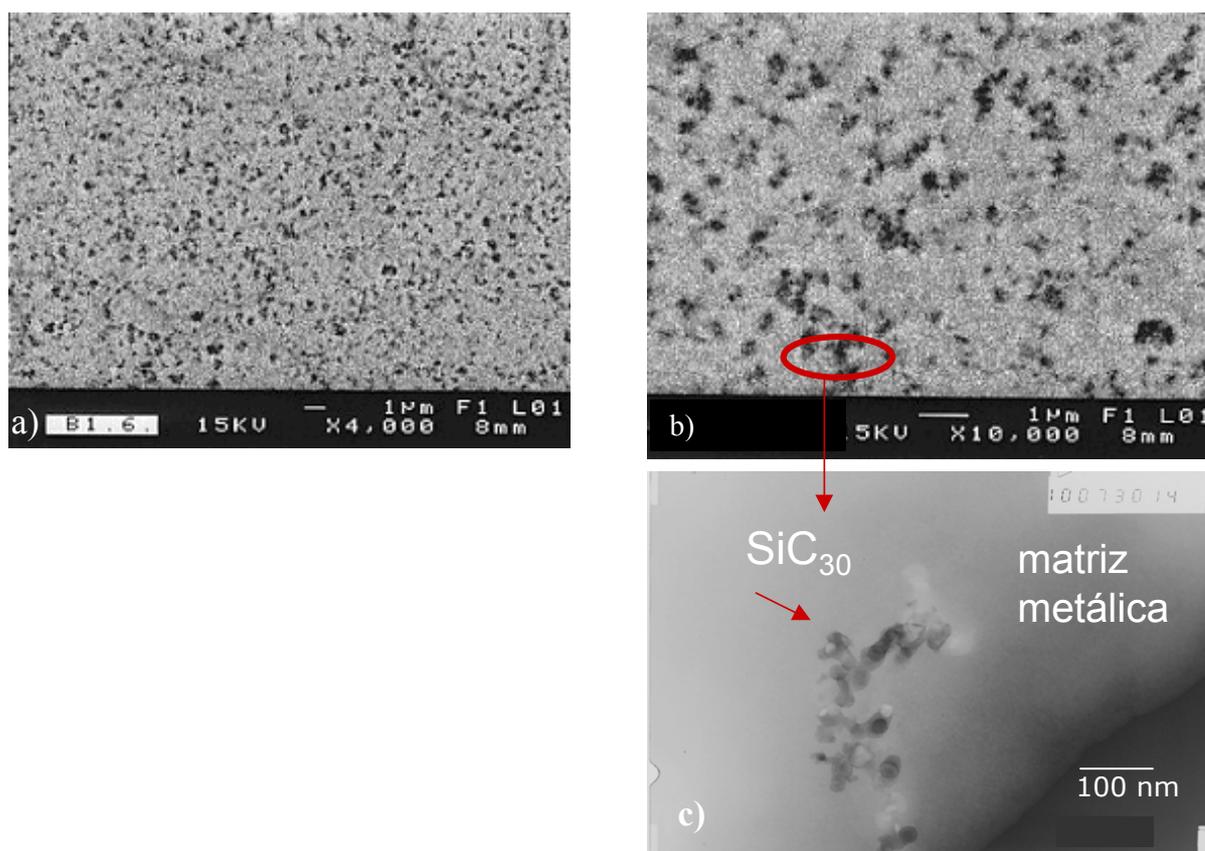
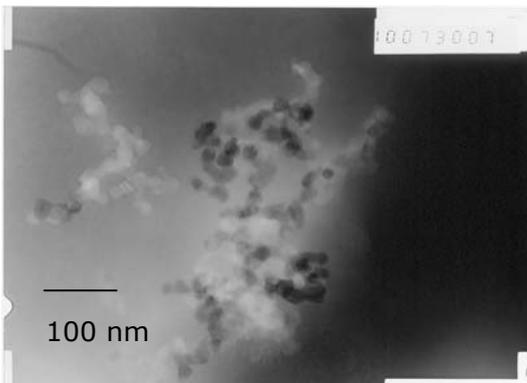
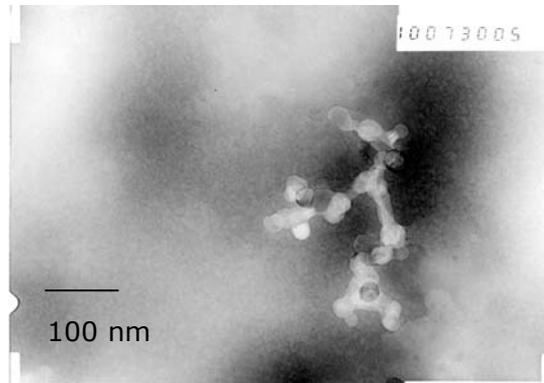


Figura 81: Revestimentos compostos Ni-P-SiC₃₀, obtido com 80 g.L⁻¹ de SiC₃₀ em suspensão. a) e b) Observação da superfície dos depósitos por MEV (elétrons retrodifusos); c) observação dos depósitos por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

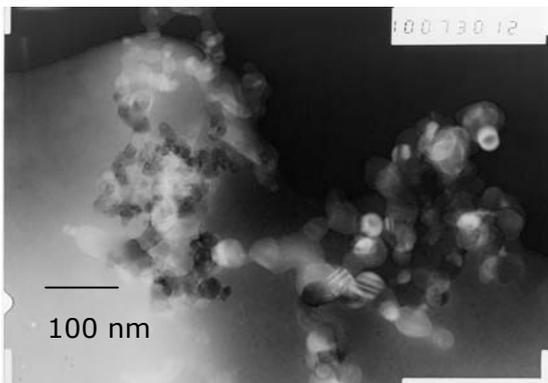
A Figura 82 mostra os revestimentos obtidos a partir de eletrólitos contendo SiC_{30} em suspensão em duas diferentes concentrações (60 e 80 g.L^{-1}). Pode-se perceber que as partículas foram incorporadas ao depósito na forma de aglomerados e ou agregados, como já foi mencionado anteriormente. Pode-se observar também, que a forma das partículas incorporadas sugere tamanhos maiores do que aqueles informados pelo fornecedor, dando a impressão de que durante o processo de fabricação do pó de SiC_{30} , algumas partículas, não conseguiram atingir a individualização permanecendo unidas às outras formando aglomerados.



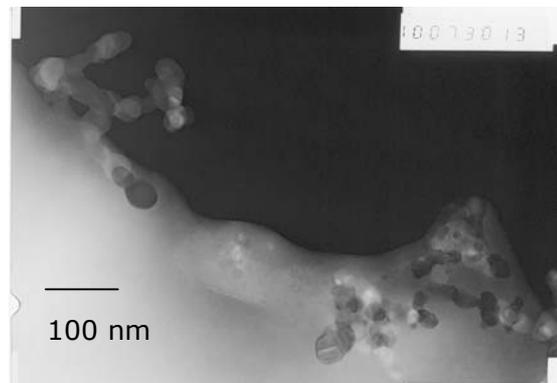
a) SiC_{30} 60 g.L^{-1}



b) SiC_{30} 60 g.L^{-1}



c) SiC_{30} 80 g.L^{-1}



d) SiC_{30} 80 g.L^{-1}

Figura 82: Micrografias obtidas no MET dos revestimentos compósitos obtidos a partir de diferentes concentrações de SiC_{30} em suspensão

Uma investigação mais detalhada desse aspecto seria necessária, pois se as partículas apresentam-se aglomeradas, ou seja, unidas fisicamente, então, a adição de

um agente dispersante em suspensão, poderia auxiliar na separação das mesmas. No entanto, se as partículas encontram-se unidas devido ao processo de obtenção, ou seja, se as partículas encontram-se agregadas, a dispersão dessas não será possível e com isso a incorporação das mesmas sempre ocorrerá sob a forma desses aglomerados.

IV.6.3- Microdureza

No caso dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₃₀, não foi observada uma evolução importante da dureza em função da concentração de SiC₃₀ em suspensão (Figura 83) e conseqüentemente, em função da quantidade de SiC₃₀ incorporado ao revestimento compósito.

Ainda que o número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$) tenha aumentado comparativamente ao revestimento Ni-P-SiC₆₀₀, isso não ocasionou importante influência sobre o endurecimento estrutural antes ou após tratamento térmico, para o revestimento Ni-P-SiC₃₀.

A incorporação de partículas sob a forma de agregados e/ou aglomerados com algumas centenas de nanômetros no volume percentual verificado (Figura 80) não é, nesse caso, um fator favorável ao aumento da dureza.

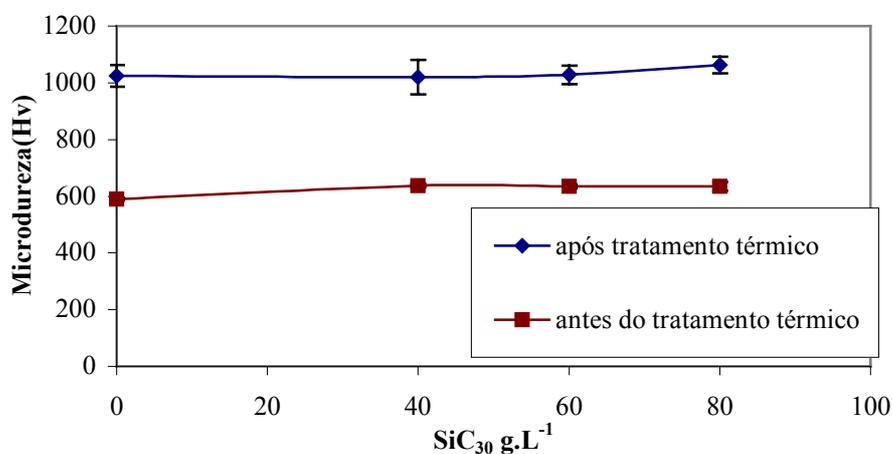


Figura 83: Evolução da microdureza dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₃₀, antes e após tratamento térmico à 420 °C, em função da concentração de partículas de SiC₃₀ em suspensão

IV.6.4- Conclusão Parcial

As suspensões, contendo SiC_{30} , apresentaram um comportamento clássico, ou seja, seguem a Lei de Stokes, onde o aumento da viscosidade provocou a diminuição da velocidade de sedimentação.

A viscosidade medida para as suspensões contendo SiC_{30} atingiu valores muito maiores quando comparados àqueles observados para suspensões contendo SiC_{600} , com isso, a obtenção dos revestimentos compósitos Ni-P- SiC_{30} foi prejudicada. Para suspensões com baixa concentração de SiC_{30} , a quantidade de partículas incorporadas ao depósito foi muito pequena, no entanto, para elevadas concentrações de SiC_{30} em suspensão, o aumento importante da viscosidade inviabilizou o processo de eletrodeposição do revestimento compósito.

A adição de SDS, ainda que tenha sido utilizada com o objetivo de promover a dispersão das partículas não influenciou de modo importante sobre a viscosidade da suspensão. Portanto, é necessário o estudo de outros aditivos que promovam a diminuição da viscosidade do eletrólito e o aumento dispersão das partículas, pois a obtenção de revestimentos compósitos a partir suspensões contendo partículas dessa ordem de grandeza é complexa. Os maiores desafios para co-deposição de partículas consistem na obtenção de uma elevada quantidade de partículas incorporadas à matriz e em evitar a aglomeração das mesmas quando em suspensão no eletrólito.

Ainda que o número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$) tenha aumentado comparativamente ao revestimento Ni-P- SiC_{600} , isso não ocasionou importante influência sobre o endurecimento estrutural antes ou após tratamento térmico, para o revestimento Ni-P- SiC_{30} , pois a incorporação de partículas ocorreu sob a forma de agregados e/ou aglomerados com algumas centenas de nanômetros e a um baixo percentual em volume (α_v).

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O estudo das suspensões contendo SiC₆₀₀ mostrou o efeito da quantidade de partículas em suspensão sobre a viscosidade e velocidade de sedimentação, tendo sido observada a diminuição da velocidade de sedimentação, bem como o aumento da viscosidade, com a concentração de partículas em suspensão. Essa relação inversa entre a velocidade de sedimentação e a viscosidade, indica que as suspensões estudadas, contendo SiC₆₀₀, apresentaram um comportamento clássico e que, portanto, seguem a lei de Stokes.

Se de forma geral a diminuição da velocidade de sedimentação proporciona a obtenção de uma suspensão mais estável para obtenção de revestimentos compósitos, é preciso considerar, entretanto, que para determinadas condições de agitação, a viscosidade pode interferir no processo de eletrodeposição e, portanto, esses dois parâmetros devem ser cuidadosamente observados.

A partir do estudo de elaboração dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, verificou-se que a quantidade de partículas de SiC₆₀₀ em suspensão influencia não somente a quantidade de partículas incorporadas, mas promove um efeito seletivo quanto ao do tamanho das mesmas. Ou seja, aumentando-se a concentração de partículas no eletrólito, verificou-se um maior número de partículas incorporadas ao revestimento, tendo sido observado a diminuição do tamanho das mesmas. Portanto, a incorporação de partículas a partir de uma suspensão de concentração definida em partículas de tamanho médio 600 nm, e ampla faixa de distribuição granulométrica, pode conduzir à obtenção de compósitos cuja quantidade e cujo tamanho das partículas incorporadas diferem em função das condições de elaboração. Dessa forma, a interpretação dos resultados pode ser diferente em função do modo de avaliação da taxa de incorporação. Nas condições experimentais utilizadas, logo que a concentração de partículas aumentou, a saturação do fenômeno de incorporação foi observada, para aproximadamente 100 g.L⁻¹ de SiC₆₀₀ em suspensão no eletrólito, quando a avaliação é realizada considerando o %volume SiC ($\alpha_{\%vol.}$). No entanto, não aparece um valor limite da taxa de incorporação quando essa é avaliada por contagem de partículas, ou seja, o número de partículas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$), o que é acompanhado pela diminuição do tamanho das partículas incorporadas. Nesse caso, os resultados mostraram que é

importante considerar não somente o volume de partículas incorporadas, mas também o número de partículas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$), na caracterização dos revestimentos compósitos do tipo partícula-matriz metálica.

A presença do surfactante aniônico SDS, de uma maneira geral, influenciou tanto a velocidade de sedimentação como sobre a viscosidade, sendo que os efeitos da presença do mesmo em suspensão mostraram-se influenciadas pela concentração de partículas, bem como da concentração do próprio tensoativo, no eletrólito. Esse comportamento pode estar associado à adsorção desse tensoativo às partículas de SiC₆₀₀ e à redução da tensão superficial do eletrólito.

Ainda, a adição dos tensoativos SDS (aniônico) e CTAHS (catiônico) exercem influências sobre a taxa de incorporação de partículas à matriz metálica. Observou-se a diminuição da quantidade de partículas incorporadas, associada ao aumento de tamanho das mesmas, o que indica um processo seletivo da incorporação das partículas devido à adição de SDS ou CATHS à suspensão utilizada para elaboração de revestimentos compósitos. Esse efeito pode ser explicado pelas possíveis alterações provocadas pelo tensoativo na superfície da partícula e mesmo na superfície do cátodo, tendo em vista que a adição de pequenas quantidades de SDS ou CTAHS, ao eletrólito utilizado para eletrodeposição dos revestimentos Ni-P, provocou uma significativa redução da tensão superficial do eletrólito, o que sugere, portanto, que esses fenômenos estão principalmente associados à presença de tensoativo e são independentes da carga do mesmo. No entanto, comparando-se o número de partículas incorporadas aos revestimentos compósitos obtidos a partir de uma suspensão contendo SDS $3,5 \cdot 10^{-4}M$ aqueles obtidos em presença de CTAHS $3,5 \cdot 10^{-4}M$, pode-se observar que em presença do tensoativo catiônico os valores de $\alpha_{np/A}$ são maiores, indicando dessa forma a possível adsorção do tensoativo sobre a partícula e a influência da carga do tensoativo sobre a quantidade de partículas incorporadas, concordando com os resultados obtidos por outros autores.

A partir do ensaio de análise térmica, verificou-se que o volume de hidrogênio ocluso, para revestimentos Ni-P-SiC, varia pouco com o aumento da quantidade de partículas em suspensão.

Observou-se também, que a redução do volume de hidrogênio desorvido no caso dos revestimentos Ni-P, elaborados com adição de SDS ao eletrólito foi muito pequena, no entanto, isso pode estar associado ao fato de que o tensoativo se degrada com a temperatura, e que no caso da análise utilizada, a quantidade de hidrogênio detectada

corresponde à quantidade de hidrogênio ocluso no revestimento mais a quantidade de hidrogênio molecular do tensoativo incorporado ao revestimento durante o processo de elaboração. Ainda, o fato de que os tensoativos (SDS ou CTAHS) sofram degradação com a temperatura, fez com que a variação do volume de hidrogênio desorvido, no caso dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC elaborados com adição dos mesmos ao eletrólito, não tivesse uma diminuição importante, pois se de um lado ocorre a diminuição da quantidade de hidrogênio ocluso por outro lado tem-se a contribuição do hidrogênio molecular do tensoativo. Indicando dessa forma que outra técnica de análise deve ser considerada para a quantificação do volume de hidrogênio ocluso quando os revestimentos forem obtidos a partir de eletrólitos contendo agentes tensoativos como SDS e CTAHS.

Para os revestimentos Ni-P-SiC80 a adição dos tensoativos SDS e CTAHS diminui, levemente, a quantidade de hidrogênio desorvido. E ainda, para revestimentos obtidos a partir de eletrólitos contendo tensoativo adicionado, a quantidade de hidrogênio desorvida varia em função da concentração e do tipo de tensoativo utilizado, no entanto devido ao tipo de análise realizada, isso não representa necessariamente o volume de hidrogênio ocluso.

Pela análise de microdureza dos revestimentos observou-se para os revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀, tratados termicamente, que o ganho de dureza foi o tanto mais elevado quanto maior a quantidade de partículas incorporadas ($\alpha_{np/A}$) à matriz metálica, ainda que para um mesmo percentual em volume de SiC₆₀₀ ($\alpha_{\%vol.}$), concordando com os resultados obtidos por outros autores que atribuíram a exaltação do endurecimento estrutural dos revestimentos compósitos do tipo metal-partícula ao papel inibidor de crescimento cristalino exercido pelas partículas.

Verificou-se também a variação da espessura dos revestimentos antes e após tratamento térmico, o que sugere um efeito de compactação da matriz metálica que sofrem esses revestimentos após tratamento térmico.

Os resultados de avaliação do comportamento eletroquímico dos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ mostraram que é delicado interpretar o comportamento, quanto à resistência à corrosão, desses revestimentos compósitos em função somente do percentual em volume das partículas incorporadas sem saber a quantidade e o tamanho das mesmas, e ainda, que o tratamento térmico modifica o modo de dissolução da matriz metálica.

No caso dos revestimentos sem tratamento térmico, avaliados por voltametria cíclica a presença de partículas diminuiu a densidade de corrente global desenvolvida pelos revestimentos Ni-P, devido a redução da área exposta da matriz Ni-P ocasionada pela presença de partículas de SiC₆₀₀. No entanto, o aumento do número de partículas incorporadas provocou o aumento da densidade de corrente desenvolvida pelos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, provavelmente devido ao efeito de interface partícula-matriz metálica que é mais importante quanto maior o número de partículas incorporadas e quanto menor o tamanho das mesmas. Utilizando-se ainda a técnica de voltametria cíclica pode-se observar o efeito favorável do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão do revestimento Ni-P devido, provavelmente, à formação de intermetálicos de alta estabilidade termodinâmica (como por exemplo, Ni₃P). No entanto, o efeito do tratamento térmico sobre os revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ não parece favorável, pois nesse caso foi observado o desenvolvimento de corrosão em regiões localizadas da amostra, sugerindo a presença de zonas heterogêneas na matriz metálica ocasionadas possivelmente, pelo efeito da presença de partículas no processo de transformação da matriz metálica durante o tratamento térmico. No entanto, esse fenômeno depende mais do volume de partículas incorporadas do que do número de partículas incorporadas por unidade de área. Os resultados obtidos por impedância eletroquímica mostraram que o tratamento térmico exerceu uma influência positiva sobre o comportamento eletroquímico da matriz metálica Ni-P. Os revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀ sem tratamento térmico apresentaram dissolução homogênea da matriz metálica enquanto os revestimentos compósitos tratados termicamente apresentaram a formação de trincas a partir das partículas, o que deve favorecer a corrosão localizada mesmo que a densidade de corrente desenvolvida pelos sistemas seja igual ou menor àquela desenvolvida pelos revestimentos sem tratamento térmico.

A partir do estudo do comportamento eletroquímico dos revestimentos Ni-P e Ni-P-SiC₆₀₀, observou-se que os sistemas apresentaram comportamento influenciado pela polarização ou não dos sistemas, o que ocasionou inclusive alterações no mecanismo de dissolução dos mesmos. A avaliação por impedância eletroquímica (realizada no potencial de circuito aberto com a perturbação causada por um sinal senoidal de 10mV) indica resultados possivelmente mais próximos de situações de uso desses revestimentos, que normalmente não estarão submetidos à polarização.

De um modo geral, os revestimentos Ni-P após tratamento térmico, foram aqueles que apresentaram melhor desempenho com relação à resistência à corrosão. Enquanto, no caso dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₆₀₀, a presença de partículas prejudicou o

comportamento eletroquímico do revestimento em função da concentração de partículas incorporadas à matriz metálica.

Ainda, os resultados de avaliação do comportamento eletroquímico dos revestimentos Ni-P-SiC₆₀₀ mostraram que é delicado interpretar o comportamento, quanto à resistência à corrosão, desses revestimentos em função somente do percentual em volume das partículas incorporadas sem saber a quantidade e o tamanho das mesmas, sugerindo dessa forma que também seja considerado na avaliação do comportamento eletroquímico o número de partículas incorporadas por unidade de área.

Supondo que a um percentual em volume igual, mas em maior quantidade, a incorporação de partículas de pequeno tamanho deveria limitar o crescimento cristalino e exaltar o endurecimento da matriz, revestimentos compósitos contendo partículas cujo tamanho informado pelo fornecedor foi de 30 nm, foram elaborados.

As suspensões contendo SiC₃₀ apresentaram um comportamento clássico (semelhante aquele observado para as suspensões contendo SiC₆₀₀), ou seja, seguem a Lei de Stokes, dessa maneira o aumento da viscosidade provocou a diminuição da velocidade de sedimentação.

A viscosidade medida para as suspensões contendo SiC₃₀ atingiu valores muito maiores quando comparados aqueles observados para suspensões contendo SiC₆₀₀, e isso prejudicou a obtenção dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC₃₀. Para suspensões com baixa concentração de SiC₃₀, a quantidade de partículas incorporadas ao depósito foi muito pequena, no entanto, para elevadas concentrações de SiC₃₀ em suspensão, o aumento importante da viscosidade inviabilizou o processo de eletrodeposição do revestimento compósito.

A adição de SDS, ainda que tenha sido utilizada com o objetivo de promover a dispersão das partículas não influenciou de modo importante a viscosidade da suspensão. Portanto, é necessário o estudo de outros aditivos que promovam a diminuição da viscosidade do eletrólito e o aumento da dispersão das partículas, pois a obtenção de revestimentos compósitos a partir de suspensões contendo partículas dessa ordem de grandeza é complexa. Os maiores desafios para co-deposição de partículas consistem na obtenção de uma elevada quantidade de partículas incorporadas à matriz e em evitar a aglomeração das mesmas quando em suspensão no eletrólito.

Ainda que o número de partículas incorporadas por unidade de área ($\alpha_{np/A}$) tenha aumentado comparativamente ao revestimento Ni-P-SiC₆₀₀, isso não ocasionou importante influência sobre o endurecimento estrutural antes ou após tratamento térmico, para o revestimento Ni-P-SiC₃₀, pois a incorporação de partículas ocorreu sob a forma de agregados e/ou aglomerados com algumas centenas de nanômetros e a um baixo percentual em volume (α_v).

A partir do estudo do processo de elaboração dos revestimentos compósitos (Ni-P-SiC₆₀₀ e Ni-P-SiC₃₀) bem como das suspensões utilizadas para obtenção dos mesmos pode-se concluir que antes de toda a operação de industrialização de um processo de co-deposição de revestimentos compósitos, a escolha das características das partículas não pode se apoiar unicamente sobre critérios de composição ou do tamanho de partículas informado pelo fornecedor, mas necessita do conhecimento preciso das características tais como distribuição granulométrica e do estado de agregação/aglomeração.

Sugestões de trabalhos futuros

- Estudar os revestimentos Ni-P-SiC (SiC 30nm e SiC 600nm), por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o objetivo de compreender as prováveis modificações da matriz metálica em regiões adjacentes as partículas, bem como o efeito de bloqueio do processo de crescimento e coalescência dos fosfetos durante o tratamento térmico.
- Caracterização da resistência ao desgaste dos revestimentos compósitos em função do número (e conseqüentemente do tamanho) das partículas incorporadas.
- Avaliar se as partículas de SiC₃₀ apresentam-se unidas quimicamente ou fisicamente, e no caso da constatação de que as partículas de SiC₃₀ estejam unidas fisicamente, estudar então um agente dispersante adequado, para evitar a incorporação das partículas sob a forma de aglomerados.
- Investigar o comportamento das suspensões contendo outros agentes tensoativos e estudar a influência da concentração micelar crítica.
- Acompanhar a formação dos revestimentos compósitos a partir de técnicas eletroquímicas adequadas.
- Realizar medidas de impedância eletroquímica em diferentes potenciais, correspondentes a diferentes regiões da curva de polarização, com o objetivo de estudar o mecanismo de corrosão dos revestimentos compósitos.

Trabalhos originados da Tese

Em periódicos:

1. "NiP/SiC composite coatings: the effects of particles on the electrochemical behaviour" Malfatti, C. , Zoppas Ferreira J. , Santos C.B., Souza B. V., Fallavena E.P., Vaillant S., Bonino J-P., Corrosion Science, aceito em 09/01/2004.

Em Anais de Congresso

01- "Influence de la taille des particules sur le procédé d'élaboration et sur les caractéristiques des revêtements composites NiP / SiC électrodéposés", C. F. Malfatti; J. Zoppas Ferreira, S. Vaillant, J-P Bonino, J. Alexis, SURMAT'02, Saint Etienne, novembro de 2002.

02- "Influence of SiC incorporation on the corrosion resistance of NiP/SiC composite coatings before and after thermal treatment." C. Malfatti; B. V. Souza , J. Zoppas Ferreira, S. Vaillant, J-P Bonino, Int. Soc. of Electrochem. – 54rd Meeting – São Paulo, (2003).

03- "Influência do tamanho das partículas de SiC na eletrodeposição de revestimentos compósitos NiP/SiC", C. F. Malfatti; J. Zoppas Ferreira, S. Vaillant, P. Bacchin, J-P Bonino, XI EBRATS 2003, São Paulo, maio de 2003.

04- "Les Revêtements Composites NiP-SiC: Effet des Particules sur le Comportement en Corrosion", C. Malfatti; J. Zoppas Ferreira, S. Vaillant, J-P Bonino, Poitiers Futuroscope, Poitier-França, junho de 2003.

05- "Elaboration, analyses thermiques et caractérisations mécaniques de revêtements composites NiP-SiC", J-P. Bonino, S. Vaillant, C. Malfatti et J. Zoppas Ferreira, 32^o Congrès Du Traitement Thermique Et De L'Ingénierie Des Surfaces –ATTT, 2003ATTT 2003, Toulouse/França, junho de 2003.

06- "Revestimentos compósitos NiP-SiC: Efeito das partículas sobre a resistência a corrosão", C. Malfatti; J. Zoppas Ferreira, S. Vaillant, J-P Bonino, V LATINCORR, Chile, outubro de 2003, p.320-325.

Trabalho realizado em cooperação entre a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil), a Université Paul Sabatier (França) e Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica) sob o título provisório para publicação:

Effect of reinforcing submicron SiC particles on the wear of electrolytic Ni-P coatings, Part 1: uni-directional slinding. I.R. Aslanyan, C. Malfatti, J-P Bonino, J-P Celis (Deverá ser publicado na Surface and Coating Technology).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ¹ LINZMALER, L. M.; HORTA, B. S. M. S. Avaliação da Resistência à Abrasão e Corrosão em Tratamentos Superficiais Termoquímicos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 8. 1994, São Paulo, SP. **Anais ...** São Paulo: ABTS, 1994. 2v. v.1, p. 351-362.
- ² GUFFIE, R. K. **The Handbook of Hard Chromium Plating**. Ohio, 1986. 192 p.
- ³ MANDELLI, R. I. **Contribuição ao Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição de Cromo a partir de Soluções Comerciais de Cromo Hexavalente**. Porto Alegre. 1992. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias Metalurgia e dos Materiais da UFRGS.
- ⁴ TREVISAN, M. D. F. G. **Estudo da Recuperação de Níquel de Efluentes de Galvanoplastia por Eletrodialise**. Porto Alegre. 1999. 111p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS.
- ⁵ BERNARDES A.M., DALLA COSTA R.F., FALLAVENA V.L.V., RODRIGUÊS M.A.S., TREVISAN M.D., ZOPPAS FERREIRA J. Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of Electrodialysis. **Metal Finishing**, november, 2000, p.52-58 e 114.
- ⁶ RATZKER M., LASHMORE D.S., PRATT K.W. Electrodeposition and corrosion performance of nickel-phosphorus amorphous alloys. **Plating and Surface Finishing**, v.73, 1986, p. 74-82.
- ⁷ DIEGLE R.B. SORENSEN N.R., NELSON G.C. Dissolution of glassy Ni-P alloys in H₂SO₄ and HCl electrolytes. **Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, v.133, n.9, 1986, p. 1769-1775.
- ⁸ ZIEHLKE K. T., DRITT W.S., MAHONEY C. H. Heat treating electroless nickel coatings. **Metal Progress**, february 1960, p. 84-87.
- ⁹ PARENTE M.M.V., MATTOS O. R., DÍAZ S.L., LIMA NETO P., FABRI MIRANDA F.J. Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, 31, 2001, p. 677-683.

-
- ¹⁰ BALARAJU J. N., SESHADRI S. K., Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorus coatings. **Metal Finishing**, july 1999, p. 8-13.
- ¹¹ GROSJEAN A. **Étude Fondamentale et Appliquée des Dépôts de Nickel Chimique avec Incorporation de Particules Minérales**. 1998, 215p. Thèse de Doctorat, I'U. F. R. Des Sciences et Techniques de Université de Franche-Comté, França.
- ¹² VERELST, M. **Elaboration et Caracterization de Composites a Matrice Metallique Ni/Al₂O₃ et Ni/Cr₂O₃ par Codeposition Electrochimique. Application a L'electroformage de Spheres Creuses**. França, 1991, 239 p., Thèse de Doctorat, Laboratoire de Chimie des Materiaux Inorganiques, Université Paul Sabatier.
- ¹³ LAVANANT, A. **Contribution à l'Etude du Mécanisme d'Incorporation de Particules Solides dans un Dépôt Electrolytique**. 1991, 176p., Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, França.
- ¹⁴ VERELST M., BONINO J-P., ROUSSET A., Influence of physico-chemical characteristics of Al₂O₃ and Cr₂O₃ particles on the codeposition in nikel matrix. In: INTERFINISH 92, 1992, São Paulo, SP. **Anais ...** São Paulo: NTERFINISH, 1992. p. 410-420.
- ¹⁵ VERELST M., BONINO J.P., BRIEU M., ROUSSET A. Thermomechanical properties of Ni-Al₂O₃ metal matrix composites produced by electroforming. **Materials Science and Engineering** A191, 1995, p. 165-169.
- ¹⁶ GARCIA I., FRANSAER J., CELIS J-P., Electrodeposition and slinding wear resistance of nickel composites coatings containg micron and submicron SiC particles. **Surface and Coating Technology**, 148, 2001, p.171-178.
- ¹⁷ BENEÀ L., BONORA P. L., BORELLO A., MARTELLI S. Wear properties of nano-structured SiC-nickel composite coatings obtained by electroplating, **Wear**, 249, 2002, p. 995-1000.
- ¹⁸ BERKH O., ESKIN S., ZAHAVI J. Properties of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. **Metal Finishing**, march 1996, p. 35-40.
- ¹⁹ LI Y. Investigation of electroless Ni-P-SiC composite coatings. **Plating and Surface Finishing**, 84, 1997, p.77-81.
- ²⁰ SHAWKI, S.; HAMID, Z. A. Deposition of High Wear Resistance of Ni-Composite Coatings. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.44, n.3, 1997, p. 178-185.

-
- ²¹ GROSJEAN A. **Étude Fondamentale et Appliquée des Dépôts de Nickel Chimique avec Incorporation de Particules Minérales**. 1998, 215p. Thèse de Doctorat, I'U. F. R. Des Sciences et Techniques de Université de Franche-Comté, França.
- ²² VAILLANT S., DATAS L., BONINO J-P, Co-dépôt électrolytique de particules de SiC dans une matrice Ni-P – Synthèse et propriétés mécaniques. **Matériaux & Techniques**, 11-12, 2001, p. 47-54.
- ²³ APACHITEI I., TICHELAAR F.D., DUSZCZYK J., KATGERMAN L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic Ni-P and Ni-P-SiC coatings. **Surface and Coatings Technology** 149, 2002, p. 263-278.
- ²⁴ FRANSEAR J., CELIS J.P. Qu'en est-il de notre compréhension des mécanismes de la codéposition de particules? **In.:Metallic Composite Deposits: Congrès de Dépôts Métalliques avec Particules**, 1996 Saint-Etienne/França, **Anais** Saint-Etienne, França (1996).
- ²⁵ J. A. ORTEGA, J. FONT, Int. Nickel + Silicon carbide electroplating on aluminium alloy. **In.:Metallic Composite Deposits: Congrès de Dépôts Métalliques avec Particules**, 1996 Saint-Etienne/França, **Anais** Saint-Etienne, França (1996).
- ²⁶ HOVESTAD A., HEESSEN R. J. C. H. L, JANSEN J., Electrochemical deposition of zinc-polystyrene composites in the presence of surfactants. **Journal of Applied Electrochemistry**, 29, 1999, p.331-338.
- ²⁷ BONINO J.P., BRUET-HOTELLAZ S., BORIES C., POUDEIROUX P., ROUSSET A. Thermal Stability of Electrodeposited Ni-P Alloys, **Journal of Applied electrochemistry**, 27, 1997, p.1193-1197.
- ²⁸ VAILLANT S., **Revêtements composites NiP/SiC électrodeposés: Elaboration et caractérisation des propriétés mécaniques**. 2002, 170p., Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, França.
- ²⁹ KROLIKOWSKI A., BUTKIEWICZ P. Anodic Behavior of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy **Electrochimica Acta** **38**, v.38, n. 14, 1993, p. 1979-1983.
- ³⁰ BRENNER A., RIDDELL G., Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction **National Bureau of Standards**, 39, 1947, p. 385-395.

-
- ³¹ Hu C., Bai A. Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits. **Materials Chemistry and Physics** v.77, 2002, p.215-225,
- ³² CROUSIER J., HANANE Z., CROUSIER J-P. Electrodeposition of Ni-P amorphous alloys. A multilayer structure, **Thin solids films**, 248, 1994, p.51-56.
- ³³ HU C-C., BAI A. The composition of electroplated nickel-phosphorus deposits. **Surface and Coatings Technology** 137, 2001, p. 181-187.
- ³⁴ BRENNER A., DWIGHT E.C., WILLIAMS E. K. Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel ou cobalt. **National Bureau of Standards**, 44, 1950, p. 109-119.
- ³⁵ MORIKAWA T., NAKADE T., YOKOI M. Y., FUKUMOTO Y., IWAKURA C., Electrodeposition of Ni-P alloys from Ni-citrate bath, **Electrochimica Acta**, 42, 1997, p. 115- 118.
- ³⁶ DIEGLE R.B. et al. An XPS Investigation into the passivity of amorphous Ni-20P alloy. **Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, v.135, n.5, 1988, p. 1085-1092..
- ³⁷ GAWNE D.T., MA U. Friction and wear of chromium and nickel coatings. **Wear**, 129, 1989, p. 123-142
- ³⁸ Carbajal J. L., White R. E. Electrochemical Production and Corrosion Testing of Amorphous Ni-P. **Electrochemical Science and Technology**, v. 135, 1988, p.2952-2957.
- ³⁹ HARRIS M T., DANG D. The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloys. **The Electrochemistry Society** v.140, n1, 1993, p. 81-83.
- ⁴⁰ LIMA NETO P., RABELO F. J. B., ADAM A. M. M. M., AVACA, L. A., GONZALEZ E. R. Eletrodeposição e testes de corrosão de ligas metálicas amorfas de Ni-P e Co-P. INTERFINISH 92, São Paulo – Brasil, p.385-397, 1992.
- ⁴¹ NG P. K., SNYDER D. D., LASALA J., CLEMENS B., FUERTS C., Structure and crystalization of nickel-phosphorus alloys prepared by high-rate electrodeposition. **Electrochemical Science and Technology**, v. 135, n. 6, 1988, p.1376-1381.

-
- ⁴² BONINO J.P., POUDEROX P., ROSSIGNOL C., ROUSSET A. Effect of Saccharin Addition On the Physico-Chemical Characteristics Of Deposits from Electrolytic Nickel-Phosphorus Baths. **Plating and Surface Finishing** v.79, 1992, p.62-67.
- ⁴³ LU K., SUI M. L., LÜCK R. Supersaturation of phosphorus in nanophase nickel crystallized from an amorphous Ni-P alloy, **Nanostructured Materials** v. 4, n. 4, 1994, p. 465-473.
- ⁴⁴ ROSSIGNOL C. **Electrodeposition et caractérisation d'alliages Ni-P, FeP et NiFeP amorphes et microcristallisés**. França, 1988, 242 p., Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, França.
- ⁴⁵ BREDAEL E., BLANPAIN B., CELIS J.P, ROOS J.R. On the Amorphous and Crystalline State of Electrodeposited Nickel-Phosphorus Coatings. **The Electrochemical Society** v.141, 1994, p.294-299.
- ⁴⁶ FABER B., CADEL E., MENAND A., SHIMITZ G., KIRCHHEIM R. Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni-3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP), **Acta Materialia**, 48, 2000, p.789 –796.
- ⁴⁷ ROMAN A., CHICOT D., LESAGE J., Indentation tests to determine the fracture toughness of nickel phosphorus coatings. **Surface and Coating Technology**, 155 2002, p.161-168.
- ⁴⁸ POUDEROUX P., CHASSAING I., BONINO J.P., ROUSSET A. Plating of nickel-phosphorus multilayer alloys: current pulse effects on the microstructural and mechanical properties. **Surface and Coatings Technology** v. 45, 1991, p. 161-170.
- ⁴⁹ BAI A., HU C.C. Effects of annealing temperatures on the physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits. **Materials Chemistry and Physics** v.79, 2003, p.49-57.
- ⁵⁰ SCHENZEL H. G., KREYE H. Improved Corrosion Resistance of Electroless Nickel-Phosphorus Coatings. **Plating and Surface Finishing**, v.77, 1990, p.50-54
- ⁵¹ GILLOT B., EL AMRI K., POUDEROUX P., BONINO J-P, ROUSSET A. Corrosion resistance in oxygen of electrolytic nickel and cobalt phosphorus coatings. **Journal of Alloys and Compounds** v.189, 1992, p.151-155.
- ⁵² GENTIL, V. **Corrosão**, 3.ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996, p. 233-238.

-
- ⁵³ PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Estruturas Metálicas**. São Paulo: IPT, 1993. 2v. v.2 , p. 590-594.
- ⁵⁴ BHAGWAT, M. J.; CELIS, J.P.; ROSS J.R. Adsorption of Cation on Alumina Relation to Codeposition with Nickel – Part 2, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.61, 1983, p.72-79.
- ⁵⁵ ROOS J.R.; J.P. CELIS; FRANSAER J. AND BUELENS C. The Development of Composite Plating for Advanced Materials, **JOM**, 11, 1990, p.60-63
- ⁵⁶ FERNANDEZ, G.; CORDEIRO FILHO, A. S. Aspectos Tecnicos Y Practicos de la Deposicion de Electroless Nickel con Inclusiones de SiC o con PTFE, In: International Congress for Surface Finishing, 1992, São Paulo, SP. **Anais do Congresso Interfinish92**, São Paulo 1992. v.1, p.137-143.
- ⁵⁷ HONG ,Q.; YAO, G.: Development of Iron Matrix Antifriction Composite Coatings, **Metal Finishing**, , v.96, n.10, 1998, p.16-19.
- ⁵⁸ HU, X.; DAÍ, C; WANG, D. Zeta Potencial & Codeposition of PTFE Particles Suspended in Electroless Nickel Solution, **Plating and Surface Finishing**, Mar 1997, p.51-53.
- ⁵⁹ CELIS, J. P. et al. Mechanism of Electrolytic Composites Planting: Survey and Trends, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.69, n.4, 1991, p. 133-139.
- ⁶⁰ GRAYDON J. W., KIRK D. W. Suspension Electrodeposition of Phosphorus and Copper, **Journal of Electrochemical Society**, v.137, n.7, 1990, p. 2061-2066.
- ⁶¹ HOVESTAD, A.; JANSEM, L. J. J. Electrochemical Codeposition of Inert particles in a Metallic Matrix, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.25, 1995, p.519-527
- ⁶² CELIS, J.P.; ROOS, J. R.; BUELENS C. A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix, **Journal of Electrochemical Society**, v.134, n.6, 1987, p. 1402-1408.
- ⁶³ GUGLIELMI N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths, **Journal of Electrochemical Society**, v.119, 1972, p. 1009-1012.
- ⁶⁴ BRAGWAT, M.J., CELIS, J. P.; ROOS, J. R. Adsorption of Cations on Alumina in Relation to Codeposition with Nickel, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.134,n 6, 1987, p. 1402-1408.

-
- ⁶⁵ FRANSAER J., CELIS, J.P.; ROOS, J. R. Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals, **Journal of Electrochemical Society**, v.139, n.2, 1992, p. 413-425.
- ⁶⁶ YEH S. H.; WAN C.C., **A Study of SiC/Ni Composite Plating in the Watts Bath**, Plating and Surface Finishing, março, 1997, p.54-58.
- ⁶⁷ WANG S. C., WEI W.C. J. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle-Ni composite. **Materials Chemistry and Physics** v.78, 2003, p.574-580.
- ⁶⁸ MEDELIENE V. The influence of B₄C and SiC additions on the morphological, physical, chemical and corrosion properties of Ni coatings. **Surface and Coatings Technology** v. 154, 2002, p.104-111.
- ⁶⁹ HELLE, K.; WALSH F. Electrodeposition of Composite Layers Consisting of Inert Inclusions in a Metal matrix. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 75V, n.2, 1997, p. 53-58.
- ⁷⁰ ORLOVSKAJA, L. et al. Ni-SiC composites plated under a modulated current, **Surface and Coatings Tecnology**, v.111, 1999, p.234-239.
- ⁷¹ FAWZY, M.H.; ASHOUR, M.M.; ABD EL-HALIM, A. M. Effest of Superimposed Sinusoidal a.c. on the Characteristics of Electrodeposited Ni, Cu and Cu-Ni Alloy composistes with α -Al₂O₃ and TiO₂ Composites **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 76V, n.4, 1998, p. 193-202.
- ⁷² JOHAL, C.P.S.; KALANTARY, M. R.; GABE D. R.: Vibratory Agitation for Electrodeposition: III electrodeposition of composites, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 67V, 1989, p. 31-34.
- ⁷³ ORLOVSKAJA, L. et al. Electrocomosites Ni-SiC content modulated in layers, **Surface and Coatings Tecnology**, v.105, 1998, p.8-12.
- ⁷⁴ BONINO, J.P.; LOUBIERE S., ROUSSET A. Reactivity and codeposition of Co₃O₄ powders with nickel in a Watts bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, 28v, 1998, p. 1227-1233.
- ⁷⁵ MATSUDA, H.; et al. Effect of Surfactantes Addition on the Suspension of PTFE Particles in Electroless Plating Solutions, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 73V,n. 1, 1995, p. 16-18.

-
- ⁷⁶FAWZY, M.H.; ASHOUR, M.M.; ABD EL-HALIM, A. M. Effect of Some Operating variables on the Characteristics of Electrodeposited Ni- α -Al₂O₃ and Ni-TiO₂ Composites **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 74V, n.2, 1996, p. 72-77.
- ⁷⁷ DAOUD M.; WILLIAMS C., **La Juste Argile**, Les éditions des Physique, France, (1995). 1v., 327 p
- ⁷⁸ MALFATTI C. F.; ZOPPAS FERREIRA J.; KLEIN C.; MANABOSCO T. M. Avaliação da resistência à corrosão de níquel químico com incorporação de partículas. **55° Congresso da ABM**, Rio de Janeiro – Brasil, 2000.
- ⁷⁹ MALFATTI C. F.; ZOPPAS FERREIRA J.; KLEIN C.; MANABOSCO T. M. Resistência à corrosão de revestimentos compósitos Ni-Al₂O₃ e Ni-SiC em NaCl 0,6N e (NH₄)₂SO₄ 0,25M. **XII SIBEE**, Gramado- Brasil, 2001, p. 159-161.
- ⁸⁰ MALFATTI C. F.; ZOPPAS FERREIRA J.; POZIOMYCK M. M. Corrosion and wear resistance of Ni-Al₂O₃ and Ni-ZrO₂ composite coatings, **15th Int. Corrosion Congress**, Granada –Espagne, 2002.
- ⁸¹ MALFATTI C. F.; ZOPPAS FERREIRA J.; POZIOMYCK M. M. Electrochemical Evaluation of Corrosion resistance of Ni-Al₂O₃ and Ni-ZrO₂ composite coatings. **Int. Soc. of Electrochem. – 53rd Meeting** – Düsseldorf-D, 2002.
- ⁸² LOUBIERE, S. **Elaboration et Caracterization de Poudres et de Suspensions Electrolytiques. Application a la Fabrication de Revetements Composites**. França, 1996, 206 p., Thèse de Doctorat, Laboratoire de Chimie des Materiaux Inorganiques, Université Paul Sabatier.
- ⁸³ BERKH, O.; BODNEVAS, A.; ZAHAVI, J. Electrodeposited Ni-P-SiC Composite Coatings, **Plating and Surface Finishing**, v.82, n.11, 1995, p. 62-66.
- ⁸⁴ ROSENSTEIN, C.; HIRSCH, S. **Control Analysis and Testing – Chemical Analysis of plating solutions**. p. 506 – 564. New York: Metal Finishing .
- ⁸⁵ TAKENOUTI H., BERNARD P. Manuel de Utilization, Laboratoire des Liquides et Electrochimie – UPR 15 CNRS, (1994) 122p.
- ⁸⁶ BORDES, C. **Caracterisation optique de milieux disperses concentres sous écoulement**. France, 2001, 239 p., Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

-
- ⁸⁷ LUZ A. B. et al, **Tratamento de Minérios**, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, (1995), 1v, 600p.
- ⁸⁸ TERZIEVA V., FRANSAER J., CELIS, J.P. Codeposition of Hydrophilic and Hydrophobic Silica with Copper from Acid Copper Sulfate Baths. **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, n.1, 2000, p. 198-202.
- ⁸⁹ MARSHALL G.W., LEWIS D.B., CLAYTON D., BLAKE K., DODDS B. The electrodeposition of Ni-P-Al₂O₃ deposits. **Surface and Coating Technology**, 96, 1997, p. 353-358.
- ⁹⁰ SEREBRYAKOV A., STELMUKH V., VOROPAEV L. A, NOVOKHATSKAYA N., LEVIN YU., GUROV A. Nanocrystallization of Co-Si-B-Zr amorphous alloy **Nanostructured Materials** v. 4, n. 6, 1994, p. 645-650.
- ⁹¹ LU K. The thermal instability of nanocrystalline Ni-P materials with different grain sizes. **Nanostructured Materials**, V.2, n. 6, 1993, p. 643-652.
- ⁹² SALVAGO G., FUMAGALLI G. Electroless Nickel – Defects, Passivity and Localized Corrosion. **Metal Finishing**, v.85, 1987, p.31-35.
- ⁹³ GARCIA I., CONDE A., LANGELAAN G., FRANSEAR J., CELIS J. P., Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel. **Corrosion Science**, v. 45, n. 6, 2003, p.1173-1189.
- ⁹⁴ MALFATTI C. F.; ZOPPAS FERREIRA J., VAILLANT S., BONINO J-P, ALEXIS J., Influence de la taille des particules sur le procédé d'élaboration et sur les caractéristiques des revêtements composites NiP/SiC électrodéposés. **SURMAT 2002**, Saint-Etienne- France, 2002.
- ⁹⁵ MALFATTI C. F.; ZOPPAS FERREIRA J., VAILLANT S., BACCHIN P., BONINO J-P. Influência do tamanho das partículas de SiC na eletrodeposição de revestimentos compositos NiP/SiC, **XI EBRATS 2003**, São Paulo – Brasil, 2003.
- ⁹⁶ MALFATTI C. F.; ZOPPAS FERREIRA J., KLEIN C.; MANABOSCO T. M. Estudo das propriedades de revestimentos de níquel eletrodepositado com incorporação de partículas. **X EBRATS**, São Paulo- Brasil, 2000.
- ⁹⁷ MALFATTI C. F. **Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al₂O₃ e SiC**. Porto Alegre. 2000. 100p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS.

⁹⁸ HOFMANN U., WEIL K. G. On the oxidation of nickel/phosphorus alloys. **Corrosion Science**, v.34, n.4, 1993, p. 423-431.