

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE
NÍQUEL COM Al_2O_3 e SiC

POR

CÉLIA DE FRAGA MALFATTI

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2000

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE
NÍQUEL COM Al_2O_3 e SiC

CÉLIA DE FRAGA MALFATTI

Engenheiro Metalúrgico

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 Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre

2000

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciências dos materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Deyse Carpenter – consultora

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

“Nascer é a primeira oportunidade que temos
para mudar o mundo que recebemos.”

Andrè François

Dedico a Deus, aos meus pais e a Marcos Malfatti que
fazem com que tudo isso tenha muito mais sentido....

AGRADECIMENTOS

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

À minha orientadora, Prof Jane Zoppas Ferreira, por confiar em meu potencial e pela orientação.

À professora Andréa, que também teve sua participação e contribuição na orientação deste trabalho.

À professora Virgínia Kieling pelas inúmeras sugestões feitas a este trabalho (foram com certeza, contribuições muito valiosas).

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

Ao professor Wilson pelas idéias, discussões de métodos e pelos materiais utilizados no trabalho, que não foram de fácil aquisição e sem os quais, este trabalho não poderia ter sido concluído.

À professora Lourdes, por compartilhar seu conhecimento de vida e profissão.

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

Aos colegas Cláudia Beatriz, Hugo, Jaluza, Simone, Marco Vidal, Maura, Cissa, Sérgio, Paulete, Loli, Vera, Lizandra, Patrícia, Gustavo, Everton, Carol, Fernando, Marcos, Diego, Fernanda, Eliana, Daiane pelas inúmeras contribuições e pelo apoio.

Ao colegas e amigos Sérgio e Jair Beuren, e a todos os outros colegas do ELETROCOR, que mesmo desenvolvendo trabalho em outro laboratório, muito contribuíram com este trabalho.

Aos colegas do LTM Alexis e Liliana, pelo auxílio prestativo na execução de ensaios deste trabalho e pelos diversos esclarecimentos teóricos.

Aos colegas LACERIANOS: Antônio, Cassiano, Cláudia, Quita e Hugo, que de maneira fundamental contribuíram na realização deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica que participaram diretamente deste trabalho (muitos como bolsistas voluntários (V)): Cristiane (V), Thomas, Christian, Taíse, Cláudia, José Augusto (V) e Eduardo (V). (Para esclarecer: o grande número de bolsistas neste projeto não é devido somente à rotatividade, mas porque em alguns momentos, este trabalho envolveu muita gente, que trabalhou muito.)

Aos amigos Mário e Cíntia, atualmente parkerianos, mas antigos albarianos, pela gentileza, prontidão e pelo apoio permanente à este trabalho.

Ao amigo Roni que sempre esteve muito presente em opinião, força e apoio. Obrigada por toda a sua orientação e pela sua amizade.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	NÍQUEL QUÍMICO	4
2.1.1	Composição de banhos de níquel químico	5
2.1.2	Características dos revestimentos de níquel químico	7
2.1.3	Aplicações do níquel químico.....	9
2.2	NÍQUEL ELETROLÍTICO	10
2.2.1	Composição de banhos para eletrodeposição de níquel	10
2.2.2	Características dos revestimentos de níquel eletrodepositado.....	13
2.2.3	Aplicações de níquel eletrodepositado	13
2.3	NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS	14
2.3.1	Mecanismos de incorporação de partículas	15
2.3.2	Fatores que influenciam a incorporação de partículas.....	19
2.3.3	Propriedades de revestimentos com incorporação de partícula.....	25
2.3.4	Aplicações de revestimentos compósitos	25
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1	NÍQUEL QUÍMICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS	27
3.1.1	Obtenção dos revestimentos: Ni-P, Ni-P-Al ₂ O ₃ , Ni-P-SiC n ^o 23	27
3.1.2	Avaliação dos revestimentos.....	29
3.2	NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS	32

3.2.1	Obtenção dos revestimentos: Ni, Ni-Al ₂ O ₃ e Ni-SiC n ^o 23.	32
3.2.2	Avaliação dos revestimentos de níquel eletrodepositado	33
3.3	NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO.....	34
3.3.1	Obtenção dos revestimentos de níquel, Ni-Al ₂ O ₃ , Ni-SiC n ^o 2 e Ni-SiC n ^o 23.	36
3.3.2	Avaliação dos revestimentos de níquel.....	37
3.3.3	Caracterização das partículas utilizada: medida de potencial zeta	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:	39
4.1	NÍQUEL QUÍMICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS	39
4.1.1	Obtenção dos revestimentos	39
4.1.2	Ensaio eletroquímico: voltametria cíclica.....	41
4.1.3	Ensaio acelerado em câmara de névoa salina	42
4.1.4	Morfologia dos revestimentos e dissolução à corrente constante.....	43
4.1.5	Resistência ao desgaste	47
4.1.6	Rugosidade.....	48
4.1.7	Conclusões preliminares	49
4.2	NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS	50
4.2.1	Obtenção dos revestimentos	50
4.2.2	Ensaio Eletroquímico: curva de polarização potenciodinâmica	51
4.2.3	Morfologia dos eletrodepósitos e dissolução à corrente constante.....	53
4.2.4	Resistência ao desgaste	57
4.2.5	Conclusões preliminares	58
4.3	NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO.....	59
4.3.1	Obtenção dos revestimentos	59

4.3.2	Ensaio eletroquímico: voltametria cíclica.....	62
4.3.3	Morfologia dos eletrodepósitos e dissolução anódica à corrente constante	70
4.3.4	Resistência ao desgaste	75
4.3.5	Rugosidade.....	76
4.3.6	Potencial zeta	77
4.3.7	Conclusões preliminares	80
5	CONCLUSÃO.....	82
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
7	TRABALHOS PUBLICADOS.....	85
8	ANEXO I.....	86
8.1	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Modelo proposto por Celis et alli para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos metálicos ⁽⁷¹⁾	19
Figura 2: Representação esquemática da incorporação de partículas em uma matriz metálica: a) partícula condutora e b) partícula inerte.....	22
Figura 3: Representação esquemática da célula utilizada para deposição autocatalítica do níquel.....	28
Figura 4: Representação da célula utilizada para ensaios eletroquímicos	29
Figura 5: Representação esquemática do sistema utilizado para dissolução anódica à corrente constante.....	30
Figura 6: Equipamento confeccionado no laboratório para medir resistência ao desgaste por abrasão.	31
Figura 7: Representação esquemática do sistema utilizado para eletrodeposição de níquel.....	33
Figura 8: Pites formados devido à adsorção de hidrogênio, em eletrodepósitos de níquel sem adição de tensoativo.	35
Figura 9: Representação esquemática de um sistema que pode ser utilizado para medição do potencial zeta das partículas.....	38
Figura 10: Micrografia obtida em microscópio óptico corte transversal dos revestimentos: a) revestimento composto Ni-P-SiC n°. 23; b) revestimento composto Ni-P-Al ₂ O ₃ e c) revestimento de Níquel sem partículas.....	40
Figura 11: Voltamograma para os revestimentos: Ni-P sem incorporação de partículas e os revestimentos compostos Ni-P-Al ₂ O ₃ e Ni-P-SiC. Solução eletrolítica de NaCl 0,6N e velocidade de varredura de 1mV/s.	41
Figura 12: Ensaio acelerado em câmara de névoa salina. % de área corroída X tempo.	42

Figura 13: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P: a) após deposição e b) após dissolução anódica a corrente constante	44
Figura 14: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P-Al ₂ O ₃ : a) após deposição e b) após dissolução anódica à corrente constante.....	45
Figura 15: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P-SiC no. 23: a) após deposição e b) após dissolução anódica à corrente constante.....	46
Figura 16: Desgaste por abrasão (avaliação da perda de massa com o tempo) para revestimentos de níquel químico.	47
Figura 17: Micrografia obtida em microscópio óptico, do corte transversal para os revestimentos: a)Ni-Al ₂ O ₃ e b)Ni-SiC n° 23.....	51
Figura 18: Curva de Polarização Potenciodinâmica em NaCl 0,6N e velocidade de varredura de 1mV/s.....	52
Figura 19: Micrografias obtidas no MEV do eletrodepósito de níquel sem incorporação de partículas: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.	54
Figura 20: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni-Al ₂ O ₃ : a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.....	55
Figura 21: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni-SiC n° 23: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.	56
Figura 22: Desgaste por abrasão (avaliação da perda de massa com o tempo) para revestimentos de níquel eletrodepositados.	58
Figura 23: Micrografia obtida em MEV para os revestimentos compósitos eletrodepositados: a)Ni-Al ₂ O ₃ , b)Ni-SiC n°.2 e c) Ni-SiC n°.23.	61
Figura 24: Voltamograma do 4° ciclo para o revestimento de níquel sem incorporação de partículas, em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.....	62
Figura 25: Voltamograma do 4° ciclo para o revestimento de níquel e os revestimentos compósitos de níquel em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.....	63

Figura 26: : Voltamograma do 1º ciclo para o revestimento de níquel e os revestimentos compósitos em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.....	64
Figura 27: Voltamograma dos três primeiros ciclos do revestimento compósito Ni-SiC nº. 23 em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.....	66
Figura 28: Voltamograma do revestimento de níquel e dos revestimentos compósitos em (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,25M, velocidade de varredura de 0,5mV/s...	68
Figura 29: Voltamograma dos dois ciclos do revestimento compósito Ni-SiC nº. 2 em (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,25M, velocidade de varredura de 0,5mV/s	69
Figura 30: Micrografias obtidas no MEV para o eletrodepósito de níquel com a adição de tensoativo sem incorporação de partículas: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.....	71
Figura 31: : Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni-Al ₂ O ₃ com adição de tensoativo: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.	72
Figura 32: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni-SiC nº 2 com adição de tensoativo: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.	73
Figura 33: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni-SiC nº 23 com adição de tensoativo: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.	74
Figura 34: Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa com o tempo) para revestimentos de níquel tipo Watts com tensoativo.....	76
Figura 35: Potencial zeta para Al ₂ O ₃ em KNO ₃ 10 ⁻³ M	78
Figura 36: Potencial zeta para SiC nº 2 em KNO ₃ 10 ⁻³ M.	79
Figura 37: Potencial zeta para SiC nº 23 em KNO ₃ 10 ⁻³ M.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Rugosidade dos revestimentos de níquel químico	49
Tabela 2: Tensão superficial dos banhos de níquel utilizados para eletrodeposição.	59
Tabela 3: Potencial de circuito aberto (antes do 1º ciclo) em NaCl 0,6N	67
Tabela 4: Potencial de circuito aberto (antes do 1º. ciclo) em (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,25M	70
Tabela 5: Rugosidade dos revestimentos de níquel eletrodepositado com tensoativo.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

EHS = Eletrodo Padrão de Hidrogênio

σ = camada de difusão

σ_0 = fronteira hidrodinâmica

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

μ = mobilidade eletroforética

E = campo elétrico aplicado

D = constante dielétrica do líquido

η = viscosidade do líquido

ζ = potencial zeta

ρ = resistividade elétrica

E_{ECS} = potencial em relação ao Eletrodo de calomelano Saturado

i = densidade de corrente

C.P. = corpo de prova; eletrodo de trabalho

Ra = parâmetro de rugosidade que corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro de percurso de medição.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão dos revestimentos compósitos de níquel, obtidos a partir de um banho de níquel químico (electroless) e um banho de níquel eletrolítico tipo Watts (com e sem tensoativo), caracterizando-os comparativamente em relação ao revestimento de níquel sem partículas.

Os métodos utilizados para avaliação da resistência a corrosão foram: ensaio acelerado em névoa salina, voltametria cíclica, curva de polarização potenciodinâmica (em NaCl 0,6N) e dissolução anódica à corrente constante.

Os revestimentos também foram avaliados com relação à resistência ao desgaste, rugosidade, e morfologia da camada. As partículas foram caracterizadas por difração de raio- X , dispersão granulométrica e potencial zeta.

Nas condições estudadas os resultados mostraram que o revestimento compósito Ni-P-Al₂O₃ (Al₂O₃ - tamanho de grão \cong 0,1 a 1,8 μ m) apresentou melhor resistência à corrosão que o revestimento de níquel químico sem incorporação de partículas (Ni-P) que por sua vez, apresentou resistência a corrosão superior ao compósito Ni-P-SiC n^o. 23 (SiC n^o. 23 - tamanho de grão \cong 0,8 a 19,9 μ m). Já o eletrodepósito de níquel sem incorporação de partículas apresentou melhor resistência à corrosão que os revestimentos compósitos. Entre estes o compósito Ni-Al₂O₃ apresentou resistência a corrosão superior ao compósito Ni-SiC n^o. 23.

A adição do tensoativo lauril sulfato de sódio reduz a quantidade de partículas incorporadas no eletrodepósito, sendo este efeito mais acentuado para o SiC com maior granulometria.

Para diferentes granulometrias de carbeto de silício (SiC n^o. 2 - tamanho de grão \cong 0,3 a 6,2 μ m e SiC n^o. 23 - tamanho de grão \cong 0,8 a 19,9 μ m), o

revestimento compósito obtido com o SiC que possui menor granulometria, apresentou maior resistência à corrosão e maior resistência ao desgaste, indicando desta forma que o tamanho da partícula incorporada no depósito de níquel exerce grande influência sobre a resistência à corrosão do revestimento, bem como sobre a resistência ao desgaste.

ABSTRACT

This work reports the study of corrosion resistance of the composites coatings nickel, obtained from electroless deposition and electrodeposition (with and without surfactants), in comparison with nickel coating without incorporated particles.

The methods used to evaluate the corrosion resistance were: cyclic voltammetry, anodic polarization, anodic dissolution at constant current and salt spray.

The coatings were evaluated in relation to wear resistance, roughness, and surface morphology of the coatings (in SEM). The particles were characterized by X-ray diffraction, granulometric dispersion and zeta potential.

The results show that composite coating Ni-P-Al₂O₃ (Al₂O₃ – granulometric size \cong 0,1 a 1,8 μ m) obtained better corrosion resistance than the nickel coating without particles, which presented corrosion resistance superior to Ni-P-SiC n^o.23 (SiC n^o. 23 – granulometric size \cong 0,8 a 19,9 μ m) . The electrodeposited nickel coating without particles presented superior corrosion resistance than the composites coatings. The on the other hand the composite coating Ni-Al₂O₃ presented a better corrosion resistance than Ni-SiC n^o.23.

When the surfactant lauryl sulphate sodium was used, it reduced the amount of incorporated particles in the electrodeposit, mainly for the SiC that bigger granulometric size.

For evaluation of the diferent granulometric sizes of the SiC (SiC n^o. 2 – granulometric size \cong 0,3 a 6,2 μ m e SiC n^o. 23 – granulometric size \cong 0,8 a 19,9 μ m), the coating composite obtained with SiC with smaller granulometric size presented a superior corrosion and wear resistance, indicating that the grain size of incorporated particle in electrodeposited nickel coating, has great influence in corrosion resistance as well wear resistance.

1 INTRODUÇÃO

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 incrementada 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⁾. Revestimentos de níquel-fósforo com tratamento térmico adequado podem atingir durezas na ordem de 900Hv. Ainda, a incorporação de partículas pode atribuir ao revestimento de níquel melhor desempenho com relação a resistência ao desgaste, além de outras propriedades características dos revestimentos de níquel, tornando-o uma boa alternativa em relação a outros revestimentos sendo motivo de estudos e desenvolvimento ^(5, 6).

A incorporação de uma segunda fase homogênea dispersa em uma matriz metálica melhora as propriedades da superfície. Para o níquel químico, por

exemplo, a presença de inclusões das partículas melhoram notavelmente o coeficiente de fricção global do revestimento em relação ao níquel puro.

Já é mencionado na literatura ^(7, 8) que revestimentos de níquel com incorporação de partículas como por exemplo SiC e Al₂O₃ aumentam a resistência ao desgaste do revestimento.

Esta técnica de formação do codepósito consiste em capturar pequenas partículas adicionadas intencionalmente ao banho, incorporando-as à matriz metálica (de níquel, neste caso) durante um processo de deposição química ou eletrolítica.

Este processo de incorporação de partículas à matriz metálica por processo de eletrodeposição ou auto deposição catalítica, pode ser utilizado em substituição aos processos de obtenção de revestimentos de cromo duro, desde que alguns procedimentos especiais sejam adotados.

Revestimentos como o cromo duro, já existem há muito tempo e possuem ampla aplicação quando se deseja conferir resistência ao desgaste ao substrato. No entanto, o processo de obtenção deste tipo de revestimento, geralmente a partir de banhos de cromo hexavalente, têm nível de toxidez elevada e está com os dias de uso contados. Cada vez mais as normas de qualidade exigem que as empresas utilizem processos que não causem impactos ambientais. Sabe-se que linhas de operação com cromo hexavalente, para atenderem verdadeiramente às normas especificadas pela legislação ambiental, terão que possuir estruturas de alto custo ou até poderão desaparecer por completo. Portanto, cada vez mais deve-se desenvolver processos que substituam este tipo de revestimento atendendo às normas ambientais e normas de qualidade total. Revestimentos de níquel com incorporação de partículas possuem propriedades e características que os tornam uma excelente alternativa em substituição ao cromo duro. Esses revestimentos compósitos já são estudados há bastante tempo, mas no Brasil sua utilização ou desenvolvimento são pouco conhecidos. É necessário desenvolver

estudos nesta área, pois as necessidades industriais estão cada vez mais evidentes.

Muitos estudos tem sido realizados quanto ao fenômeno da incorporação, bem como das características de resistência ao desgaste deste tipo de revestimento. No entanto, muitas aplicações exigem que a resistência ao desgaste esteja associada a uma boa resistência à corrosão. Baseado nisso, este trabalho tem o objetivo de fazer um estudo comparativo da resistência à corrosão de diferentes revestimentos compósitos de níquel, em relação ao níquel sem incorporação de partículas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Revestimentos de níquel são aplicados ao aço 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 ^(9, 10).

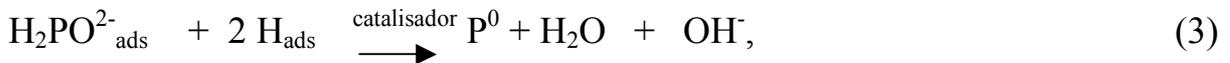
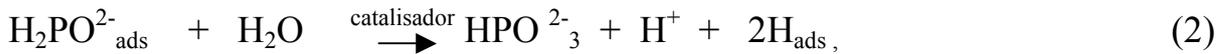
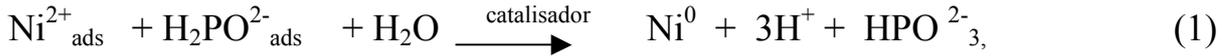
As inúmeras propriedades dos revestimentos de níquel fazem com que cada vez mais este revestimento seja objeto de estudo e que novos processos sejam desenvolvidos.

2.1 NÍQUEL QUÍMICO

O revestimento de níquel químico (electroless nickel) é obtido pela redução de íons presentes em solução formando uma película aderente à base metálica. É um método conveniente para revestir peças com geometrias complexas e interiores de tubos que ofereçam dificuldade de revestimento por outros métodos. Em peças pequenas que requeiram uma película de níquel uniforme, não podendo haver diferença de camada entre as pontas e os recessos da peça, o níquel químico é o processo mais indicado, já que o depósito de níquel é obtido sem aplicação de corrente ^(11, 12, 13, 14).

A deposição do níquel químico é uma reação heterogênea em um sistema sólido-líquido, onde a superfície metálica do substrato atua como catalisador. No processo de deposição do revestimento de Níquel-Fósforo (Ni-P), utilizando

como agente redutor o hipofosfito e como agente acelerador o ácido acético, assume-se que íons de níquel Ni^{2+} , íons de hipofosfito $\text{H}_2\text{PO}_3^{2-}$, íons de hidrogênio H^+ , hidrogênio atômico H e moléculas de ácido acético CH_3COOH ficam adsorvidos em sítios da superfície catalítica e o seguinte mecanismo é proposto ⁽¹⁵⁾:



2.1.1 Composição de banhos de níquel químico

Os sais de níquel tem como função o fornecimento de íons do metal para a deposição. Normalmente os sais de níquel utilizados são: sulfato de níquel (NiSO_4) e cloreto de níquel (NiCl_2).

A redução dos íons metálicos é promovida pelos agentes redutores. Os principais agentes redutores são: hipofosfito ($\text{H}_2\text{PO}_3^{2-}$); compostos de boro (BH_4^- , $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_3$) e hidrazina (N_2H_4). Para revestimentos de níquel obtidos a partir de banhos que utilizam hipofosfito como agente redutor, ocorrerá a incorporação de fósforo ao depósito. Os derivados de boro são utilizados quando se quer obter depósito de níquel-boro. A hidrazina é raramente usada, sendo a vantagem de sua utilização o fato de nenhum elemento dessa molécula incorporar-se ao depósito, obtendo-se desta forma, revestimentos de níquel praticamente puro ^(7, 16, 17).

O agente tampão tem por finalidade manter o pH do banho, e os principais agentes tampões utilizados são ácidos orgânicos.

Os agentes complexantes estabilizam o banho evitando diminuindo a concentração de íons livres evitando assim a formação de produtos insolúveis. Em soluções alcalinas os agentes complexantes impedem o aumento da precipitação dos hidróxidos metálicos, controlando a velocidade e o aspecto do depósito. Os complexantes são constituídos de ácidos ou de seu sal de sódio ou potássio. Exemplos: ácido láctico, ácido salicílico, citrato de sódio, pirofosfato de potássio, e outros ^(7, 18, 19).

A adição de agentes aceleradores aumenta a velocidade de deposição em contrapartida com o efeito do complexante, na ativação do redutor. Os mais utilizados são: ácido láctico e ácido acético. O ácido láctico tem dupla função, atua tanto como complexante ou como acelerador ⁽⁷⁾.

Adicionados em pequenas quantidades os estabilizantes evitam a decomposição espontânea do banho aumentando a vida útil do mesmo. Também permitem a obtenção de depósitos mais brilhantes. Podem ser citados como agentes estabilizantes: sais de chumbo, cádmio, tiosulfato, molibdênio, iodato e selênio ^(7, 20).

Os aditivos de agentes específicos que modificam as propriedades físicas do depósito são por exemplo: molhadores (que favorecem o desprendimento de gases e melhoram a molhabilidade da peça a ser tratada) e abrilhantadores (que atribuem um aspecto brilhante auxiliando no acabamento superficial depósito) ⁽⁷⁾.

Alguns autores ainda propõem a adição de outros elementos para obtenção de depósitos amorfos do tipo níquel-estanho-cobre-fósforo (Ni-Sn-Cu-P) ou níquel-estanho-fósforo (Ni-Sn-P), que incrementariam as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste, em relação ao revestimento Ni-P ^(21, 22).

2.1.2 Características dos revestimentos de níquel químico

Na niquelação sem corrente elétrica, conhecida como “electroless”, utilizando-se sal de níquel e, como agente redutor, o hipofosfito de sódio, ocorre a segundo às seguintes etapas ⁽¹³⁾:

Na presença de uma superfície catalítica e energia suficiente, íons hipofosfito são oxidados a ortofosfito e uma quantidade do hidrogênio liberado fica adsorvida na superfície a revestir.



O níquel na superfície catalítica, é reduzido pelo hidrogênio ativo adsorvido:



Simultaneamente, parte do hidrogênio adsorvido reduz uma pequena quantidade de hipofosfito, na superfície catalítica, à água íon hidroxila e fósforo:



Grande parte do hipofosfito presente é oxidado cataliticamente a ortofosfito e gás hidrogênio, independente da deposição do níquel e do fósforo:



Esta última reação citada, é responsável pela baixa eficiência dos banhos de níquel químico. Normalmente são necessários 5kg de hipofosfito de sódio para reduzir 1kg de níquel, para um eficiência de deposição de aproximadamente 37%.

O depósito de níquel obtido desta forma contém de 8-10% de fósforo apresentando boa resistência à corrosão e forte aderência ⁽⁹⁾. No entanto, os revestimentos podem conter diferentes percentuais de fósforo no depósito sendo caracterizados como revestimentos de baixo fósforo (1 a 4% em peso), médio fósforo (4 a 10 % em peso), e alto fósforo (10 a 12% em peso). Revestimentos de níquel químico contendo acima de 8% de fósforo são amorfos (como

depositado), sendo que a estabilidade do estado amorfo é mais alta quando o teor de fósforo excede a composição eutética (11% de fósforo) ⁽²³⁾. Revestimentos de alto fósforo após tratamento térmico possuem resistência ao desgaste e dureza superiores aos revestimentos de baixo fósforo, sendo que o último apresenta como vantagem a velocidade de deposição e a possibilidade de obtenção dos depósitos com temperaturas mais baixas. Com relação a resistência à corrosão os melhores resultados são obtidos para revestimentos de níquel de alto fósforo amorfos ^(24, 25).

No entanto, a capacidade de revestimentos de níquel químico resistirem a corrosão localizada é limitada, e pites ocorrem quando esses revestimentos são expostos em ambientes com elevadas concentrações de íons de: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ou SO_3^{-2} ^(26, 27).

Como depositado, o níquel químico se encontra em um estado metaestável consistindo de uma solução sólida supersaturada de fósforo em níquel. Durante o tratamento térmico, entre 300°C e 400°C, o níquel e o fósforo combinam-se para formar um fosfeto de níquel (Ni_3P), fase que possui dureza superior ao níquel. No entanto, a combinação da temperatura e do tempo de tratamento térmico, bem como o teor de fósforo no revestimento influenciarão na dureza do revestimento. A quantidade de Ni_3P no depósito, após tratamento térmico é diretamente proporcional a quantidade de fósforo existente no mesmo, antes do tratamento térmico. A dureza máxima é obtida em aproximadamente 400°C, as transformações que ocorrem nesta temperatura acarretam um aumento da densidade e diminuição do volume. A variação de volume de 0.1% a 1,3%, acompanhada de um gradiente de expansão térmica é a causa de fissuras freqüentemente encontradas em depósitos após tratamento térmico. Para temperaturas superiores a 500°C pode ocorrer, no entanto uma redução da dureza. Parâmetros como temperatura, tempo do tratamento térmico e o teor de fósforo existente no revestimento de níquel irão determinar as propriedades

como: dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão do revestimento (28, 29, 30, 31, 32, 33, 34).

2.1.3 Aplicações do níquel químico

Revestimentos de níquel químico são muito utilizados quando se quer agregar elevada resistência à corrosão ao substrato ou mesmo quando são requisitadas resistência ao desgaste e dureza associados à resistência à corrosão. Normalmente, os substratos são de aço comum ou ainda ligas de alumínio; cobre e titânio (35, 36, 37, 38).

Devido ao alto custo do aço inoxidável, o revestimento de níquel químico sobre substratos como aço comum, alumínio e ligas, têm sido bastante empregado em equipamentos para a indústria alimentícia e indústria química, para processar produtos que não o atacam^(10, 39).

Outras utilizações podem ser citadas nas indústrias: automotiva (engrenagens, carburadores, hastes de amortecedores, pistões de freios); eletrônica e elétrica (carcaça de circuito, componentes de microondas, etc.); do petróleo (conexões, acessórios tubulares, etc.); aeronáutica (componentes de motores, componentes de válvulas, etc.); química (equipamentos de filtração, trocadores de calor, etc.); têxtil (armação de tingimento, fiadeiras, etc.) e decoração⁽⁴⁰⁾.

Indústrias automotivas possuem normas de especificação de revestimentos de níquel químico para seus componentes. Segundo Baubrand et alli em se tratando de revestir com uniformidade peças com geometria complexa, o revestimento de níquel químico (deposição auto-catalítica) é o mais indicado, comparado aos revestimentos eletrodepositados⁽⁴¹⁾.

2.2 NÍQUEL ELETROLÍTICO

Vários são os processos através dos quais o níquel pode ser aplicado porém a eletrodeposição constitui-se no mais importante. E aproximadamente 90% dos eletrodepósitos de níquel são aplicados para conferir ao substrato resistência à corrosão associada ao aspecto decorativo, sendo o níquel, um revestimento tem sido utilizado em escala industrial desde 1869⁽⁴²⁾.

2.2.1 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.

O sulfato de níquel é utilizado como a principal fonte de íons de níquel nos banhos, devido a possibilidade de 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.

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 melhora 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 nos processo de eletrodeposição para obtenção de depósitos com as propriedades requeridas segundo a aplicação está relacionada a velocidade de deposição)^(10, 11, 43, 44).

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:



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^(44, 45).

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⁽⁴⁶⁾.

Niveladores têm 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 pitting*) são aqueles cuja função é diminuir a tensão na interface cátodo/banho (tensão interfacial) de modo a evitar a formação de pites no depósito, devido ao aprisionamento de bolhas de hidrogênio no cátodo. Estes tensoativos podem ser catiônicos, não iônicos ou aniônicos. Sulfatos de álcoois contendo de 8 a 18 átomos de carbono em concentrações de 0,1 a 0,5g.L⁻¹, constituem os primeiros tensoativos utilizados comercialmente, com sucesso, em banhos de níquel brilhante. O

tensoativo lauril sulfato de sódio é o mais utilizado da classe dos tensoativos aniônicos para banhos de níquel⁽¹¹⁾.

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 global: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$. 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 formato de pites. A adição de agentes tensoativos permite que as bolhas de hidrogênio desprendam-se mais facilmente do cátodo⁽⁴⁴⁾.

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

Revestimentos de níquel também podem ser obtidos a partir de banhos com sulfamato de níquel, ácido bórico e aditivos (geralmente orgânicos)^(47, 48).

Podem também ser obtidos por eletrodeposição revestimentos Ni-P a partir de banhos do tipo Watts com a adição de uma pequena quantidade de ácido fosfórico⁽⁴⁹⁾, ou a partir de outras formulações com adição de hipofosfito de Sódio (NaH_2PO_2) ou outros compostos contendo fósforo^(50, 51, 52, 53).

Existe ainda a possibilidade de deposição de ligas de níquel como níquel-tungstênio e níquel-boro que possuem alta dureza e elevada resistência ao desgaste podendo ser utilizada para muitas aplicações onde o cromo duro seria requisitado. Ligas como níquel-estanho possuem elevada resistência à corrosão e resistência ao desgaste por adesão, além da conservação do brilho devido a resistência à formação de manchas (ataque químico)^(54, 55 56,57.).

As condições de operação (temperatura, pH, agitação) ideais dos banhos de níquel são, geralmente, determinadas experimentalmente e possuem uma

forte interdependência. Assim, se houver alteração de algum dos parâmetros como temperatura ou pH, por exemplo, os demais parâmetros podem se tornar inadequados. Nos banhos modernos de níquel brilhante é adotada uma densidade de corrente entre $0,05\text{A}/\text{cm}^2$ a $0,07\text{ A}/\text{cm}^2$, quando a temperatura é mantida entre 50°C e 65°C e o pH entre 3,0 e 4,0 ⁽¹⁰⁾.

2.2.2 Características dos revestimentos de níquel eletrodepositado

Comumente, os revestimentos de níquel são nobres e, por esta razão, são utilizados para a proteção contra a corrosão do substrato. Além disso o revestimento de níquel pode propiciar ao substrato resistência ao desgaste. No entanto, as propriedades de dureza e resistência ao desgaste dependerão da composição do revestimento obtido. Como já foi mencionado anteriormente, revestimentos Ni-P, por exemplo, podem ser tratados termicamente para obtenção de um revestimento com maior dureza e resistência ao desgaste.

Alguns autores ainda citam vantagens para utilização de corrente pulsada, ao invés de corrente contínua, no processo de eletrodeposição de níquel. Com a utilização de corrente pulsada é possível obter revestimentos com grão refinado, e portanto, mais brilhante devido a redução da rugosidade da superfície, à qual é conferida também um aumento da dureza ^(58, 59, 60).

2.2.3 Aplicações de níquel eletrodepositado

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.

As primeiras aplicações de eletrodepósitos de níquel foram em fogões e componentes utilizados em bicicleta.

Devido às favoráveis propriedades mecânica e química, revestimentos de níquel são utilizados para conferir ao substrato resistência ao desgaste associada à resistência à corrosão.

Os eletrodepósitos de níquel possuem uma ampla relação de propriedades, visto que as mesmas variam muito em função da própria composição do banho e parâmetros operacionais. Com isso a relação de aplicações para este tipo de revestimento também é bastante extensa.

2.3 NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS

Revestimentos de níquel fósforo podem ser tratados termicamente, e atingir dureza de aproximadamente 1000Hv^(9, 10). 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 tem 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^(7, 8, 61, 62).

Existe também, a possibilidade de tratar termicamente revestimentos de Ni-P com incorporação de partículas, conferindo desta forma dureza e resistência ao desgaste superiores em relação ao revestimento de Ni-P sem partículas com tratamento térmico, 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 codeposição de pequenas partículas, adicionadas intencionalmente ao banho, durante o processo de deposição química ou eletroquímica, dando origem a um revestimento compósito^(7, 8, 63).

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 ao cromo duro^(7, 8, 64).

Tentativas também tem sido feitas no sentido de produzir superfícies auto-lubrificantes 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^(65, 66, 67).

2.3.1 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^(68, 69). 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.

Eletroforese é o fenômeno pelo qual as partículas carregadas, suspensas em solução migram sob a influência de um campo elétrico. Em 1962, segundo Celis et alli e Hovestad et alli, Whitters afirmou que o movimento eletroforético das partículas carregadas positivamente em direção ao cátodo carregado negativamente poderia ser responsável pela codeposição. A proposta de

partículas com carga superficial indica o importante papel do potencial zeta no processo de codeposição de partículas. Mas a influência do potencial zeta, ou mesmo sua importância neste tipo de processo ainda é muito discutido ^(68, 70, 71).

Celis et alli e Hovestad et alli mencionam que em 1964, Martin propôs que as partículas são conduzidas à superfície do cátodo devido à agitação do banho, e dependendo da velocidade de agitação as partículas colidiriam com o cátodo com uma frequência maior ou menor. A codeposição seria então, governada pelo tempo de contato da partícula com a superfície do cátodo, e pela velocidade de deposição do metal ^(68, 70, 71).

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 ^(68, 70, 71).

O modelo desenvolvido por Guglielmi ⁽⁷²⁾ 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, e dependendo desta forma do campo elétrico do cátodo. Finalmente estas partículas fortemente adsorvidas são aprisionadas pelo crescimento da camada da matriz metálica ^(68, 69, 70, 71).

Ainda, segundo Celis et alli, em 1974, Foster mediu o potencial zeta da alumina em um banho diluído de sulfato de cobre e, verificando que a presença de cátions monovalentes elevava os valores do potencial zeta, propôs um modelo matemático para incorporação que se baseia em duas evidências

experimentais: a colisão das partículas aumenta com o aumento da velocidade de agitação; e a agitação influencia nas forças que atuam sobre as partículas que repousam sobre a superfície do cátodo ⁽⁶⁸⁾.

Vários pesquisadores mediram o potencial zeta em soluções diluídas: no entanto, para codeposições 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 ⁽⁷¹⁾.

A redução das espécies iônicas adsorvidas à superfície da partícula contribuem para a incorporação dessa à matriz metálica. Celis, Roos e Bhagwat ⁽⁷³⁾ 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 ^(68, 71), 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 (Figura 1):

- 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.

Baseado no modelo proposto por Celis, Roos e Bhagwat é possível prever a fração de volume de partícula que será incorporada ao revestimento, a partir da seguinte relação ⁽⁶⁸⁾:

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

Equação 1

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.

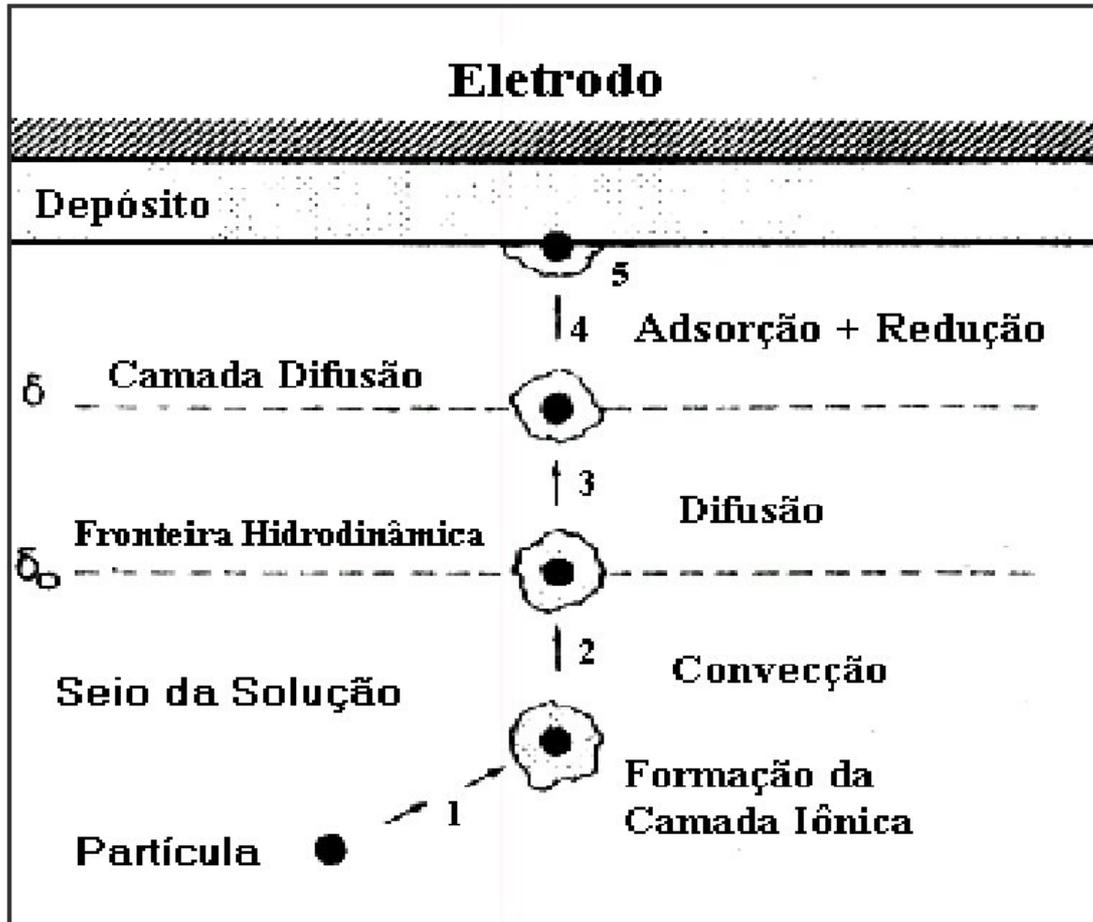


Figura 1: Modelo proposto por Celis et alli para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos metálicos ⁽⁷¹⁾ .

2.3.2 Fatores que influenciam a incorporação de partículas

2.3.2.1 Constituintes do banho

A composição do banho exerce influência na incorporação das partículas à matriz metálica. Lavanant ⁽⁸⁾ menciona um estudo onde 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. Também exerce influência o aditivo tampão (H_3BO_3), para o qual se verifica

um aumento da quantidade de partículas incorporadas em ausência de ácido bórico em solução.

2.3.2.2 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. Já o aumento da concentração de agentes tensoativos catiônicos em um eletrólito contendo 50g.L-1 de SiC, produz primeiramente um diminuição da taxa de incorporação e após, um grande aumento da percentagem em peso de SiC incorporado no depósito ^(8, 74). Hu, Daí e Wang observaram que os agentes tensoativos exercem grande influência sobre a dispersão e sedimentação das partículas no eletrólito ⁽⁶⁷⁾.

Lavanant ⁽⁸⁾ menciona que segundo Metzger 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 alli ⁽⁶⁷⁾ estudaram a influência de agentes tensoativos (surfactantes) na incorporação de PTFE a partir de um banho de níquel electroless. Neste estudo, verificaram que a adição de tensoativos não iônicos não altera os valores do potencial zeta, no entanto diferentes aditivos catiônicos elevam o valor do potencial. A combinação desses agentes tensoativos que desenvolveu

maiores valores de potencial zeta também corresponde àquela para qual foi obtido o depósito com maior homogeneidade na incorporação de partículas, bem como, o aumento percentual de partículas de PTFE incorporadas. Desta forma os autores concluíram que elevados valores de potencial zeta para as partículas beneficiam sua incorporação, aumentando assim o percentual de partículas incorporadas no depósito.

2.3.2.3 Potencial Zeta

Em princípio, as partículas de um óxido metálico em suspensão em uma solução aquosa tendem a polarizarem-se carregando-se eletricamente. Fawzy et alli ⁽⁷⁵⁾ investigaram este efeito para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TiO_2 em uma solução de níquel no processo de eletrodeposição. Hu et alli ⁽⁶⁷⁾ estudaram o efeito do potencial zeta e de tensoativos na incorporação de partículas de PTFE à uma matriz de níquel obtida a partir de banho de níquel químico (electroless). Os autores 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 ⁽⁶⁷⁾.

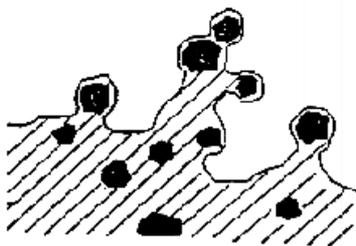
Os possíveis mecanismos de criação de cargas são: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia na distribuição do meio polar próximo a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície e íons de mesmo sinal (co-íons) são repelidos. Esse fato, mais a tendência à mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação da dupla camada elétrica.

2.3.2.4 Granulometria das partículas

Alguns estudos, mencionam a influencia do tamanho da partícula na homogeneidade e taxa de incorporação à matriz metálica. Lavanant ⁽⁸⁾, por exemplo, observou para partículas de SiC com tamanho entre 0,1 e 3 μm , um aumento da taxa de incorporação com o aumento do diâmetro médio. Verelst ⁽⁷⁶⁾ também observou um aumento da taxa de incorporação de partícula 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.

2.3.2.5 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 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 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) ⁽⁷⁷⁾.



a)



b)

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

2.3.2.6 pH da solução

Quanto ao efeito do pH do banho de níquel na incorporação de partículas, resultados obtidos por Sauter (1963), Sinha e Dhananjayan (1973), Bhagwat e Celis (1987) ⁽⁷³⁾ mostraram que a codeposição 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, outros autores citados por Loubiere ⁽⁷⁷⁾, mencionam um comportamento diferente para os banhos de cobre. Diante disso, é possível perceber que a influência do pH dos banhos em relação à quantidade de partículas codepositadas depende fortemente da natureza do eletrólito estudado.

2.3.2.7 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. 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 μ 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 ⁽⁸⁾.

Corrente pulsada também é utilizada para codeposição ⁽⁷⁶⁾. Revestimentos compósitos Ni-SiC com incomum combinação de dureza, ductilidade, baixa tensão interna e baixa velocidade de oxidação à altas temperaturas, foram depositados com corrente alternada com uma frequência de 0,05Hz ⁽⁷⁸⁾. Fawzy et alli ⁽⁷⁹⁾ observaram um refinamento do grão, aumento da dureza e influência na dispersão de α -Al₂O₃ e TiO₂ em uma matriz metálica de níquel, cobre e

níquel-cobre, quando utilizaram corrente alternada na obtenção desses revestimentos compósitos.

2.3.2.8 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 ⁽⁸⁾.

2.3.2.9 Concentração de partículas em solução

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 ^(8, 76).

2.3.2.10 Influência da agitação

A agitação exerce grande influência no processo de incorporação de partículas. 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 ^(8, 70, 80). De acordo com Orlovskaja ⁽⁸¹⁾ é possível obter camadas com diferentes em função do tamanho das partículas incorporadas variando os regimes de agitação do banho.

São extremamente importantes a natureza, o tamanho e a adsorbilidade da partícula, no processo de codeposição bem como as propriedades físico químicas do pó ^(76, 82). Além disso, deve-se considerar que cada parâmetro exerce isoladamente diferentes influências com relação a 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 agitação, pH, agentes tensoativos, por exemplo, os demais parâmetros podem apresentar resultados diferentes daqueles obtidos na literatura.

2.3.3 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 ⁽⁸²⁾.

Revestimentos compósitos Ni-Al₂O₃ e Ni-TiO₂ possuem resistência ao desgaste e lubrificação superiores ao revestimento de níquel sem incorporação de partículas, além de promoverem a dispersão da dureza no revestimento ⁽⁷⁵⁾.

Também podem ser incorporadas à 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 ^(83, 84).

2.3.4 Aplicações de revestimentos compósitos

Entre os tipos de depósitos de níquel mais usuais e suas aplicações industriais pode-se citar:

Ni-SiC: no setor automobilístico como depósitos nos cilindros de motores a explosão; 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 ^(7, 85).

Ni-PTFE – Indústria automotiva (cilindros pneumáticos; elementos de ar condicionado; camisa de motor; componentes de bomba hidráulica; carburador, etc.) ⁽⁷⁾.

Ni-Al₂O₃ e Ni- TiO₂ - Indústria automotiva e aeroespacial ⁽⁷⁵⁾.

Uma inesperada aplicação para revestimentos compósitos utilizando partículas não condutoras com revestimento de níquel foi o aspecto decorativo, promovendo alta resistência à corrosão. Para este propósito as partículas incorporadas devem ser de 0,02 a 5µm, utilizando materiais como aluminossilicatos, zircônia, vidro, sílica amorfa e sulfato de bário ⁽¹¹⁾.

Em cilindros de motores de determinados automóveis têm sido utilizado revestimentos de níquel com incorporação de SiC, que cria uma superfície lisa altamente resistente ao desgaste e a outras tensões mecânicas. Além disso resiste a ataques químicos, freqüentes neste ambiente agressivo, e atinge tudo isto a preços acessíveis ⁽⁶¹⁾.

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 ⁽⁶²⁾.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 NÍQUEL QUÍMICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS

3.1.1 Obtenção dos revestimentos: Ni-P, Ni-P-Al₂O₃, Ni-P-SiC n^o 23

Para obtenção dos revestimentos utilizou-se um banho de níquel químico com a seguinte composição:

- Sulfato de níquel hexa-hidratado	(25 g.L ⁻¹)
- Hipofosfito de sódio	(20 g.L ⁻¹)
- Acetato de sódio	(25 g.L ⁻¹)
- Ácido Lático	(25 g.L ⁻¹)
- Fluorborato de estanho	(22 mg.L ⁻¹).

Não foi utilizado qualquer tipo de estabilizador específico para banhos com partículas, embora alguns autores mencionem a necessidade de sua utilização^(86, 87), pois a presença da partícula tende a desequilibrar a reação de deposição, ou seja, reduzir a velocidade da mesma ou inibi-la por completo.

Neste trabalho também não foi utilizado um método para tratamento das partículas antes de adicioná-las à solução eletrolítica para incorporação ao revestimento metálico, embora alguns autores mencionem esta prática^(74, 82).

Para deposição, as peças foram imersas em um béquer (Figura 3) contendo 1000mL de banho de níquel químico com pH 3,0-3,5, por 60 minutos, à temperatura de 80°C a 85°C, com agitação magnética. Nestas condições foram obtidas espessuras de camada média de aproximadamente 12µm.

Para obtenção de revestimentos compósitos foram adicionados 20 g.L⁻¹ de partícula (Al₂O₃ – tamanho de grão de 0,1 a 1,8µm, ou SiC n^o 23 – tamanho de grão de 0,8 a 19,9µm (ANEXO I)).



Figura 3: Representação esquemática da célula utilizada para deposição autocatalítica do níquel.

Os substratos utilizados foram discos de cobre com 2,5cm de diâmetro e 0,8mm de espessura. Os corpos de prova foram desengraxados em solução alcalina com a seguinte composição:

- Silicato de sódio.....(50g.L⁻¹)
- Butil glicol.....(5g.L⁻¹)
- Arkopal[®] 60.....(1g.L⁻¹)
- Na₂CO₃.....(4g.L⁻¹)

As amostras foram desengraxadas por 10 minutos a temperaturas entre 50°C a 60°C, enxaguadas em seguida em água corrente e posteriormente em água deionizada. Para ativação do substrato, utilizou-se imersão em ácido clorídrico 10% à temperatura ambiente, durante 30 segundos seguido de enxágüe em água corrente e, após, em água deionizada e secagem. Após esses procedimentos de preparação, os corpos de prova foram revestidos com níquel químico.

3.1.2 Avaliação dos revestimentos

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

- Avaliação e caracterização do revestimento quanto a resistência à corrosão através de métodos eletroquímicos como voltametria cíclica e dissolução anódica à corrente constante, e ensaio acelerado em câmara de névoa salina (norma ASTM B-117).

- Avaliação dos revestimentos através de micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILLIPS XL 20 e microscópio óptico Olympus PMG3.

- Avaliação dos revestimentos quanto à resistência ao desgaste por abrasão, e rugosidade superficial.

Para obtenção dos voltamogramas utilizou-se uma célula de três eletrodos (Figura 4), solução eletrolítica de NaCl 0,6N, eletrodo de referência de calomelano saturado, fio de platina como contra-eletródo e velocidade de varredura de 1mV/s em potenciostato EG&G PAR 273 acoplado a um computador para aquisição de dados. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de $1,72\text{cm}^2$ em 200mL de solução eletrolítica.

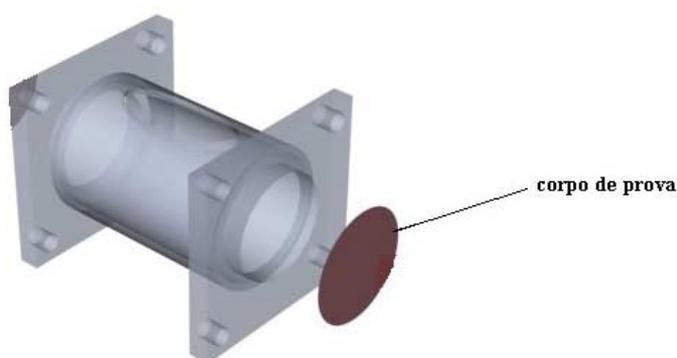


Figura 4: Representação da célula utilizada para ensaios eletroquímicos

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-eletródo, e eletródo de referência de calomelano saturado (Figura 5). A solução eletrolítica utilizada foi $\text{NaCl } 3\text{g.L}^{-1}$ com H_2SO_4 (1N), 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 0.03A/cm^2 (densidade de corrente necessária para promover a dissolução do revestimento evitando o ataque ao substrato) por 15 minutos com acompanhamento de potencial, sendo posteriormente, avaliado em microscópio eletrônico de varredura.

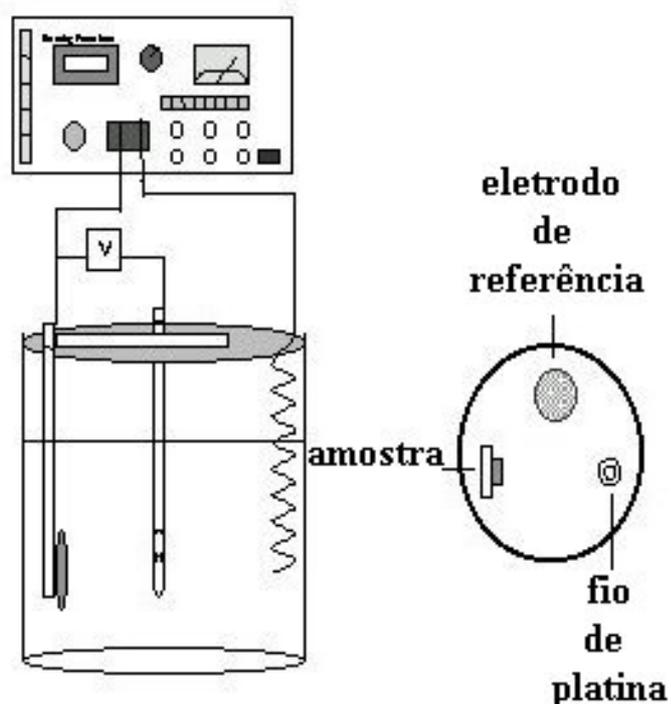


Figura 5: Representação esquemática do sistema utilizado para dissolução anódica à corrente constante.

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 SiC $\cong 15\mu\text{m}$) com área de contato circular de 1cm^2 . A carga utilizada foi de 178 g. e rotação de 1250rpm. Para aquisição dos dados apresentados nos resultados, foram utilizadas três amostras de cada sistema e a lixa foi trocada a cada cinco minutos.

A rugosidade das amostras foi avaliada utilizando-se um rugosímetro Mitutoyo SurfTest-401.

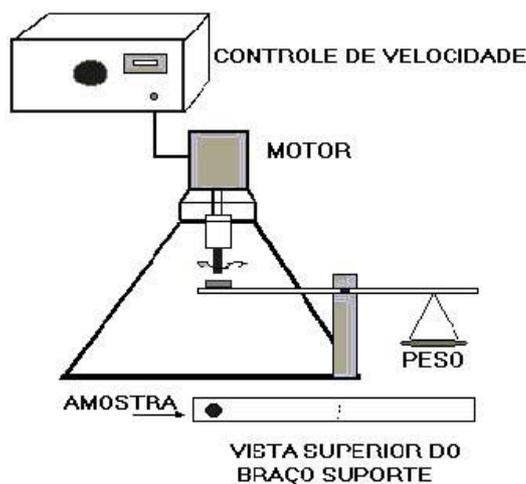


Figura 6: Equipamento confeccionado no laboratório para medir resistência ao desgaste por abrasão.

3.2 NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS

3.2.1 Obtenção dos revestimentos: Ni, Ni-Al₂O₃ e Ni-SiC n^o 23.

Os revestimentos foram obtidos a partir de um banho de níquel tipo Watts com a seguinte formulação:

- Sulfato de níquel (NiSO₄ .6H₂O).....(284 g.L⁻¹)
- Cloreto de níquel (NiCl₂ .6H₂O).....(50 g.L⁻¹)
- Ácido bórico (H₃BO₃).....(40 g.L⁻¹)

Obs.: Não foram utilizados aditivos que normalmente constituem banhos comerciais.

Para eletrodeposição os corpos de prova (área= 4,9cm²) foram imersos em um copo de béquer contendo 500mL de banho de níquel Watts com pH entre 4,0 e 4,5, por 20 minutos à temperatura de 50°C a 55°C com agitação magnética e densidade de corrente de 0.04A/cm² através de um galvanostado EG&G PAR modelo 362 (Figura 7). Utilizou-se como anodo uma barra de níquel mantendo uma relação entre a área anódica e a área catódica de aproximadamente 3:1. Nestas condições obtinha-se eletrodepósitos com espessura média de 15µm.

Nos banhos para obtenção de revestimentos de níquel com incorporação de partículas foram adicionados 20g.L⁻¹ de partícula (Al₂O₃ – tamanho de grão de 0,1 a 1,8µm, ou SiC n^o 23 – tamanho de grão de 0,8 a 19,9µm, (ANEXO I)).

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 (Duroclean 50g.L⁻¹ – 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 30% à temperatura ambiente, durante 30 segundos seguido

de enxágue em com água corrente e após em água deionizada com posterior secagem. Após os procedimentos de preparação, os corpos de prova foram revestidos com níquel eletrodepositado.

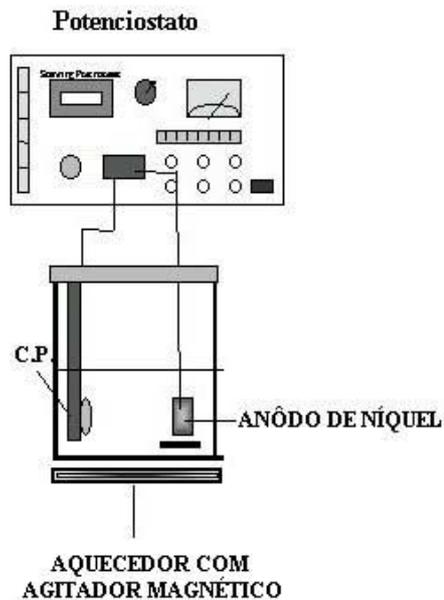


Figura 7: Representação esquemática do sistema utilizado para eletrodeposição de níquel

3.2.2 Avaliação dos revestimentos de níquel eletrodepositado

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

- Avaliação e caracterização do revestimento quanto a resistência à corrosão através de métodos eletroquímicos (curvas de polarização potenciodinâmica) e dissolução anódica à corrente constante.

- Avaliação dos revestimentos através de micrografias obtidas no MEV PHILLIPS XL20 e microscópio óptico Olympus PMG3.

- Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão.

Para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica utilizou-se uma célula de três eletrodos (Figura 4), solução eletrolítica de NaCl 0,6N; eletrodo de referência de calomelano saturado, fio de platina como contra-eletrodo e velocidade de varredura de 1mV/s em potenciostato EG&G PAR 273 acoplado a um computador para aquisição de dados. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de 1,72cm² em 200mL de solução eletrolítica.

Para o ensaio de dissolução anódica à corrente constante, foram utilizados os mesmos parâmetros e equipamentos citados anteriormente para avaliação de revestimentos de níquel químico, sendo o revestimento, posteriormente, avaliado em microscópio eletrônico de varredura.

As amostras foram observadas em microscópio óptico Olympus PMG3 após corte transversal (em relação a camada do depósito), depois de terem sido lixadas e polidas.

A avaliação da resistência ao desgaste por abrasão foi realizada de maneira idêntica à avaliação para os revestimentos de níquel químico, determinando-se a perda de massa dos revestimentos com o tempo, utilizando mesmo equipamento (Figura 6) e mesmos parâmetros.

3.3 NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO

Até esta etapa do trabalho foram utilizadas partículas de natureza diversa, com tamanhos muito desiguais entre si e os resultados obtidos em etapas

anteriores mostraram a necessidade de trabalhar com partículas diferentes quanto à natureza, no entanto, com mesma granulometria, ou ainda a mesma partícula com granulometria diferente.

Nesta etapa do trabalho utilizou-se partículas com mesma natureza (neste caso, Carbetto de Silício – SiC) mas com granulometria diferente (SiC n^o. 23 - tamanho de grão de 0,8 a 19,9 μm , e SiC n^o. 2 - tamanho de grão de 0,3 a 6,2 μm , (ANEXO I)), para avaliação comparativa das propriedades dos revestimentos compósitos obtidos a partir de eletrodeposição.

Com o objetivo de evitar a formação de pites no depósito, devido ao aprisionamento de bolhas de hidrogênio(Figura 8), foi alterada a composição do banho, com referência de uso para incorporação de partículas (Al_2O_3 e Cr_2O_3) em eletrodépósitos, mencionada na literatura. A principal alteração consiste na adição do tensoativo aniônico lauril sulfato de sódio, que constitui um dos principais aditivos normalmente utilizados em formulações comerciais ⁽⁷⁶⁾. A medida da tensão superficial foi obtida a partir de um tensiômetro Krüss, modelo 8451.

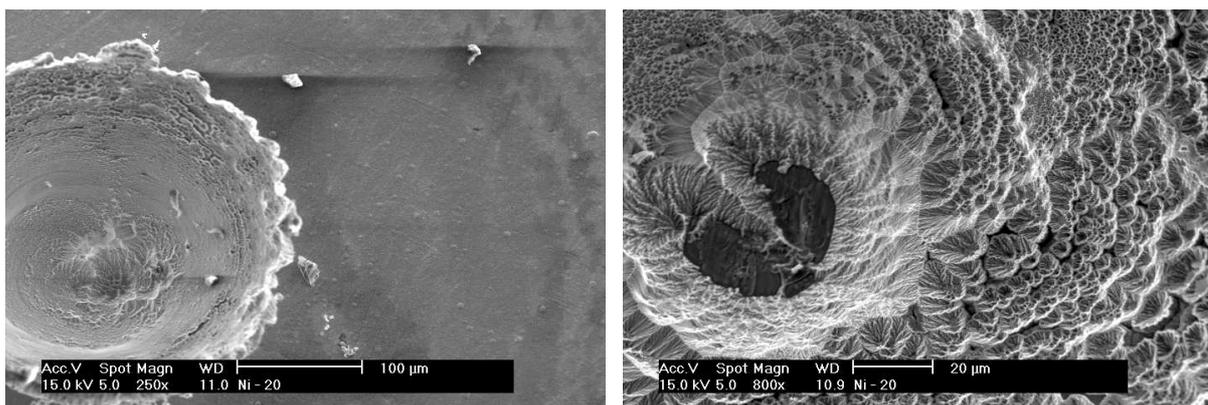


Figura 8: Pites formados devido à adsorção de hidrogênio, em eletrodépósitos de níquel sem adição de tensoativo.

Com adição de agente tensoativo, foi necessário aumentar a quantidade de partículas em suspensão no banho de níquel, pois com a concentração 20g.L^{-1} de partícula (parâmetro utilizado na etapa anterior, para banho de níquel Watts sem tensoativo), houve uma redução na incorporação para a Al_2O_3 e para o SiC n^o.2. Já para para o SiC n^o.23, que possui granulometria superior àquela das duas outras partículas, não houve, praticamente, incorporação à matriz metálica.

3.3.1 Obtenção dos revestimentos de níquel, Ni- Al_2O_3 , Ni-SiC n^o. 2 e Ni-SiC n^o. 23.

A composição química do banho de níquel eletrolítico utilizado para obtenção dos revestimentos é apresentada a seguir:

Níquel eletrolítico tipo Watts com lauril sulfato de sódio ⁽⁷⁶⁾:

- Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(280g.L^{-1})
- Cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....(30g.L^{-1})
- Ácido bórico (H_3BO_3).....(45g.L^{-1})
- Lauril sulfato de sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$).....(100mg.L^{-1})
- Sulfato de Sódio (Na_2SO_4).....(50g.L^{-1})

Para a obtenção de revestimentos compósitos foram adicionados 150g.L^{-1} de partícula (Al_2O_3 – tamanho de grão $\cong 0,1$ a $1,8\mu\text{m}$, SiC n^o 2 – tamanho de grão $\cong 0,3$ a $6,2\mu\text{m}$ a , ou SiC n^o. 23 – tamanho de grão $\cong 0,8$ a $19,9\mu\text{m}$ (ANEXO I)). No entanto, todos os demais parâmetros foram mantidos em relação ao sistema, mencionado na etapa anterior deste trabalho, para obtenção dos revestimentos: Ni, Ni- Al_2O_3 e Ni-SiC n^o.23 (sem adição de tensoativo), sendo também aço AISI 1020 o substrato utilizado.

3.3.2 Avaliação dos revestimentos de níquel

Após a obtenção dos revestimentos de níquel com e sem incorporação de partículas (Al_2O_3 e SiC) foram realizadas as mesmas etapas de avaliação utilizadas para o níquel químico e o níquel eletrodepositado sem adição de tensoativo.

Para avaliação e caracterização dos revestimentos quanto a resistência à corrosão por voltametria cíclica foram, utilizados: Potenciostato EG&G PAR 273, solução eletrolítica de NaCl 0,6N e de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M, e uma célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de calomelano saturado e fio de platina como contra-eletrodo (Figura 4). A velocidade de varredura utilizada foi de 0,5mV/s (que corresponde à metade da velocidade utilizada em ensaios anteriores), com objetivo de obter melhor definição para a curva.

3.3.3 Caracterização das partículas utilizada: medida de potencial zeta

Efetuuou-se a medida da mobilidade eletroforética das partículas a partir de seu deslocamento dentro de uma solução de KNO_3 10^{-3}M , sob ação de um campo elétrico aplicado alternadamente, para evitar a polarização dos eletrodos (Figura 9). As medidas foram realizadas em um analisador de potencial Zeta Plus- BIC (Brookhaven Instruments Corporation).

Supondo que a dupla camada atua como um capacitor elétrico, o valor do potencial zeta é expresso a partir da equação de Smoluchowski (). O potencial zeta pode ser utilizado igualmente, para determinar o ponto isoelétrico de um sistema, que significa o pH para o qual a carga da dupla camada difusa do sistema é igual a zero^(77, 88).

$$\mu = \zeta \cdot E \cdot D / 4 \cdot \pi \cdot \eta$$

Equação 2

Onde:

μ = mobilidade eletroforética

E = campo elétrico aplicado

D = constante dielétrica do líquido

η = viscosidade do líquido

ζ = potencial zeta

Os valores do potencial zeta são expressos em volts, e é importante ressaltar que, segundo alguns autores, eles não dependem do tamanho das partículas ⁽⁷⁷⁾.

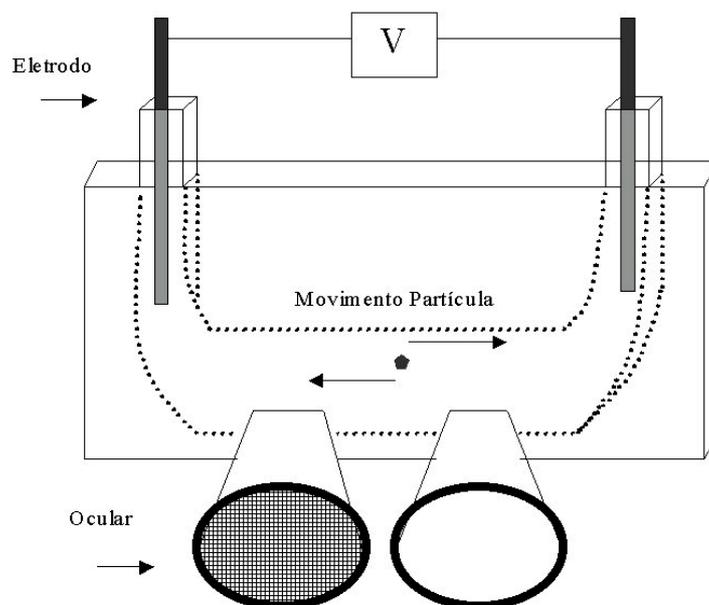


Figura 9: Representação esquemática de um sistema que pode ser utilizado para medição do potencial zeta das partículas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:

4.1 NÍQUEL QUÍMICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS

4.1.1 Obtenção dos revestimentos

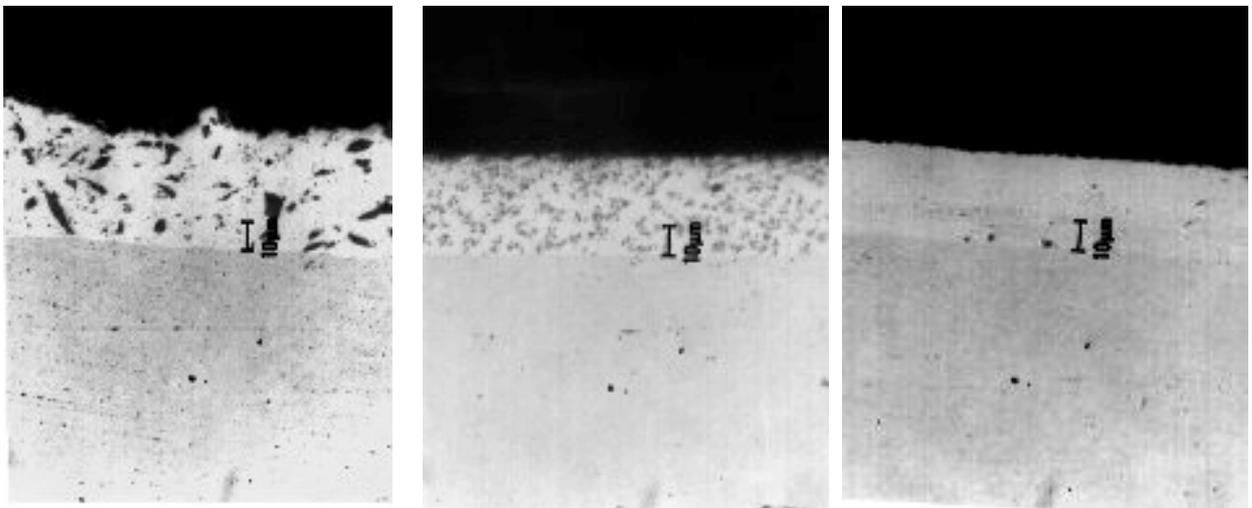
Os banhos utilizados para o revestimento de Ni-P, bem como os revestimentos compósitos Ni-P-Al₂O₃, Ni-P-SiC n^o. 23, reduziram a velocidade de deposição com o tempo de uso, sendo este efeito muito mais acentuado no caso os revestimentos compósitos, para os quais não somente ocorreu uma redução da velocidade de deposição, mas a completa inibição do processo de deposição. O efeito com relação ao tempo de utilização do banho foi muito maior para o banho utilizado para obtenção do revestimento compósito Ni-P-SiC n^o. 23. Ou seja, o banho utilizado para obtenção dos revestimentos compósitos Ni-P-SiC n^o. 23 apresentou a menor vida útil comparado ao banho de níquel utilizado para obtenção de revestimento Ni-P, ou mesmo a solução eletrolítica utilizada para obtenção do revestimentos compósito Ni-P-Al₂O₃. Sendo que, enquanto houve uma redução da eficiência de deposição para o revestimento Ni-P, no caso dos dois sistemas utilizados para obtenção dos revestimentos compósitos ocorreu a completa inibição do processo de deposição.

Como foi citado anteriormente, neste trabalho não se utilizou nem se investigou o efeito de estabilizadores específicos nos processos de obtenção de revestimentos compósitos a partir de deposição auto-catalítica de níquel. No entanto, alguns autores mencionam a necessidade de sua utilização ^(86, 87). Alguns autores atribuem esta instabilidade ao tamanho da partícula que no caso do SiC ocorre para partículas com tamanho acima de 10µm ⁽⁶⁵⁾. No entanto em nosso trabalho experimental essa instabilidade (ou seja, inibiçõa do processo de

deposição) foi verificada também para o banho de níquel químico com Al_2O_3 (tamanho de grão $<2\mu\text{m}$).

Com o objetivo de visualizar melhor a incorporação das partículas ao revestimento, foram utilizados, nesta etapa do trabalho, corpos de prova com o dobro do tempo de deposição daqueles utilizados nos demais ensaios, ou seja, com duas horas de deposição e camada de aproximadamente $25\mu\text{m}$.

É possível perceber que a incorporação ocorre ao longo de toda a camada, sendo que, quanto menor a partícula, mais homogênea é a distribuição no revestimento, o que pode ser observado para o revestimento compósito Ni-P- Al_2O_3 na Figura 10b. Já o revestimento compósito Ni-P-SiC n.º. 23 (Figura 10a) não apresentou a mesma homogeneidade na distribuição de partículas, o que pode ser explicado, provavelmente, pelo tamanho das partículas de Carbetto de Silício (tamanho de grão de $0,9$ a $19,9\mu\text{m}$.) incorporadas em relação ao tamanho das partículas de Alumina (tamanho de grão de $0,1$ a $1,8\mu\text{m}$).



a)

b)

c)

Figura 10: Micrografia obtida em microscópio óptico corte transversal dos revestimentos: a) revestimento compósito Ni-P-SiC n.º. 23; b) revestimento compósito Ni-P- Al_2O_3 e c) revestimento de Níquel sem partículas.

4.1.2 Ensaio eletroquímico: voltametria cíclica

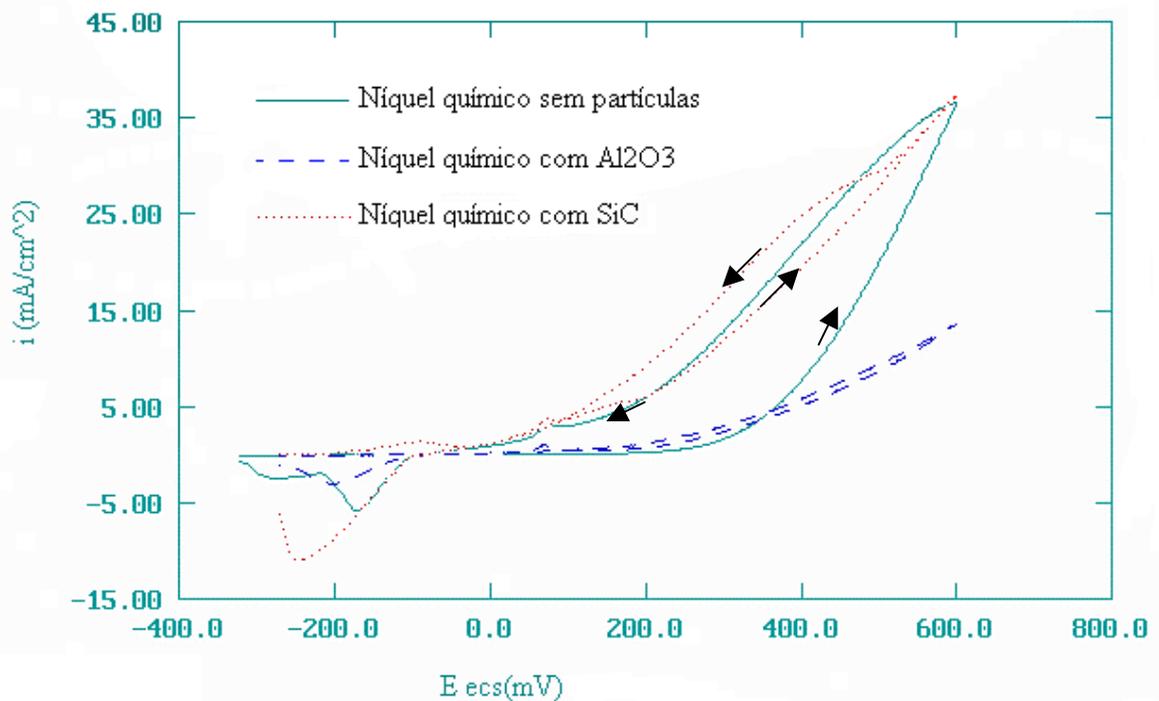


Figura 11: Voltamograma para os revestimentos: Ni-P sem incorporação de partículas e os revestimentos compostos Ni-P-Al₂O₃ e Ni-P-SiC. Solução eletrolítica de NaCl 0,6N e velocidade de varredura de 1mV/s.

Através dos voltamogramas (Figura 11), percebe-se que o revestimento composto níquel-carbeto de silício (Ni-P-SiC) desenvolveu densidades de corrente superiores em relação aos demais revestimentos. Já o revestimento composto níquel–alumina (Ni-P-Al₂O₃) desenvolveu correntes mais baixas, até mesmo em relação ao níquel sem incorporação de partículas. Observa-se ainda,

que a histerese para o revestimento Ni-P-Al₂O₃ é quase imperceptível, o que não ocorre para os outros dois revestimentos. Esse resultado já evidencia uma superioridade do compósito Ni-P-Al₂O₃, quanto à resistência à corrosão, em relação aos demais.

4.1.3 Ensaio acelerado em câmara de névoa salina

O resultado obtido a partir do ensaio acelerado em câmara de névoa salina (Figura 12) corresponde ao valor médio obtido para três amostras de cada sistema e confirma os resultados obtidos através dos ensaio de voltametria cíclica (Figura 11), isto é, o revestimento que apresentou maior percentual de área corroída, corresponde ao revestimento compósito Ni-P-SiC n^o. 23. O revestimento Ni-P-Al₂O₃ desenvolveu menor percentual de área corroída com tempo, indicando possíveis influências da característica da partícula no aspecto protetivo do revestimento.

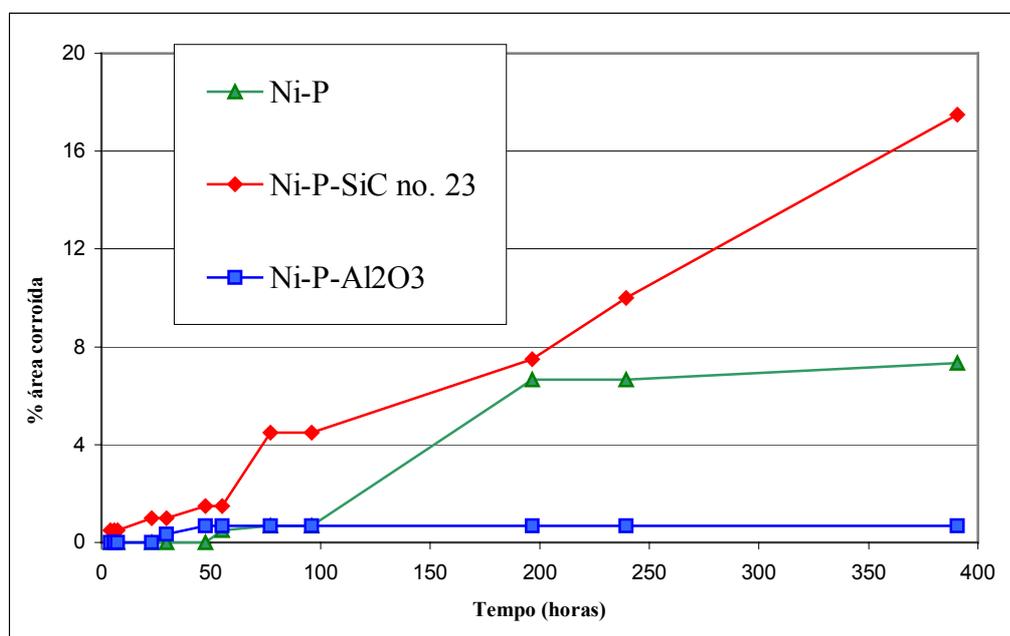
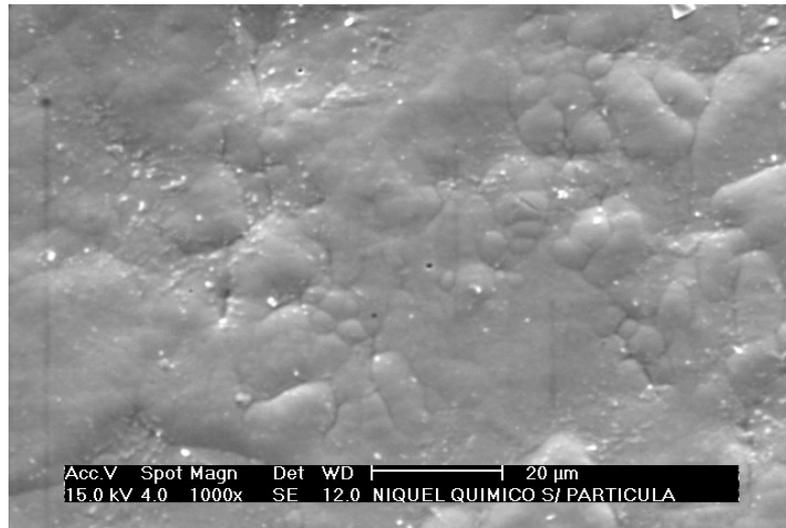


Figura 12: Ensaio acelerado em câmara de névoa salina. % de área corroída X tempo.

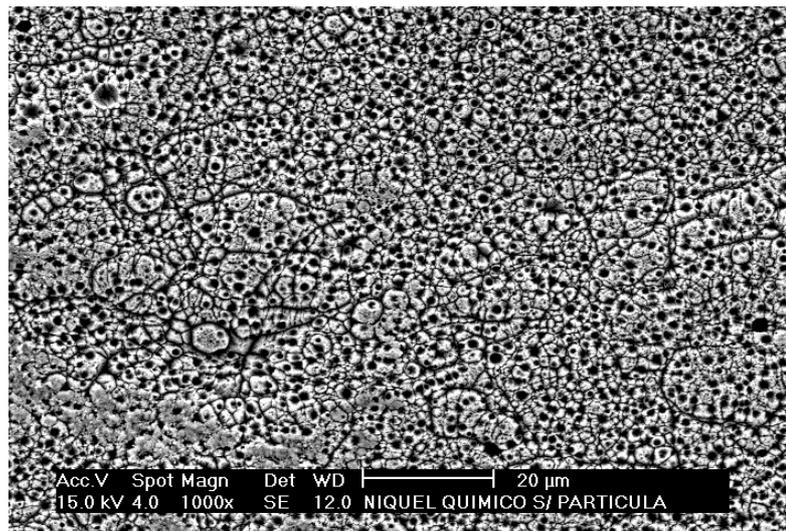
4.1.4 Morfologia dos revestimentos e dissolução à corrente constante

A partir das micrografias obtidas no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) foi possível observar diferentes morfologias para os depósitos de Ni-P em função da incorporação ou não de partículas, bem como, em função da natureza da partícula incorporada.

A comparação das micrografias dos revestimentos, antes e após dissolução anódica, confirmou os resultados obtidos nos ensaios anteriores (Figura 11 e Figura 12). O revestimento compósito Ni-P-SiC n°. 23 (Figura 15) apresenta um aspecto de dissolução do revestimento mais acentuada em relação ao revestimento compósito Ni-P-Al₂O₃ (Figura 14) e ao revestimento de níquel sem incorporação de partículas (Figura 13). É possível observar também, um ataque mais efetivo para o revestimento sem incorporação de partículas em relação ao revestimento compósito Ni-P-Al₂O₃.

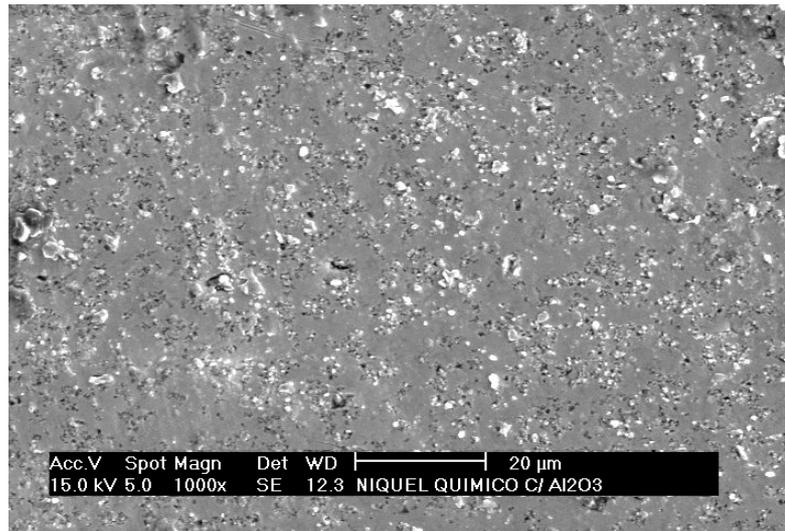


a)

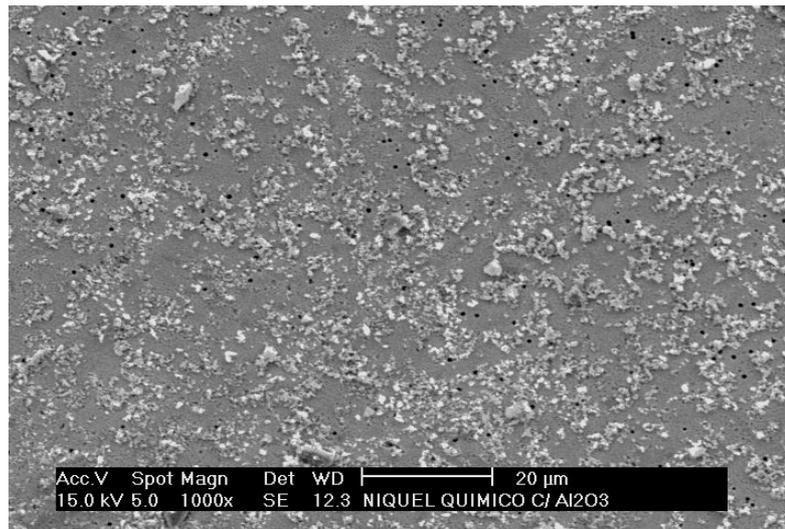


b)

Figura 13: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P: a) após deposição e b) após dissolução anódica a corrente constante

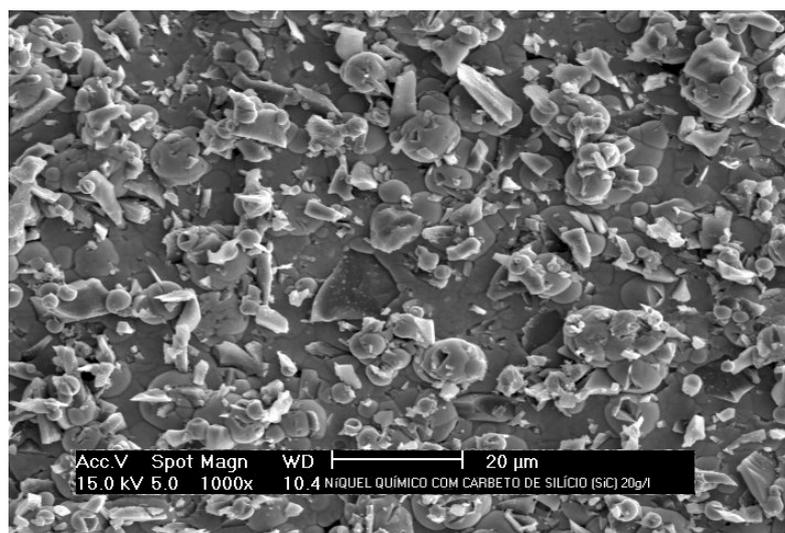


a)

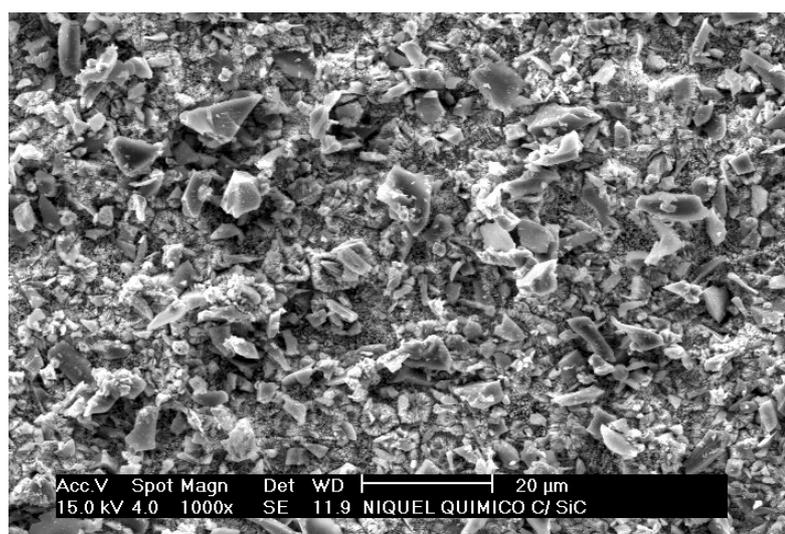


b)

Figura 14: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P-Al₂O₃: a) após deposição e b) após dissolução anódica à corrente constante



a)



b)

Figura 15: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento Ni-P-SiC no. 23: a) após deposição e b) após dissolução anódica à corrente constante.

4.1.5 Resistência ao desgaste

No ensaio de resistência ao desgaste por abrasão (Figura 16) verificou-se uma perda de massa menor para o revestimento composto Ni-P-SiC n°. 23 em relação ao revestimento composto Ni-P-Al₂O₃, sendo o revestimento Ni-P sem partículas, aquele que apresentou maior perda de massa com tempo.

Alguns autores ⁽⁵¹⁾ já haviam citado isso em trabalhos anteriores, mencionando inclusive a possibilidade de aumentar ainda mais a resistência ao desgaste deste tipo de revestimento, utilizando um tratamento térmico adequado posteriormente.

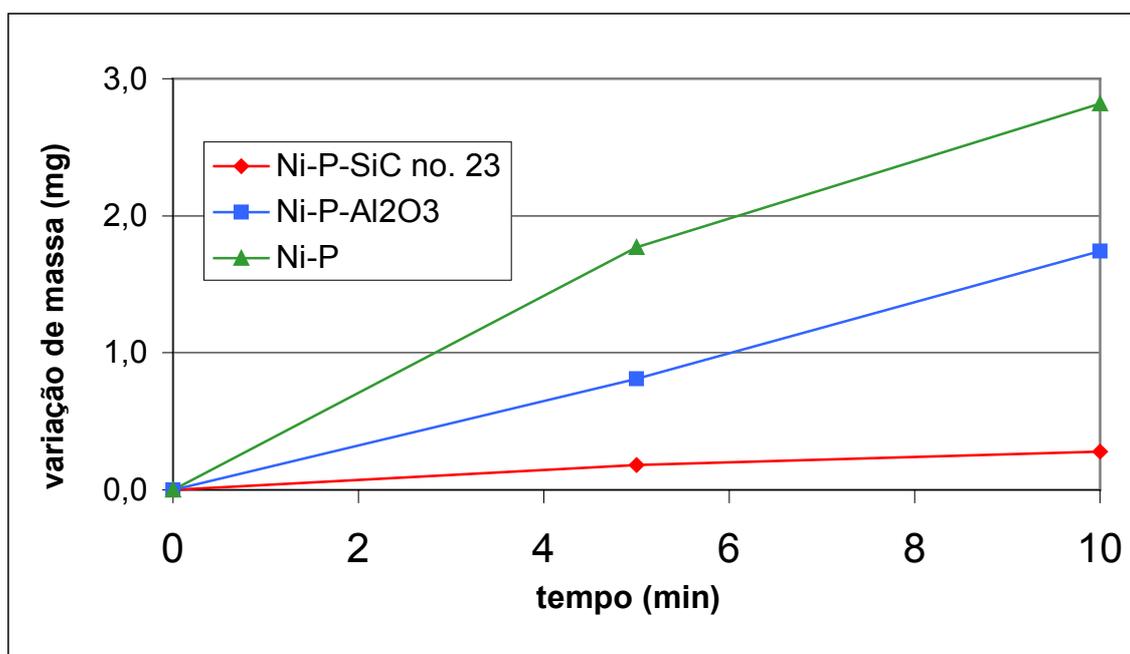


Figura 16: Desgaste por abrasão (avaliação da perda de massa com o tempo) para revestimentos de níquel químico.

Portanto, quanto a resistência ao desgaste, o revestimento composto Ni-P-SiC n°. 23 é relativamente superior ao revestimento composto Ni-P-Al₂O₃. No entanto, é interessante investigar a resistência ao desgaste contra corpos

abrasivos constituídos do mesmo material que está sendo testado (desgaste por adesão), pois em aplicações industriais podem ser exigidas condições em que as duas superfícies em contato sejam do mesmo material, já que se duas superfícies de materiais diferentes estiverem em contato a superfície que tiver menor resistência ao desgaste sofrerá obviamente o desgaste preferencial.

O problema de comparar a resistência ao desgaste dos revestimentos compósitos Ni-P-Al₂O₃ e Ni-P-SiC nº 23, é que a dureza do Al₂O₃ é de \cong 20knoops, enquanto, a dureza do SiC nº 23 é de \cong 25knoops, que é a mesma dureza do material utilizado como corpo abrasivo (neste caso, lixa 600# com SiC \cong 15 μ m). Portanto, neste caso pode-se estar avaliando a resistência ao desgaste por abrasão no caso do revestimento compósito Ni-P-Al₂O₃, e no entanto, a resistência ao desgaste por adesão no caso do revestimento compósito Ni-P-SiC nº 23. Para padronizar o tipo de desgaste a ser avaliado pode utilizar como corpo abrasivo, materiais que tenham dureza superior ao SiC, como por exemplo: carbeto de boro (\cong 28knoops), nitreto de boro (cúbico) (\cong 47knoops) ou ainda diamante (\cong 70knoops).

O revestimento Ni-P sem incorporação de partículas foi o que apresentou maior perda de massa (Figura 16), confirmando desta forma que a incorporação de partículas, como Al₂O₃ ou SiC, em uma matriz de níquel, aumenta a resistência ao desgaste do revestimento metálico, constituindo desta forma uma alternativa para substituição, em algumas aplicações, de revestimentos como o cromo duro, principalmente para caso de peças com geometrias complexas onde dificilmente um revestimento eletrodepositado será viável ⁽⁶⁴⁾.

4.1.6 Rugosidade

Para os revestimentos de níquel sem partículas (Ni-P) e para o revestimento compósito Ni-P-Al₂O₃ verifica-se que a rugosidade do revestimento é muito semelhante a do substrato, e que a rugosidade para o

revestimento compósito Ni-P-SiC n°. 23 é a mais elevada (Tabela 1). Isto também pode ser observado pelo aspecto superficial (Figura 13, Figura 14 e Figura 15) e na micrografia do corte transversal (Figura 10).

Tabela 1: Rugosidade dos revestimentos de níquel químico

Revestimento	Rugosidade (Ra) μm
Ni-P	0,27
Ni-P-Al ₂ O ₃	0,40
Ni-P-SiC n°. 23	1,39

Obs.: A rugosidade média obtida para o substrato foi de 0,3 μm.

4.1.7 Conclusões preliminares

A presença de partícula em suspensão desestabiliza o banho de níquel químico, ou seja, reduz a velocidade de deposição do revestimento, chegando a inibi-la completamente.

O revestimento compósito Ni-P-Al₂O₃ oferece resistência à corrosão superior ao níquel sem incorporação de partículas (Ni-P), indicando desta forma que propriedades das partículas ou da interface, podem inclusive aumentar a resistência à corrosão dos revestimentos compósitos em relação a revestimentos de níquel-fósforo sem incorporação de partículas.

O revestimento compósito Ni-P-SiC n°. 23 apresenta a menor resistência à corrosão em relação aos três revestimentos pesquisados. Este comportamento pode ser devido ao tamanho, ou ainda devido à natureza da partícula.

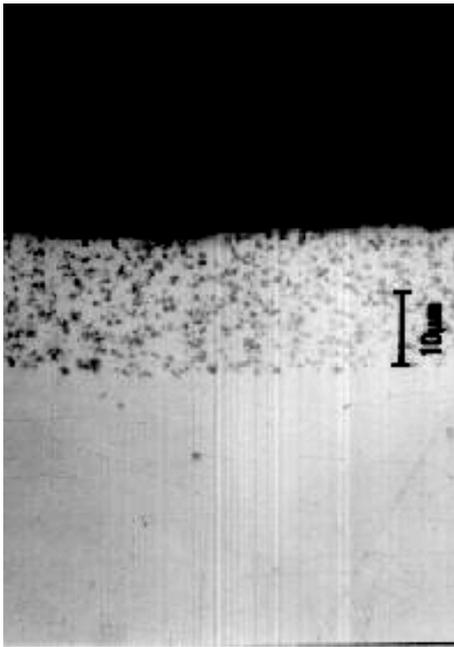
A incorporação de partículas em uma matriz metálica Ni-P aumenta a resistência ao desgaste por abrasão, sendo que o revestimento compósito Ni-P-SiC n.º. 23 apresentou maior resistência ao desgaste, devido, provavelmente às características de resistência ao desgaste da própria partícula.

O tamanho de partícula influencia na rugosidade do revestimento, sendo que partículas finas podem pouco interferir na rugosidade, enquanto partículas mais grossas podem alterar significativamente a rugosidade.

4.2 NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS

4.2.1 Obtenção dos revestimentos

A Figura 17 apresenta as micrografias dos revestimentos com e sem incorporação de partículas. É possível perceber que a incorporação ocorre ao longo de toda a camada do eletrodepósito, sendo que quanto menor a partícula mais homogênea é a distribuição no revestimento, o que pode ser observado para o revestimento compósito Ni-Al₂O₃ (Figura 17a). O fato de as partículas de SiC não estarem distribuídas de forma homogênea (Figura 17b) pode ser provavelmente devido ao tamanho das partículas de SiC n.º.23 (de 0,8 a 19,9µm) incorporadas em relação ao tamanho das partículas de Alumina, (de 0,1 a 1,8µm). Esses resultados são observados de forma muito semelhante para os revestimentos compostos utilizando as mesmas partículas mas, obtidos a partir de banho de níquel químico (Figura 10) indicando, neste caso, que a homogeneidade de distribuição das partículas no revestimento compósito, está mais associada ao tamanho da partícula que às características do banho ou mesmo do método de deposição.



a)



b)

Figura 17: Micrografia obtida em microscópio óptico, do corte transversal para os revestimentos: a)Ni-Al₂O₃ e b)Ni-SiC n° 23.

4.2.2 Ensaio Eletroquímico: curva de polarização potenciodinâmica

Após ensaio de polarização potenciodinâmica (-1600mV até +600mV) foi possível verificar uma sensível diferença na polarização dos revestimentos na faixa de potenciais a partir do potencial de corrosão (-380mV) até +200mV (região anódica). O revestimento de níquel sem partículas apresentou maior polarização em relação aos revestimentos compósitos níquel-alumina e níquel-carbeto de silício (Figura 18). Ou seja, na faixa de potenciais estudados, o revestimento de níquel sem incorporação de partículas desenvolveu menores densidades correntes em comparação aos revestimentos compósitos. Já entre os revestimentos compósitos o Ni-Al₂O₃ desenvolveu menores densidades de corrente que o Ni-SiC n°.23.

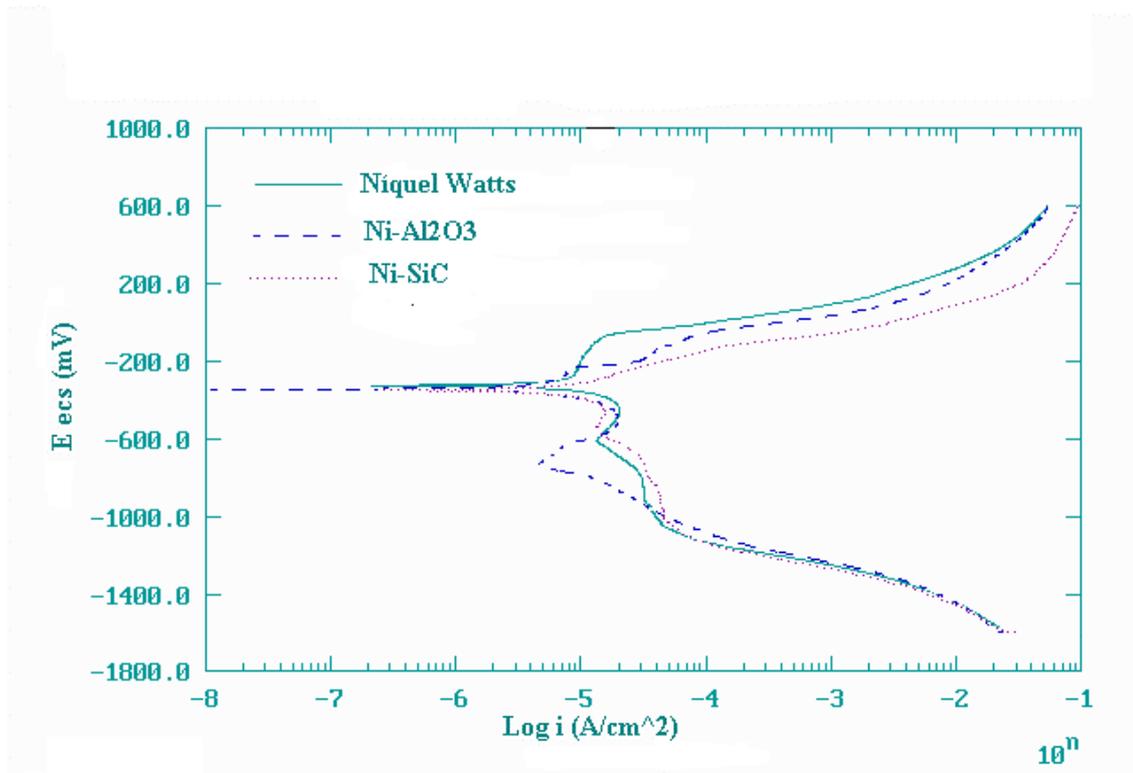


Figura 18: Curva de Polarização Potenciodinâmica em NaCl 0,6N e velocidade de varredura de 1mV/s.

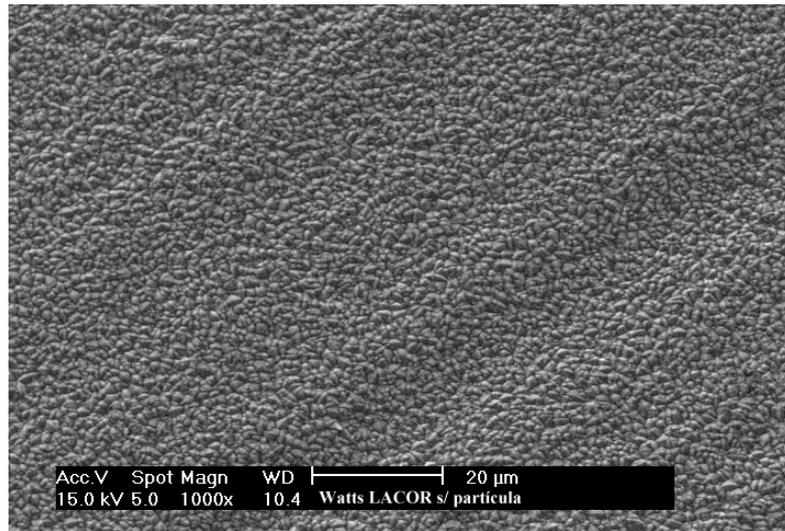
Estes resultados poderiam conduzir a uma primeira conclusão, de que quanto maior o tamanho da partícula maior é a densidade de corrente desenvolvida, e menor é a resistência à corrosão do revestimento, visto que quando ocorre a incorporação de uma partícula em uma matriz metálica, forma-se uma interface entre a partícula e a matriz. Com isso, a barreira física, que o revestimento constituía, entre o substrato e o meio pode ser prejudicada. Entretanto, como foram utilizadas partículas de natureza diferente e também de diferentes granulometrias, é necessário fazer uma etapa de verificação uniformizando os parâmetros possibilitando desta forma uma investigação mais completa a respeito da influência da incorporação de diferentes partículas em revestimentos de níquel eletrodepositado.

4.2.3 Morfologia dos eletrodepósitos e dissolução à corrente constante

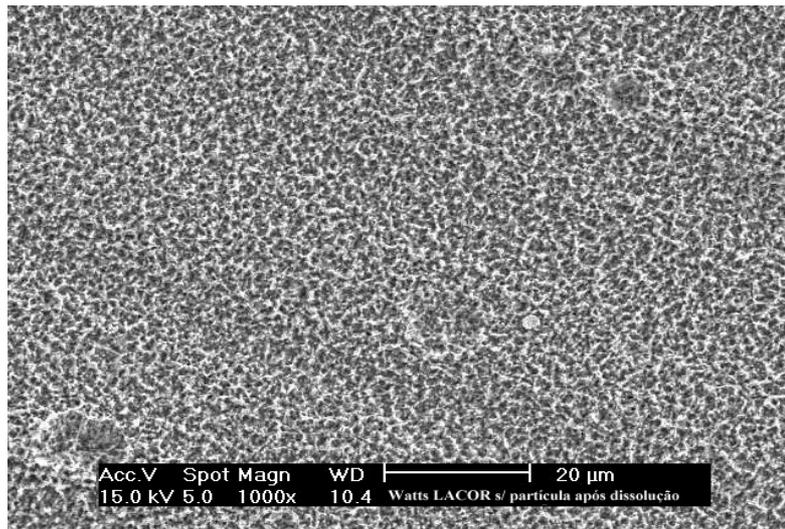
A morfologia dos eletrodepósitos examinada no MEV mostra um aspecto superficial diferenciado para os revestimentos (Figura 19a, Figura 20a e Figura 21a).

Um dos aspectos da diferença de morfologia dos revestimentos compósitos é o fato de que a partícula incorporada não possui a mesma natureza, e ainda que os tamanhos das partículas são muito diferentes entre si. Desta forma, o revestimento compósito Ni-Al₂O₃ apresenta-se levemente diferenciado em relação ao revestimento de níquel sem partículas, pois o tamanho de grão da alumina é muito pequeno. O revestimento de níquel sem incorporação de partículas apresentou um depósito com formação de grãos bastante grosseiros (Figura 19a), devido ao fato de que não foi utilizado nenhum aditivo comercial (nivelador, abrillantador, etc.) para refinar o grão do revestimento.

Após dissolução anódica a corrente constante, verificou-se um aspecto muito semelhante para o revestimento de níquel sem incorporação de partículas (Figura 19b) e para o revestimento compósito Ni-Al₂O₃ (Figura 20b). A dissolução nos dois casos citados anteriormente, ocorreu de forma homogênea sobre a superfície dissolvendo os grãos dos revestimentos de níquel uniformemente e revelando o contorno do grão do depósito. Já para o revestimento compósito Ni-SiC n.º.23 (Figura 21b) a dissolução ocorreu de forma acentuada nas regiões que contornam as partículas de carbeto de silício.

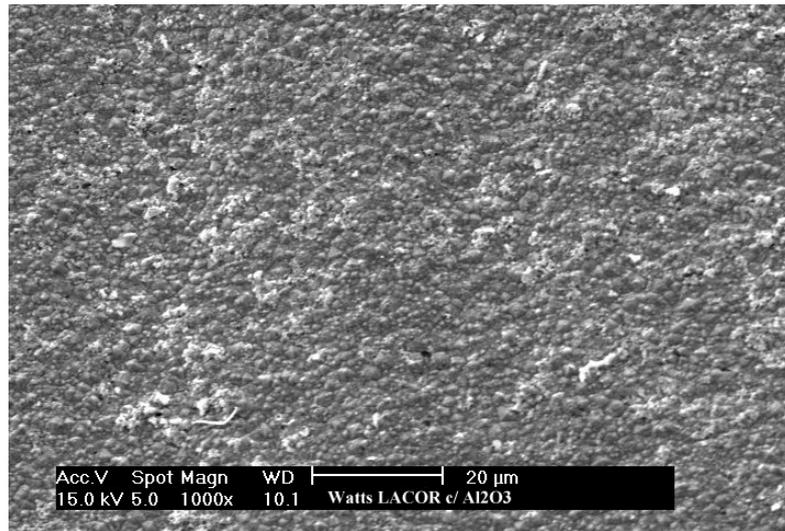


a)

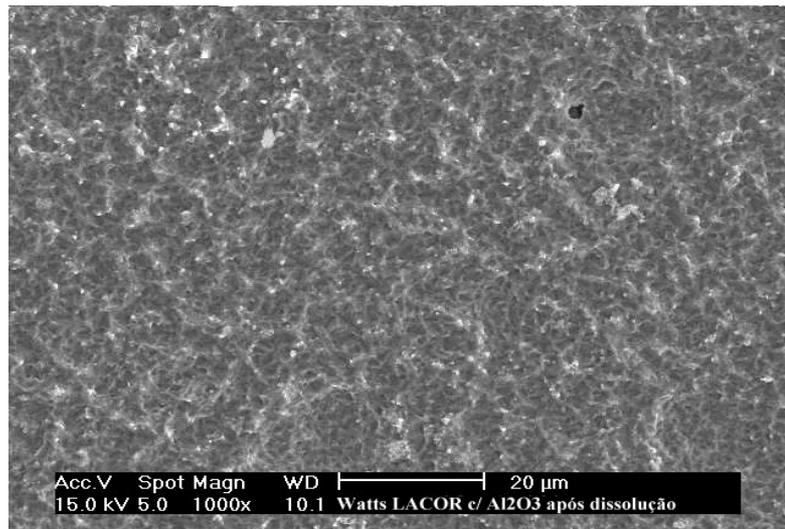


b)

Figura 19: Micrografias obtidas no MEV do eletrodeposição de níquel sem incorporação de partículas: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.

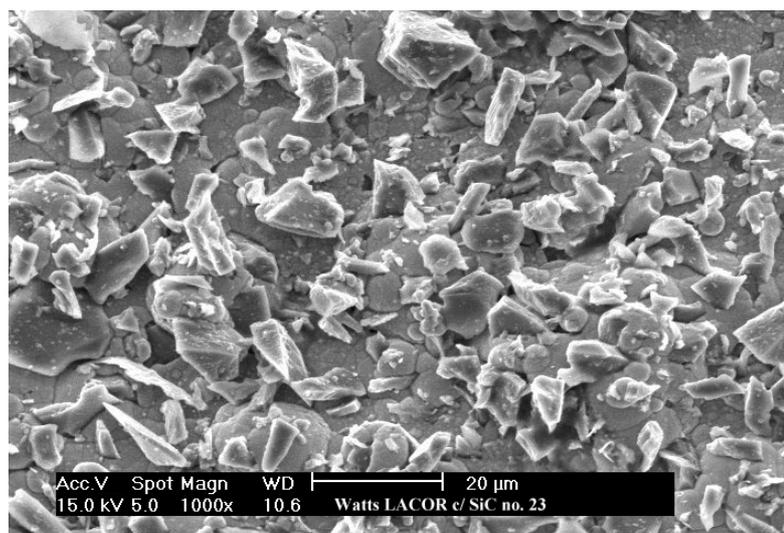


a)

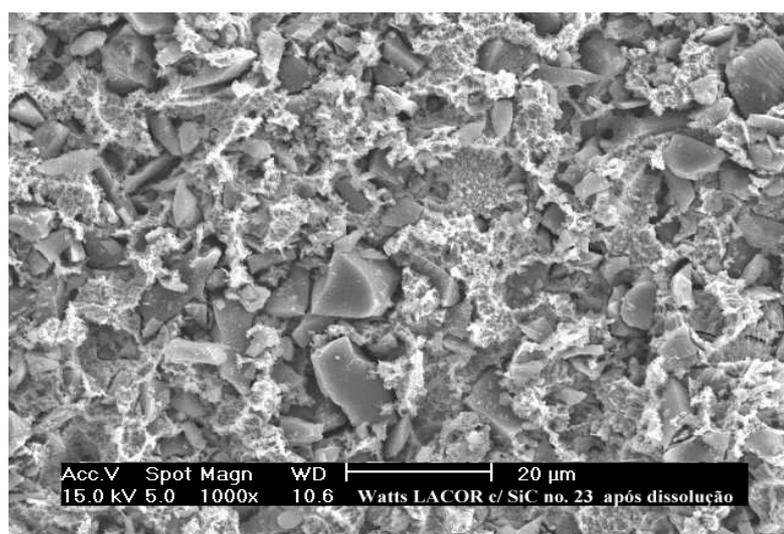


b)

Figura 20: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento composto Ni- Al_2O_3 : a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.



a)



b)

Figura 21: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento composto Ni-SiC n° 23: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.

O comportamento quanto ao aspecto de corrosão também pode ser observado nas micrografias obtidas no MEV após dissolução anódica à corrente constante (Figura 19b, Figura 20b, Figura 21b), onde é evidente a maior

dissolução para o revestimento compósito Ni-SiC n°.23 (Figura 21b) que para os demais revestimentos. A dissolução do revestimento de níquel sem partículas (Figura 19b) e o revestimento compósito Ni-Al₂O₃ (Figura 20b) possuem um aspecto relativamente semelhante.

4.2.4 Resistência ao desgaste

No ensaio de resistência ao desgaste por abrasão (Figura 22) verificou-se uma perda de massa menor para o revestimento compósito Ni-SiC n°. 23 em relação ao revestimento compósito Ni- Al₂O₃. Portanto, quanto a resistência ao desgaste, o revestimento compósito Ni-SiC n°. 23 é relativamente superior ao revestimento compósito Ni-Al₂O₃. No entanto, as mesmas ressalvas feitas com relação à avaliação da resistência ao desgaste para o níquel químico, valem também para o níquel eletrodepositado.

O revestimento de níquel sem incorporação de partículas foi o que apresentou maior perda de massa (Figura 22), confirmando desta forma que a incorporação de partículas, como Alumina ou SiC, em uma matriz de níquel, aumenta a resistência ao desgaste do revestimento metálico, constituindo desta forma uma alternativa para substituição, em algumas aplicações, de revestimentos como o cromo duro por exemplo.

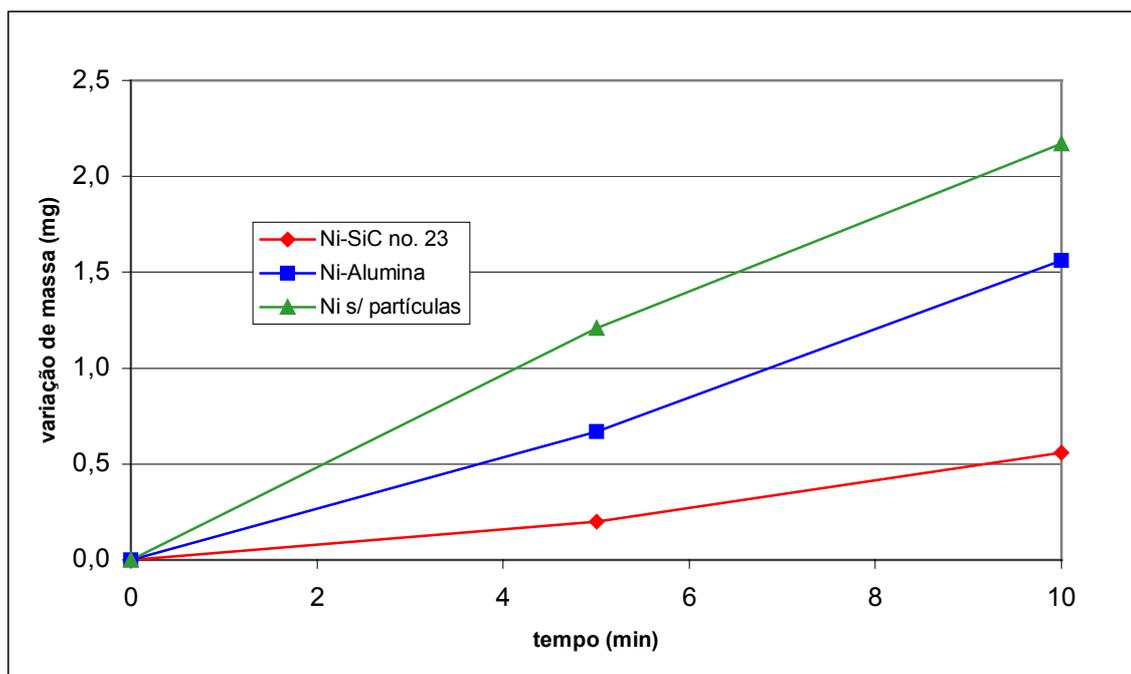


Figura 22: Desgaste por abrasão (avaliação da perda de massa com o tempo) para revestimentos de níquel eletrodepositados.

4.2.5 Conclusões preliminares

A incorporação de partículas em uma matriz metálica reduz a resistência à corrosão do revestimento de níquel eletrodepositado a partir de um banho de níquel Watts sem aditivos.

Entre os revestimentos compósitos Ni- Al_2O_3 e Ni-SiC n^o. 23, o primeiro oferece melhor resistência à corrosão em relação ao segundo sistema.

A resistência à corrosão é alterada com a modificação da partícula incorporada. No entanto, não se pode afirmar se isto é devido ao tamanho da partícula ou às propriedades das mesmas, sendo necessária uma maior investigação para essa afirmação.

A maior resistência ao desgaste foi verificada para o revestimento compósito Ni-SiC n^o. 23 que também foi o revestimento que apresentou menor

resistência a corrosão. Portanto, quando se fizer necessária a aplicação destes tipos de revestimentos deve-se levar em consideração as condições a que os mesmos serão submetidos, para então fazer-se a escolha adequada do tipo de revestimento que deverá ser utilizado.

4.3 NÍQUEL ELETROLÍTICO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO

4.3.1 Obtenção dos revestimentos

A determinação da tensão superficial das soluções mostra que a adição do agente tensoativo reduziu a tensão superficial do banho em relação ao banho de níquel tipo Watts, utilizado em experimentos anteriores, como mostra a Tabela 2.

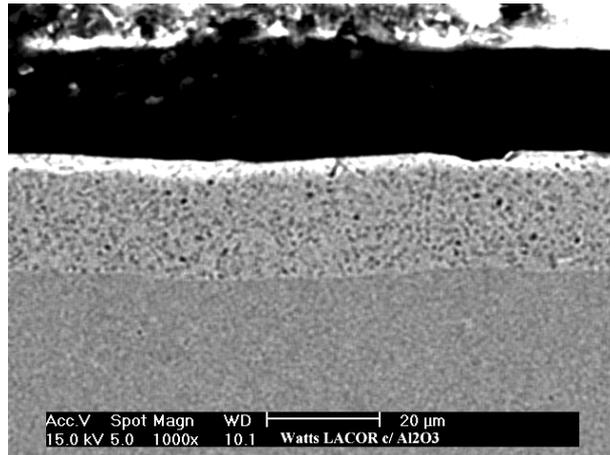
Tabela 2: Tensão superficial dos banhos de níquel utilizados para eletrodeposição.

Banho de Níquel	Tensão superficial (mN/m)
Níquel Watts sem tensoativo	63,0
Níquel Watts com lauril sulfato de sódio	36,0

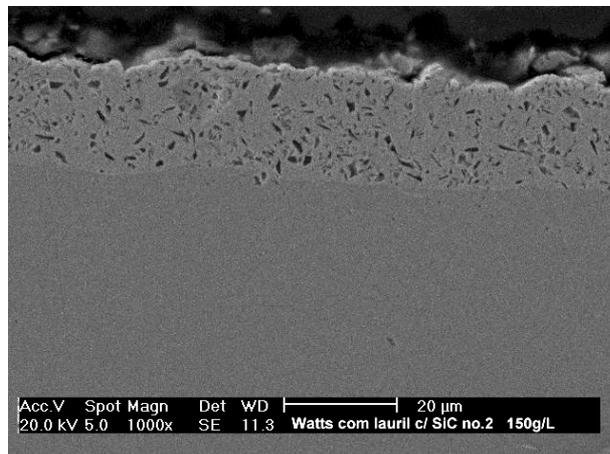
Além disso, para os banhos com 20g.L-1 de partículas, houve uma redução na incorporação de partículas no eletrodepósito para a Al_2O_3 e para o SiC n°2, sendo que para o SiC n°23, que possui granulometria maior, comparado às duas outras partículas, não ocorreu a incorporação. Alguns autores

(8, 67) mencionam que a adição de agente tensoativo influencia a incorporação de partículas por interagir na característica eletroforética da partícula, ou seja, por alterar a carga superficial da partícula e com isso, alterar a tendência da partícula dirigir-se para o cátodo. No entanto, assim como o agente tensoativo reduz a adsorção de bolhas de hidrogênio na superfície do cátodo, permitindo desta forma que até mesmo bolhas pequenas desprendam-se da superfície (evitando desta forma a formação de pites), de maneira similar reduz a adsorção das partículas na superfície do cátodo (sendo este efeito mais intenso ainda, para partículas de tamanho grande, que são mais pesadas). Nos modelos propostos para explicação da incorporação de partículas a partir de eletrodepósitos, a adsorção exerce forte influência no processo (59, 68, 70, 71).

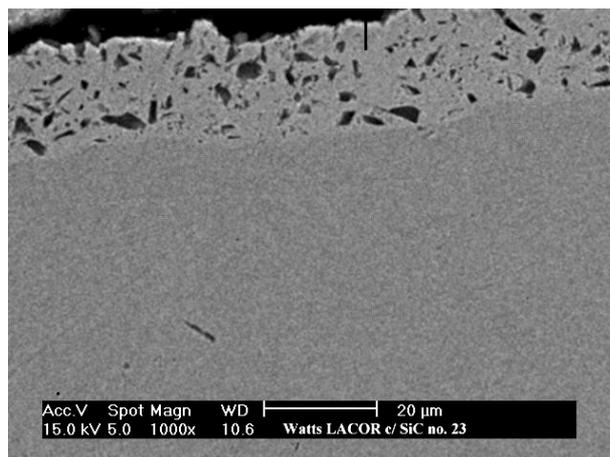
Como é mencionado por alguns autores, a concentração de partícula em suspensão exerce grande influência sobre a quantidade de partículas incorporadas (8, 76). Baseado nisso, a concentração de partícula em suspensão no banho de níquel foi aumentada para 150g.L^{-1} . Com essa concentração de partícula em solução foi possível incorporar o SiC n°. 23 (Figura 23c) e ainda, aumentar quantidade de partículas de Al_2O_3 incorporadas (Figura 23a) e SiC n°2 (Figura 23b).



a)



b)



c)

Figura 23: Micrografia obtida em MEV para os revestimentos compósitos eletrodepositados: a) Ni-Al₂O₃, b) Ni-SiC n^o.2 e c) Ni-SiC n^o.23.

4.3.2 Ensaio eletroquímico: voltametria cíclica

Para o ensaio eletroquímico de voltametria cíclica em NaCl 0,6N fez-se varredura de três ciclos em uma faixa de potencial desde 100mV abaixo do potencial de circuito aberto até 200mV acima do potencial de circuito aberto, com o objetivo de verificar o comportamento dos sistemas em uma região próxima ao potencial de circuito aberto, e ainda, verificar como o comportamento do sistema se altera com o número de varreduras. Para o 4º ciclo fez-se uma varredura alcançando potenciais de $\approx 400\text{mV}$ acima do potencial de circuito aberto, ou seja afastando-se mais ainda mais (em relação aos três primeiros ciclos) do potencial de circuito aberto, promovendo, desta forma, formação de pites no revestimento. O potencial de pite para o níquel mencionado na literatura é de $+280\text{mV}_{\text{EHS}}$ em NaCl 0,1N ⁽⁸⁹⁾.

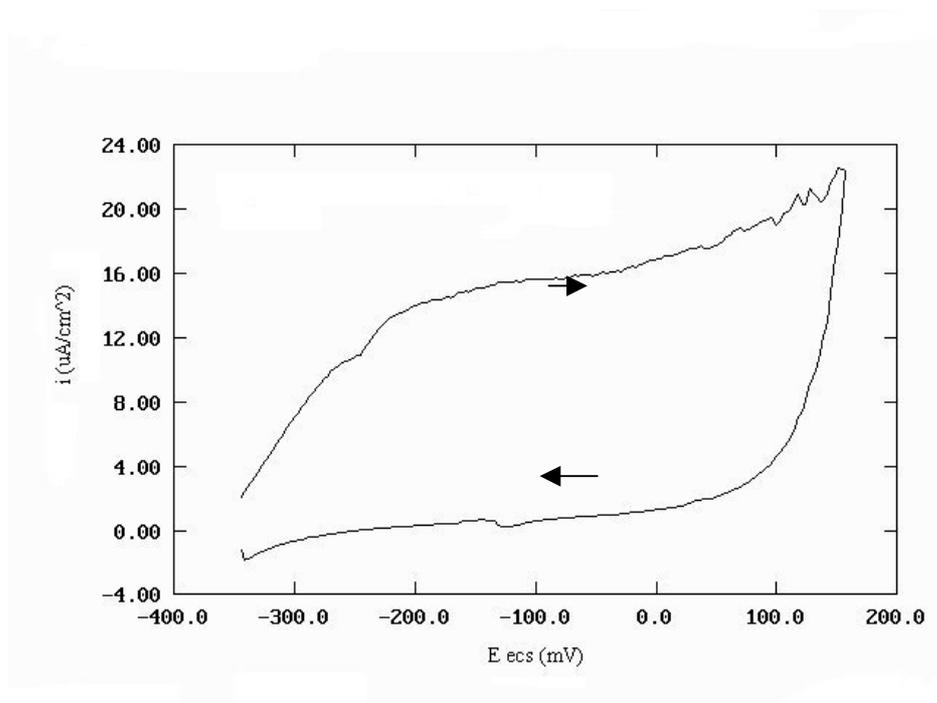


Figura 24: Voltamograma do 4º ciclo para o revestimento de níquel sem incorporação de partículas, em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s

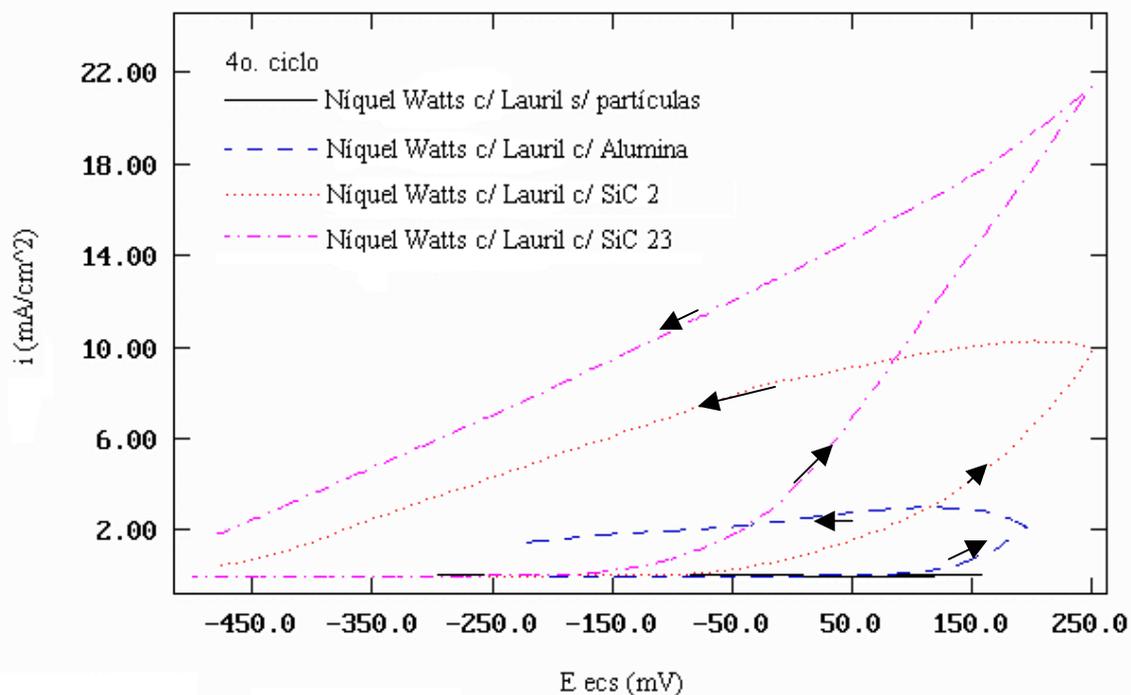


Figura 25: Voltamograma do 4^o ciclo para o revestimento de níquel e os revestimentos compósitos de níquel em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.

Pelos voltamogramas do 4^o ciclo é possível observar uma diferença bastante significativa, na varredura anódica, quanto à polarização para os sistemas analisados, bem como uma nítida diferença na histerese das curvas, ainda, que todos os sistemas desenvolveram correntes superiores na varredura catódica o que é uma característica típica de sistemas que desenvolvem corrosão localizada. O revestimento de níquel sem partícula (Figura 24) desenvolveu densidades de corrente na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto os revestimentos compósitos de níquel (Figura 25) desenvolveram densidade de

corrente na ordem de mA/cm^2 . Ainda é possível observar para os revestimentos compósitos, que o revestimento compósito $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ é o que desenvolveu menores densidades de corrente e que também apresenta o voltamograma com menor histerese. Já para os revestimentos compósitos Ni-SiC n° 2 e Ni-SiC n° 23, o primeiro (revestimento compósito obtido a partir de SiC com menor granulometria) desenvolveu densidades de corrente inferiores ao Ni-SiC n° 23, indicando desta forma uma influência do tamanho da partícula na resistência à corrosão do revestimentos compósitos.

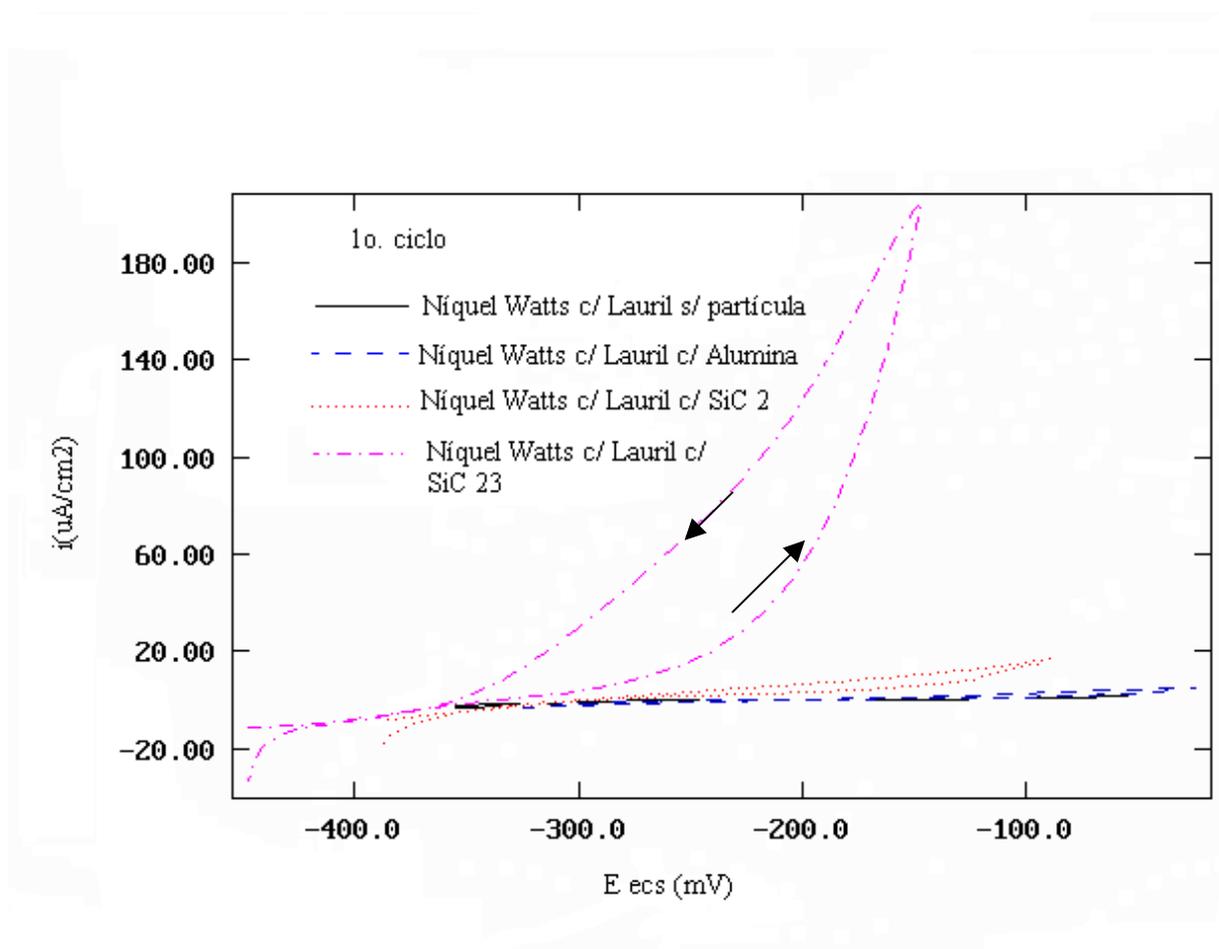


Figura 26: : Voltamograma do 1º ciclo para o revestimento de níquel e os revestimentos compósitos em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.

No 1º ciclo (Figura 26) os revestimentos compósitos já apresentaram um comportamento diferente em relação ao revestimento de níquel, quanto ao desenvolvimento de corrente. Mesmo em uma faixa de varredura de potencial mais baixa (até 200mV acima do potencial de circuito aberto) já era possível perceber que o revestimento compósito Ni-SiC n.º. 23 desenvolvia densidades de correntes superiores aos demais revestimentos compósitos, seguido pelo Ni-SiC n.º. 2.

Ainda, é possível perceber que a incorporação de partículas (na faixa granulométrica estudada) reduz a resistência à corrosão do revestimento, quando se trata da exposição desses revestimentos em meio agressivo como é o caso do NaCl 0,6N.

Para todos os revestimentos analisados, inclusive para o revestimento de níquel sem incorporação de partícula, observa-se pelo voltamograma que, os ciclos de varreduras que não atingiram potenciais tão elevados (1º., 2º. e 3º. ciclo) tendem a reduzir a histerese da curva fazendo com que o comportamento para o 2º e 3º ciclo sejam muito semelhantes, sem no entanto alterar a polarização. Isto pode ser observado, por exemplo, para o sistema Ni-SiC n.º. 23 (Figura 27) e provavelmente indica uma estabilização do sistema (que passa por um processo de corrosão localizada) com o tempo.

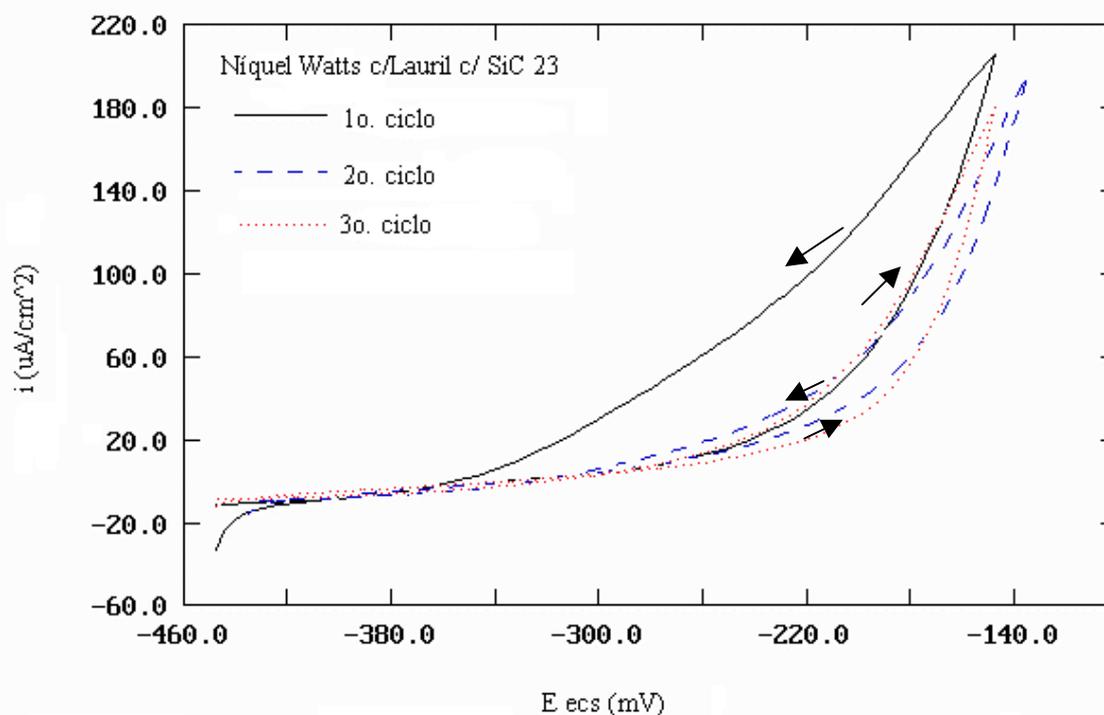


Figura 27: Voltamograma dos três primeiros ciclos do revestimento composto Ni-SiC n°. 23 em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.

A incorporação de partículas à matriz metálica de níquel altera sensivelmente o potencial de corrosão (Tabela 3). O SiC desloca o potencial do níquel para potenciais mais ativos, enquanto alumina desloca no sentido de potenciais mais nobres. Isto indica que a natureza e o tamanho da partícula exerce influência sobre o revestimento composto.

Tabela 3: Potencial de circuito aberto (antes do 1º ciclo) em NaCl 0,6N

Revestimento	Potencial de circuito aberto (mV)
Níquel	-257
Ni-Al ₂ O ₃	-222
Ni-SiC n ^o . 2	-296
Ni-SiC n ^o . 23	-335

Para o ensaio eletroquímico de voltametria cíclica em (NH₄)₂SO₄ 0,25M fez-se varredura de dois ciclos em uma faixa de potencial de 100mV abaixo do potencial de circuito aberto a 500mV acima do potencial de circuito aberto. Não foram mantidas as mesmas faixas de potencial utilizadas para os ensaios de voltametria em NaCl 0,6N, porque em (NH₄)₂SO₄ 0,25M os sistemas apresentaram comportamento de passivação, e mesmo tendo utilizado uma faixa de potencial mais extensa (comparando aos voltamogramas cujo eletrólito utilizado foi NaCl 0,6N) ainda assim os sistemas desenvolveram correntes na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Em sulfato de amônio com baixa concentração, que constitui um meio pouco agressivo, mesmo em potenciais elevados (500mV acima do potencial de circuito aberto) todos os sistemas analisados (Figura 28) desenvolveram densidade na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, com densidades de corrente anódica mais elevadas na varredura anódica do que na varredura catódica. No entanto, o revestimento compósito Ni-SiC n^o. 23 foi o que desenvolveu maiores densidades de corrente anódica. Os revestimentos compósitos Ni-Al₂O₃ e Ni-SiC n^o. 2 apresentaram uma curva com formato muito semelhante ao revestimentos de níquel sem incorporação de partículas, sendo que o revestimento compósito Ni-

Al_2O_3 apresentou uma curva praticamente idêntica àquela obtida para o revestimento de níquel sem incorporação de partículas.

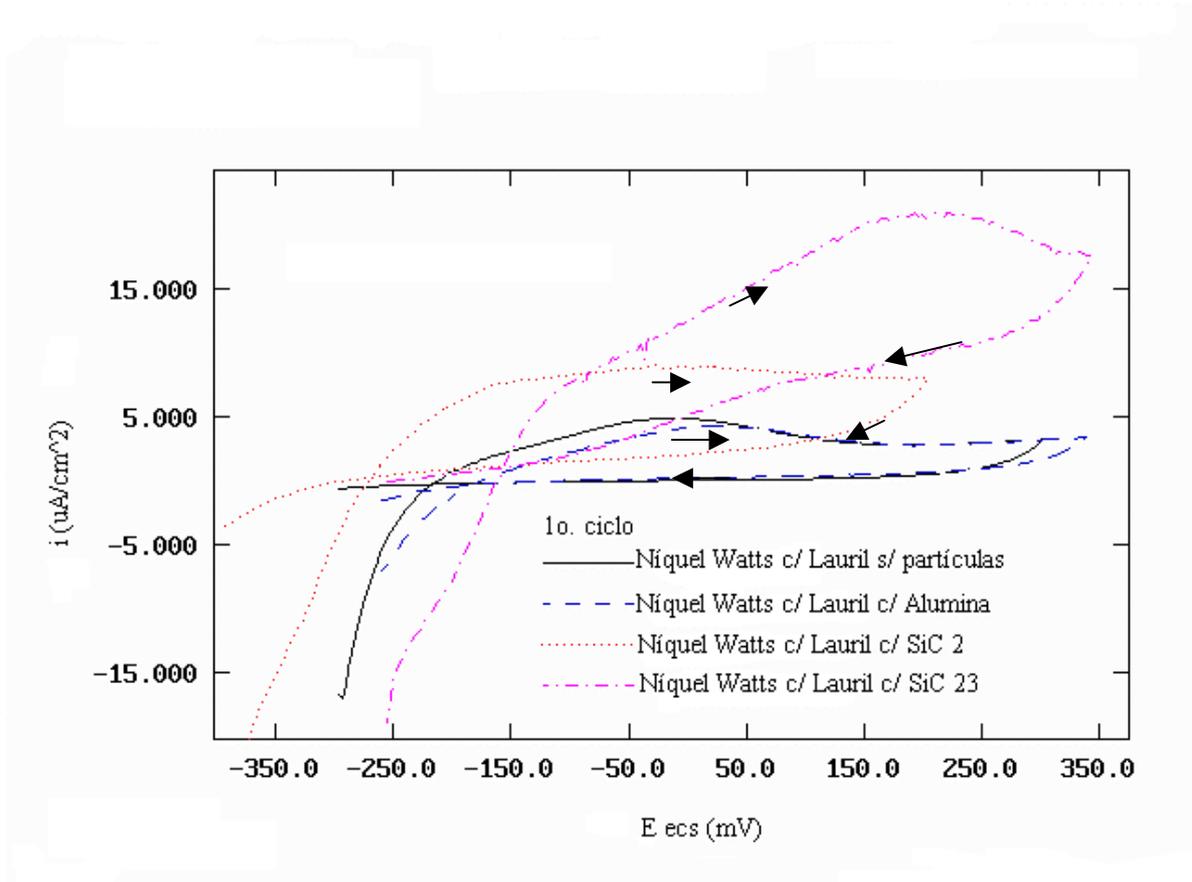


Figura 28: Voltamograma do revestimento de níquel e dos revestimentos compósitos em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M, velocidade de varredura de 0,5mV/s.

Com relação aos dois ciclos obtidos para todos os sistemas em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M, observou-se redução de histerese da curva para o segundo ciclo em relação ao primeiro, como por exemplo no caso do Ni-SiC n.º. 2 (Figura 29).

De maneira semelhante aos potenciais de circuito aberto verificados para revestimentos em NaCl 0,6N (Tabela 3), a incorporação de partículas à matriz metálica de níquel alterou sensivelmente o potencial de circuito aberto em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M (Tabela 4). O SiC deslocou o potencial do níquel para

potenciais mais ativos, enquanto alumina deslocou no sentido de potenciais mais nobres.

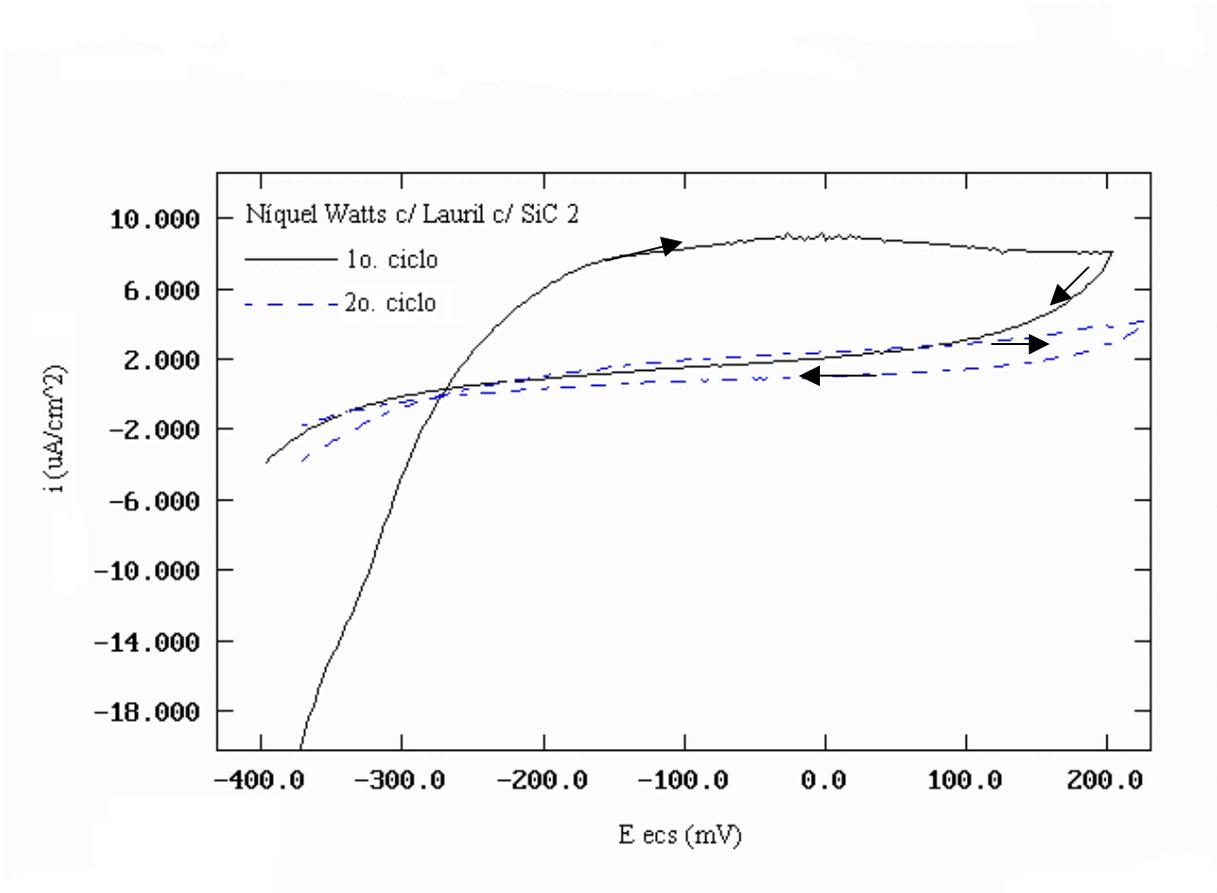


Figura 29: Voltamograma dos dois ciclos do revestimento composto Ni-SiC n°. 2 em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M, velocidade de varredura de 0,5mV/s

O potencial de circuito aberto indica maior tendência à corrosão para o revestimento composto Ni-SiC n°. 23, e isso se verificou no ensaio de voltametria cíclica (Figura 28). Para o revestimento composto Ni- Al_2O_3 , o potencial de circuito aberto foi deslocado no sentido de potenciais mais nobres que o potencial de circuito aberto do revestimento de níquel, e isto também pode ser comprovado nos voltamogramas (Figura 28) onde o comportamento do revestimento composto Ni- Al_2O_3 é praticamente idêntico ao comportamento do

revestimento de níquel sem incorporação de partículas, evidenciando neste caso que a incorporação de alumina não reduz a resistência à corrosão do revestimento, neste meio.

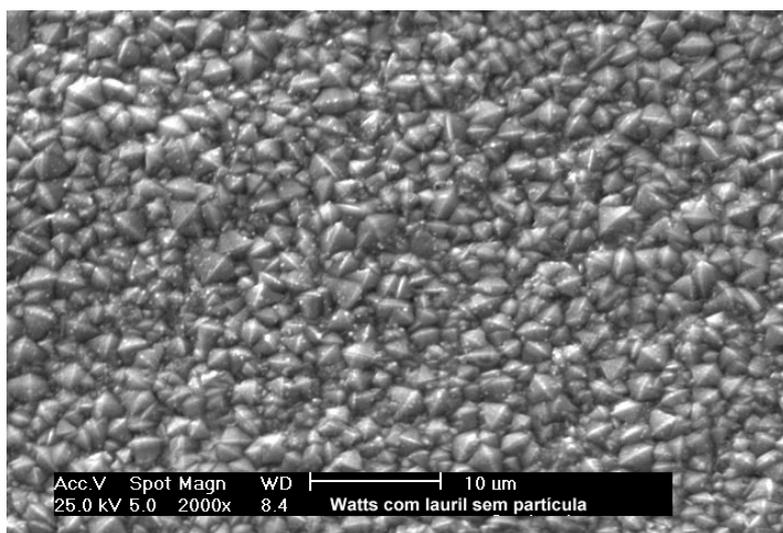
Tabela 4: Potencial de circuito aberto (antes do 1º. ciclo) em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M

Revestimento	Potencial de circuito aberto (mV)
Níquel	-212
Ni- Al_2O_3	-174
Ni-SiC n°. 2	-271
Ni-SiC n°. 23	-332

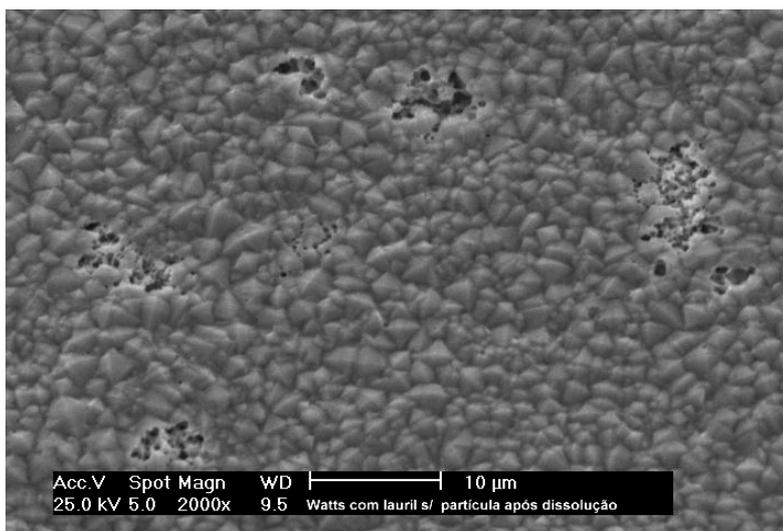
4.3.3 Morfologia dos eletrodepósitos e dissolução anódica à corrente constante

Pela observação das micrografias obtidas no MEV, a granulometria grosseira do eletrodepósito, observada para o revestimento sem partícula (Figura 30), se deve ao fato de não termos utilizado abrillantadores ou niveladores.

Ainda, é possível perceber que, em comparação a todos os revestimentos, o eletrodepósito de níquel sem incorporação de partículas é o que apresenta menor ataque superficial após dissolução anódica (Figura 30b), seguido pelo revestimento compósito Ni- Al_2O_3 (Figura 31b).

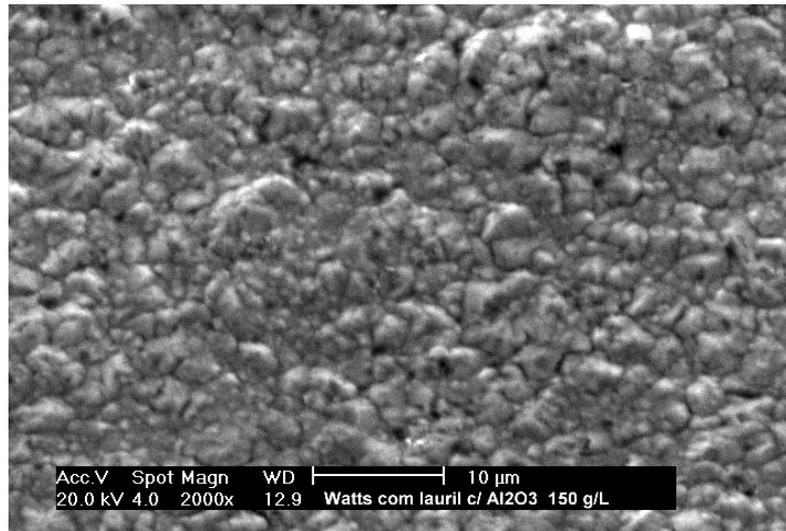


a)

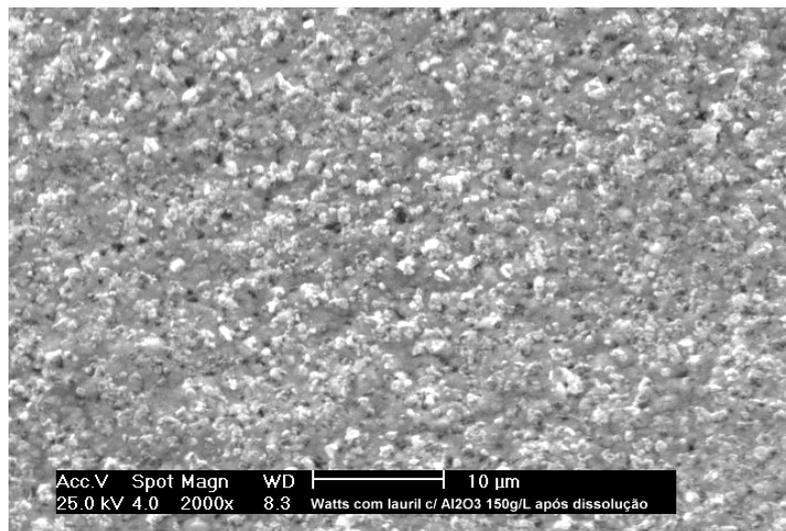


b)

Figura 30: Micrografias obtidas no MEV para o eletrodepósito de níquel com a adição de tensoativo sem incorporação de partículas: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.

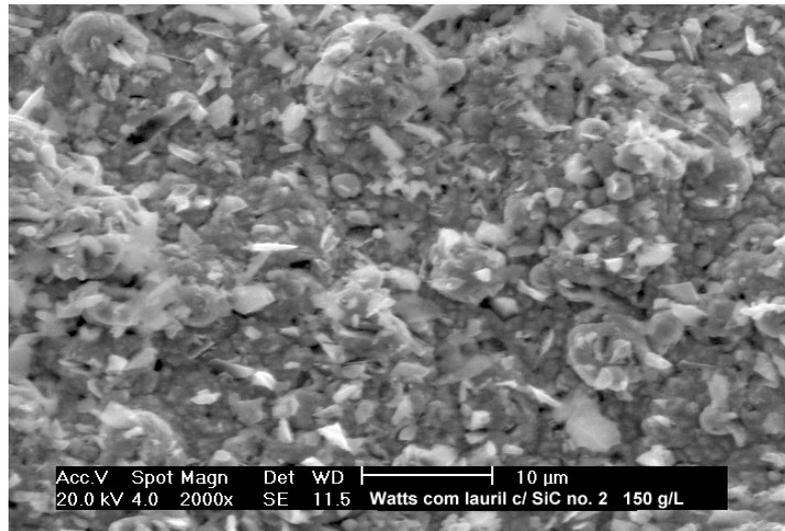


a)

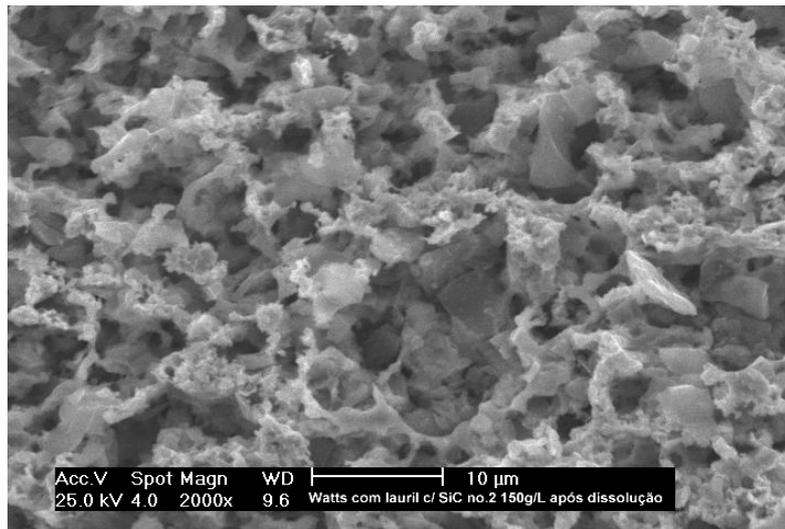


b)

Figura 31: : Micrografias obtidas no MEV para o revestimento compósito Ni- Al_2O_3 com adição de tensoativo: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.

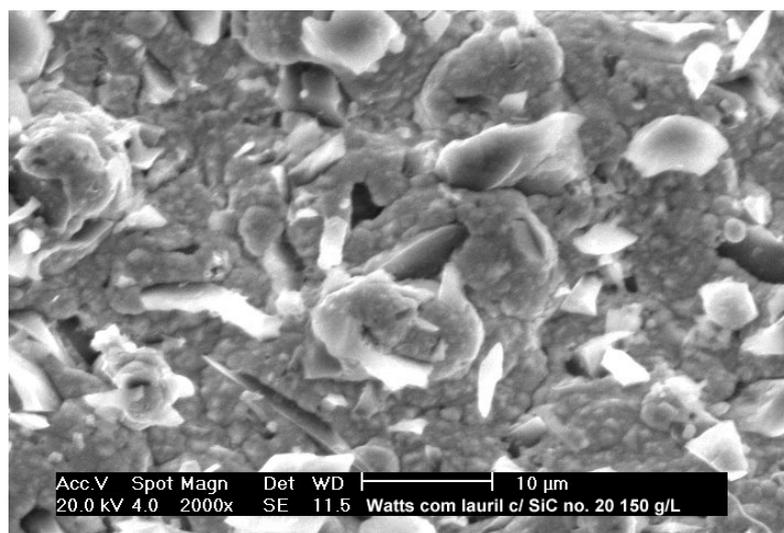


a)

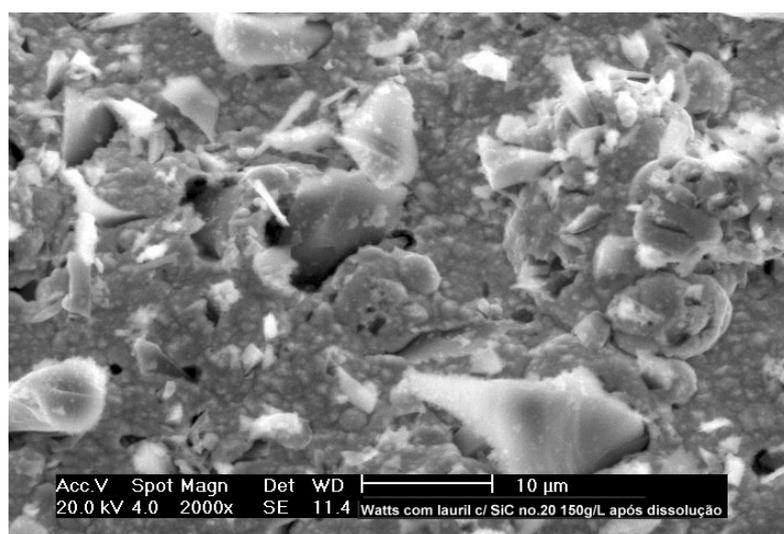


b)

Figura 32: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento composto Ni-SiC nº 2 com adição de tensoativo: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.



a)



b)

Figura 33: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento composto Ni-SiC nº 23 com adição de tensoativo: a) após deposição e b) após dissolução à corrente constante.

O revestimento compósito Ni-SiC n° 2 (Figura 32) é o que apresenta aspecto superficial de maior dissolução da matriz metálica, no entanto, esta dissolução é mais homogênea em relação ao revestimento compósito Ni-SiC n° 23 (Figura 33) onde a dissolução do revestimento ocorreu principalmente na região da interface partícula/matriz metálica. Um outro fator que pode prejudicar a resistência à corrosão do revestimento compósito Ni-SiC n° 23 é o tamanho das partículas e o fato de que muitas delas ultrapassam a espessura total do revestimento. Com isso a interface partícula/matriz metálica, que pode ser observada no depósito antes da dissolução anódica (Figura 33a), desconstitui a barreira física, que o revestimento deveria formar entre o substrato e o meio afim de evitar o processo de corrosão.

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 o revestimento compósito Ni-SiC n° 23, seguido pelos sistemas Ni-SiC n° 2, Ni-Al₂O₃ e níquel sem partícula.

4.3.4 Resistência ao desgaste

A incorporação de partículas como Al₂O₃ e SiC dispersas na matriz metálica de níquel eletrodepositado, aumentou a resistência ao desgaste por abrasão do revestimento, o que pode ser verificado pela diminuição da perda de massa com o tempo (Figura 34). A menor perda de massa com o tempo foi observada para o revestimento compósito Ni-SiC n° 2, que em relação ao Ni-SiC n° 23, apresentou maior homogeneidade e maior quantidade de partículas incorporadas à matriz metálica (Figura 23b).

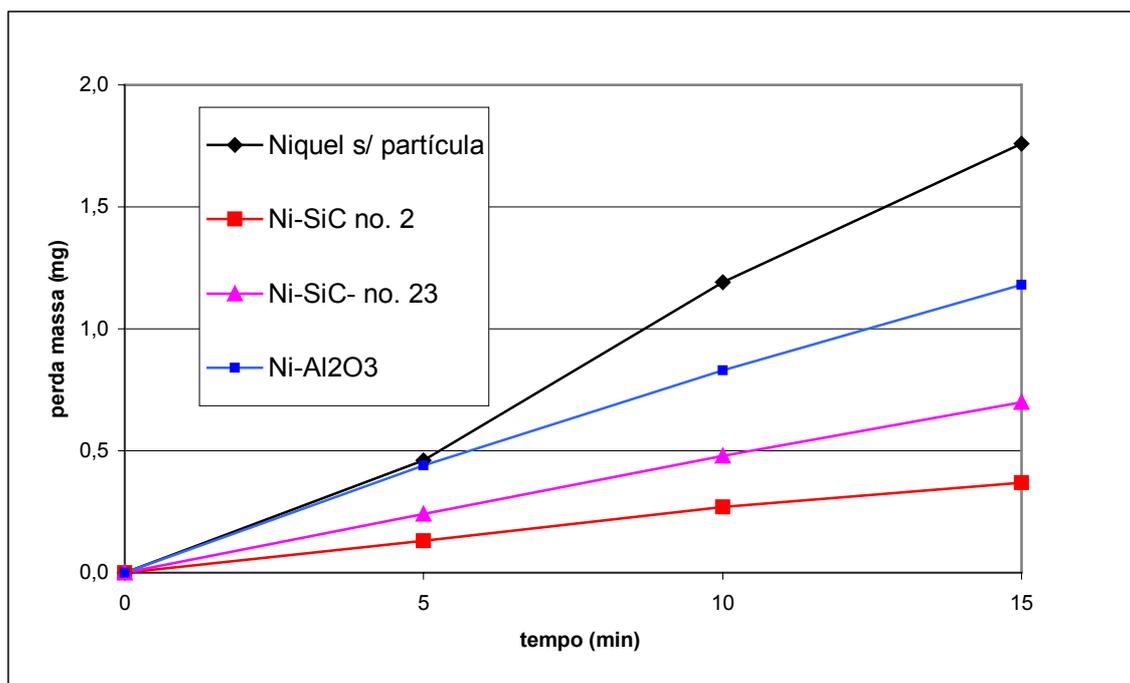


Figura 34: Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa com o tempo) para revestimentos de níquel tipo Watts com tensoativo.

4.3.5 Rugosidade

Tabela 5: Rugosidade dos revestimentos de níquel eletrodepositado com tensoativo.

Revestimento	Rugosidade (Ra) μm
Níquel	0,47
Ni- Al ₂ O ₃	0,83
Ni-SiC n ^o 2	1,27
Ni-SiC n ^o 23	1,56

Obs.: A rugosidade obtida para o substrato foi de 0,63μm

Mesmo para o caso da incorporação da alumina, que possui tamanho de grão bastante pequeno, o revestimento obtido possui sensível diferença quanto a rugosidade quando comparado ao revestimento de níquel sem partícula (Tabela 5), isto porque, o revestimento de níquel, por si só já é bastante rugoso devido ao fato de que na formulação do banho utilizado para obtenção do revestimento, não foi adicionado nenhum agente nivelador.

Para os revestimentos compósitos Ni-SiC n° 2 e Ni-SiC n° 23 observou-se que quanto maior o tamanho de grão da partícula incorporada, maior a rugosidade. Isto também pode ser observado pelo aspecto superficial (Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33) e na micrografia do corte transversal (Figura 23).

4.3.6 Potencial zeta

Como é mencionado na literatura muitos autores têm efetuado a medida do potencial zeta, para partículas, em soluções diluídas como um recurso para melhor compreensão dos fenômenos que se passam na interface sólido/solução, e a partir daí tentar explicar os mecanismos de incorporação. No entanto, esses dados precisam ainda ser interpretados com grande cuidado ^(8, 77).

A partir da medida do potencial zeta foi possível verificar que na faixa de pH que se trabalhou (pH 4,0 a 4,5) a Al_2O_3 (Figura 35) apresentou potenciais positivos, enquanto o SiC n° 2 (Figura 36) e SiC n° 23 (Figura 37) apresentaram valores para o potencial zeta mais negativos. No entanto, é importante salientar que as medidas foram obtidas em $KNO_3 \cdot 10^{-3}M$, e não em um eletrólito que representasse aquele utilizado para obtenção dos eletrodepósitos. Portanto, a medida do potencial zeta foi efetuada, apenas com a intenção de caracterizar o comportamento da partícula.

Espera-se que uma partícula que possua carga positiva (como Al_2O_3 por exemplo) tenha atração pelo cátodo e desta forma, sua incorporação seja mais

facilitada que a incorporação de partículas com carga nula ou negativa (como o SiC), no entanto como foi mencionado na revisão bibliográfica, são inúmeros os fatores que afetam a incorporação de partículas em um matriz metálica, com maior ou menor influência. No presente caso especificamente a quantidade de alumina incorporada (Figura 23a) parece maior que a quantidade de SiC, no entanto entre as partículas de carbeto de silício é possível perceber que partículas com tamanho de grão maior (Figura 23c) tiveram maior dificuldade para incorporação que as partículas de mesmo material com granulometria menor (Figura 23b). Portanto, a medida do potencial zeta isolada não nos permite concluir que a alumina teria maior tendência que o SiC para incorporar-se no eletrodepósito. Porém, é um dado a ser confirmado.

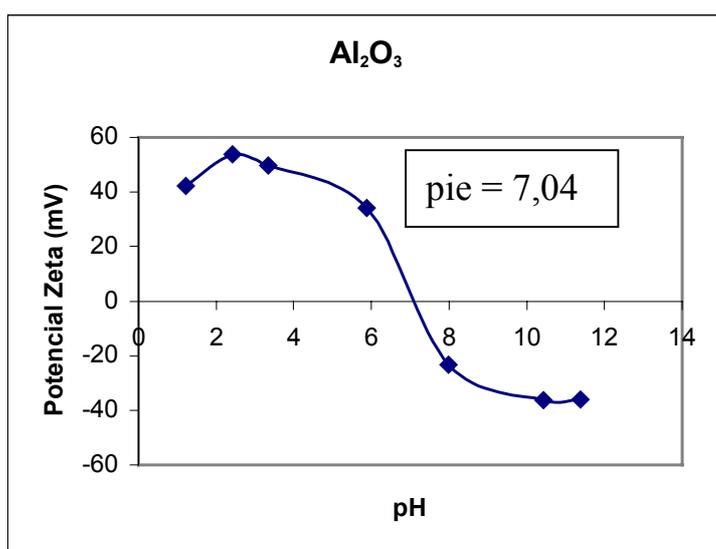


Figura 35: Potencial zeta para Al_2O_3 em KNO_3 10^{-3}M

O ponto isoelétrico (pie) é definido como o pH no qual a mobilidade eletroforética e o potencial zeta são nulos. Na maioria das vezes, o ponto isoelétrico coincide com o ponto de carga zero. Para as partículas de SiC este valor foi muito semelhante sendo igual a 1,99 para o SiC n°. 2 e 1,66 para o SiC

n°. 23. Já para a alumina o ponto isoelétrico é igual a 7,04. No ponto isoelétrico, a partícula teria “carga nula”, ou seja não teria maior ou menor tendência de mover-se em direção ao cátodo ou ao ânodo apresentando um caráter neutro na solução.

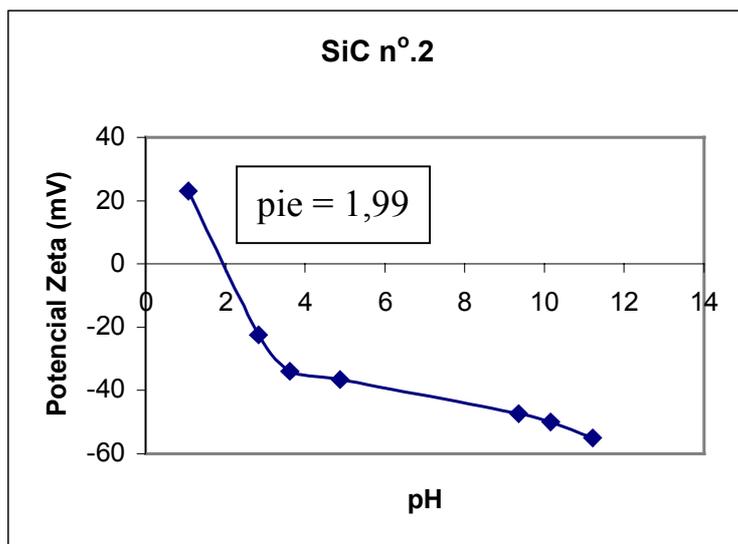


Figura 36: Potencial zeta para SiC n.º 2 em KNO_3 10^{-3}M .

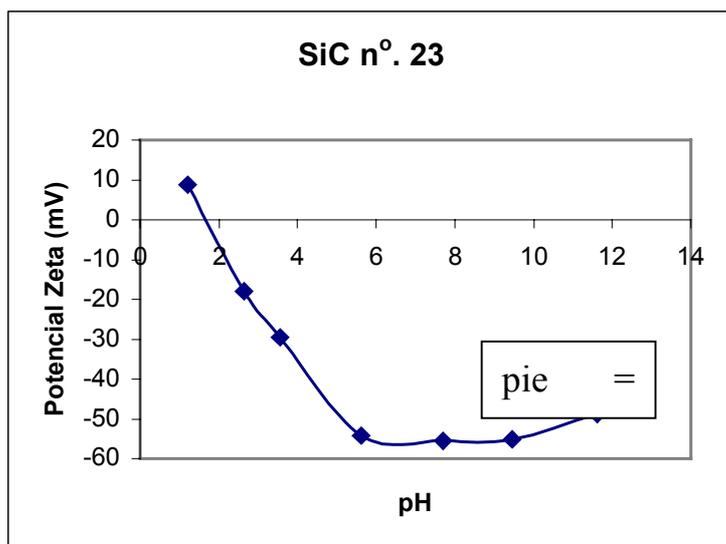


Figura 37: Potencial zeta para SiC n.º 23 em KNO_3 10^{-3}M .

4.3.7 Conclusões preliminares

A adição de agentes tensoativos interfere no processo de incorporação de partículas na matriz metálica, e quanto maior o tamanho da partícula menores são as chances de incorporação da mesma.

Pelas medidas de potencial zeta, a alumina seria a partícula com potencial mais favorável a incorporação, considerando o efeito eletroforético no mecanismo de incorporação de partículas em matriz metálica por eletrodeposição. Mas a sua pequena granulometria pode também ter contribuído para que isso ocorresse.

Para os revestimentos compósitos Ni-SiC n°. 23 e Ni-SiC n°. 2 quanto maior o tamanho de partícula, menor a resistência à corrosão. Devido, possivelmente, ao efeito da interface que existe entre a partícula e a matriz metálica, que prejudica a barreira física que o revestimento constituía entre o substrato e o meio afim de evitar o processo de corrosão.

De um modo geral a incorporação de partículas reduz a resistência à corrosão dos eletrodepósitos, sendo que em meios mais agressivos e que propiciem corrosão localizada, como o NaCl 0,6N, a redução da resistência à corrosão é muito maior que em meios pouco agressivos e insentos de cloreto como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M.

Pela medida do potencial de circuito aberto, tanto em NaCl 0,6N como em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M, a incorporação de partículas deslocou o potencial de circuito aberto, em relação ao revestimento de níquel, no sentido de potenciais mais ativos com a incorporação de SiC e no sentido de potenciais mais nobres quando a partícula incorporada era Al_2O_3 . O revestimento de Ni-SiC n°. 23 que obteve o potencial mais ativo, desenvolveu as maiores densidades de corrente anódica no ensaio de voltametria cíclica.

Quanto a resistência ao desgaste por abrasão, os revestimentos com incorporação de SiC apresentaram maior resistência ao desgaste que o

revestimento de níquel apenas, ou o revestimento compósito Ni-Al₂O₃, fator que deve estar relacionado com as propriedades físicas da partícula. No entanto, entre os revestimentos compósitos Ni-SiC n°. 2 e Ni-SiC n°. 23, o primeiro obteve maior resistência ao desgaste e também maior quantidade de partículas incorporadas no depósito, bem como maior homogeneidade.

Em relação à rugosidade, quanto maior o tamanho da partícula maior a irregularidade superficial, e isto deve ser muito bem observado para o caso de aplicações deste tipo de revestimentos compósitos onde o acabamento superficial é crítico.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados experimentais pode-se chegar às seguintes conclusões:

O revestimento de Ni-P, apresentou menor resistência a corrosão que o revestimento compósito Ni-P-Al₂O₃. Isto pode ter ocorrido em função das características isolantes das partículas de alumina.

Para os eletrodepósitos de níquel, com e sem adição de agente tensoativo, a incorporação de partículas reduz a resistência à corrosão e, quanto maior o tamanho da partícula incorporada, menor a resistência à corrosão do revestimento compósito. O meio a que são expostos os revestimentos têm enorme efeito sobre a resistência à corrosão dos revestimentos compósitos. Ou seja em NaCl 0,6N a redução da resistência à corrosão é muito maior que em (NH₄)₂SO₄ 0,25M, meio em que o revestimento compósito Ni-Al₂O₃ apresentou comportamento praticamente idêntico ao revestimento de níquel sem incorporação de partículas, demonstrando que neste meio a incorporação de alumina pouco interfere na resistência à corrosão do revestimento.

Resultados obtidos a partir do ensaio de voltametria cíclica mostram que a incorporação de Al₂O₃, em uma matriz de níquel eletrodepositado, desloca o potencial de circuito aberto no sentido de potenciais mais nobres (em relação ao potencial do níquel apenas), sendo este comportamento observado tanto em NaCl 0,6N como em (NH₄)₂SO₄ 0,25M.

A adição do agente tensoativo lauril sulfato de sódio, interfere no mecanismo de incorporação de partículas, reduzindo a quantidade de partículas incorporadas no eletrodepósito. Este efeito pode ser tanto devido a alteração do caráter eletroforético da partícula, como devido a redução da tensão superficial e conseqüente dificuldade de adsorção de partículas no cátodo, principalmente para as partículas maiores e mais pesadas.

As medidas de potencial zeta indicam que a alumina (Al_2O_3) seria a partícula com maior tendência à incorporação, o que foi verificado na prática, no entanto, quanto a facilidade de incorporação, não se pode afirmar se isso é devido a mobilidade eletroforética da partícula ou devido ao seu pequeno tamanho de grão.

Quanto à resistência ao desgaste, tanto para o eletrodepósito de níquel como para o depósito de Ni-P, observou-se que a incorporação de Al_2O_3 ou SiC aumentam a resistência ao desgaste por abrasão. Entretanto, para o eletrodepósito de níquel obteve-se maior resistência ao desgaste por abrasão para o revestimento composto Ni- SiC n°. 2, que possuía menor granulometria e apresentava maior homogeneidade de distribuição das partículas na matriz metálica.

De um modo geral, tanto para o níquel químico como para o níquel eletrodepositado com adição de lauril sulfato de sódio, a incorporação de partículas altera a rugosidade superficial, e quanto maior a partícula, mais rugoso é o revestimento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudo de agentes complexantes na estabilização do banho de níquel químico com partículas.
- b) Estudo comparativo da resistência à corrosão com mesma granulometria para alumina e SiC em banhos de níquel Electroless e níquel Watts.
- c) Avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos de níquel com incorporação de partículas, em altas temperaturas.
- d) Avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos de níquel com incorporação de partículas em eletrólitos que representem situações práticas de aplicação.
- e) Estudar as propriedades de revestimentos compósitos utilizando impedância eletroquímica.
- f) Comparação das propriedades de revestimentos de Ni-P com partículas, obtidos com e sem aplicação de corrente.
- g) Investigação da resistência ao desgaste por adesão para revestimentos compósitos níquel-polímero, bem como, avaliação da resistência à corrosão desses revestimentos compósitos.
- h) Avaliar com maior critério a resistência ao desgaste por abrasão, utilizando abrasivos de maior dureza.
- i) Estudar revestimentos compósitos utilizando corrente alternada.
- j) Estudar a influência da morfologia e tamanho de partícula na codeposição (na formação do revestimento compósito).
- k) Avaliar tensão superficial dos revestimentos compósitos.
- l) Avaliar com maior detalhe a influência do potencial zeta na incorporação de partículas em revestimentos compósitos.

7 TRABALHOS PUBLICADOS

- 1) MALFATTI, C. F.; MANHABOSCO, T.M; KLEIN, C. W E FERREIRA, J. Z., Estudo das propriedades de revestimentos de níquel eletrodepositado com incorporação de partículas, X Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfícies- X EBRATS, São Paulo, maio de 2000.

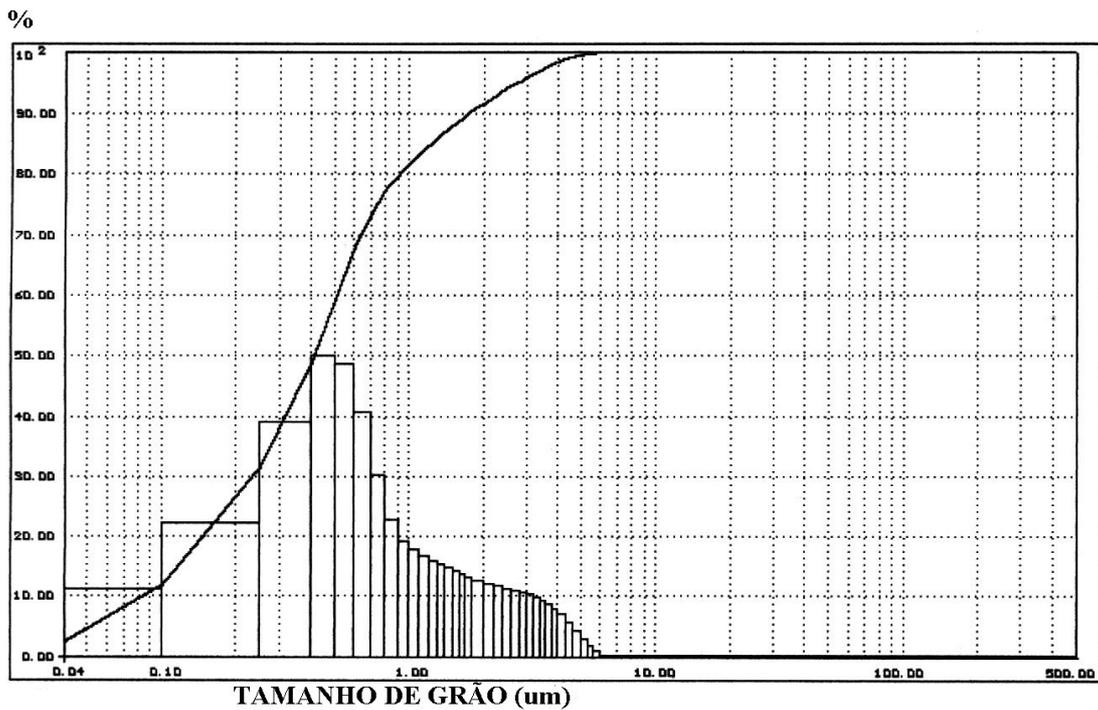
- 2) MALFATTI, C. F.; KLEIN, C. W.; MANHABOSCO, T.M. E FERREIRA, J. Z., Avaliação da resistência à corrosão de níquel químico com incorporação de partículas, 55º Congresso da ABM, Rio de Janeiro, julho de 2000.

8 ANEXO I

8.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

As partículas foram caracterizadas também, por difração de raio- X ,
dispersão granulométrica (equipamento: SILAS 1064L)

Alumina (Al_2O_3)

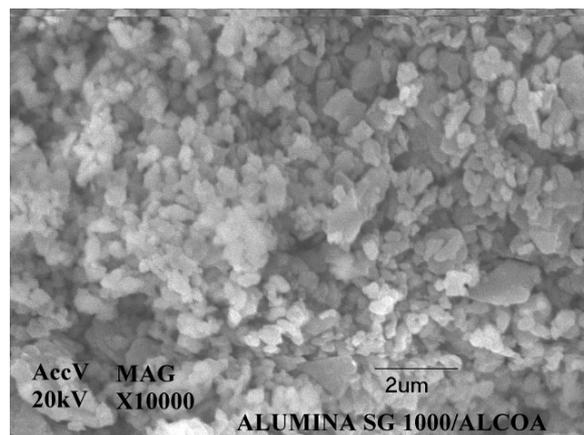


DISPERSÃO GRANULOMÉTRIA :ALUMINA SG 1000/ ALCOA

Granulometria média: 0,4 μm

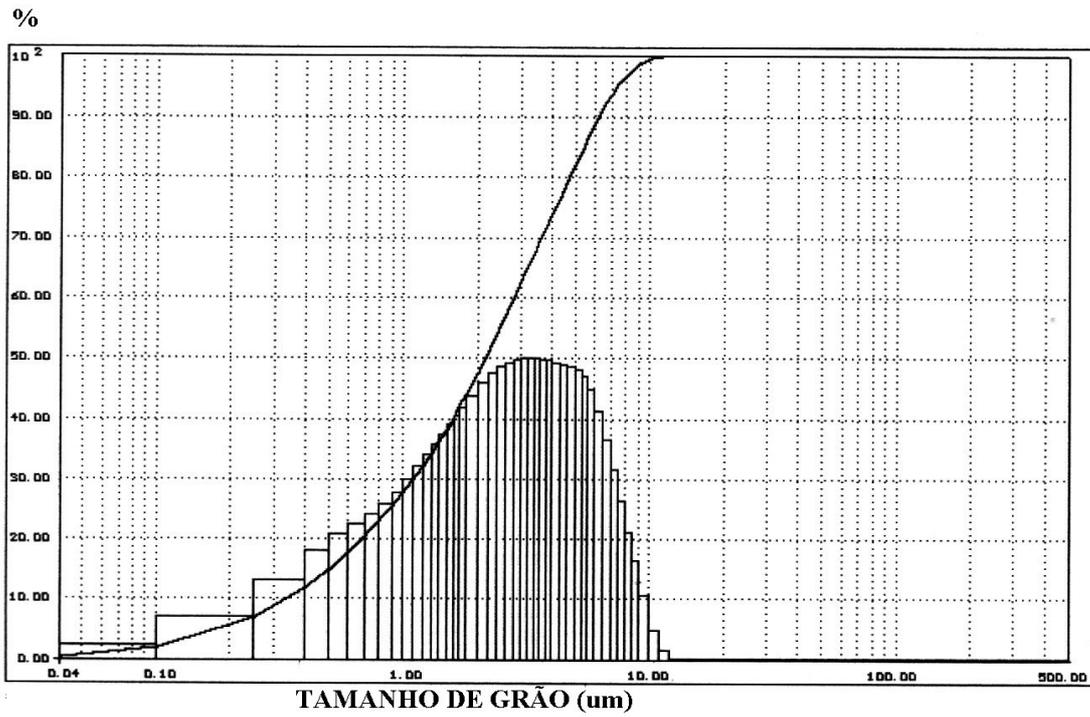
Tamanho de grão de 0,1 μm a 1,875 μm

Área Superficial: 8m²/g



Por difração de raio-X foram identificados picos de Alumina tipo Coríndum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

SiC n°. 2 (Carbeto de Silício importado da França)

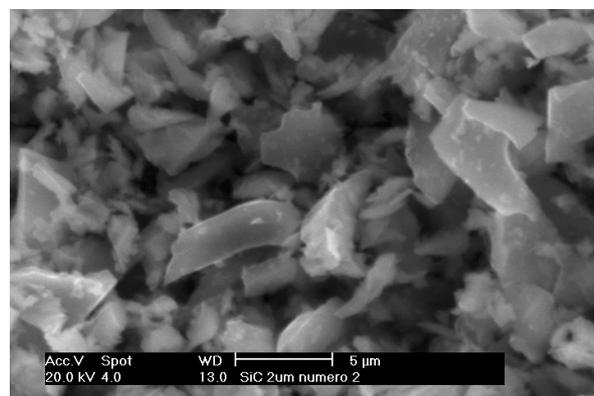


DISPERSÃO GRANULOMÉTRIA : SiC no. 2

Granulometria média: 2,1µm

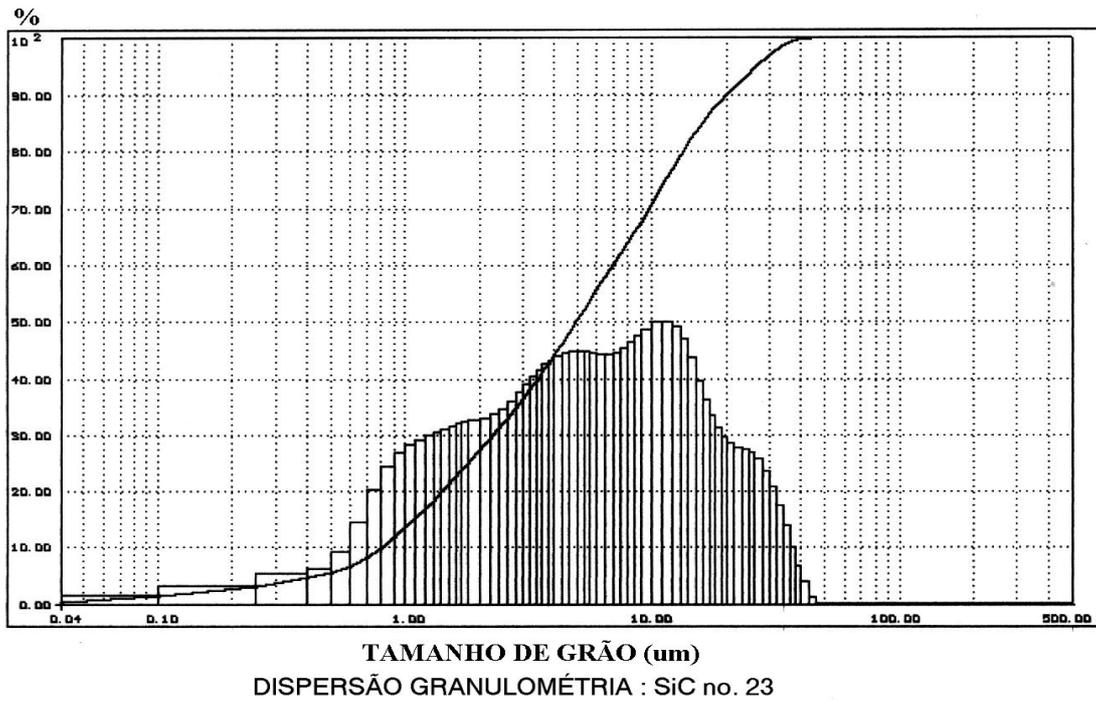
Tamanho de grão de 0,3 a 6,2µm

Área Superficial: 4m²/g



Por difração de raio-X foram identificados picos de Carbeto de Silício.

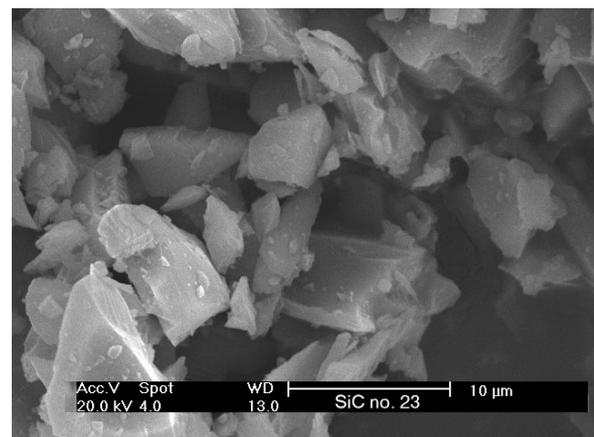
SiC n°. 23 (Carbeto de Silício 1000 da ALCOA)



Granulometria média: 4,9µm

Tamanho de grão de 0,1 a 19,9µm

Área Superficial: 2,5m²/g



Por difração de raio-X foram identificados picos de carbeto de silício.

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 Eletrodiálise.** 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 JAYAKRISHNAM, S.; DHAYANAND, K.; KRISHNAM, R. M.; SEKAR, R.; SRIVEERARAGHAVAN, S. Metal Distribution in Electroplating of Nickel and Chromium, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.76, n.3, p. 90-93, Mar. 1998.
- ⁶ CHEN, Z.; LI J.; WANG, E. In Situ Scanning Tunnelling Microscopic Study of Nickel Eletrodeposition on HOPG. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, n.373, p.83-87, 1994.
- ⁷ GROSJEAN, A. **Étude Fondamentale et Appliquée des Dépôts de Nickel Chimique avec Incorporation de Particules Minerales.** 1998, 215p. Thèse

de Doctorat, I'U. F. R. Des Sciences et Techniques de Université de Franche-Comté, França.

⁸ 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.

⁹ GENTIL, V. **Corrosão**, 3.ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996, p. 233-238.

¹⁰ PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Estruturas Metálicas.** São Paulo: IPT, 1993. 2v. v.2 , p. 590-594.

¹¹ LOWENHEIM, F. A. **Modern Electroplating**, 3.ed., John Wiley, 1974. 80p.

¹² MILLEN JÚNIOR, W. Eletrodeposição de Níquel - **Curso de Galvanoplastia**, 9.ed. São Paulo, ABTS – Associação Brasileira de Tratamentos de Superfícies, 1995. p. 11.1-11.22.

¹³ ETT, R.H. Deposição de Metais para fins Técnicos - **Curso de Galvanoplastia**, 9.ed. São Paulo, ABTS – Associação Brasileira de Tratamentos de Superfícies, São Paulo, 1995. p. 9.1-9.6.

¹⁴ BAUDRAND, D. Electroless Process. **Plating and Surface Finishing**, v.85, p. 50-51. Nov 1998.

¹⁵ MALECKI, A.; MICEK-ILNICKA, A. Electroless Nickel Plating from Acid Bath. **Surface and Coating Technology**, v.123, p. 72-77, 2000.

¹⁶ MINJER, C. H.; BRENNER, A. Studies on Electroless Nickel Plating, **Planting**, v.44, p. 1297-1305. Dec 1957.

-
- ¹⁷ JOHN, S.; SAHNMUGHAM, N. V.; SHENOI, B. A. A Low Temperature Autocatalytic (Electroless) Nickel Plating Process. **Metal Finishing**, p. 47-52. Apr 1982.
- ¹⁸ PEREIRA, E. C.; WOLYNEC, S. Effect of Complexing Agents and pH in Electroless Deposition of Nickel – Exploratory Tests. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo, SP. **Anais ...** São Paulo 1992. v.1, p. 117-126.
- ¹⁹ JIN, Y. Effects of Complexing Agent on the Morphology and Porosity of Electroless Nickel Deposits. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.77, n. 5, p. 181-184. May 1999.
- ²⁰ BOZZINI, B. et al: Control of Stabilizers Influence on ACD Ni-P and Ni-P-B Processes and Deposit Functional Properties. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo, SP. **Anais ...** São Paulo, 1992. v.1, p. 156-166.
- ²¹ BANGWEI, Z.; HAOWEN, X.; XIEWEN, X. Autocatalytic Deposition of Nickel-Tin-Copper-Phosphorus Amorphous Alloys. **Metal Finishing**, v.97, n.10, p. 35-41. Nov 1999.
- ²² HAOWEN, X.; BANGWEI, Z.; QIAOQIN, Y. Preparation, Structure and Corrosion Properties of Electroless Amorphous Ni-Sn-P Alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.77, n.3, p. 99-102. Mar 1999.
- ²³ DUNCAN, R. N. The Structure and Properties of Electroless Nickel Deposits, In: VIII ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 8. 1994, São Paulo, SP. **Anais ...** São Paulo: ABTS, 1994. 2v. v.1, p. 139-148.
- ²⁴ KREYE, H. Microstructure and Properties of Electroless Nickel Coating with Phosphorus Contents from 2 to 12 Percent, In: INTERNATIONAL

CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo, SP. **Anais São Paulo**, 1992. v.1, p. 146-154.

²⁵ BALARAJU, J. N.; SESHADRI, S. K. Syntesis and Characterization of Electroless Nickel-High Phosphorus Coatings, **Metal Finishing**, p. 8-13, July 1999.

²⁶ SCHENZEL, H. G.; KREYE, H. Improved Corrosion Resistance of Electroless Nickel-Phophorus Coatings, **Plating and Surface Finishing**, p. 50-54. Oct 1990.

²⁷ SALVAGO, G.; FUMAGALLI, G. Electroless Nickel – Defects, Passivity and Localized Corrosion, **Metal Finishing**, p. 31-35. Mar 1987.

²⁸ DINI, J. W. Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates, 1. ed.

New Jersey: Noyes Publications, 1992. 367p.

²⁹ PARKER, K. Hardness and Wear Resistance Tests of Electroless Nickel Deposits, **Plating**, p.834-841. Sept 1974.

³⁰ TOPE, N. A.; BAKER, E. A.; JACKSON, B. C. Evaluation of the Wear Properties of Electroless Nickel, **Plating and Surface Finishing**, p. 30-37. Oct 1976.

³¹ JOHNSON, C. E.; OGBURN, F. Hardness of Heat Treated Electroless Nickel, **Surface, Surface Technology**, v.4, p.161-172. 1976.

³² PARKER, K. Effects of heat Treatment on the Properties of Electroless Nickel Deposits, **Plating and Surface Finishing**, p. 71-77. Dec 1981.

³³ ZIEHLKE, K.T.; DRITT W.S.; MAHONEY C.H. Heat Treating Electroless Nickel Coatings, **Metal Progress**, p. 84-87. Feb 1960.

-
- ³⁴ ZUSMANOVICH, G. G. Effect of Heat Treatment on the Hardness of Nickel-Phosphorus Coatings, **Metal Science and Heat Treatment**, v.4, p.229-231. 1960.
- ³⁵ LAUGHTON, R. W. Recent Developments for Electroless Nickel Plating onto Aluminium, their Basis and Implications, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.70, n. 3, p. 120-122. Mar 1993.
- ³⁶ BERRÍOS, J.A. et al Effect of the Thickness of an Electroless Ni-P deposit on the mechanical properties of an AISI 1045 plain carbon steel, **Surface and Coating Technology**, 108- 109, p. 466-472. 1998.
- ³⁷ DAS, L. et al Effect of Microstructure of Ferrous Substrate on Porosity of Electroless Nickel Coating, **Plating and Surface Finishing**, p. 56-60. Oct 1995.
- ³⁸ READE, G. W. et al The Importance of Substrate Surface Condition in Controlling the porosity of Electroless Nickel Deposits, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.76, n.4, p. 149-155. Apr de 1998.
- ³⁹ SANTOS, A. A Utilização do Níquel Químico em Equipamentos para Indústria Alimentícia, **Tratamento de Superfícies**, n.56, p. 32-38, Setembro/Novembro 1992.
- ⁴⁰ METALS HANDBOOK, 9. ed. Metals Park: **Electroless Nickel Plating**, ASM, 1982, v.5, **Surface cleaning, finishing and coating**, p. 219-243.
- ⁴¹ BAUBRAND, D.; DURKIN, B. Automotive Applications of Electroless Nickel, **Metal Finishing**, v.96, n.5, p. 20-24. May 1998.
- ⁴² PANOSSIAN, Z. Banhos de Níquel tipo Watts: Parte X – Revestimentos Múltiplos, **Tratamento de Superfícies**, n.84, p. 34-55. Julho/Agosto de 1997.

-
- ⁴³ METALS HANDBOOK, 9. ed. Metals Park: **Nickel Plating**, ASM, 1982, v.5: **Surface cleaning, finishing and coating**, p. 199-217.
- ⁴⁴ PANOSSIAN, Z. Banhos de Níquel tipo Watts: Função dos Principais Constituintes, **Tratamento de Superfícies**, n.74 , p. 32-38. Novembro/Dezembro de 1995.
- ⁴⁵ ABYANEH, M.Y.; HASHEMI-POUR, M. The Effect of the Concentration of Boric Acid on the Kinetics of Electrocrystallization of Nickel, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.72, n.1, p. 23-26. Jan de 1993.
- ⁴⁶ GAO, C.; LU, Y.; WANG, H.; YUE, S. Effects of Saccharin and Pyridine Derivatives on the Electrocrystallization of Nickel, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.77, n.5, p. 192-195. May 1999.
- ⁴⁷ SARAB,I R. S.; SINGH, V. B. Characteristics of Electrodeposited Nickel from Mixed Organic Solvents, **Metal Finishing**, v.96, n.5, p. 26-31. May 1998.
- ⁴⁸ BONFÁ, R. M.; CARDOSO, A. A.; D'ALKAINE, C. V. The Sulphamate Nickel Bath, In: ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 8. 1994, São Paulo, SP. **Anais ...** São Paulo: ABTS, 1994, 2v., v.1, p. 93-104.
- ⁴⁹ YAMASHITA, T.; KOMIYAMA, T. Deposition process and Behavior of Nickel-Phosphorous Alloy, **Metal Finishing**, v.97, n.1, p. 28-34. Jan 1999.
- ⁵⁰ LIMA NETO, P.; RABELO, J. B.; ADAM, A. M. M. M., AVACA, L. A.; GONZALEZ E.R. Eletrodeposição e Teste de Corrosão em Ligas Amorfas de Ni-P e Co-P, In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo, SP. **Anais**, São Paulo, 1992. v.1, p. 385-397.

-
- ⁵¹ SHAWKI, S.; HAMID, Z. A. Deposition of High Wear Resistance of Ni-Composite Coatings, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.44, n.3, p. 178-185. Mar 1997.
- ⁵² HUMBERT, E.; TOSSER, A. Variations in the Curie Temperature of Electrodeposited Ni-P Layers, **Journal of Material Science letters**, , v.17, p. 167-168. 1998.
- ⁵³ HOFMANN, U.; WEIL, K. G. On the Oxidation of Nickel/Phosphorous Alloys, **Corrosion Science**, v.34V, n.3, p. 423-431. 1993.
- ⁵⁴ KRISHNAM, R. M.; KENNEDY, C.J.; JAYAKRISHNAM, S.; SRIVEERARAGHAVAN, S.; NATARAJAN, S.R. Electrodeposition of Nickel-Tungsten alloys, **Metal Finishing**, p. 33-39. July 1998.
- ⁵⁵ HUANG, L. et al Studies on the Mechanism, Structure and Microhardness of Ni-W Alloys Electrodeposits, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.77, n.5, p. 185-187. May 1999.
- ⁵⁶ DEGTJAR, L.A.; DUBOV, B.U.; KUDRJAVTZEVA, I.D.; KUKOS, F.I. The Electrodeposition of Nickel, Solderable and Wear-resistance Nickel- Boron Alloys from Low Concentrated Colloid-Electrolytes, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.77, n.3, p. 123-126. Mar 1999.
- ⁵⁷ SANTOS, C. R. T.; SANTOS, M.B.; BERTAZZOLI, R. Eletrodeposição e caracterização da liga Sn-Ni, obtida a partir de uma solução de pirofosfato, In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo, SP. **Anais São Paulo**, 1992. v.1, p.376-384.
- ⁵⁸ BERCOT, P.; CREUSAT, F.; MESSIN, G.; PAGETTI, J.: Nickel Deposits Obtained by Pulse Plating, In: International Congress for Surface Finishing,

1992, São Paulo, SP. **Anais do Congresso Interfinish92**, São Paulo 1992. v.1, p.301-312.

⁵⁹ HERRERA,S.: A Preliminary investigation Into the Pulsed Current Electrodeposition of Permalloy, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.73, n.1, p. 12-15. Janeiro de 1995.

⁶⁰ HOSOKAWA, K.; TSURU, Y.; HAMAGUCHI, S.; OTSUKA, K.: Electrodeposition of Alloys with Dual Pulsed Current, In: International Congress for Surface Finishing, 1992, São Paulo, SP. **Anais do Congresso Interfinish92**, São Paulo 1992. v.1, p.421-430.

⁶¹HART, A.C. Jaguar Chooses Nickel Composite, **Nickel**, v.14, n.1, p.4, 1998.

⁶²HART, A.C. Alloy Plating Problem Craked, **Nickel**, v.13, n.4, p.4, 1998.

⁶³ 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, p.72-79, 1983.

⁶⁴Roos J.R.; J.P. CELIS; Fransaer J. and Buelens C. The Development of Composite Plating for Advanced Materials, **JOM**, n.11, p.60-63, 1990.

⁶⁵ 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.

⁶⁶ HONG ,Q.; YAO, G.: Development of Iron Matrix Antifriction Composite Coatings, **Metal Finishing**, , v.96, n.10, p.16-19, 1998.

⁶⁷ 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.

-
- ⁶⁸ CELIS, J. P. et al Mecanism of Electrolytic Composites Planting: Survey and Trends, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.69, n.4, p. 133-139. Apr 1991.
- ⁶⁹ GRAYDON J. W., KIRK D. W. Suspension Electrodeposition of Phosphorus and Copper, **Journal of Electrochemical Society**, v.137, n.7, p. 2061-2066. 1990.
- ⁷⁰ HOVESTAD, A.; JANSEM, L. J. J. Electrochemical Codeposition of Inert particles in a Metallic Matrix, **Journal of Applied Eelectrochemistry**, v.25, p.519-527. 1995.
- ⁷¹ 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.
- ⁷² GUGLIELMI N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolityc Baths, **Journal of Electrochemical Society**, v.119, p. 1009-1012. 1972.
- ⁷³ 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, p. 1402-1408. 1987.
- ⁷⁴ 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.
- ⁷⁵FAWZY, M.H.; ASHOUR, M.M.; ABD EL-HALIM, A. M. Effest 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, p. 72-77. 1996.

⁷⁶ 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.

⁷⁷ 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.

⁷⁸ ORLOVSKAJA, L. et al. Ni-SiC composites plated under a modulated current, **Surface and Coatings Tecnology**, v.111, p.234-239. 1999.

⁷⁹ 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, p. 193-202. 1998.

⁸⁰ 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.

⁸¹ ORLOVSKAJA, L. et al. Electrocomosites Ni-SiC content modulated in layers, **Surface and Coatings Tecnology**, v.105, p.8-12. 1998.

⁸² BERKH, O.; BODNEVAS, A.; ZAHAVI, J. Electrodeposited Ni-P-SiC Composite Coatings, **Plating and Surface Finishing**, v.82, n.11, p. 62-66, 1995.

-
- ⁸³ SYKES J.M.; ALNER D.J. The Use of Surface-Active Agents in Promoting Codeposition of Polymer Particles with Electroplated Metal, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v.51, p. 171-172. 1973.
- ⁸⁴ SHOEIB M.A., MOKHTAR S.M.; EL-GHAFFAR, M.A.A. Mechanical and Corrosion Protection Properties of Electroless Nickel-Polymer Composite Coatings; **Metal Finishing**, p.58-59. Nov 1998.
- ⁸⁵FELDSTEIN, M.D. Composite Electroless Nickel Coating for the Aerospace & Airline Industries, **Plating and Surface Finishing**, v.85, n.11, p. 248-252. 1998.
- ⁸⁶ LI, Y. Investigation of Electroless Ni-P-SiC Composite Coatings, **Plating and Surface Finishing**, v.84, n. 11, p. 77-81. 1997.
- ⁸⁷ CHUNG, W. S; CHANG, S. Y; LIN, S.J. Electroless Nickel Plating on SiC powder with Hypophosfite as a Reducing Agent; **Plating and Surface Finishing**, v.83, n.3, p. 68-71, 1996.
- ⁸⁸ LAURIOL, Y. **Electrodéposition de Revêtements Composites Zn-Ni/SiC**, França, 1997, 35p., Rapport de Stage, Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université Paul Sabatier.
- ⁸⁹ PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em estruturas metálicas**. 1.ed. São Paulo: IPT, 1993. 2v. v.1 , p. 175.