

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE  
REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE NÍQUEL**

Marcos Martau Poziomyck

Matrícula: 2347/97-1

Professor Orientador: Jane Zoppas Ferreira

Setembro / 2002

## INDICE

<b>Resumo.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Objetivo.....</b>	<b>6</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>6</b>
<b>3.1 Níquel eletrolítico.....</b>	<b>7</b>
3.1.1 Composição de banhos para eletrodeposição de níquel.....	7
3.1.2 Características dos revestimentos de níquel eletrodepositado .....	9
3.1.3 Aplicações de níquel eletrodepositado .....	10
<b>3.2 Níquel com incorporação de partículas .....</b>	<b>10</b>
3.2.1 Mecanismos de incorporação de partículas .....	11
3.2.2 Fatores que influenciam a incorporação de partículas.....	14
3.2.3 Propriedades de revestimentos com incorporação de partícula .....	19
3.2.4 Aplicações de revestimentos compósitos .....	20
<b>4. Pate Experimental .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Níquel com incorporação de partículas e sem pré-tratamento superficial .....</b>	<b>22</b>
4.1.1 Obtenção dos revestimentos de níquel, Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ni-ZrO <sub>2</sub> .....	22
4.1.2 Avaliação dos revestimentos de níquel .....	23
<b>4.2 Níquel com incorporação de partículas e com pré-tratamento superficial .....</b>	<b>26</b>
4.2.1 Obtenção dos revestimentos de níquel, Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-ZrO <sub>2</sub> , Ni-SiC n <sup>o</sup> 2 e Ni-SiC n <sup>o</sup> 23 .....	26
4.2.2 Avaliação dos revestimentos de níquel .....	27
<b>5. Resultados e discussão dos resultados.....</b>	<b>28</b>
<b>5.1 Níquel com incorporação de partículas e sem pré-tratamento superficial .....</b>	<b>28</b>

5.1.1	Obtenção dos revestimentos compósitos .....	28
5.1.2	Ensaio eletroquímico: voltametria cíclica .....	29
5.1.3	Morfologia dos eletrodepósitos e dissolução à corrente constante .....	30
5.1.4	Resistência ao desgaste .....	32
<b>5.2</b>	<b>Níquel com incorporação de partículas e com pré-tratamento superficial .....</b>	<b>33</b>
5.2.1	Obtenção dos revestimentos compósitos .....	33
5.2.1	Ensaio eletroquímico: voltametria cíclica .....	34
<b>6.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>37</b>
<b>7.</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>39</b>
<b>8.</b>	<b>Referencias Bibliográficas .....</b>	<b>40</b>

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas e avaliadas as resistências à corrosão e ao desgaste por abrasão dos revestimentos compósitos de níquel, com incorporação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , comparativamente em relação ao revestimento de níquel sem partículas. Também foi estudado e avaliado a influência do pré-tratamento superficial na resistência a corrosão dos revestimentos compósitos com incorporação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e SiC (diferentes granulometrias), comparativamente em relação ao revestimento de níquel sem partículas.

Os revestimentos foram obtidos a partir de um banho de níquel eletrolítico tipo Watts, com adição de tensoativo (Lauril Sulfato de Sódio) e com partículas em suspensão.

Os métodos utilizados para avaliação da resistência a corrosão foram os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e dissolução anódica à corrente constante. As morfologias dos revestimentos foram analisadas no MEV (microscópio eletrônico de varredura), sendo utilizado um equipamento desenvolvido no próprio laboratório para avaliação da resistência ao desgaste.

Os resultados mostram que os revestimentos compósitos sem pré-tratamento superficial, com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , apresentaram menor resistência a corrosão que o revestimento de níquel sem incorporação de partículas, desenvolvendo maiores densidades de corrente e deslocando o potencial de pite do sistema no sentido de potenciais mais ativos. Já os revestimentos compósitos, Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Ni- $\text{ZrO}_2$ , com pré-tratamento superficial, apresentaram semelhante resistência a corrosão que o revestimento de níquel sem incorporação de partículas, não deslocando o potencial de pite do sistema e desenvolvendo semelhantes densidades de corrente em relação ao revestimento de níquel apenas. Os revestimentos compósitos Ni-SiC numero 2 e 23, com pré-tratamento superficial, apresentarem menor resistência a

corrosão que o revestimento de níquel apenas, mas comparando os mesmos revestimentos com revestimentos sem pré-tratamento superficial, é possível observar a supremacia, quanto a resistência a corrosão, dos revestimentos Ni-SiC com pré-tratamento superficial. Desta forma, pode-se comprovar que o pré-tratamento superficial do substrato melhora a resistência à corrosão dos revestimentos compósitos.

Para as diferentes granulometrias de partículas utilizadas nos revestimentos compósitos, observou-se que quanto maior a granulometria da partícula incorporada, menor a homogeneidade do revestimento, tendo isto influência nas propriedades do revestimento formado.

Para a resistência ao desgaste por abrasão, a incorporação das partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  aumentou a resistência do revestimento de níquel, diminuindo a perda de massa com o tempo. A melhor resistência ao desgaste foi obtida pelo revestimento compósito Ni-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de materiais compósitos, incluindo revestimentos compósitos eletroquímicos, tem sido incentivada atualmente com o propósito de desenvolver e criar novas qualidades para novos materiais, combinando diferentes propriedades (1,2).

É conhecido que a incorporação de uma segunda fase homogênea dispersa em uma matriz metálica melhora as propriedades da superfície do revestimento como dureza, fricção, condutividade elétrica, entre outras. Uma forma de incrementar as propriedades mecânicas de revestimentos de níquel é formar revestimentos compósitos, com a incorporação de partículas à matriz metálica. Já são mencionadas na literatura partículas como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC que aumentam a resistência ao desgaste do revestimento em relação ao níquel puro (3,4,6,7,11,12).

A obtenção destes revestimentos compósitos por eletrodeposição, dá-se pela técnica de formação do co-depósito. Esta técnica consiste em capturar pequenas partículas adicionadas intencionalmente ao banho, incorporando-as à matriz metálica durante o processo de deposição química ou eletroquímica (3).

Os métodos de obtenção destes revestimentos por eletrodeposição, a partir de um eletrólito em suspensão, têm sido investigados desde 1962, tendo encontrado as mais diversas aplicações no setor industrial, com o objetivo principal de agregar ao substrato resistência ao desgaste, assim como resistência à corrosão e oxidação em superfícies de acabamento (3,4,9,10,11,12).

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo investigar as propriedades quanto à resistência à corrosão e resistência ao desgaste por abrasão de revestimentos compósitos de níquel em relação ao revestimento de níquel sem incorporação de partículas. Tem por objetivo também avaliar quanto à resistência a corrosão o pré -tratamento superficial aplicado ao substrato antes da eletrodeposição.

Este trabalho esta baseado na crescente aplicação industrial dos revestimentos compósitos de níquel. Na industria automotiva revestimentos de Ni-SiC tem sido aplicados como depósitos nos cilindros de motores a explosão. Na industria textil, revestimentos de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem sido utilizados para aumentar a vida útil de componentes como fio-guias e bobinas e na fundição , revestimentos compósitos de níquel tem sido utilizados para evitar o desgaste de moldes causado pela areia injetada sob pressão (3,4,6,7,21).

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Revestimentos de níquel são aplicados como revestimentos protetores contra a corrosão ou como revestimentos decorativos em diversos produtos principalmente por eletrodeposição ou por redução química.

O níquel possui potencial padrão de redução de  $-250 \text{ mV}_{\text{EHS}}$ . Como regra geral, condições oxidantes favorecem a corrosão do níquel e condições redutoras retardam-na. Por isso o níquel é resistente aos ácidos comuns não oxidantes, dentro de certos limites, e às soluções neutras e alcalinas. Na atmosfera, em condições de baixa umidade relativa e ausência de gases de enxofre, a sua aparência se mantém brilhante. Em soluções aquecidas, quando se forma o filme de óxidos, pode ocorrer a formação de pites, principalmente se houver a presença de cloretos (3,5).

As inúmeras propriedades dos revestimentos de níquel fazem com que cada vez mais este revestimento seja estudado e que novos processos sejam desenvolvidos. Dentro destes novos desenvolvimentos, revestimentos compósitos de níquel tem sido estudados com o intuito de melhorar e modificar as propriedades do revestimento.

### **3.1 NÍQUEL ELETROLÍTICO**

Vários são os processos através dos quais o níquel pode ser aplicado porém a eletrodeposição constitui o mais importante. Aproximadamente 90% dos eletrodepósitos de níquel são aplicados para conferir ao substrato resistência à corrosão associada ao aspecto decorativo, sendo o níquel, um revestimento que vem sendo utilizado em escala industrial desde 1869 (3,5).

#### **3.1.1 Composição de banhos para eletrodeposição de níquel**

Existem várias composições de banhos de níquel eletrolítico. O banho tipo Watts contém em sua composição básica: sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico (5).

O sulfato de níquel é utilizado como a principal fonte de íons de níquel nos banhos, devido a possibilidade obtenção do mesmo com alta pureza e com custo menor que o cloreto de níquel. Além disso, o sulfato de níquel é menos corrosivo em relação aos componentes metálicos utilizados no processo de eletrodeposição; não é volátil, possui alta solubilidade e os íons de sulfato são estáveis nas condições operacionais dos banhos de níquel (5).

O cloreto de níquel tem como principal função a dissolução dos anodos de níquel, que em ausência do mesmo sofrem passivação funcionando como anodos inertes. Ainda, a presença de íons cloreto melhoram sensivelmente o poder de penetração dos banhos de níquel melhorando a uniformidade da camada do revestimento obtido. A presença de íons cloreto aumenta o

coeficiente de difusão dos íons de níquel, e isto possibilita o aumento na densidade de corrente limite (valor máximo que pode ser adotado no processo de eletrodeposição para obtenção de depósitos de qualidade aceitável e está relacionada a velocidade de deposição) (3,5).

O ácido bórico tem função tamponante, principalmente na interface cátodo/banho, onde ocorre mais acentuadamente o aumento do pH devido ao consumo de íons  $H^+$  com a formação de  $H_2$ . O ácido bórico é ácido fraco, e portanto dissocia-se parcialmente e se mantém em equilíbrio com os cátions de hidrogênio, de acordo com a reação:  $H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$

Se houver um aumento do pH (diminuição da concentração de  $H^+$ ), a reação desloca-se no sentido da dissociação do ácido bórico aumentando desta forma a concentração de íons  $H^+$ . O melhor desempenho do ácido bórico, como tamponante, ocorre na faixa de pH de 4,0 a 6,0 (5).

Em banhos comerciais, normalmente são adicionados aditivos (niveladores, abrillantadores, tensoativos, ...) com a finalidade de melhorar as características do revestimento, pois de um banho de níquel contendo sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico são obtidas camadas com granulação grosseira, foscas, de baixa dureza, dúcteis e com alta concentração de pites. Dependendo do efeito causado, os aditivos recebem denominações diferentes:

Aditivos orgânicos como a Sacarina e derivados de Piridina, classificados como abrillantadores primários e secundários, respectivamente, podem ser utilizados para obtenção de revestimentos brilhantes (3).

Niveladores tem a propriedade de diminuir a taxa de deposição em saliências e não em depressões. Podem também co-depositar-se, ou seja, são consumidos no cátodo.

Agentes tensoativos (ou molhadores, ou agentes anti piting) são aqueles cuja função é diminuir a tensão na interface cátodo/banho (tensão interfacial) de modo a evitar a formação de poros devido ao gás hidrogênio. Tensoativos aniônicos são utilizados para evitar a formação de pites no depósito, devido ao aprisionamento de bolhas de hidrogênio no cátodo. Sulfatos de alcóois contendo de 8 a 18 átomos de carbono em concentrações de 0,1 a 0,5g/L, constituem os primeiros tensoativos utilizados comercialmente em banhos de níquel brilhante, com sucesso. Lauril Sulfato de Sódio foi o tensoativo mais utilizado dessa classe.

Durante o processo de eletrodeposição, em condições de eficiência de corrente menor que 100%, ocorre no cátodo também a reação de redução do hidrogênio catiônico de acordo com a seguinte reação:  $2 H^+ + 2e \rightarrow H_2$ . Durante esta reação formam-se e ficam aderidas à superfície do cátodo bolhas de gás hidrogênio. A deposição ocorre nas vizinhanças das bolhas, enquanto estas estiverem aderidas. Quando o tamanho das bolhas é suficientemente grande, as mesmas desprendem-se do cátodo e em seu lugar ficam cavidades com formado de pites. A adição de agentes tensoativos permite que as bolhas de hidrogênio desprendam-se mais facilmente do cátodo .

Refinadores de grão, aliviadores de tensão e endurecedores podem também constituir aditivos de banhos de níquel.

### **3.1.2 Características dos revestimentos de níquel eletrodepositado**

Os revestimentos de níquel são nobres e, por esta razão, são utilizados para a proteção contra a corrosão do substrato. Agem como barreira entre o substrato e o meio, apresentando depósitos com alto brilho. Quando expostos à atmosfera escurecem e diminuem sua resistência a corrosão quando expostos a ambientes com alto teor de enxofre . Além disso, o revestimento de níquel

pode propiciar ao substrato boa resistência ao desgaste; no entanto, algumas propriedades como dureza e resistência ao desgaste dependerão da composição do revestimento obtido.

### **3.1.3 Aplicações de níquel eletrodepositado**

O revestimento de níquel eletrodepositado é um dos mais antigos revestimentos metálicos aplicado sobre determinados substratos para conferir proteção à corrosão. É largamente utilizado sobre substratos de aço, ligas de zinco, cobre e suas ligas, e em desenvolvimento mais recentes o níquel tem sido depositado, até mesmo, sobre plástico quimicamente metalizado (3).

As primeiras aplicações de eletrodepósitos de níquel foram em fogões e componentes de bicicleta (3).

Atualmente, revestimentos de níquel eletrodepositados apresentam larga aplicação na indústria decorativa, utilizados como revestimento protetor em fivelas de cintos e calçados.

O eletrodepósito de níquel, devido as diferentes composições dos banhos e os diversos parâmetros operacionais, possui uma ampla relação de propriedades, tendo um extenso campo de aplicação.

## **3.2 NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS**

Uma forma de modificar as propriedades do revestimento de níquel é incorporar partículas inertes à matriz metálica formando revestimentos compósitos.

Revestimentos compósitos consistem em uma matriz metálica contendo partículas dispersas, formando uma segunda fase (1). Quanto as partículas, estas podem ser óxidos, boretos, nitretos e carbetos, como  $Al_2O_3$ , SiC,  $TiO_2$ , WC,  $SiO_2$  ou diamante, um lubrificante sólido, como PTFE, grafite ou  $MoS_2$ ,

ou mesmo um líquido contendo microcápsulas para melhor a resistência a abrasão e/ou para reduzir a fricção (1,2).

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 tem encontrado as mais diversas aplicações no setor industrial, tendo como propósito modificar e desenvolver novas qualidades para os revestimentos já existente.

A técnica de formação do co-depósito consiste em capturar pequenas partículas adicionadas intencionalmente ao banho, incorporando-as à matriz metálica durante um processo de deposição química ou eletrolítica.

Quanto aos revestimentos compósitos de níquel, já é mencionado na literatura que incorporação de partículas como por exemplo: SiC, WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e diamante, aumentam a resistência ao desgaste do revestimento e em alguns casos atingindo a dureza e resistência ao desgaste superiores ao cromo duro. Tentativas também tem sido feitas no sentido de produzir superfícies auto-lubrificantes com a adição de grafite, MoS<sub>2</sub>, Grafite ou CaF<sub>2</sub>; ou ainda partículas poliméricas como PTFE, e policloreto de vinila e poliestireno para desta forma também aumentar a resistência ao desgaste da superfície revestida (3).

### **3.2.1 Mecanismos de incorporação de partículas**

Estudos do mecanismo de codeposição 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 codeposição de partículas ainda não está completamente entendido, no entanto, o mais 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 . No eletrólito as partículas inertes envolvidas por espécies iônicas adsorvidas são transportadas hidrodinamicamente para a superfície do cátodo, no qual ficam aderidas com as espécies iônicas adsorvidas (6).

Em 1962, segundo Hovestad et alli, Whitters foi o primeiro a explicar a codeposição eletroquímica, propondo que as partículas carregadas positivamente migravam em direção ao cátodo por eletroforese (6). Eletroforese é o fenômeno pelo qual as partículas carregadas, suspensas em solução migram sob a influência de um campo elétrico.

Em 1964, Celis et alli e Hovestad et alli mencionam que Martin e Williams sugeriram que as partículas são conduzidas à superfície do cátodo devido à agitação do banho, e são aprisionadas pelo crescimento da matriz metálica (6).

Brandes, em 1967, segundo Celis et alli e Hovestad et alli, sugeriu que a codeposição de partículas sólidas resulta 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 (3).

O modelo desenvolvido por Guglielmi em 1972 propõe dois passos sucessivos de adsorção no processo de codeposição, 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, as partículas são fortemente adsorvidas sobre o cátodo, tendo este passo um caráter eletroquímico, dependendo desta forma do campo elétrico do cátodo.

Finalmente estas partículas fortemente adsorvidas são aprisionadas pelo crescimento da camada da matriz metálica (6).

A redução das espécies iônicas adsorvidas à superfície da partícula contribuem para a incorporação dessa à matriz metálica. Celis, Roos e Bhagwat estudaram a adsorção de cátions na alumina em codeposição com níquel e verificaram que a atmosfera que envolve a partícula de alumina é fortemente influenciada pelo pH e pela concentração dos íons a solução. Então, em 1987, Buelens e Celis et alli, propuseram um mecanismo para incorporação de partículas baseados em duas hipóteses. Uma das hipóteses é a formação de uma camada adsorvida de espécies iônicas do metal envolvendo a partícula, no momento que esta é imersa na solução para deposição. E a outra hipótese consiste na redução, na superfície do cátodo, de parte dessas espécies adsorvidas, resultando na efetiva incorporação dessas partículas na matriz metálica eletrodepositada. O modelo analisa a transferência das partículas do seio da solução até a superfície do cátodo. A deposição ocorre então em cinco passos:

- formação de uma dupla camada adsorvida envolvendo cada partícula do seio da solução;
- as partículas são transferidas por convecção até a fronteira hidrodinâmica;
- as partículas alcançam a superfície do cátodo por difusão;
- no cátodo íons metálicos livres e adsorvidos sobre as partículas, são reduzidos;
- quando uma fração de íons adsorvidos à partícula são reduzidos a partícula é capturada.

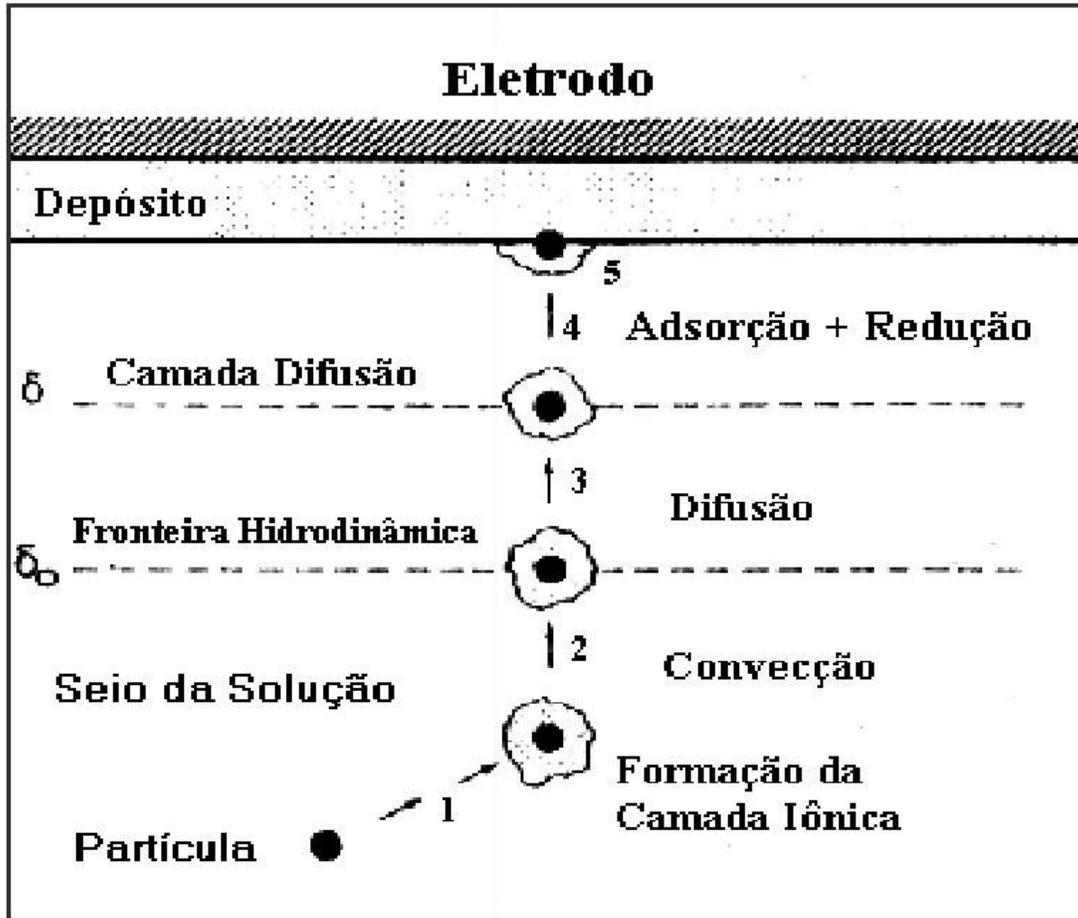


Figura 1: Modelo proposto por Celis et al para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos metálicos (13)

### 3.2.2 Fatores que influenciam na incorporação de partículas

#### 3.2.2.1 Constituintes do banho

A composição do banho exerce influência na incorporação das partículas à matriz metálica. Para diferentes tipos de banhos, diferentes taxas de incorporação podem ser observadas para o mesmo tipo de partículas. Brandes e Goldthorpe reportaram este caso, quando observaram que partículas de Alumina ( $Al_2O_3$ ) codepositam em banhos de cobre e níquel, mas não em banhos de cromo (6). Em um de seus estudos, Tomaszewski mostra 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. (3). Também exerce influência o aditivo tampão ( $H_3BO_3$ ), para o qual se verifica um aumento da quantidade de partícula incorporada em ausência de ácido bórico em solução .

### 3.2.2.2 Influência dos tensoativos

É mencionada na literatura uma profunda influência das substâncias tensoativas, quanto à quantidade de partículas sólidas em uma matriz metálica por eletrodeposição. A adição de tensoativos aniônicos ou catiônicos modificaram fortemente a taxa de incorporação de SiC em um depósito de níquel realizado a partir de um banho de sulfamato de níquel. A adição de agentes tensoativos aniônicos provoca uma diminuição na incorporação de SiC podendo até inibi-la completamente (14,15).

Metzger observou que 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 (16).

Hulle estudou a influência de agentes tensoativos (surfactantes) na incorporação de PTFE a partir de um banho de níquel electroless. Neste estudo, verificou que a adição de uma mistura de tensoativos catiônicos e não iônicos produz uma suspensão estável de PTFE . Na mesma linha de estudo, Chang e Lee, usando surfactantes, produziram depósitos de níquel contendo uma quantidade cinco vezes maior de partículas de  $Al_2O_3$ , usando uma concentração de partículas dez vezes menor que em experimentos sem surfactantes (6).

### 3.2.2.3 Influência da agitação

A agitação é um parâmetro muito importante no processo de deposição e incorporação das partículas. A agitação permite que as partículas fiquem em suspensão no banho., contribuindo para quebra de eventuais aglomerados de partículas, o que é necessário para obter-se um depósito disperso e homogêneo (6).

Celis et alli 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. De acordo com Orlovskaja é possível obter diferentes camadas com diferentes tamanhos de partículas variando os regimes de agitação do banho (6,17,18).

### 3.2.2.4 pH da solução

Com relação ao efeito do pH do banho de níquel na incorporação de partículas, resultados obtidos por Sauter mostraram que a codeposição de partículas é reduzida para valores de pH inferior a 2,0 e que aumenta fortemente para valores de pH próximos à 3,5 estabilizando ou reduzindo a incorporação para valores de pH superiores(3,6). Medeliené verificou que reduzindo os valores do pH do banho de níquel Watts, aumentava a quantidade de partículas de  $B_4C$  incorporadas ao revestimento (2) . No entanto, outros autores , mencionam um comportamento diferente para os banhos de cobre (20). Desta forma é possível perceber e concluir que a

influência do pH dos banhos em relação à quantidade de partículas codepositadas depende fortemente da natureza do eletrólito estudado e da natureza da partícula presente no banho.

#### **3.2.2.5 Granulometria das partículas**

Alguns estudos, mencionam a influencia do tamanho da partícula na homogeneidade e taxa de incorporação à matriz metálica. Lavanant, por exemplo, observou para partículas de SiC com tamanho entre 0,1 e 3  $\mu\text{m}$ , um aumento da taxa de incorporação com o aumento do diâmetro médio (16).

Estudos recentes mencionam também a influencia do tamanho da partícula nas propriedades finais do revestimento. Garcia, Fransaer e Celis avaliaram a resistência ao desgaste por abrasão de revestimentos compósitos de níquel contendo partículas de SiC com três tamanhos diferentes de partículas, 5, 0,7 e 0,3  $\mu\text{m}$ . Neste estudo os revestimentos compósitos contendo as partículas sub-micrométricas (0,7 e 0,3  $\mu\text{m}$ ) apresentaram as melhores resistências ao desgaste por abrasão (1).

#### **3.2.2.6 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. Foster e Cameron verificaram que partículas condutoras como  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\rho = 50\mu\Omega.\text{cm}$ ) são rapidamente incorporadas ao depósito, e os depósitos obtidos são muito rugosos, dendríticos e pouco uniformes (figura 2a). Já 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 2b) (3).

Medeliené estudando a incorporação de  $\text{B}_4\text{C}$  em revestimentos de níquel, verificou que, devido a condutividade da partícula, esta foi incorporada ao

revestimento sem impedimentos, mesmo com baixa concentração de partículas no banho (2).

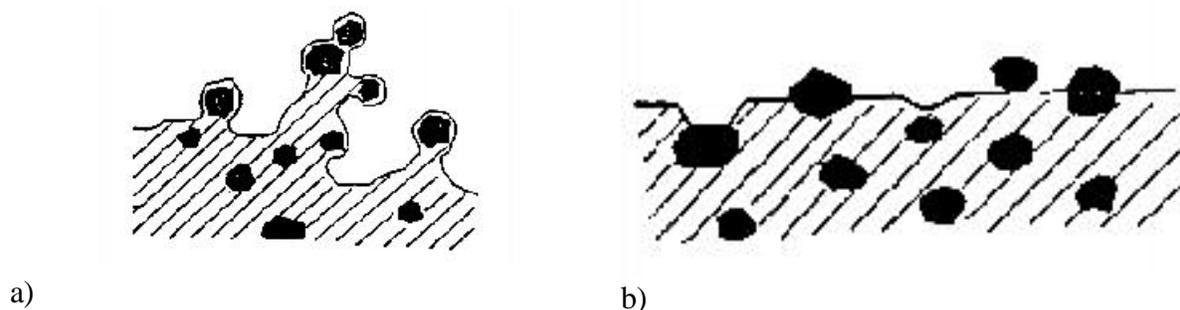


Figura 2: Representação esquemática da incorporação de partículas em uma matriz metálica: a) partícula condutora e b) partícula inerte.

### 3.2.2.7 Concentração de partículas em solução

Juntamente com a densidade de corrente, este é provavelmente o parâmetro mais extensivamente estudado. A concentração de partículas no banho exerce uma grande influência sobre a taxa de incorporação. É um parâmetro utilizado na prática para controlar a quantidade de partículas incorporadas. Sauter encontrou que o volume percentual de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporadas a matriz de níquel aumenta com o aumento da concentração de partículas no banho (6). Por outro lado, Greco e Baldauf estudaram comparativamente revestimentos de níquel com a incorporação de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e encontraram três vezes mais de  $\text{TiO}_2$  incorporado a matriz metálica, para revestimentos obtidos com os mesmos parâmetros. Desta forma, pode-se observar e concluir que a quantidade de partículas incorporadas ao revestimento depende da concentração e do tipo de partícula adicionada ao sistema.

#### **3.2.2.8 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 (6). Lavanant 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  $3\mu\text{m}$  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 (16).

#### **3.2.2.9 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 (3).

#### **3.2.3 Propriedades de revestimentos com incorporação de partícula**

Revestimentos compósitos eletrodepositados baseado em Ni-P, contendo diferentes partículas sólidas têm caracterizado-se pela resistência ao desgaste e resistência à corrosão equivalentes ou superiores ao cromo duro (19).

Revestimentos compósitos Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-TiO<sub>2</sub> possuem resistência ao desgaste e lubrificação superiores ao revestimento de níquel sem incorporação de partículas, além de promoverem a dispersão da dureza no revestimento (6).

A incorporação de SiC a matriz metálica de níquel, agrega ao revestimento uma excelente resistência ao desgaste a abrasão, produzindo-se um revestimento compósito que pode ser eletrodepositado sobre superfícies que necessitem ambas propriedades, resistência a corrosão e resistência ao desgaste, como o cilindro do motor (2).

Também podem ser incorporadas a matriz metálica, por deposição ou eletrodeposição, partículas poliméricas, cuja principal finalidade é produzir superfícies auto-lubrificantes e que devido a presença do polímero, que aumenta molhabilidade da superfície, terminam por também constituir um revestimento com melhores características protetoras (3,6).

#### **3.2.4 Aplicações de revestimentos compósitos**

Entre os diferentes tipos de revestimentos compósitos de níquel com incorporação de partículas, suas aplicações industriais mais usuais citadas na literatura são:

Ni-SiC: no setor automobilístico como depósitos em blocos de motores de alumínio; no setor têxtil para evitar o desgaste causado por fios sobre bobinas e guias; na fundição como proteção ao desgaste causado pela areia injetada sob pressão em moldes; na indústria química em bombas, válvulas, rotores e impulsores, bem como na indústria aeroespacial (1,3,6)

Ni-PTFE – Indústria automotiva (cilindros pneumáticos; elementos de ar condicionado; camisa de motor; componentes de bomba hidráulica; carburador, etc.) (21).

Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni- TiO<sub>2</sub> - Indústria automotiva e aeroespacial (7).

A incorporação de pós sub-micrométricos, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , tem produzido revestimentos compósitos que diminuem a taxa de corrosão do metal consideravelmente (6).

Revestimentos compósitos Ni- $\text{B}_4\text{C}$  têm sido estudados com o objetivo de desenvolver e produzir um revestimento com excelente resistência ao desgaste que pode ser utilizado em altas temperaturas (2).

Revestimentos compósitos têm sido desenvolvidos para turbinas a gás e a diesel, visando proteger o substrato metálico submetido a altas temperaturas de corrosão (8) .

Revestimentos obtidos por eletrodeposição, a partir da codeposição controlada de um pó de cromo-alumínio-ítrio em suspensão em um banho de níquel, foram desenvolvidos na Inglaterra. Este novo revestimento tem por objetivo melhorar a durabilidade de componentes críticos, sujeitos à corrosão e oxidação como por exemplo: pás de turbinas de gás industrial (22).

#### **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

##### **4.1 NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS E SEM PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL**

###### **4.1.1 Obtenção dos revestimentos de Níquel, Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ni- $\text{ZrO}_2$**

Para a obtenção dos revestimentos utilizou-se um banho de níquel tipo Watts com a seguinte formulação:

-Sulfato de Níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).....	280 g/L
-Cloreto de Níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).....	30 g/L
-Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).....	45 g/L
-Lauril Sulfato de Sódio.....	100 mg/L
-Sulfato de Sódio.....	50 g/L

Para deposição as peças foram imersas em um béquer contendo 500ml de banho de níquel watts (figura 3). O pH utilizado foi de 4,0-4,2, por 20 minutos à temperatura de 40-55<sup>0</sup>C, com agitação magnética e densidade de corrente de 0,04 A/cm<sup>2</sup>. Nestas condições foram obtidas espessuras de camada média de aproximadamente 13 μm.

Para obtenção de revestimentos compósitos foram adicionados 150g.L<sup>-1</sup> de partícula (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - tamanho de grão de 0,8 a 2,4 μm , ZrO<sub>2</sub> –tamanho de grão de 0,85 a 2,9μm ).

Os substratos utilizados foram discos de aço AISI 1020 com 2,5cm de diâmetro e 0,8mm de espessura. Os corpos de prova foram desengraxados em solução alcalina (Duroclen 50g.L<sup>-1</sup>- desengraxante comercial) à temperatura de 70°C a 80°C por 10 minutos, enxaguados em água corrente e posteriormente em água deionizada. Para decapagem e ativação do substrato utilizou-se imersão em ácido clorídrico 40%, a temperatura ambiente, por aproximadamente 7 minutos, seguido de enxágüe em água corrente e após em água deionizada com posterior secagem. Após os procedimentos de preparação, os corpos de prova foram revestidos com níquel eletrodepositado (figura 3).

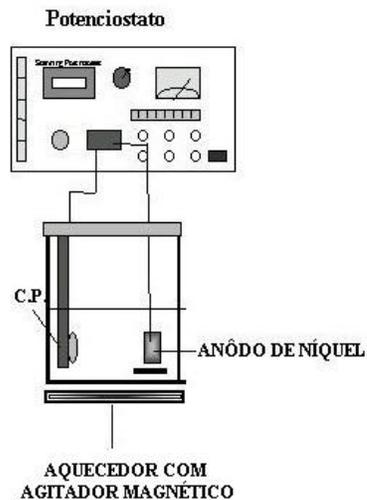


Figura 3: representação esquemática do sistema utilizado para eletrodeposição de níquel

#### 4.1.2 Avaliação dos revestimentos

Após a obtenção dos revestimentos de níquel com e sem incorporação de partículas ( $Al_2O_3$  e  $ZrO_2$ ), foram realizadas as seguintes etapas:

- Avaliação da secção transversal dos revestimentos compósitos através do microscópio óptico Olympus PMG3
- Avaliação e caracterização do revestimento quanto a resistência à corrosão através de métodos eletroquímicos como voltametria cíclica e dissolução anódica à corrente constante.
- Avaliação dos revestimentos através de micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS XL 20
- Avaliação dos revestimentos quanto à resistência ao desgaste por abrasão

Para obtenção dos voltamogramas utilizou-se uma célula de três eletrodos (figura 4). A solução eletrolítica utilizada foi de NaCl 0,6 N, com eletrodo de referencia de Calomelano saturado, fio de platina como contra eletrodo e velocidade de varredura de 0,5 mv/s, em potenciostato PAR 273 acoplado a um computador para aquisição de dados. A área do eletrodo de trabalho foi de 1,72 cm<sup>2</sup> em 250 ml de solução eletrolítica.

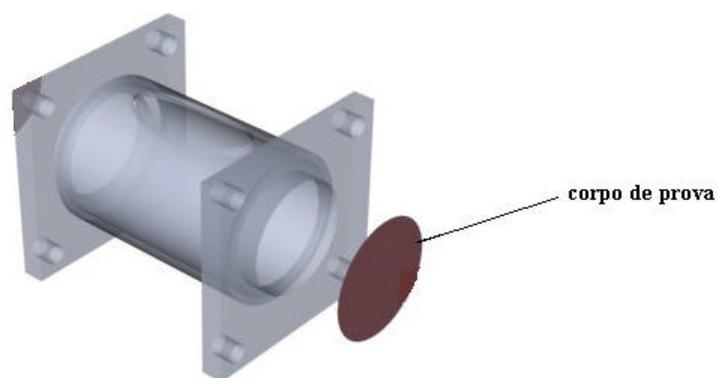


Figura 4: Representação da célula utilizada para ensaios eletrolítico

Para o ensaio de dissolução anódica à corrente constante, utilizou-se um galvanostato EG&G PAR modelo 362, tendo um fio de platina como contra-eletrodo, e eletrodo de referência de calomelano saturado (figura 5). A Solução eletrolítica utilizada foi NaCl 3 g.L<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente em célula idêntica à utilizada para voltametria cíclica e com mesmo volume de solução. O corpo de prova foi submetido a uma densidade de corrente de 0,03 A/cm<sup>2</sup> (densidade de corrente necessária para promover a dissolução do revestimento evitando o ataque ao substrato) por 20 minutos com

acompanhamento de potencial, sendo posteriormente, avaliado em microscópio eletrônico de varredura.

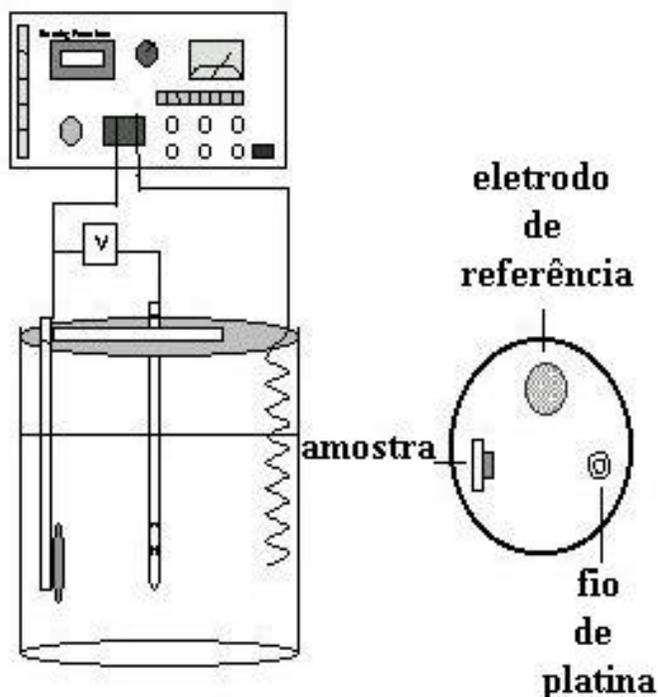


Figura 5: Representação esquemática do sistema utilizado para dissolução anódica à corrente constante.

As amostras foram observadas em um microscópio óptico após corte transversal (em relação a camada do depósito), depois de terem sido lixadas e polidas, com o objetivo de observar a incorporação em toda a espessura da camada depositada. Foi utilizado para isso um microscópio óptico Olympus PMG3.

Para a avaliação da resistência ao desgaste por abrasão foi observada a perda de massa dos revestimentos com o tempo, submetidos ao desgaste em um equipamento desenvolvido no laboratório (figura 6). Os revestimentos

foram testados contra um corpo abrasivo (lixa 600) com área de contato circular de  $1\text{cm}^2$ . A carga utilizada foi de 85,4g e rotação de 1280rpm. Para aquisição dos dados apresentados nos resultados, foram utilizadas três amostras de cada sistema e a lixa foi trocada a cada cinco minutos.

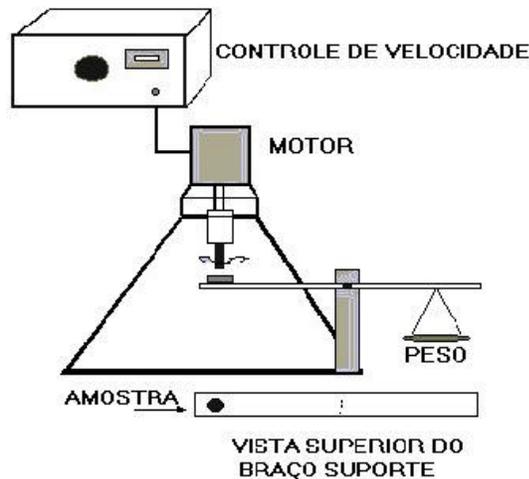


Figura 6 :Equipamento confeccionado no laboratório para medir resistência ao desgaste por abrasão.

## 4.2 NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS E COM PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL

### 4.2.1 Obtenção dos revestimentos Níquel, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-ZrO<sub>2</sub>, Ni-SiC n° 2 e Ni-SiC n° 23

Em um segundo momento, visando analisar a influência do pré-tratamento mecânico na superfície, antes da eletrodeposição, novas amostras foram confeccionadas.

Para a obtenção dos revestimentos utilizou-se o mesmo banho de níquel Watts anteriormente citado.

Os substratos utilizados foram os mesmos, discos de aço AISI 1020 com 2,5cm de diâmetro e 0,8mm de espessura e as mesmas quantidades de partículas foram adicionadas ao banho,  $150\text{g.L}^{-1}$ . Além das partículas anteriores,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , foram incorporados ao revestimento partículas de SiC, com duas granulometrias diferentes, SiC numero 2 e numero 23 (SiC n<sup>o</sup> 2 – tamanho de grão de  $0,34\ \mu\text{m}$  a  $6,15\ \mu\text{m}$  e SiC n<sup>o</sup> 23 – tamanho de grão de  $0,081\ \mu\text{m}$  a  $19,88\ \mu\text{m}$ ).

Os corpos de prova foram desengraxados em solução alcalina (Parcoclean 3% – desengraxante comercial) à temperatura de  $70^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$  por 10 minutos, lixados em lixas de diferentes granulometrias (200,300,400,600 e 1200) e polidos em pano de polimento de  $\mu\text{m}$ . Após o polimento os corpos de prova foram novamente desengraxados, ativados em HCl 30% por 3 segundos, enxaguados em água corrente e em água deionizada, com posterior secagem. Por fim, os corpos de prova foram revestidos com níquel através do processo de eletrodeposição

#### **4.2.2 Avaliação dos revestimentos**

Após a obtenção dos revestimentos de níquel com e sem incorporação de partículas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e SiC), foram realizadas as seguintes etapas:

- Avaliação da secção transversal dos revestimentos compósitos através do microscópio Olimpypus BX60M

- Avaliação e caracterização do revestimento quanto a resistência à corrosão através do método eletroquímico de voltametria cíclica

Para a obtenção dos voltamogramas, foram utilizados os mesmos parâmetros e equipamentos citados anteriormente para avaliação dos revestimentos com incorporação de partículas (figura 4).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Os ensaios experimentais realizados neste trabalho, bem como os parâmetros experimentais utilizados, foram baseados na literatura e, principalmente, no trabalho desenvolvido durante a dissertação de mestrado da Eng. Metalúrgica Célia de Fraga Malfatti (3), o que possibilitou saber qual a quantidade de partículas que devem ser adicionadas ao banho, a densidade de corrente a ser utilizada para deposição, a rotação e a carga aplicada para o desgaste por abrasão, as soluções eletrolíticas para os ensaios eletroquímicos, entre outros parâmetros e fatores experimentais que serão aqui mencionados.

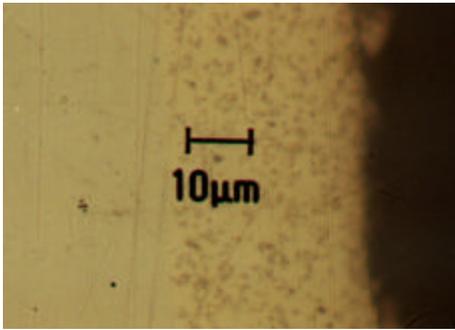
### **5.1 NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS E SEM PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL**

#### **5.1.1 Obtenção dos revestimentos compósitos**

Com o objetivo de visualizar melhor a incorporação das partículas ao revestimento, foram utilizados corpos de prova com o dobro do tempo de deposição dos demais corpos utilizados nos ensaios, com quarenta minutos de deposição e camada de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ .

Analisando as micrografias (figura 7) é possível perceber que realmente ocorreu a incorporação das partículas ao revestimento metálico, dando-se esta incorporação ao longo de toda a camada de revestimento formada.

É possível observar também que ambos os revestimentos são homogêneos, tendo similar homogeneidade quando comparados entre si. O primeiro comportamento está associado a pequena granulometria das partículas incorporadas a matriz metálica, enquanto o segundo está associado ao similar tamanho das partículas de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizadas na obtenção destes revestimentos.



a)

b)

Figura 7: Corte transversal dos revestimentos: a) Ni-ZrO<sub>2</sub>; b) Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 5.1.2 Ensaio eletroquímico: Voltametria Cíclica

Através do voltamograma (figura 8) percebe-se que o revestimento compósito níquel-alumina desenvolveu densidade de corrente superiores aos demais revestimentos. O revestimento de níquel sem partículas desenvolveu as mais baixas densidades de corrente, até quando comparado com o revestimento de níquel-zircônia, indicando desta forma que a incorporação de partículas a matriz metálica do revestimento, mesmo com baixa granulometria, reduz a resistência a corrosão quando comparado o revestimento compósito ao revestimento sem incorporação de partículas. Observa-se ainda que, revestimentos compósitos com partículas com dimensões semelhantes, porém natureza diferente, apresentam desempenho diferente, indicando a maior influência das propriedades físico-químicas da partícula e não de sua granulometria.

É possível observar que a incorporação de partículas alterou o potencial de pite do revestimento de níquel, deslocando-o no sentido de potenciais mais ativos. O revestimento compósito níquel–alumina apresentou potencial de pite de +80mV, enquanto o níquel sem partículas apresentou potencial de pite de +200mV. Já o revestimento de níquel-zircônia desenvolveu um potencial de pite intermediário de +150mV. Este resultado mostra desta forma que a incorporação de partículas reduz o potencial de pite, sendo que esta alteração depende das características partícula incorporada.

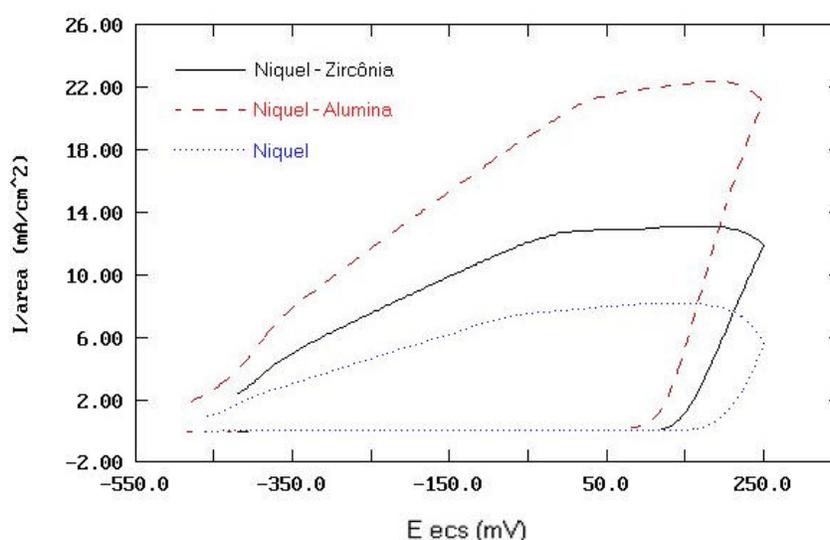


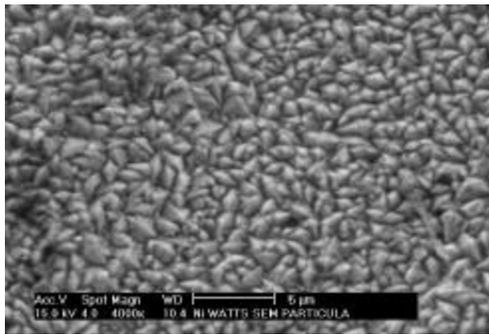
Figura 8: Voltamograma para os revestimentos compósitos Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-ZrO<sub>2</sub> e níquel sem partículas. Solução eletrolítica de NaCl 0,6N e velocidade de varredura de 0,5 mV/s.

### 5.1.3 Morfologia dos revestimentos e dissolução a corrente constante

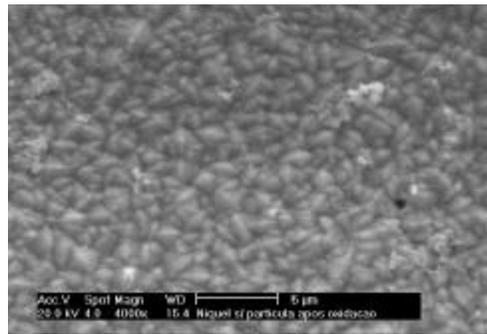
A partir das micrografias obtidas no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) foi possível observar diferentes morfologias para os depósitos de níquel em função da incorporação ou não de partículas (Figura 9a, Figura 10 a e Figura 11a), bem como, em função da partícula incorporada. A comparação das micrografias dos revestimentos, antes da dissolução anódica, demonstra que os revestimentos compósitos após a deposição apresentam um aspecto

mais rugoso que o revestimento de níquel sem partículas, o que demonstra que a incorporação de partículas altera de alguma maneira a estrutura do revestimento.

É possível observar também, nas micrografias após a dissolução, que os revestimentos compósitos não apresentaram corrosão em volta da partícula, como havia ocorrido em trabalhos anteriores (3).

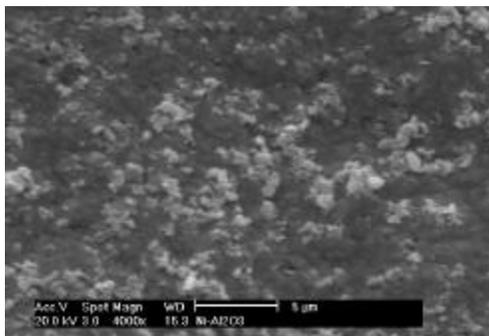


a)

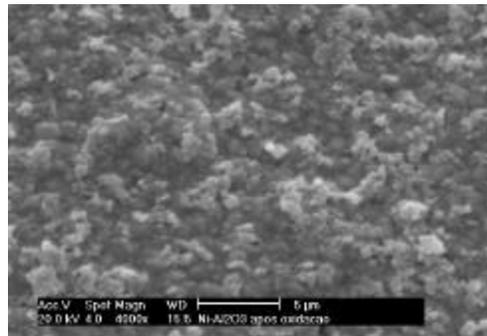


b)

Figura 9: Revestimento de Níquel sem partículas a) após a deposição e b) após a dissolução anódica

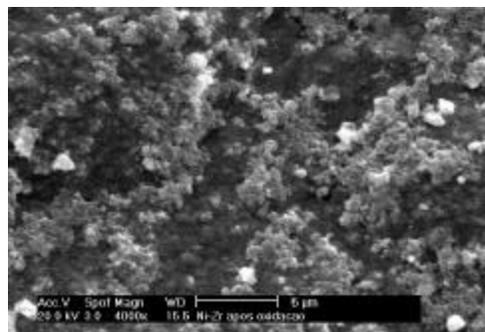
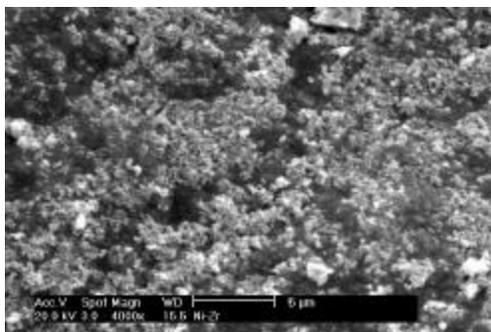


a)



b)

Figura 10: Revestimento de níquel - alumina a) após a deposição e b) após a dissolução anódica



a)

b)

Figura 11: Revestimento de níquel zircônia a) após a deposição e b) após a dissolução anódica.

Os resultados obtidos a partir da avaliação da morfologia das camadas obtidas antes e após dissolução anódica à corrente constante confirmam os resultados obtidos a partir dos ensaios de voltametria cíclica. Isto é, uma maior tendência à corrosão para os revestimento compósitos Ni-ZrO<sub>2</sub> e Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 5.1.4 Resistência ao desgaste

No ensaio de resistência ao desgaste por abrasão verificou-se uma perda de massa menor para o revestimento compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação ao revestimento compósito Ni-ZrO<sub>2</sub> (Figura 12), sendo o revestimento de níquel sem incorporação de partículas, aquele que apresentou maior perda de massa com tempo. Portanto, quanto a resistência ao desgaste, o revestimento compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é relativamente superior ao revestimento compósito Ni-ZrO<sub>2</sub>.

O revestimento de níquel sem incorporação de partículas foi o que apresentou maior perda de massa, confirmando desta forma que a incorporação de partículas, como alumina ou zircônia, em uma matriz de níquel, aumenta a resistência ao desgaste do revestimento metálico, constituindo desta forma uma alternativa para substituição, em algumas aplicações industriais.

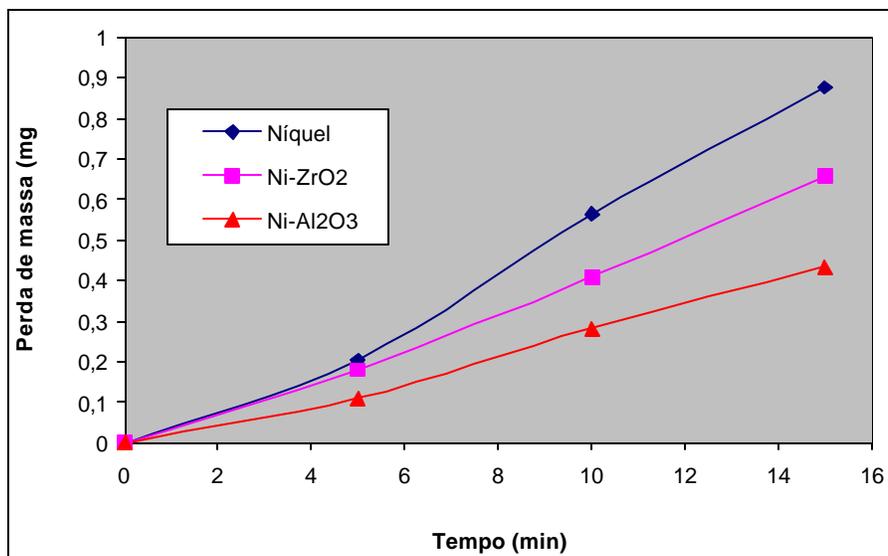
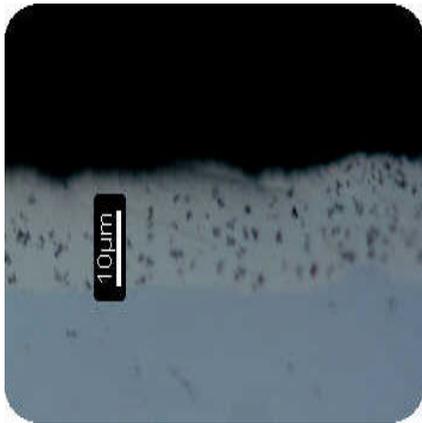


Figura 12: Resistência ao desgaste por abrasão dos revestimentos de níquel, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-ZrO<sub>2</sub>

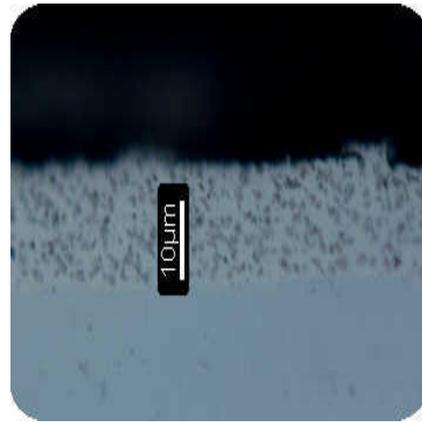
## 5.2 NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS E COM PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL

### 5.2.1 Obtenção dos revestimentos compósitos

É possível observar que ocorreu a incorporação das partículas ao revestimento de níquel eletrodepositado, como mostra a figura 13. Pode-se verificar que as partículas se depositam ao longo de toda camada e aleatoriamente. O revestimento com as partículas de zircônia apresenta uma maior homogeneidade, o que se deve ao menor tamanho das partículas. No revestimento com alumina pode-se notar uma menor quantidade de partículas, fato que se deve ao maior tempo de uso deste banho. Isto demonstra que deve haver uma reposição de partículas ao banho. Quanto ao revestimento com carbeto sílcio pode-se observar uma menor homogeneidade e uma maior irregularidade na superfície devido ao maior tamanho de partícula e a maior faixa de distribuição granulométrica das partículas.



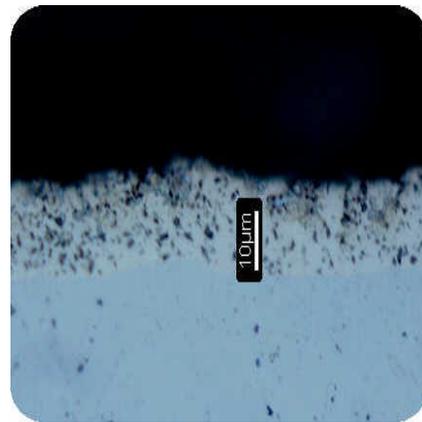
a) níquel com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



b) níquel com zircônia ( $\text{ZrO}_2$ )



c) níquel com carbeto silício numero 2



d) níquel com carbeto silício numero 23

Figura 13: Fotos das seções transversais dos revestimentos compósitos

### 5.2.2 Ensaio eletroquímico: Voltametria Cíclica

Através do voltamograma (figura 14) percebe-se que o revestimento compósito níquel-carbeto silício numero 2 desenvolveu densidade de corrente superiores aos demais revestimentos. Os revestimentos de níquel-alumina e níquel-carbeto silício numero 23 desenvolveram densidades de correntes intermediárias, enquanto o revestimento de níquel sem partículas desenvolveu

as mais baixas densidades de corrente juntamente com o revestimento de níquel-zircônia. Analisando-se comparativamente os voltamogramas da figura 8 e 14 e resultados obtidos anteriormente(3), observa-se que todos os revestimentos compósitos com pré-tratamento superficial desenvolveram menores densidades de corrente.

Comparando os resultados obtidos no ensaio de voltametria cíclica pelos revestimentos compósitos com e sem pré-tratamento superficial, figuras 14 e 8, respectivamente, é possível observar que a incorporação das partículas a matriz metálica não alterou o potencial de pite do sistema formado pelos revestimentos níquel-zircônia e níquel-alumina com pré-tratamento superficial, porém alterou o potencial de pite destes sistemas sem pré-tratamento superficial. Fazendo esta mesma comparação para os revestimentos compósitos de SiC, baseando-se em trabalhos anteriores (3), é possível observar que a incorporação da partícula alterou o potencial de pite do sistema no sentido de potenciais mais ativos, em ambos os casos, porém esta alteração é menor para os revestimentos com pré-tratamento superficial. Desta forma fica evidenciado que o pré-tratamento superficial do substrato, processo mecânico de lixamento e polimento do corpo de prova realizado antes da deposição, aumentou a resistência a corrosão dos revestimentos compósitos.

Estes resultados mostram que de alguma maneira o pré-tratamento superficial modificou a interface partícula-matriz metálica, alterando a morfologia do revestimento compósito, tornando-o mais resistente a corrosão.

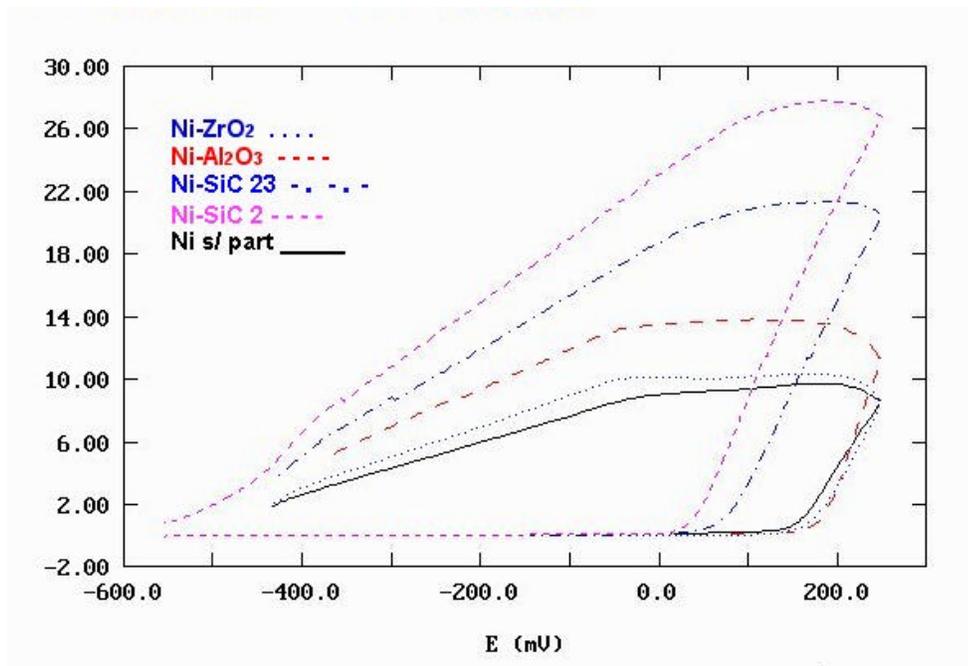


Figura 14: Voltamograma para os revestimentos compósitos Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-ZrO<sub>2</sub>, Ni-SiC n<sup>o</sup>2, Ni-SiC n<sup>o</sup>23 e níquel sem partículas. Solução eletrolítica de NaCl 0,6N e velocidade de varredura de 0,5 mV/s.

## 6. CONCLUSÕES

Devido à pequena granulometria das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  incorporadas à matriz metálica de níquel, os revestimentos compósitos formados apresentaram uma homogeneidade muito semelhante quanto a distribuição das partículas na camada eletrodepositada. Já os revestimentos compósitos com SiC, devido as diferentes granulometrias da partícula, apresentaram diferentes homogeneidades quanto a distribuição de partículas, sendo que, quanto maior a granulometria da partícula incorporada a matriz metálica, menor a homogeneidade do eletrodepósito.

Resultados obtidos a partir do ensaio de voltametria cíclica para os revestimentos compósitos de níquel-alumina e níquel zircônia sem pré tratamento superficial, mostram que a incorporação das partículas deslocou o potencial de pite do sistema no sentido de potenciais mais ativos (em relação ao potencial do níquel apenas), reduzindo a resistência a corrosão dos eletrodepósitos. Já a incorporação destas mesmas partículas ao revestimento de níquel com pré-tratamento superficial não deslocou o potencial de pite do sistema em relação ao potencial de níquel apenas. Desta forma, o pré-tratamento superficial melhorou a resistência a corrosão dos revestimentos compósitos.

Para os revestimentos compósitos com incorporação de Carbetto Silício, os resultados do ensaio de voltametria cíclica mostram que a incorporação da partícula desloca o potencial de pite do sistema no sentido de potenciais mais ativos em relação ao níquel apenas. Comparando estes resultados com resultados anteriores(3), observa-se um menor deslocamento do potencial para os revestimentos com pré-tratamento superficial, comprovando assim que o pré-tratamento superficial melhora a resistência a corrosão do revestimento compósito.

Também é possível observar a influência do tipo de partícula quanto ao desempenho a resistência a corrosão, visto que mesmo com tamanhos de partícula semelhante, ainda assim, o revestimento compósito com  $ZrO_2$  obteve um desempenho superior ao revestimento compósito com  $Al_2O_3$ .

Quanto à resistência ao desgaste, para o eletrodepósito de níquel, observou-se que a incorporação de  $Al_2O_3$  ou  $ZrO_2$  aumentam a resistência ao desgaste por abrasão, sendo que o eletrodepósito de níquel com incorporação de  $Al_2O_3$  obteve maior resistência ao desgaste por abrasão em relação ao revestimento compósito Ni-  $ZrO_2$ .

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o aumento da resistência ao desgaste por abrasão não está necessariamente associado ao incremento da resistência a corrosão e que isto deve ser considerado na aplicação. Dessa maneira, deve haver um compromisso entre estas duas grandezas para encontrar-se o revestimento mais apropriado.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- a) Estudo comparativo da resistência ao desgaste por abrasão de revestimentos de níquel com incorporação de partículas e com pré-tratamento superficial.
- b) Avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos de níquel com incorporação de partículas, em altas temperaturas.
- c) Realizar ensaios em campo com os revestimentos compósitos, de acordo com as suas aplicações.
- d) Estudar as propriedades de revestimentos compósitos utilizando impedância eletroquímica.
- e) Estudar e avaliar as propriedades físico-químicas das partículas e suas influencias na morfologia do revestimento.
- f) Estudar a influência da morfologia e tamanho de partícula na codeposição (na formação do revestimento compósito).
- g) Avaliar e estudar comparativamente a microdureza dos revestimentos compósitos

## **8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Garcia,I.; Fransaer,J.;Celis,I.-P. Eletrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coating containing micron and submicron SiC particles; Surface and Coating Technology , V.148, p.171-178, 2001.
2. Medeliene,V. The influence of B<sub>4</sub>C and SiC additions on the morphological, physical, chemical and corrosion properties of Ni coating; Surface and Coating Technology, V.154, p.104-109,2002.
3. Malfatti,C.F. Dissertação de Mestrado, PPGEM, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
4. Poziomyck,M.M.;Malfatti,C.F.;Ferreira,J.Z.Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, IX Jornada de Jovens Pesquisadores do grupo de Montevideo, Rosário, Argentina,Setembro 2001.
5. Panossian, Z. Banhos de Níquel tipo Watts: Função dos Principais Constituintes, Tratamento de Superfícies, n.74 , p. 32-38. Novembro/Dezembro de 1995.
6. Hovestad,A.; Janserm,L. J. J.Electrochemical Codeposition of Inert particles in a Metallic Matrix, Journal of Applied Electrochemistry, v.25, p.519-527. 1995.
7. Fawzy, M.H.; Ashour, M.M.; Abd El-Halim, A. M. Effect of Some Operating variables on the Characteristics of Electrodeposited Ni- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

and Ni-TiO<sub>2</sub> Composites Transactions of the Institute of Metal Finishing, 74V, n.2, p. 72-77. 1996.

8. Benea, L.; Bonara, L.P.; Borello, A.; Martelli, S. Wear corrosion properties of nano-structured SiC-nickel composite coating obtained by electroplating, Elsevier Science, WEAR 249 (2002), p.995-1003
9. Malfati, C.F; Poziomyck, M.M; Zoppas Ferreira, J.; Electrochemical evaluation of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-ZrO<sub>2</sub> composites coating corrosion resistance, ISE 2002-53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Dusseldorf, Alemanha, Setembro 2002
10. Malfati, C.F; Poziomyck, M.M; Zoppas Ferreira, J.; Corrosion and Wear resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-ZrO<sub>2</sub> composites coating, 15o ICC (International Corrosion Congress), Granada, Espanha Setembro 2002
11. Poziomyck, M.M.; Malfatti, C.F.; Ferreira, J.Z. Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, XIII Salão de Iniciação Científica, Porto Alegre, Brasil, Março 2002.
12. Poziomyck, M.M.; Malfatti, C.F.; Ferreira, J.Z. Estudo Comparativo da Resistência a corrosão e Resistência ao desgaste de revestimentos de níquel com incorporação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, XVI CRICTE-Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnologia em Engenharia, Íjuí, Brasil, Agosto de 2001.

13. 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, p. 1402-1408. 1987.
14. HU, X.; DAÍ, C; WANG, D. Zeta Potencial & Codeposition of PTFE Particles Suspended in Electroless Nickel Solution, *Plating and Surface Finishing*, p.51-53, Mar 1997.
15. 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, p. 16-18, 1995.
16. 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.
17. ORLOVSKAJA, L. et al. Electrocomposites Ni-SiC content modulated in layers, *Surface and Coatings Tecnology*, v.105, p.8-12. 1998.
18. 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, p. 31-34. 1989.
19. BERKH, O.; BODNEVAS, A.; ZAHAVI, J. Electrodeposited Ni-P-SiC Composite Coatings, *Plating and Surface Finishing*, v.82, n.11, p. 62-66, 1995.

20. LOUBIERE, S. Elaboration et Caracterization de Poudres et de Supensions Electrolytiques. Application a la Fabrication de Revetements Composites. França, 1996, 206 p., Thèse de Doctorat, Laboratoire de Chimie des Materiaux Inorganiques, Université Paul Sabatier.
21. GROSJEAN, A. Étude Fondamentale et Appliquée des Dépôts de Nickel Chimique avec Incorporation de Particules Minerales. 1998, 215p. Thèse de Doctorat, l'U. F. R. Des Sciences et Techniques de Université de Franche-Comté, França.
22. HART, A.C. Alloy Plating Problem Cracked, Nickel, v.13, n.4, p.4, 1998