



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE Al_2O_3 E SiC EM REVESTIMENTOS DE NÍQUEL ELETRODEPOSITADO

Taíse Matte Manhadosco

Matrícula: 2810/98-9

Orientador: Prof. Jane Zoppas Ferreira

Co-Orientador: Célia de Fraga Malfatti

Fevereiro 2003

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVO.....	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1.	BANHO DE NIQUEL WATTS.....	3
3.1.1.	Histórico.....	3
3.1.2.	Função dos principais constituintes ⁽⁴⁾	4
3.1.3.	Influência dos aditivos.....	5
3.2.	ADIÇÃO DE PARTICULAS AO BANHO.....	5
3.2.1.	Caracterização das partículas.....	5
3.2.2.	Mecanismo de incorporação.....	6
3.2.3.	Fatores de influência.....	7
3.2.4.	Características e uso dos revestimentos compósitos.....	11
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	13
4.1.	ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS ...	13
4.1.1.	Formação do revestimento.....	13
4.1.2.	Avaliação dos revestimentos.....	15
4.2.	ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS E ADIÇÃO DE TENSOATIVO.....	17
4.2.1.	Formação do revestimento.....	18
4.2.2.	Avaliação dos revestimentos.....	19
4.2.3.	Medida de potencial Zeta.....	19
5.	RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES.....	21
5.1.	NÍQUEL ELETRODEPOSITADO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS.....	21
5.1.1.	Revestimento eletrodepositado.....	21
5.1.2.	Resistência ao desgaste.....	22
5.1.3.	Dissolução anódica à corrente constante.....	23
5.1.4.	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica.....	25
5.1.5.	Considerações gerais.....	26
5.2.	ELETRODEPOSIÇÃO DE COMPÓSITOS COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO.....	27
5.2.1.	Obtenção do revestimento.....	27
5.2.2.	Potencial Zeta.....	29

5.2.3.	Rugosidade	31
5.2.4.	Resistência ao desgaste.....	32
5.2.5.	Dissolução anódica à corrente constante	33
5.2.6.	Voltametria cíclica.....	35
5.2.7.	Considerações gerais	39
6.	CONCLUSÃO.....	41
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	42
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

RESUMO

Este trabalho utiliza-se da técnica de formação de um revestimento compósito que consiste em capturar partículas cerâmicas de pequena granulometria suspensas em um banho eletroquímico durante a eletrodeposição.

Os revestimentos foram obtidos pelo processo de eletrodeposição com um banho de Níquel Watts. Partículas de Al_2O_3 e SiC foram adicionadas ao banho, sendo que se utilizou partícula de SiC em duas diferentes granulometrias. Os revestimentos foram depositados sobre substrato de aço comum.

A adição de um agente tensoativo (Lauril Sulfato de Sódio) diminuiu a formação de descontinuidades (poros) no revestimento devido ao gás hidrogênio, porém reduziu quantitativamente a incorporação de partículas, principalmente para as de maior granulometria.

Os revestimentos foram avaliados quanto à resistência à corrosão através do ensaio eletroquímico de voltametria cíclica. Também foram submetidos à dissolução anódica a corrente constante. Após a dissolução anódica as amostras foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

A resistência ao desgaste foi avaliada por abrasão mecânica e a morfologia da camada por microscópio óptico e MEV. Também se avaliou a rugosidade e espessura eletrodepositada. As partículas foram caracterizadas por dispersão granulométrica e potencial Zeta.

Com os resultados obtidos pode-se concluir que a incorporação de partículas reduz a resistência à corrosão do revestimento quando se trata da exposição destes revestimentos em meio agressivo. Ainda, quanto maior o tamanho da partícula incorporada à matriz metálica, menor a resistência à corrosão.

Os revestimentos compósitos apresentaram resistência ao desgaste superior ao revestimento de níquel apenas, e os revestimentos com partículas de menor granulometria com resistência superior aos de maior granulometria.

Os co-depósitos formados apresentam uma combinação de propriedades da matriz metálica de níquel e das partículas cerâmicas (Al_2O_3 e SiC), sendo que as propriedades do revestimento compósito formado são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas, da forma, tamanho e distribuição da fase dispersa.

1. INTRODUÇÃO

Como conseqüência do desenvolvimento tecnológico transcorrido nas últimas décadas, surge a necessidade de materiais que tenham propriedades mais específicas. Nem sempre a ampla gama de materiais poliméricos, ligas metálicas e cerâmicas são capazes de atender às necessidades requeridas, tornando-se necessários avanços na performance destes materiais. Estes avanços freqüentemente levam ao desenvolvimento de materiais compósitos que podem ser considerados como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Materiais utilizados como revestimentos protetores com incorporação de partículas são uma classe dentre os diversos materiais compósitos.

Como mencionado na literatura, compósitos reforçados pela dispersão de partículas cerâmicas em uma matriz metálica, melhoram as propriedades do revestimento. Os revestimentos de Níquel com incorporação de partículas cerâmicas como SiC e Al₂O₃ melhoram a resistência ao desgaste do revestimento em comparação ao revestimento de níquel apenas ^(1,18,19).

Existem tentativas de produzir superfícies autolubrificantes, com baixo coeficiente de fricção, que também aumentam a resistência ao desgaste. Estas superfícies podem ser obtidas pela incorporação de partículas como grafite, MoS₂ e PTFE (politetraflúoretileno) à matriz metálica ^(1,6,21).

Os revestimentos compósitos com incorporação de partículas na matriz de Níquel além de apresentarem boa resistência ao desgaste são também uma possibilidade alternativa a outros revestimentos freqüentemente utilizados. Um exemplo clássico são os revestimentos de cromo decorativo e cromo duro que apresentam elevada toxidez e podem ser perfeitamente substituídos.

A cromagem é amplamente utilizada tanto para propiciar características decorativas como para resistência ao desgaste, porém os banhos de cromo geram efluentes de difícil tratamento, pois necessitam a redução de Cr⁺⁶ a Cr⁺³ para posterior precipitação.

Também se deve considerar seu alto poder complexante e toxidez. Já os efluentes gerados pela eletrodeposição de níquel são de mais fácil tratamento.

As normas ambientais, como a ISO14000, estão cada vez mais rigorosas e exigentes. O tratamento de efluentes das linhas de cromagem, para atenderem às exigências das normas ambientais, terão que envolver altos custos, se tornando inviáveis. Uma alternativa economicamente viável é a substituição da cromagem por outro processo que propicie as propriedades requeridas e os efluentes gerados no processo sejam mais facilmente tratados. A eletrodeposição de níquel com partículas seria uma boa alternativa.

A Jaguar selecionou para os cilindros de seu motor AJ-V8 um composto de níquel eletrodepositado com incorporação de SiC, que cria uma superfície lisa altamente resistente ao desgaste e a outras tensões mecânicas. Além disso, resistente a ataques químicos, frequentes neste ambiente agressivo, e atinge tudo isto a preços acessíveis ⁽²²⁾.

Outras aplicações dos revestimentos de níquel com incorporação de partículas podem ser citados: 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 aérea e aeroespacial ⁽²⁰⁾.

É consenso, portanto, na literatura, que a incorporação de partículas aos depósitos de níquel eletroquímico, melhoram o coeficiente de fricção e aumentam a resistência ao desgaste. Porém a forma como as partículas são incorporadas pode afetar a resistência à corrosão do revestimento.

As vantagens dos processos de eletrodeposição de níquel com incorporação de partículas contribuem para que estudos deste revestimento sejam cada vez mais desenvolvidos.

O presente trabalho faz um estudo e avaliação das propriedades da codeposição de partículas inertes de Al_2O_3 e SiC entranhadas em uma matriz metálica.

2. OBJETIVO

Este trabalho objetiva o estudo das características de revestimentos de níquel eletrodepositado com incorporação de partículas tendo em vista a caracterização deste revestimento quanto a resistência à corrosão e ao desgaste comparado com o depósito de níquel sem partículas.

Este trabalho propõe o estudo de revestimentos de níquel com propriedades incrementadas pela adição de partículas cerâmicas inertes em substituição a outros revestimentos que apresentam um desempenho superior ao revestimento de níquel tradicional mas que, no entanto, originam efluentes cujo tratamento é mais complexo e representam uma agressão ao meio ambiente mais severa do que os efluentes oriundos dos banhos de níquel, como é o caso do cromo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BANHO DE NIQUEL WATTS

Existem vários métodos para formação de revestimentos de níquel, sendo a eletrodeposição (deposição pela aplicação de corrente ou potencial) o método mais utilizado atualmente.

A eletrodeposição de níquel vale-se de um banho de níquel mais conhecido como Níquel Watts, constituído basicamente de sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico.

3.1.1. Histórico

A eletrodeposição de níquel iniciou no século retrasado, mais precisamente em 1843, quando R. Botger utilizou sulfatos duplos de amônio e níquel. Porém, o uso em escala comercial iniciou em 1869, em Boston ⁽⁴⁾.

No começo do século passado, a eletrodeposição de níquel tornou-se bastante conhecida, sendo símbolo de luxo e eficiência, tanto que americanos construíram uma estrada de ferro chamada Níckel Planting Road ⁽⁴⁾.

Atualmente a eletrodeposição apresenta grande diversificação, existindo banhos de níquel brilhante, fosco, banhos para deposição rápida, com baixas tensões, de alta dureza, com incorporação de partículas, dentre outros.

Uma importante descoberta feita por O. P. Watts foram os banhos de deposição rápida, que eram constituídos de sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. Esse banho ficou conhecido como banho de Níquel Watts ⁽⁴⁾.

3.1.2. Função dos principais constituintes ⁽⁴⁾

Sulfato de níquel

O sulfato de níquel pode apresentar-se tanto como sal heptahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), como hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sendo que varia a quantidade de níquel em cada sal.

O sulfato de níquel tem corrosividade inferior ao cloreto de níquel, não é volátil, é solúvel e os seus íons são estáveis no banho. Tendo em vista estas características, o sulfato de níquel é utilizado como principal fonte de íons de níquel.

Cloreto de níquel

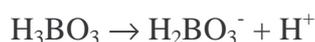
Apresenta-se como sal hexahidratado e tem como função principal evitar que ocorra a passivação do anodo de níquel que o torna um anodo inerte.

O cloreto de níquel melhora a uniformidade macroscópica do revestimento pois propicia um maior poder de penetração do depósito. A sua presença também aumenta o coeficiente de difusão dos íons de níquel, aumentando assim, a densidade de corrente limite (valor máximo de corrente que pode ser imposta ao sistema para obtenção de depósitos de qualidade).

Ácido bórico

Tem função tamponante e é especialmente importante na interface cátodo/banho devido ao aumento do pH pelo consumo de íons H^+ com formação de H_2 .

Este atua no sentido de se opor às variações de pH da solução. Quando há aumento do pH, a reação de dissociação do ácido bórico é desviada para a direita, aumentando a concentração de H^+ . Como indica a reação:



3.1.3. Influência dos aditivos

Estes constituintes têm a função de melhorar as características do revestimento depositado, pois um banho contendo apenas os constituintes básicos é fosco, com granulação grosseira, baixa dureza e pites.

Os abrilhantadores controlam o tamanho de grão e a maneira como o íon metálico chega à superfície, proporcionando um depósito mais brilhante, compacto e fino. Niveladores promovem uma distribuição homogênea ao longo da superfície pela diminuição da taxa de deposição em saliências.

Tensoativos (molhadores) aumentam a molhabilidade, diminuem a tensão superficial na interface cátodo/banho, evitando assim, o aprisionamento de bolhas de gás hidrogênio formadas no cátodo devido a redução de íons H^+ quando a eficiência catódica não é completa. Estas bolhas ficam aprisionadas e a deposição do íon metálico ocorre ao seu redor, sendo que quando estas bolhas são suficientemente grandes, desprendem e deixam uma descontinuidade no revestimento (porosidade).

3.2. ADIÇÃO DE PARTICULAS AO BANHO

3.2.1. Caracterização das partículas

Geralmente quando há a necessidade do aumento da resistência ao desgaste de uma matriz metálica, esta pode ser alcançada com a introdução de partículas cerâmicas como Al_2O_3 , SiC, WC e outras que apresentam elevada dureza e resistência ao desgaste.

Além disso, os cerâmicos são inerentemente resilientes à oxidação e à deterioração a temperaturas elevadas. Não fosse pela predisposição destes materiais à fratura frágil, alguns seriam candidatos ideais para uso em aplicações de severas condições de tensão, atrito e meios oxidantes, especialmente para componentes de motores de turbina a gás para automóveis e aeronaves.

A restrição de se utilizar o material cerâmico como revestimento está centrado em sua fragilidade. Assim, para conferir ductilidade a um revestimento pode-se utilizar uma matriz metálica com uma fase cerâmica dispersa nesta matriz.

Outra forma de obter resistência ao desgaste é diminuir o coeficiente de fricção pela adição de partículas poliméricas à matriz metálica. As partículas poliméricas apresentam grande ductilidade, baixa densidade, porém exibem restrições quanto a temperaturas elevadas.

Os polímeros não poderiam ser utilizados como revestimento quando um dos requisitos é a resistência ao desgaste aliada a certa dureza. Assim, a inserção de partículas poliméricas em uma matriz metálica produz uma superfície autolubrificante com boa dureza.

3.2.2. Mecanismo de incorporação

Três mecanismos básicos são apresentados para explicar a eletrodeposição com incorporação de partículas: a eletroforese, absorção de partículas no cátodo e entranhamento mecânico ^(6,7).

A eletroforese é um fenômeno pelo qual as partículas carregadas suspensas no banho, migram pela influência de um campo elétrico aplicado. Whithers, em 1962, propôs que o movimento eletroforético de partículas com cargas positivas em direção ao cátodo poderia ser responsável pela codeposição. Com respeito à carga das partículas mencionase o potencial Zeta ^(6,1).

A agitação mecânica, levando as partículas à superfície do cátodo, foi proposta em 1964 por Martin. A codeposição é então governada pelo tempo de contato das partículas com o cátodo e com a taxa de deposição do metal.

A codeposição de partículas como resultado das forças de Van der Waals entre as partículas e a superfície do cátodo foi proposta por Brandes. Uma vez as partículas adsorvidas no cátodo, elas serão incorporadas pelo crescimento da matriz metálica.

Embora estes mecanismos tenham sido propostos há muitos anos, ainda é difícil determinar sua atual importância no processo de deposição.

Em 1987, Celis, Roos e Buelens propuseram um mecanismo baseado em duas hipóteses:

- Uma camada de espécies iônicas adsorvidas é formada ao redor das partículas quando estas estão no banho de eletrodeposição.
- A redução na superfície do cátodo de parte destas espécies adsorvidas irá resultar na incorporação efetiva das partículas na matriz metálica eletrodepositada.

Este modelo analisa a transferência das partículas do seio da solução em direção a superfície do cátodo. A codeposição apresenta cinco etapas ^(1,6,9):

- 1- Uma dupla camada adsorvida forma-se ao redor da partícula que está em solução.
- 2- As partículas são transferidas por convecção à camada hidrodinâmica.
- 3- As partículas chegam à superfície do cátodo por difusão.
- 4- No cátodo, os íons livres e adsorvidos são reduzidos.
- 5- Quando os íons originalmente absorvidos nas partículas são reduzidos, a partícula é capturada.

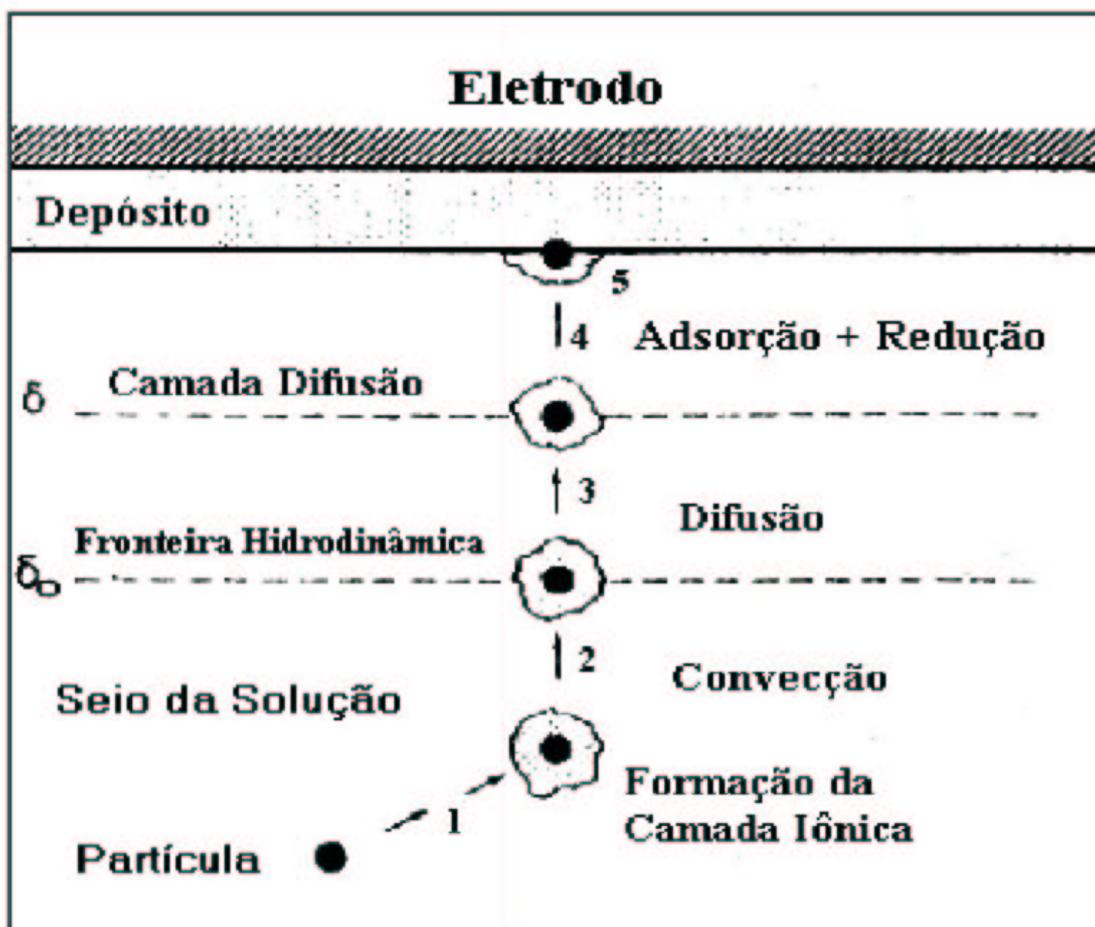


Figura 1: Mecanismo proposto para a incorporação de partículas.

3.2.3. Fatores de influência

Durante a eletrodeposição de revestimentos compósitos vários fatores influem no mecanismo de incorporação de partículas ^(1,6,10,11,13). Estes fatores devem ser bem conhecidos para serem controlados, obtendo-se assim, revestimentos de boa qualidade.

3.2.3.1. Concentração de partículas

Este parâmetro é muito utilizado para controlar a quantidade de partículas ao eletrodepósito.

Referente a este parâmetro, A. Hovestad ⁽¹⁾ faz citações aos trabalhos de Sautter e Celis. Sautter notou que a porcentagem de partículas de Al_2O_3 numa matriz de níquel aumenta com o aumento de sua concentração no banho. Este comportamento foi confirmado por demais estudos. Por outro lado a quantidade de partículas incorporada varia para os diferentes sistemas. Celis constatou que codepósitos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em Cu é em menor quantidade que para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2.3.2. Morfologia e tamanho das partículas

A morfologia da partícula afeta tanto a adsorção da partícula no catodo quanto a adsorção de íons na superfície da partícula e a sua estabilidade na suspensão, sendo que todos estes fatores influenciam a codeposição.

Relativo ao efeito do tamanho das partículas na codeposição, diferentes resultados podem ser encontrados. Para Ni- Al_2O_3 e Ni-Cr um aumento na porcentagem de partículas incorporadas foi encontrado com o aumento no tamanho da partícula ⁽¹⁰⁾. Em contraste a este fato, para Ag- Al_2O_3 foi encontrada uma diminuição da deposição para partículas de maior tamanho.

3.2.3.3. Constituintes do banho

Consiste em um parâmetro de extrema importância. Para uma mesma partícula, utilizando-se diferentes tipos de banho a taxa de incorporação de partículas varia. Brandes e Goldthorpe ⁽¹¹⁾ observaram que partículas de Al_2O_3 codepositam em banhos de níquel e cobre, mas não codepositam em banhos de cromato.

3.2.3.4. Temperatura

O efeito da temperatura parece variar para diferentes sistemas de codeposição ^(12,13). É difícil prever um resultado devido ao fato de que o mecanismo de incorporação de

partículas não é completamente esclarecido, sendo difícil identificar o parâmetro que é mais influenciado pela temperatura.

3.2.3.5. pH da solução

Um dos parâmetros mais importantes num banho de níquel é o pH. As melhores propriedades do depósito são obtidas mantendo-se a faixa de pH abaixo de 4.

Um aumento do pH na interface favorece a formação de partículas coloidais no revestimento causando: aspereza, porosidade, aumento de tensões internas, diminuição da ductilidade e outros ⁽¹⁾.

Sautter, citado por A. Hovestad ⁽¹⁾, observou que abaixo de pH 2 ocorre um decréscimo de partículas depositadas no sistema Ni-Al₂O₃. Acima deste pH e próximo a 3,5 foi notada uma superior incorporação de partículas.

3.2.3.6. Densidade de corrente

A grosso modo, existem duas diferentes correntes relativas à influência da densidade de corrente. A primeira, reporta à autores que citam pouca ou nenhuma dependência da densidade de corrente no número de partículas depositadas. Na segunda, a densidade de corrente versus a quantidade de partículas depositadas apresenta um ou vários picos de máximo ⁽¹⁾.

Além do fato de a densidade de corrente influenciar a codeposição, ela é afetada pela presença de partículas. Muitos autores indicam uma despolarização catódica. Suzuki et al, citados por A. Hovestad ⁽¹⁾, verificaram que a uma baixa sobretensão as partículas próximas ao cátodo suprimem a redução do íon metálico. À alta sobretensão, o transporte de íons metálicos até o cátodo torna-se um importante fator e é conhecido que a adição de partículas inertes melhoram este transporte, o que leva à despolarização catódica.

3.2.3.7. Agitação

Relativo a esta variável, A. Hovestad ⁽¹⁾ cita os trabalhos de Greco e Baldaul, Williams e Martin, Lee e Wan.

Greco e Baldaul notaram que a agitação do banho melhora o transporte da partícula e um aumento da agitação resulta em uma maior quantidade de partículas entranhadas na matriz metálica.

Williams e Martin verificaram que uma agitação demasiada leva à diminuição das partículas depositadas, pois as partículas são levadas para longe do cátodo antes que estas possam ser aprisionadas e incorporadas à matriz metálica.

Estes dois efeitos foram confirmados por Lee e Wan, os quais traçaram a curva do conteúdo de partículas depositadas versus o fluxo do eletrólito, apresentando um máximo. Este máximo ocorre no regime de fluxo transiente, quando há um aumento da quantidade de partículas incorporadas à matriz metálica. No regime de fluxo laminar a quantidade de partículas incorporadas é constante, enquanto que no turbulento há redução ^(1,15).

3.2.3.8. Tensoativos

A adição de tensoativos modifica a taxa de incorporação das partículas em um codepósito. Por sua adsorção na superfície das partículas, os surfactantes (tensoativos) melhoram a estabilidade da suspensão, aumentando a molhabilidade das partículas suspensas. A molhabilidade é uma vantagem quando se usa tensoativos catódicos.

Matsuda ⁽¹⁶⁾ observou que a adição de tensoativos aniônicos confere carga negativa às partículas provocando uma diminuição na incorporação de partículas à matriz metálica ⁽¹⁶⁾. E os aditivos não iônicos, a princípio não conferem carga às partículas suspensas no banho.

Uma desvantagem no uso de surfactantes é a sua incorporação ao depósito. As moléculas de surfactantes absorvidas na partícula são incorporadas ao revestimento juntamente com a partícula. Porém, como a quantidade de surfactante é relativamente pequena, dificilmente afetará o depósito, mas moléculas de surfactante que não estão adsorvidas, codepositam com o metal e geram tensões e depósitos frágeis.

Além da atuação dos tensoativos sobre as partículas, estes evitam o aprisionamento de bolhas de gás hidrogênio reduzido no cátodo devido à diminuição da tensão superficial na interface cátodo/banho.

3.2.3.9. Carga Superficial

Diversos autores ^(1,6,19) notaram a importância da carga da partícula.

Os mecanismos que conferem carga às partículas são: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Como já observado, estas cargas influenciam na incorporação das partículas à matriz metálica.

Meguno et al, citados por A. Hovestad ⁽¹⁾, confirmaram esta influência pela medida do potencial Zeta (ζ), que é a medida quantitativa para a carga superficial da partícula. A alto pH, o potencial Zeta de α -SiC e γ -SiC é negativo, mas o potencial Zeta cresce com o decréscimo do pH, tornando-se positivo a baixos pH.

Alguns autores observaram que, em determinadas condições de estudo, adicionando-se tensoativos catiônicos a partículas com carga negativa, a estabilidade chega a um mínimo quando o potencial Zeta equivale-se a zero. A codeposição é pequena quando ζ é negativo, impedida quando ζ é zero e grande quando ζ é positivo ⁽¹⁾.

3.2.3.10. Condutividade

Alguns autores têm mostrado a influência da condutividade na codeposição. Malfatti C. ⁽²¹⁾, faz referência a Foster e Cameron por terem descrito fatos experimentais referente a este parâmetro. Eles observaram que partículas como Cr_3C_2 ($\sigma = 2.10^7 (\mu\Omega.\text{cm})^{-1}$) condutoras, são incorporadas rapidamente ao depósito, tornando-o rugoso e um pouco dendrítico. Partículas pouco condutoras como SiC ($\sigma = 5.10^9 (\mu\Omega.\text{cm})^{-1}$) apresentam lenta incorporação, formando depósitos mais lisos e homogêneos.

3.2.4. Características e uso dos revestimentos compósitos

As principais aplicações de compósitos eletrodepositados são em aplicações que exijam resistência ao desgaste, à corrosão e lubrificação. Os metais são endurecidos pela dispersão de partículas como Al_2O_3 e TiO_2 . Estes compósitos têm uma dureza e tensão de deformação superior à matriz metálica.

Estes revestimentos, especialmente o Ni-SiC é utilizado no setor automobilístico revestindo cilindro de motores a explosão; na indústria química; na indústria aeroespacial; na fundição protegendo os moldes do desgaste causado pela areia injetada.

Além disso, estes revestimentos podem ser usados para aumentar o tempo de vida de componentes submetidos ao atrito. Para este fim, faz-se uso de particulados como grafite, MoS_2 e PTFE (politetraflúor etileno) que reduzem o coeficiente de fricção da superfície do metal produzindo superfícies autolubrificantes. Este revestimento compósito é utilizado na indústria automotiva em cilindros pneumáticos, camisa de motor, carburador, etc.

A incorporação de partículas micronizadas, como Al_2O_3 e Cr_2O_3 , em uma matriz metálica podem diminuir a taxa de corrosão ⁽¹⁾.

Relativo à superfície do revestimento, os depósitos de níquel puro apresentam uma superfície regular, enquanto que revestimentos compósitos apresentam uma estrutura de superfície nodular. A visibilidade das partículas na superfície está ligada às dimensões das partículas ⁽¹⁷⁾.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS

4.1.1. Formação do revestimento

Para a obtenção do revestimento utilizou-se um banho de Níquel Watts, com a formulação abaixo.

Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	284g/l
Cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	50g/l
Ácido bórico (H_3BO_3).....	40g/l

Neste banho, não foram utilizados aditivos que normalmente estão presentes em banhos comerciais.

A eletrodeposição se fez em corpos de prova de aço AISI 1020 com diâmetro de 2,5cm e 0,8mm de espessura. Estes corpos de prova foram submetidos a um processo de desengraxe em desengraxante alcalino comercial (Duroclean 50g/l) por 10 minutos a 70°C. Após, foram enxaguadas, passadas em água deionizada e colocadas em uma solução de ácido clorídrico 30% durante 30 segundos para remoção de possíveis óxidos e ativação da superfície, sendo que posteriormente receberam água deionizada e secagem.

Os passos que precedem à eletrodeposição são de fundamental importância para obtenção de um revestimento de boa qualidade. Para a eletrodeposição, os corpos de prova foram imersos em um béquer (500ml) com o banho de Níquel Watts com o pH entre 4,0 e 4,5, temperatura de 50-55°C por 20 minutos, sendo uma densidade de corrente imposta de 0,04 A/cm² sob agitação magnética. Estes parâmetros de eletrodeposição forneceram uma camada média para os revestimentos de 15µm. O equipamento utilizado consistia de um galvanostato EG&G PAR modelo 362. (Figura 2)

Durante a eletrodeposição, a medida em que ocorre a deposição de níquel no cátodo, a quantidade de níquel na solução reduz. Para a eletrodeposição utilizou-se anodo de níquel que, por ser um anodo solúvel, fornece íons de níquel ao banho, não sendo necessária a reposição de níquel pela adição de sais de níquel.

Para obtenção de revestimentos com incorporação de partículas, foram adicionados 20g/l de partícula. As partículas adicionadas no banho foram: Al_2O_3 com granulometria 0,08 a $1,75\mu\text{m}$; SiC n°23 com granulometria de $0,81\text{-}19,88\mu\text{m}$. (Figuras 3 e 4)

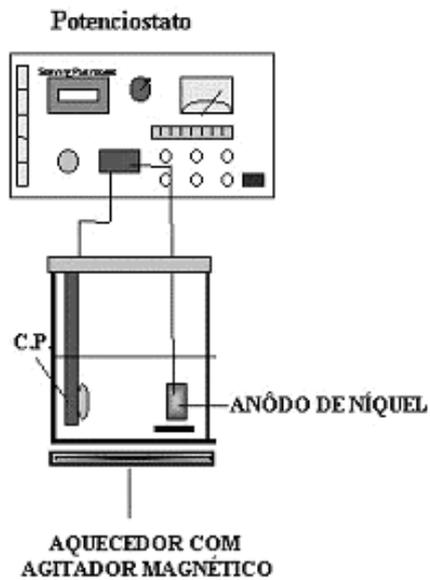


Figura 2: Galvanostato EG&G PAR modelo 362.

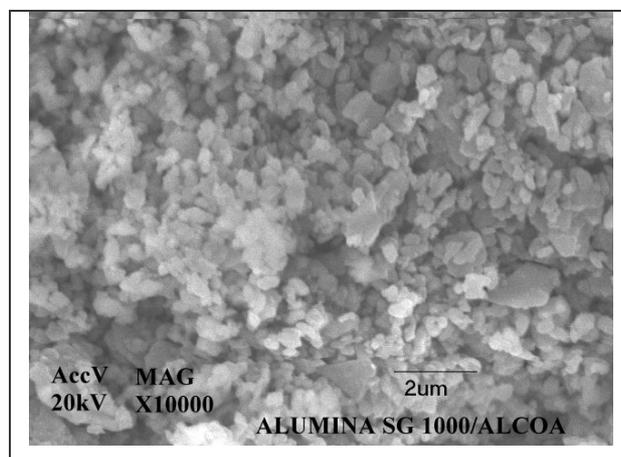


Figura 3: Alumina (Al_2O_3).

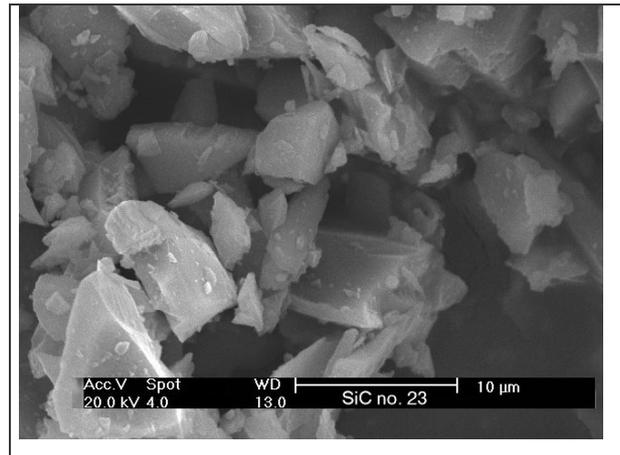


Figura 4: SiC n°23.

4.1.2. Avaliação dos revestimentos

Os revestimentos de níquel, Ni-Al₂O₃, Ni-SiC, obtidos foram avaliados pelos processos descritos abaixo.

Avaliação quanto à resistência à corrosão foi obtida através do ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica realizado em um Potenciostato PAR 273. Para isto utilizou-se uma solução eletrolítica de NaCl 0,6N; eletrodo de calomelano saturado; contra-eletrodo de platina e velocidade de varredura de 1mV/s. A área exposta do eletrodo de trabalho foi 1,72cm² em 200ml de solução eletrolítica comportada em uma célula adequada para o experimento. (Figura 5)

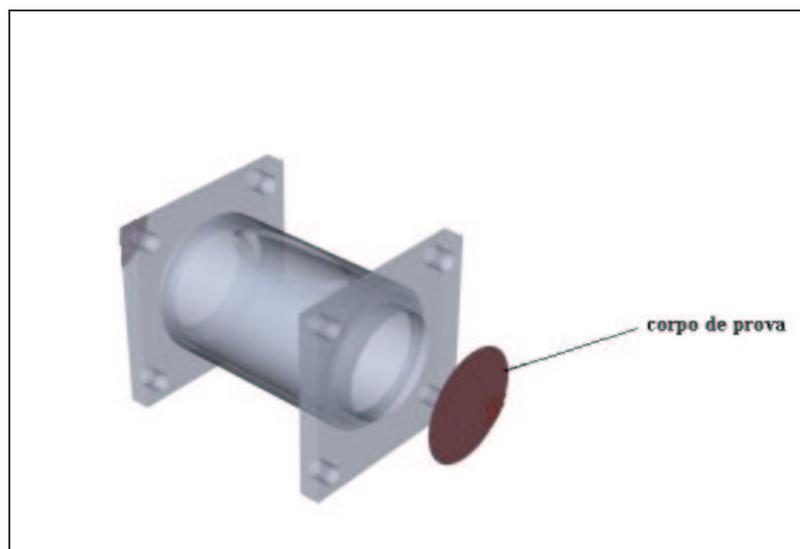


Figura 5: célula para ensaio de polarização potenciodinâmica.

Os revestimentos foram também, submetidos ao ensaio de dissolução anódica a corrente constante em solução eletrolítica de NaCl 3g/l com H₂SO₄(1N), utilizando-se como contra-eletródo um fio de platina, e eletródo de referência de calomelano saturado (Figura 6). O ensaio foi realizado num galvanostato EG&G PAR modelo 362, impondo-se uma densidade de corrente de 0,03A/cm² durante 15 minutos. Após a dissolução anódica as amostras foram observadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

As amostras após serem cortadas transversalmente, embutidas em resina polimérica termofixa, lixada e polidas, foram observadas no microscópio óptico Olympus PMG3.

Com respeito à avaliação da resistência ao desgaste por abrasão, os corpos de prova foram testados contra um corpo abrasivo (lixa 600) com área de contato de 1cm², contra-peso de 178g e rotação de 1250 rpm. Neste ensaio foi medida a perda de massa em função do tempo de exposição ao corpo abrasivo. (Figura 7)

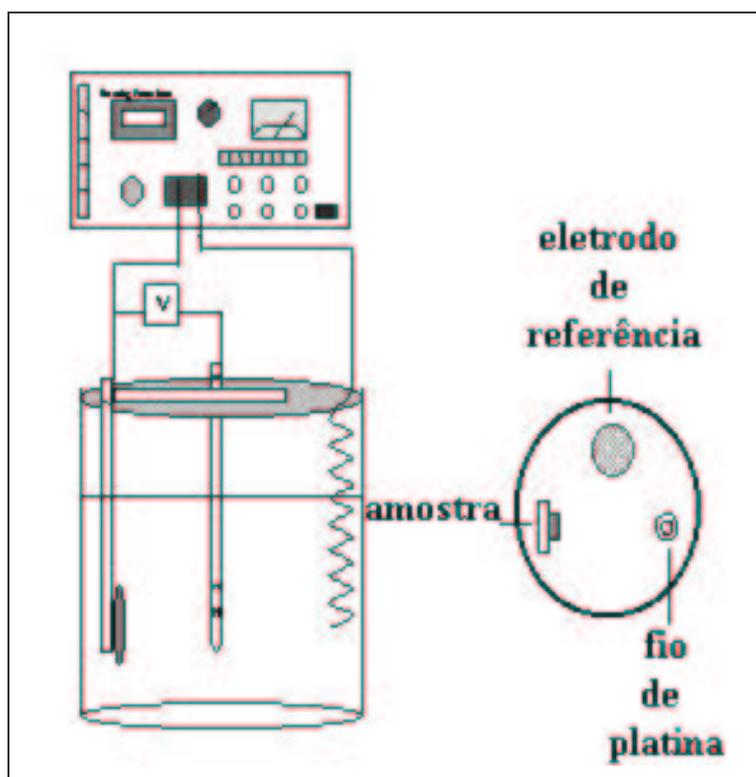


Figura 6: Equipamento utilizado para dissolução anódica.

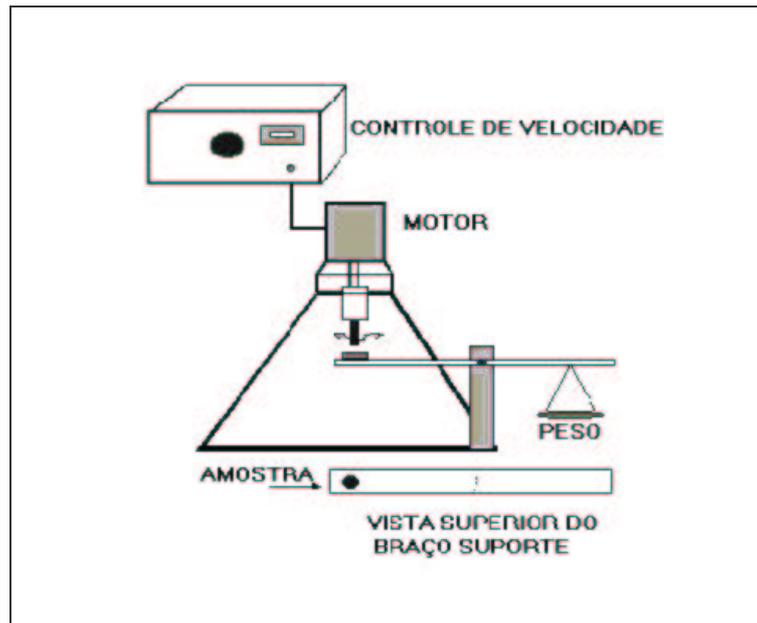


Figura 7: Equipamento utilizado para resistência ao desgaste.

4.2. ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS E ADIÇÃO DE TENSOATIVO

Nesta etapa, além da adição de tensoativo, iniciou-se a deposição de partículas com a mesma propriedade (no caso do SiC) mas com granulometria diferente: SiC n°23 com granulometria entre 0,81 e 19,88 μ m e SiC n°2 com granulometria de 0,34 a 6,15 μ m (Figuras 4 e 8). Isto possibilitou uma comparação entre as propriedades conferidas ao revestimento pela incorporação da mesma partícula a diferentes granulometrias.

Devido ao aparecimento de porosidades originadas pelo aprisionamento de bolhas de hidrogênio (Figura 9) adicionou-se ao banho um agente tensoativo aniônico, o Lauril Sulfato de Sódio.

Como mencionado na literatura, tensoativos aniônicos tendem a reduzir a quantidade de partículas incorporadas ao revestimento ⁽¹⁶⁾. Com concentração de 20g/l de partícula, (usado anteriormente para banhos sem tensoativo) houve uma redução na quantidade de partículas de Al₂O₃ e SiC n°2. Já o SiC n°23 quase não se incorporou ao revestimento. Diante destes resultados fez-se necessário o aumento da concentração de partículas.

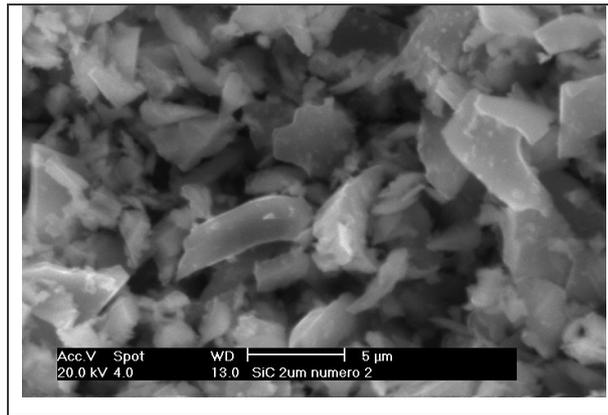


Figura 8: SiC n°2.

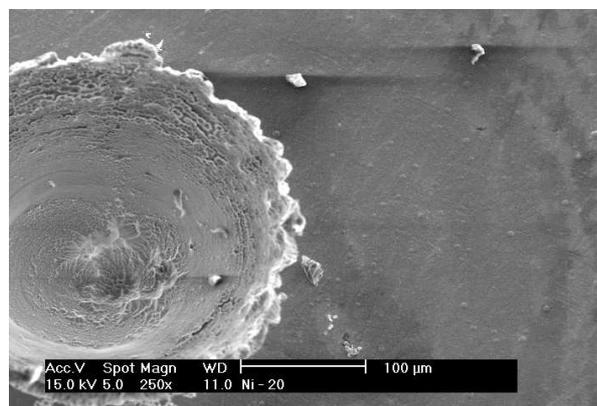


Figura 9: Descontinuidade formada devido à adsorção de hidrogênio.

4.2.1. Formação do revestimento

O revestimento foi obtido pela eletrodeposição do referente banho:

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

Para a obtenção dos revestimentos com incorporação de partículas foram adicionadas 150g/l de partícula. As partículas adicionadas foram Al_2O_3 , SiC n°2 e SiC n°23. Tanto os demais parâmetros para eletrodeposição quanto o substrato foram mantidos iguais aos da etapa anterior.

4.2.2. Avaliação dos revestimentos

Os revestimentos foram avaliados quanto à resistência à corrosão através do ensaio eletroquímico de voltametria cíclica realizado em um Potenciostato PAR 273. Para isso utilizou-se duas soluções eletrolíticas: NaCl 0,6N e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M; eletrodo de referência de calomelano saturado; contra-eletrodo de platina (Figura 5) e velocidade de varredura de 0,5mV/s. Os revestimentos foram também, submetidos à dissolução anódica a corrente constante com os mesmos parâmetros utilizados para a dissolução anódica dos revestimentos sem adição de tensoativos. Após a dissolução anódica as amostras foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

A rugosidade dos revestimentos foi avaliada pelo uso de um rugosímetro Mitutoyo SurfTest-401.

Para avaliar a resistência ao desgaste e observação transversal em microscópio óptico também foram utilizados os mesmos parâmetros e equipamentos da etapa anterior (eletrodeposição sem adição de tensoativos).

4.2.3. Medida de potencial Zeta

A medida de potencial Zeta das diferentes partículas (Al_2O_3 e SiC) foi realizada a partir do seu deslocamento em uma solução de $\text{KNO}_3(10^{-3}\text{M})$ sob a ação de um campo elétrico alternado (evita a polarização dos eletrodos).O equipamento utilizado foi um analisador de potencial Zeta Plus-BIC. (Figura 10)

O potencial Zeta pode ser utilizado para determinar o ponto isoelétrico de um sistema, que é o pH para qual a carga da dupla camada difusa do sistema é zero (coincide com a carga superficial zero) e a estabilidade da suspensão chega a um mínimo por não haverem forças de repulsão ⁽¹⁾.

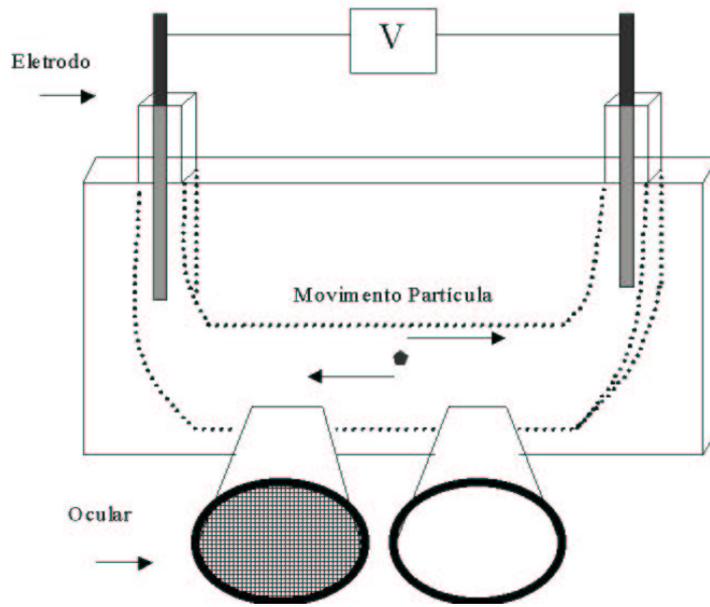


Figura 10: Analisador de potencial Zeta Plus-BIC.

5. RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES

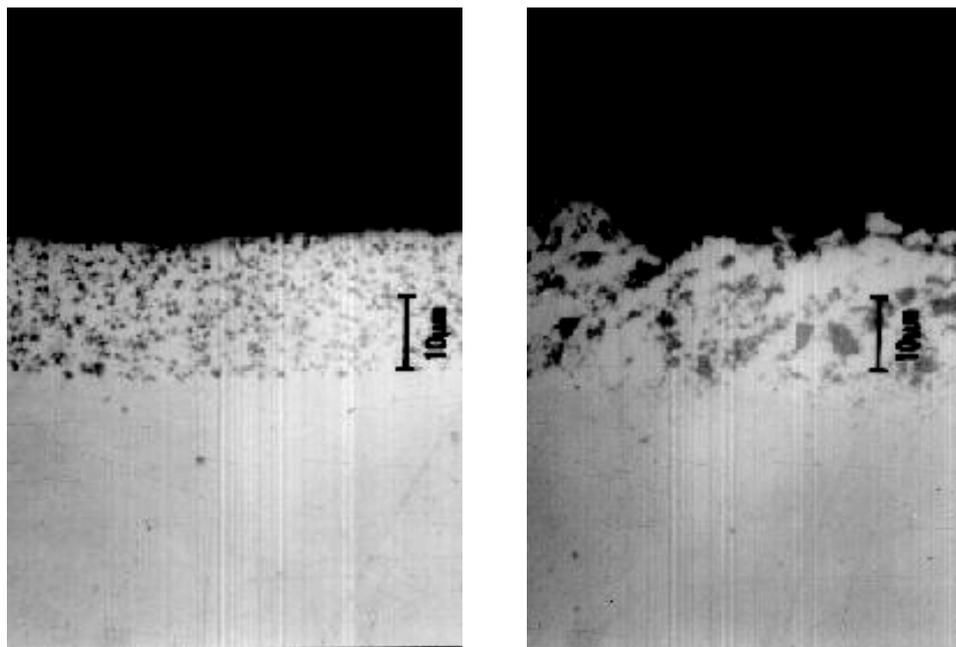
5.1. NÍQUEL ELETRODEPOSITADO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS

5.1.1. Revestimento eletrodepositado

Imagens transversais dos revestimentos eletrodepositados foram adquiridos por microscópio óptico segundo a figura 11. As imagens apresentam respectivamente, níquel com incorporação de Al_2O_3 e níquel com incorporação de SiC n°23. Estes revestimentos apresentaram uma camada média de $15\mu\text{m}$.

É possível perceber que a incorporação ocorre ao longo de toda a camada, sendo que quanto menor a partícula mais homogênea é sua distribuição no revestimento. Comparando os depósitos com incorporação de Al_2O_3 e SiC n°23, percebe-se que as partículas de Al_2O_3 estão em maior concentração e mais homogeneamente distribuídas se comparadas às partículas de SiC n°23 incorporadas à matriz metálica.

Uma possível explicação para este fato refere-se ao tamanho das partículas, já que o SiC n°23 apresenta uma granulometria de $0,81-19,88\mu\text{m}$ e as partículas de Al_2O_3 , uma granulometria de $0,08-1,75\mu\text{m}$. Não é possível fazer uma comparação da influência que a natureza das partículas teriam sobre a concentração e homogeneidade no revestimento, devido a grande diferença de granulometria entre as partículas incorporadas.



a) Ni-Al₂O₃

b) Ni-SiC n°23

Figura 11: Micrografias obtidas no microscópio óptico.

5.1.2. Resistência ao desgaste

O ensaio de resistência ao desgaste realizado nos revestimentos de níquel, Ni-Al₂O₃, Ni-SiC n°23 (Figura 12) expostos a um corpo abrasivo, demonstraram que a menor perda de massa ocorreu no revestimento com incorporação de SiC. No revestimento de níquel sem partículas foi verificada a maior perda de massa comparado aos revestimentos com incorporação de partículas.

Os resultados obtidos retomam a literatura ^(1,6,8,10) que apresenta uma resistência ao desgaste superior para os revestimentos com incorporação de partículas cerâmicas.

Relativo aos revestimentos com incorporação de partículas, os revestimentos com SiC apresentaram resistência ao desgaste superior aos revestimentos com incorporação de Al₂O₃. Convém lembrar que as partículas possuíam diferença granulométrica significativa.

Para aplicações que exijam boa resistência ao desgaste, o revestimento mais adequado é o revestimento de níquel com incorporação de SiC, que pode substituir também outros revestimentos como o cromo duro.

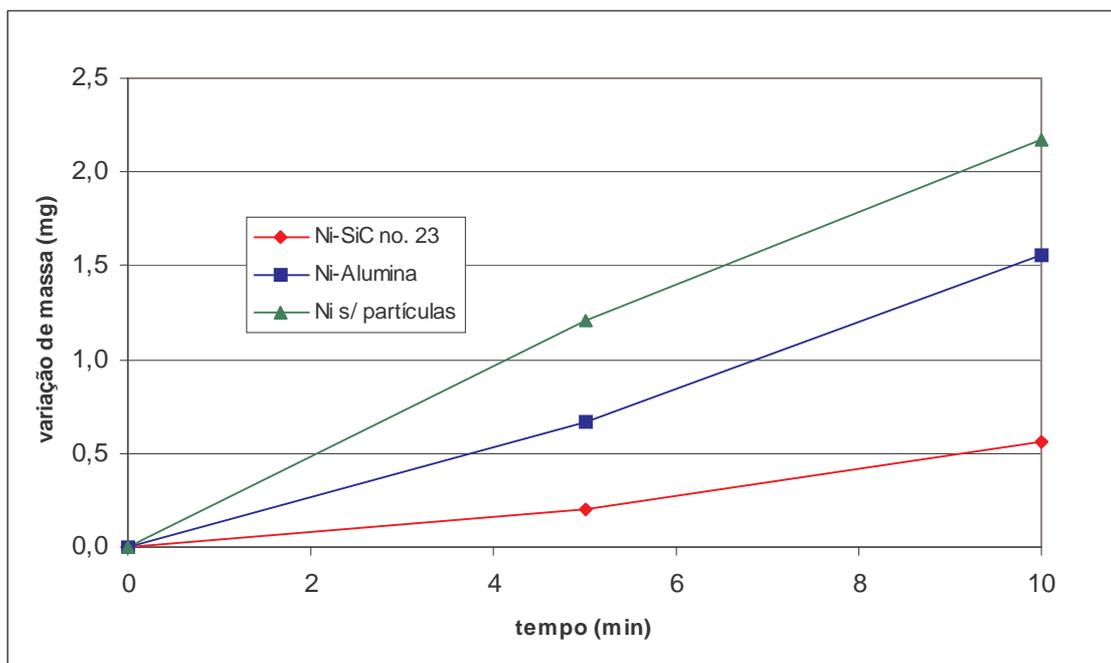


Figura 12: Resultados do ensaio de resistência ao desgaste.

5.1.3. Dissolução anódica à corrente constante

A dissolução anódica foi realizada com a aplicação de corrente de $0,03\text{A}/\text{dm}^2$ durante 15 minutos.

Com micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura, antes e após a dissolução anódica, foi possível a verificação da morfologia dos diferentes revestimentos eletrodepositados. (Figuras 13, 14, 15)

As micrografias obtidas anteriormente à dissolução anódica, denotam alguma alteração na estrutura da camada depositada comparando-se os revestimentos de Ni, Ni- Al_2O_3 e Ni-SiC (Figuras 13a, 14a, 15a). Os revestimentos com incorporação de partículas apresentam uma superfície mais irregular que o revestimento de níquel sem partículas. Outro aspecto é a diferença de morfologia dos revestimentos compósitos devido ao fato de a natureza das partículas e granulometria serem diferentes.

Todos os revestimentos de níquel obtidos mostraram a formação de grãos grosseiros (Figura 13a), pois não se utilizou aditivo para o refino do grão.

Feita a dissolução anódica à corrente constante, um fato observado para o revestimento Ni-SiC n°23 foi a maior dissolução comparado aos outros revestimentos e a

dissolução preferencial das regiões circunscritas às partículas de SiC (Figura 15b). A dissolução, para os revestimentos de Ni e Ni-Al₂O₃ ocorreu de forma homogênea abrangendo toda a superfície e revelando o contorno de grão.

Convém lembrar que o revestimento composto Ni-SiC n°23 contém partículas com granulometria de 0,81-19,88μm, sendo que parte delas apresentam tamanho superior a espessura do revestimento de níquel (espessura média de 15μm). As partículas de Al₂O₃, incorporadas ao revestimento têm granulometria de 0,08-1,75μm.

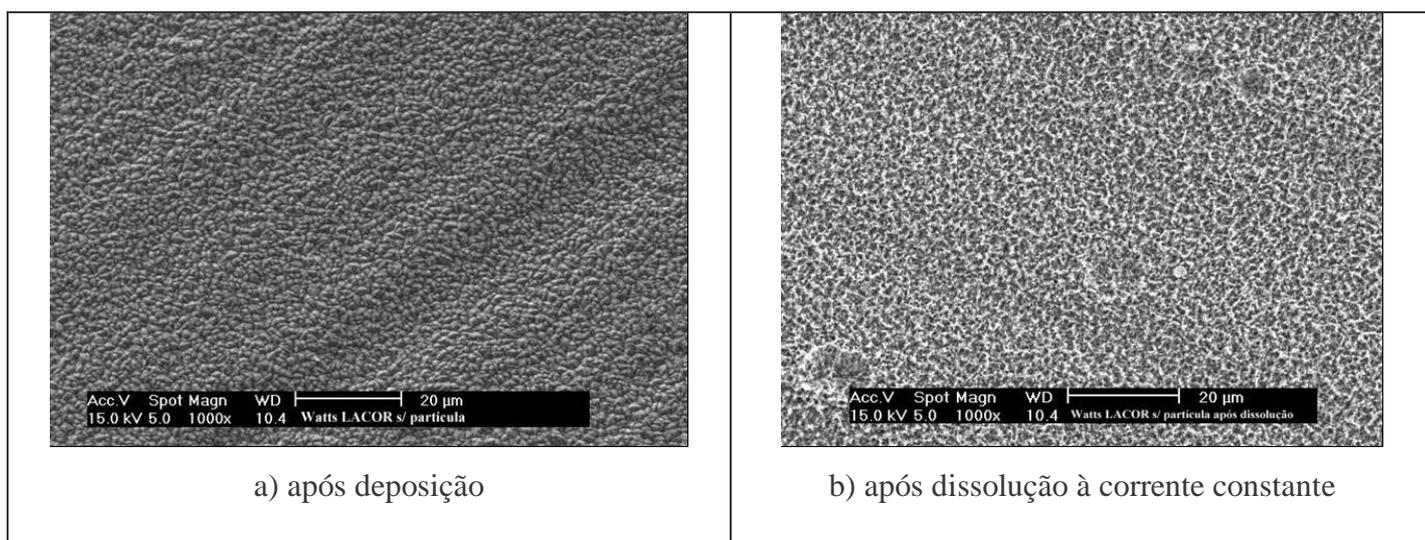


Figura 13: Micrografias obtidas no MEV do eletrodeposito de níquel sem incorporação de partículas, após deposição e após dissolução à corrente constante.

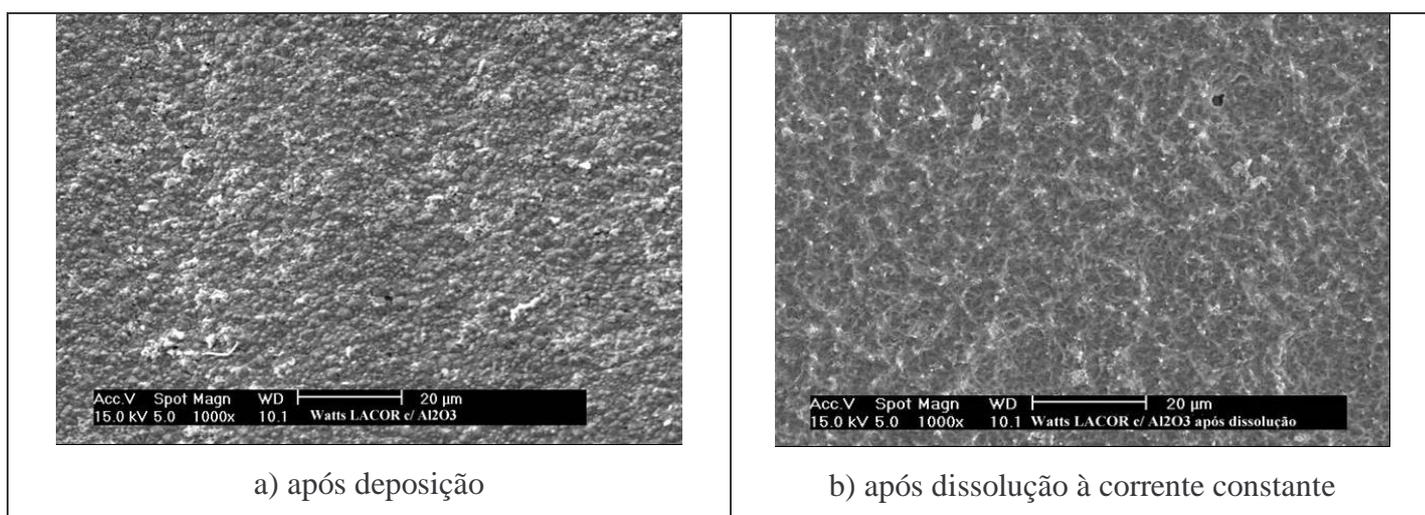


Figura 14: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento composto Ni-Al₂O₃, após deposição e após dissolução à corrente constante.

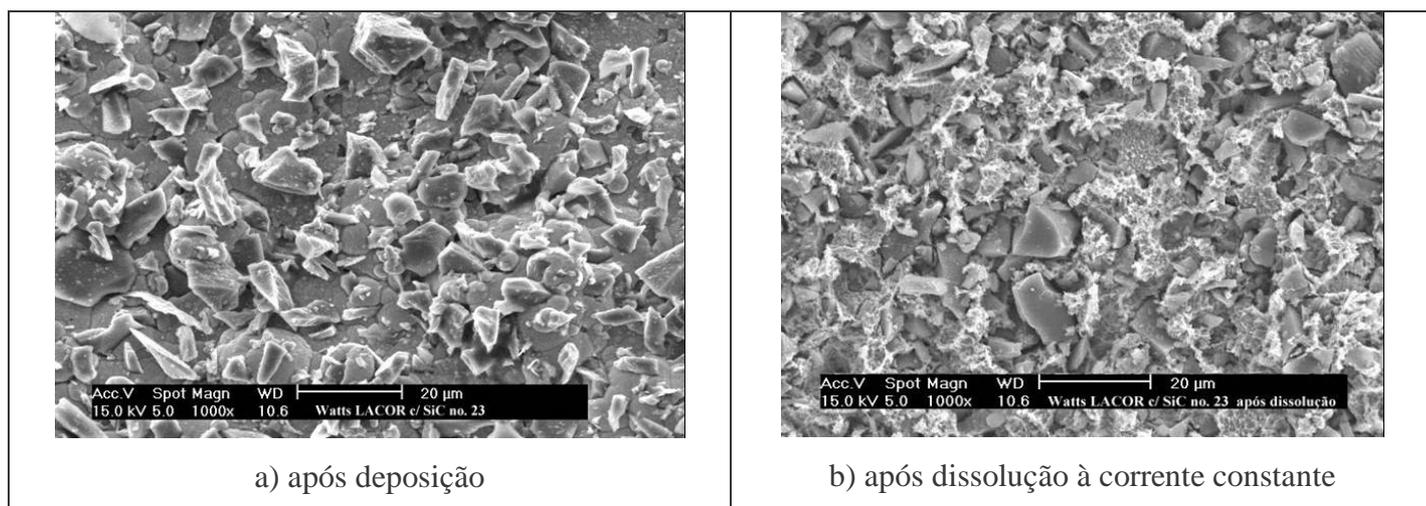


Figura 15: Micrografias obtidas no MEV para o revestimento composto Ni-SiC n° 23, após deposição e após dissolução à corrente constante.

5.1.4. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas numa faixa de potencial de -1600mV até 600mV (Figura 16). Na região catódica, observam-se picos de menor densidade de corrente. Esta verificação necessita de uma maior investigação para determinar suas possíveis causas.

Na região anódica, o revestimento de níquel sem partículas apresentou a maior polarização em relação aos revestimentos compostos. Uma menor polarização foi verificada para o revestimento com incorporação de SiC, desenvolvendo maiores densidades de corrente.

Dentre os revestimentos avaliados, níquel sem incorporação de partícula se mostrou mais resistente à corrosão e dos revestimentos compostos, o revestimento Ni-Al₂O₃ mostrou superior resistência ao revestimento Ni-SiC.

Como foram utilizadas partículas com tamanhos diferentes, os resultados obtidos indicam que quanto maior o tamanho da partícula incorporada, menor a resistência à corrosão do revestimento, visto que quando ocorre a incorporação de uma partícula de SiC (0,81-19,88µm) na matriz de níquel, forma-se uma interface entre a partícula e a matriz. Devido a estes pontos de ligação entre a partícula e a matriz, a barreira física que o revestimento fornecia entre o substrato e o meio é danificada. Entretanto, como a natureza

e granulometria das partículas são diferentes, faz-se necessário uma investigação mais completa sobre a influência que as diferentes partículas exercem sobre os eletrodepósitos.

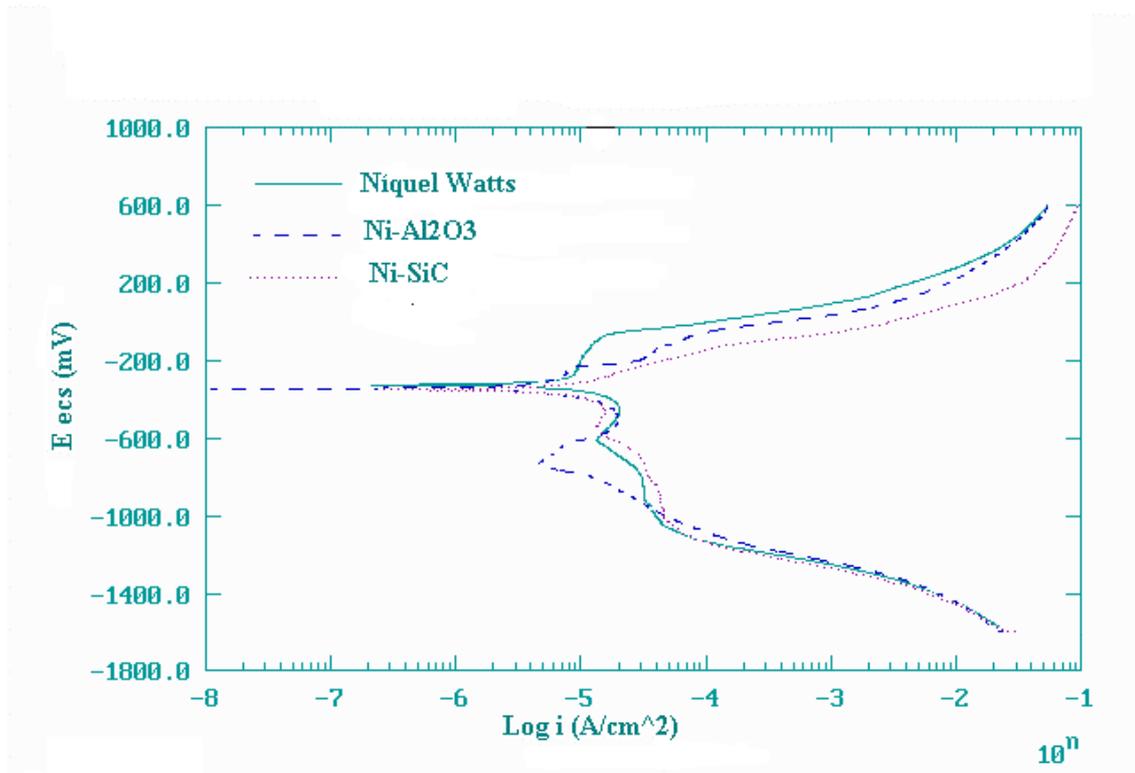


Figura 16: Curva de Polarização Potenciodinâmica.

5.1.5. Considerações gerais

A incorporação de partículas em uma matriz metálica altera a resistência à corrosão dos revestimentos de níquel, no entanto, o comportamento é diferenciado para os revestimentos compósitos Ni-Al₂O₃ e Ni-SiC, sendo que o primeiro apresenta maior resistência à corrosão. A redução da resistência à corrosão depende da natureza e do tamanho da partícula que estiver sendo incorporada, mas não se pode afirmar se isto é devido ao tamanho da partícula ou as propriedades das mesmas, se fazendo necessária uma melhor investigação.

A melhor resistência à corrosão foi apresentada pelo revestimento de níquel, seguido do Ni-Al₂O₃ e Ni-SiC respectivamente.

O revestimento compósito Ni-SiC mostrou-se o revestimento com maior resistência ao desgaste, porém o menos resistente à corrosão. Já o revestimento de níquel mostrou-se mais resistente à corrosão e mais sensível a abrasão. Assim, para uma determinada aplicação destes revestimentos, deve-se fazer um balanço entre as propriedades requeridas e as proporcionadas.

5.2. ELETRODEPOSIÇÃO DE COMPÓSITOS COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO

5.2.1. Obtenção do revestimento

Nesta etapa do trabalho utilizou-se, além das partículas de Al₂O₃ e SiC n°23, carбето de silício com granulometria de 0,34 a 6,15µm (SiC n°2), a fim de observar melhor a influência das propriedades e granulometria das partículas sobre os eletrodepósitos. Em adição, foi introduzido à formulação do banho um agente tensoativo aniônico (Lauril Sulfato de Sódio).

A introdução do agente tensoativo baseou-se em observações da literatura que mencionam a redução da porosidade com a adição de tensoativos^(1,10,13) devido a menor adsorção das bolhas de hidrogênio ao cátodo, possibilitando o desprendimento das mesmas. Porém, é mencionado também na literatura que agentes tensoativos influem no mecanismo de incorporação das partículas por alterarem sua carga superficial e assim, a tendência de dirigirem-se ao cátodo.

A fim de constatar a redução da tensão superficial provocada pela adição de tensoativo, foram realizadas medidas de tensão superficial como mostra a tabela abaixo:

Tabela 1: Tensão superficial dos banhos de níquel utilizados para eletrodeposição.

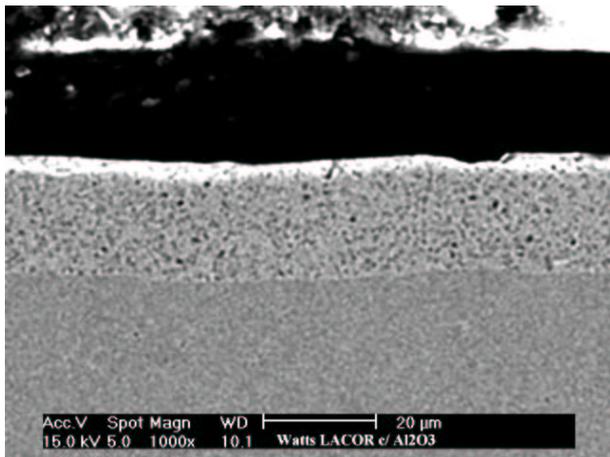
Banho de Níquel	Tensão superficial (mN/m)
Níquel Watts sem tensoativo	63,0
Níquel Watts com Lauril Sulfato de Sódio	36,0

Percebe-se que a adição de 100mg/l de tensoativo Lauril Sulfato de Sódio reduziu à metade a tensão superficial do banho de Níquel Watts.

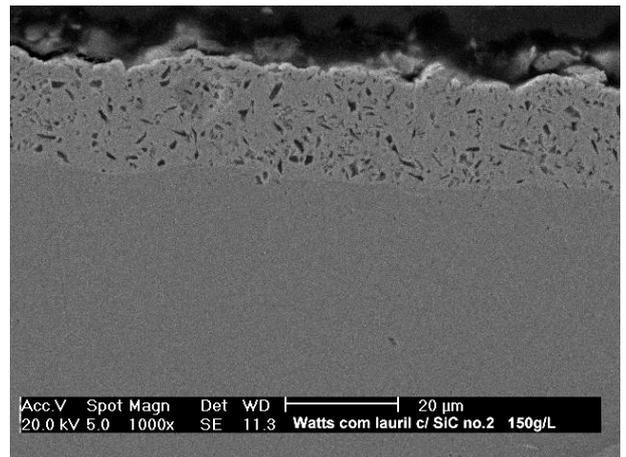
A eletrodeposição foi realizada com os mesmos parâmetros citados anteriormente, ou seja, densidade de corrente igual a $0,04\text{A}/\text{dm}^2$, temperatura de $50\text{-}55^\circ\text{C}$, durante 20 minutos. A adição de tensoativo e de 20g/l de partículas, reduziu a incorporação das partículas reduziu em comparação aos depósitos obtidos sem adição de tensoativo ao banho. Como a adição de tensoativo reduz a adsorção, não só das bolhas de hidrogênio, mas também das partículas no cátodo, partículas grandes e conseqüentemente mais pesadas como as de SiC n°23 não incorporaram à matriz metálica. Como a concentração de partículas no banho influi na quantidade de partículas depositadas na matriz metálica, a concentração de partículas no banho foi aumentada para 150g/l.

Para a concentração de 150g/l de partículas, foi possível incorporar SiC n°23 ao revestimento (Figura 17c) e ainda aumentar a quantidade de partículas de Al_2O_3 (Figura 17a) e SiC n°2 (Figura 17b).

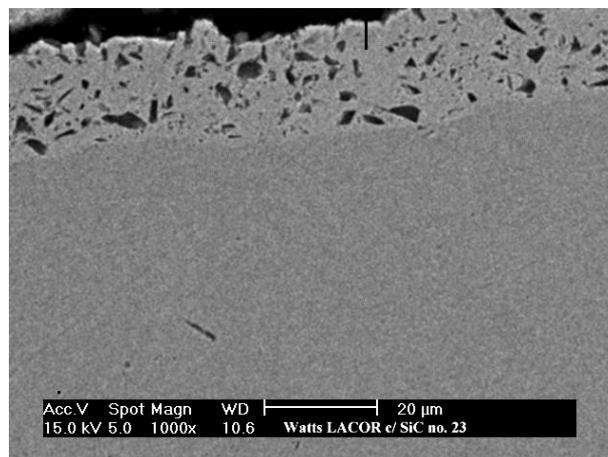
A adição de tensoativo ao banho de Níquel Watts reduziu significativamente a formação de discontinuidades (poros) no revestimento de níquel sem incorporação de partículas, proporcionando um depósito contínuo e uniforme. O mesmo foi verificado para os revestimentos compósitos Ni- Al_2O_3 , Ni-SiC n°2 e Ni-SiC n°23.



a) Ni-Al₂O₃



b) Ni-SiC n^o.2



c) Ni-SiC n^o23

Figura 17: Micrografias obtidas no MEV para os revestimentos compósitos de níquel.

5.2.2. Potencial Zeta

Autores mencionam a medida de potencial zeta como um complemento para compreensão do mecanismo de incorporação de partículas ^(1,10).

Pelas medidas do potencial zeta (Figuras 18, 19, 20) se pode verificar o ponto isoeletrico do sistema, no qual a carga da dupla camada difusa do sistema é zero. Neste ponto a estabilidade da suspensão chega a um mínimo. Para as partículas de carbetto de silício, o ponto isoeletrico ocorreu a pH próximos: 1,99 para SiC n^o2, 1,66 para SiC n^o23. Já para a alumina o ponto isoeletrico ficou em pH 7,04. No ponto isoeletrico a partícula não apresentaria carga superficial, não tendendo mover-se em direção ao cátodo ou anodo.

Analisando o potencial zeta na faixa de pH em que foram obtidos os revestimentos, a alumina apresentou potenciais positivos e o carbetto de silício, potenciais negativos. Estes valores indicam uma tendência do Al_2O_3 direcionar-se ao cátodo, sendo mais facilmente depositada. Pelas micrografias obtidas (Figura 17) parece que a quantidade de partículas de Al_2O_3 incorporadas ao revestimento é maior que a quantidade de SiC n°23 e n°2 incorporadas. Comparando as partículas de carbetto de silício, as partículas com maior granulometria tiveram maior dificuldade de incorporação denotando a influência do tamanho das partículas no mecanismo de incorporação. Porém deve-se salientar que a medida destes potenciais foi realizada em solução de KNO_3 10^{-3}M e que a adição de tensoativo aniônico pode interferir na mobilidade eletroforética das partículas.

Tendo em vista que vários parâmetros influem no mecanismo de incorporação das partículas, a medida de potencial zeta isolada não permite uma conclusão final, devendo ser melhor investigada.

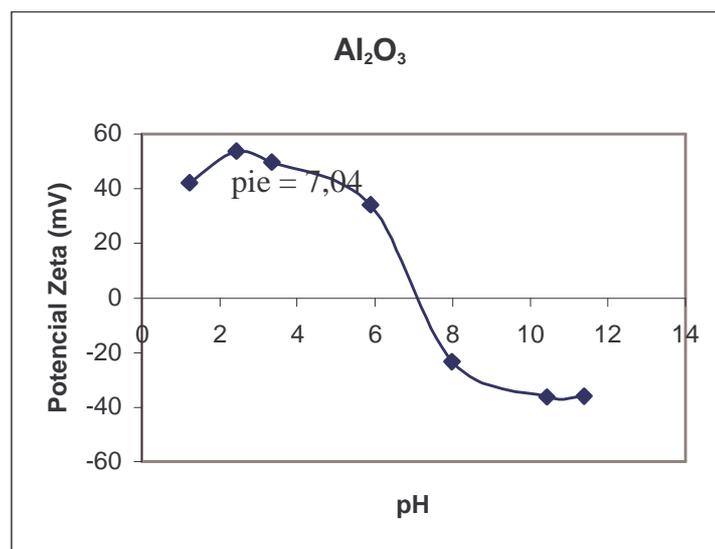


Figura 18: Potencial zeta para Al_2O_3 em KNO_3 10^{-3}M .

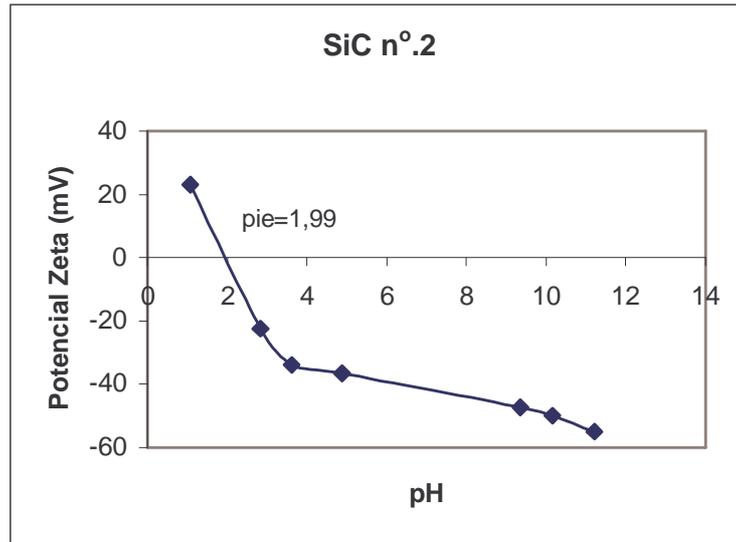


Figura 19: Potencial zeta para SiC n° 2 em KNO_3 10^{-3}M .

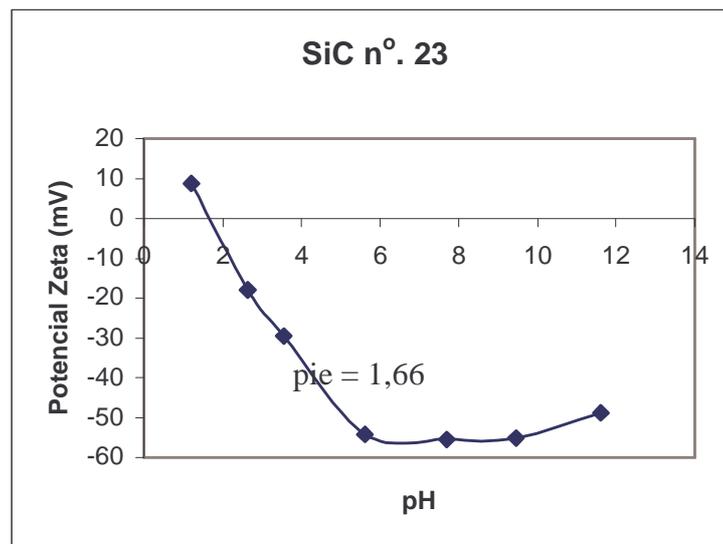


Figura 20: Potencial zeta para SiC n° 23 em KNO_3 10^{-3}M .

5.2.3. Rugosidade

Os revestimentos foram avaliados quanto a rugosidade superficial, apresentando os resultados na tabela a seguir.

Tabela 2: Rugosidade dos revestimentos de níquel eletrodepositado com tensoativo.

Revestimento	Rugosidade (μm)
Níquel	0,47
Ni- Al_2O_3	0,83
Ni-SiC n ^o 2	1,27
Ni-SiC n ^o 23	1,56

Obs: A rugosidade obtida para o substrato de aço AISI 1020 foi de $0,63\mu\text{m}$.

O revestimento de níquel sem partículas apresentou rugosidade apreciável. Esta rugosidade do depósito pode, possivelmente, ser minimizada por uma melhora na rugosidade da superfície do substrato e pela adição de abrillantadores ou niveladores, que por minimizarem a rugosidade superficial, proporcionarão um revestimento mais brilhante.

A incorporação das partículas ao revestimento de níquel elevou os valores da rugosidade, como já era esperado. O revestimento com SiC n^o23 apresentou valor de rugosidade mais elevado em relação aos outros revestimentos. Quanto maior a granulometria da partícula incorporada ao revestimento, maior a rugosidade do revestimento composto.

5.2.4. Resistência ao desgaste

A incorporação de partículas cerâmicas à matriz metálica de níquel aumenta a resistência ao desgaste do revestimento de níquel. (Figura 21)

Dentre os revestimentos avaliados, o composto Ni-SiC n^o2 apresentou maior resistência ao desgaste. Este apresentou uma maior homogeneidade e quantidade de partículas comparado ao composto Ni-SiC n^o23, mostrando a influência do tamanho da partícula, homogeneidade e quantidade relativo a resistência ao desgaste.

A Al_2O_3 apresentou perda de massa inicialmente igual ao revestimento de níquel sem partículas, diferindo deste apenas para um tempo maior de ensaio. Este resultado pode ser função da distribuição das partículas ao longo da espessura do depósito. Também ocorre a possibilidade de uma imprecisão do ensaio já que na etapa anterior do trabalho

este fato não foi verificado. Este resultado deve ser melhor investigado a fim de se determinar sua causa.

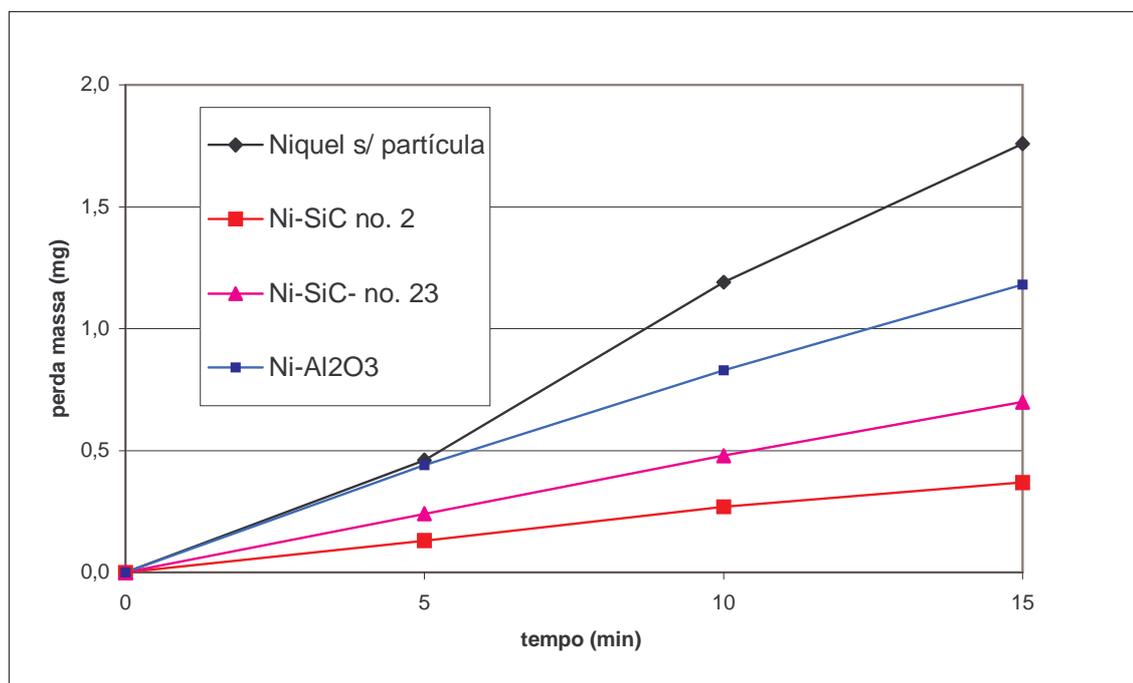


Figura 21: Avaliação da resistência ao desgaste para revestimentos de níquel com tensoativo.

5.2.5. Dissolução anódica à corrente constante

Os revestimentos eletrodepositados foram micrografados no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) antes e após a dissolução anódica à densidade de corrente constante de $0,03\text{A}/\text{dm}^2$, durante 15 minutos. (Figuras 22, 23, 24, 25)

Pelas micrografias obtidas nota-se que o depósito de níquel sem partículas apresenta granulação grosseira que pode ser refinada pela adição de abrillantadores ou niveladores. Este revestimento apresentou uma menor dissolução seguida do compósito Ni-Al₂O₃.

Avaliando a dissolução dos compósitos Ni-SiC com diferentes granulometrias, o revestimento Ni-SiC n°23 dissolveu preferencialmente na região de contorno da partícula. Este fato pode estar associado ao tamanho da partícula que, sendo maior que a espessura do revestimento de níquel, acaba rompendo a barreira física que isolaria o substrato do meio corrosivo. O revestimento compósito Ni-SiC n°2 teve uma dissolução mais

acentuada na matriz metálica, porém mais homogênea, não ocorrendo dissolução preferencial na região circunscrita à partícula.

Estes resultados confirmam aqueles obtidos na etapa anterior que mostram o níquel sem incorporação de partículas como o revestimento mais resistente à corrosão seguido da alumina e carbetto de silício.

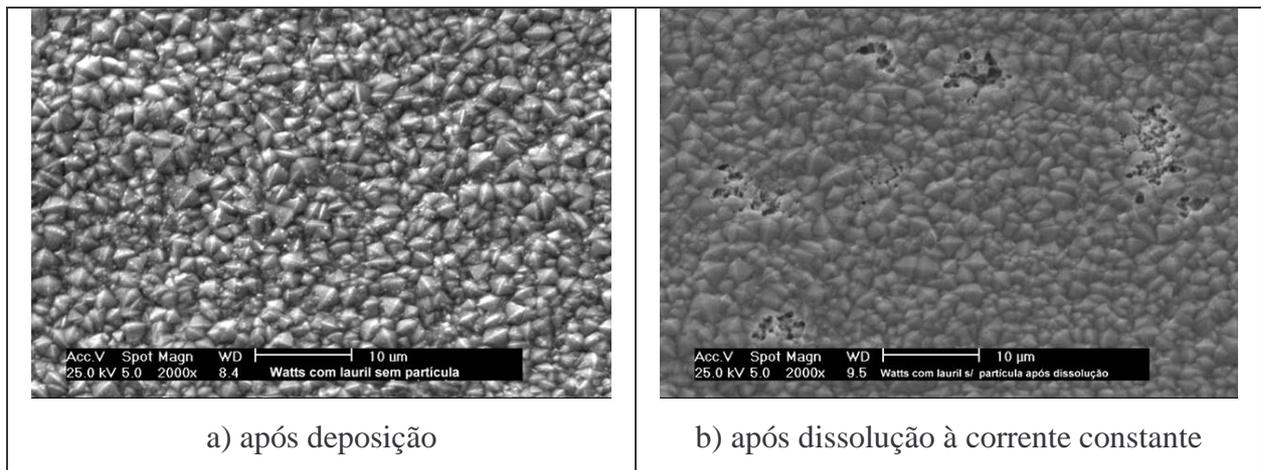


Figura 22: Micrografias do revestimento de níquel com adição de tensoativo, sem incorporação de partículas, após deposição e após dissolução a corrente constante.

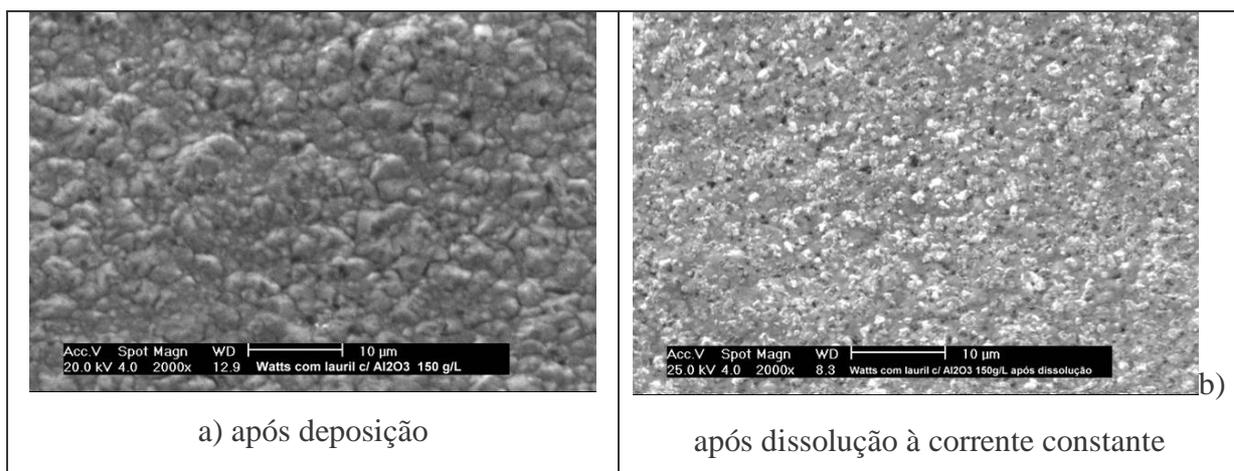


Figura 23: Micrografias do revestimento Ni-Al₂O₃ com adição de tensoativo, após deposição e após dissolução a corrente constante.

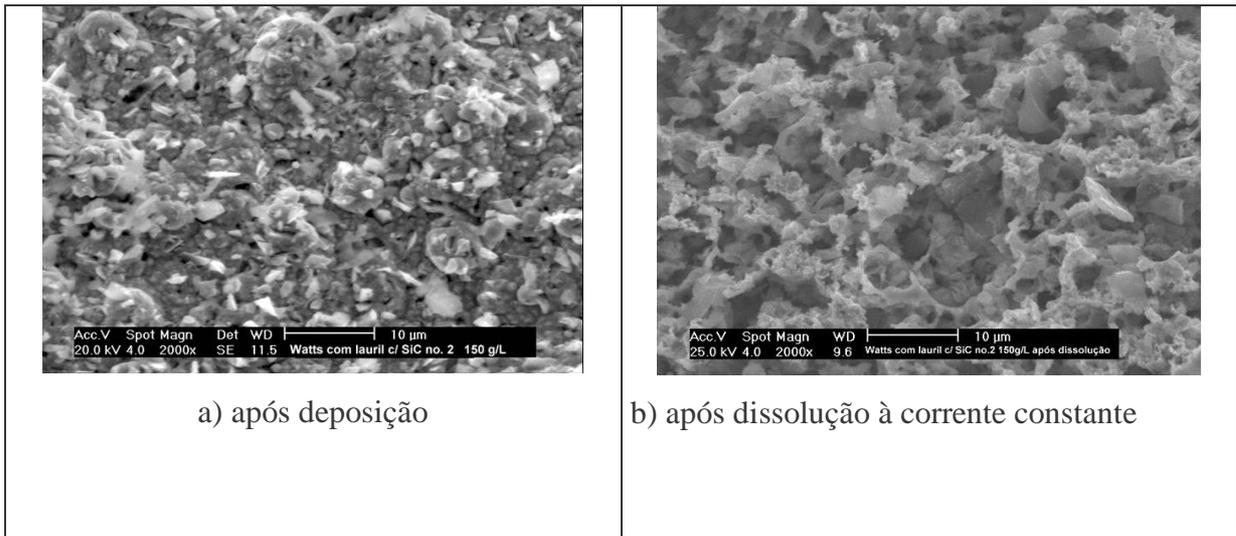


Figura 24: Micrografias do revestimento Ni-SiC n°2 com adição de tensoativo, após deposição e após dissolução a corrente constante.

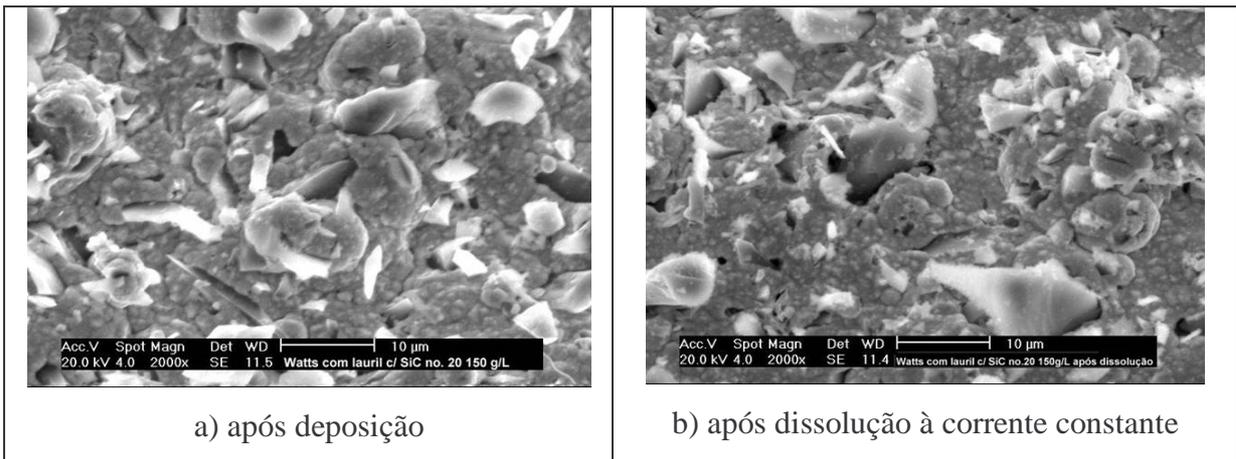


Figura 25: Micrografias do revestimento Ni-SiC n°23 com adição de tensoativo, após deposição e após dissolução à corrente constante.

5.2.6. Voltametria cíclica

Os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica foram realizados em dois diferentes meios corrosivos, NaCl 0,6N e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sendo que o último constitui em um meio pouco agressivo.

O ensaio em NaCl foi realizado em quatro ciclos, os três primeiros numa faixa de potencial de 100mV abaixo do potencial de circuito aberto e 200mV acima deste. Para o

quarto ciclo a faixa de potencial foi até 400mV acima do potencial de circuito aberto. No quarto ciclo pode-se notar uma diferença significativa em relação aos demais ciclos.

No quarto ciclo (Figura 26) houve uma polarização dos sistemas, sendo que a maior polarização ocorreu no revestimento Ni-SiC n°23, indicando que o sistema desenvolveu corrente a potenciais menores se compararmos aos outros revestimentos. A menor polarização, dentre os revestimentos analisados, foi observada para o revestimento de níquel sem incorporação de partículas.

As curvas apresentaram histerese e a região catódica das curvas desenvolveu densidade de corrente maiores que a região anódica, indicando a ocorrência de corrosão localizada em alguns pontos do revestimento. O revestimento com incorporação de partículas de carbeto de silício de maior granulometria (SiC n°23) apresentou histerese mais acentuada, seguido dos revestimentos Ni-SiC n°2, Ni-Al₂O₃ e níquel apenas.

O revestimento de níquel sem incorporação de partículas desenvolveu as menores densidades de corrente, ficando na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dentre os revestimentos compósitos, o revestimento Ni-Al₂O₃ desenvolveu as menores densidades de corrente, seguido de Ni-SiC n°2 e Ni-SiC n°23. A maior resistência à corrosão do revestimento Ni-SiC n°2 com relação ao Ni-SiC n°23, mostra a influência do tamanho da partícula incorporada à matriz metálica.

Antes do primeiro ciclo ser realizado, mediu-se o potencial de corrosão dos revestimentos, como indica a tabela a seguir:

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°. 2	-296
Ni-SiC n°. 23	-335

De acordo com os resultados, a incorporação modifica o potencial de corrosão da matriz metálica de níquel. O carbeto de silício leva o potencial para potenciais mais ativos se mostrando contrário à alumina que leva o potencial para potenciais mais nobres. Estes

valores indicam que o tamanho e propriedades das partículas influem sobre o revestimento.

A medida do potencial de corrosão também foi realizada para o sistema que utiliza $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como solução. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela a seguir:

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.º. 2	-271
Ni-SiC n.º. 23	-332

O comportamento se mostrou bastante semelhante ao sistema anterior que utilizava NaCl como solução (Tabela 3). O revestimento com alumina apresentou potenciais mais nobres, enquanto que o SiC n.º23, potenciais mais ativos.

No ensaio de voltametria cíclica em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M foi realizado dois ciclos com potenciais 100mV abaixo do potencial de circuito aberto até 500mV acima do potencial de circuito aberto. (Figura 27)

Neste sistema, os revestimentos desenvolveram densidades de corrente mais elevadas na varredura anódica do que na catódica. Sendo que o revestimento compósito Ni-SiC n.º23 desenvolveu as maiores densidades de corrente. As densidades de corrente desenvolvidas no ensaio, para todos os revestimentos, ficaram na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ provavelmente porque o sulfato de amônio estava em baixa concentração, constituindo um meio de baixa agressividade.

A curva obtida mostra que o revestimento compósito Ni- Al_2O_3 comportou-se de maneira muito semelhante ao revestimento de níquel no que diz respeito a resistência à corrosão, porém o revestimento compósito Ni- Al_2O_3 apresenta resistência ao desgaste superior ao revestimento de níquel sem incorporação de partículas. Essa associação de efeitos mostra a vantagem do revestimento compósito.

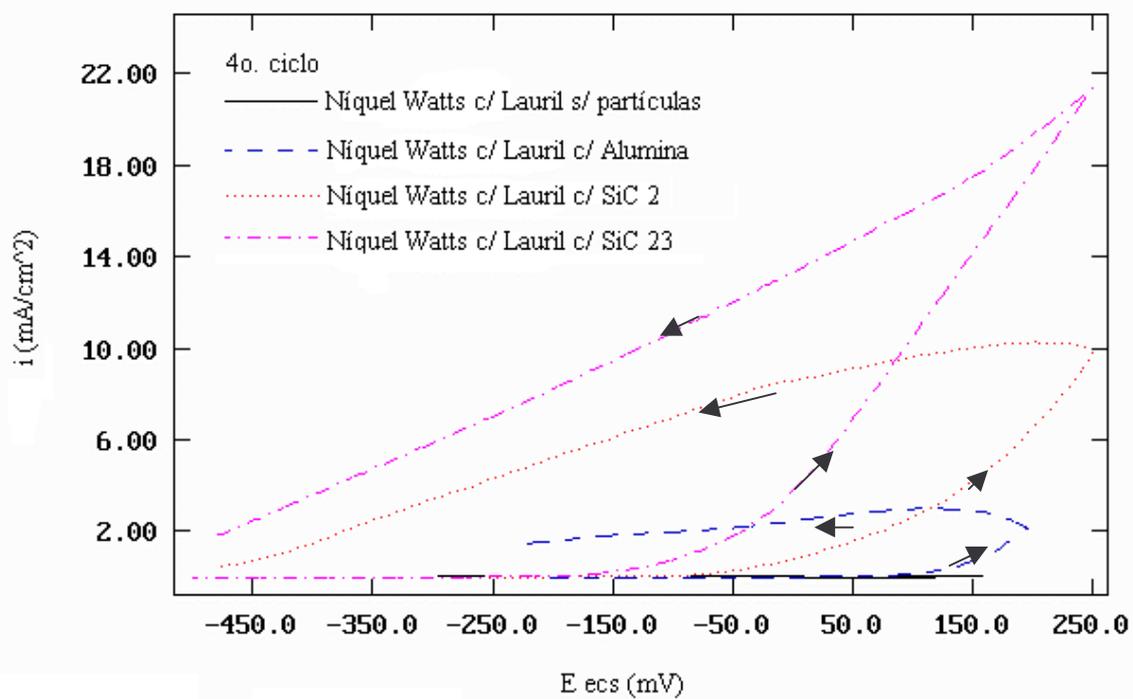


Figura 26: Voltamograma do 4^o ciclo para o revestimento de níquel e os revestimentos compósitos em NaCl 0,6N, velocidade de varredura de 0,5mV/s.

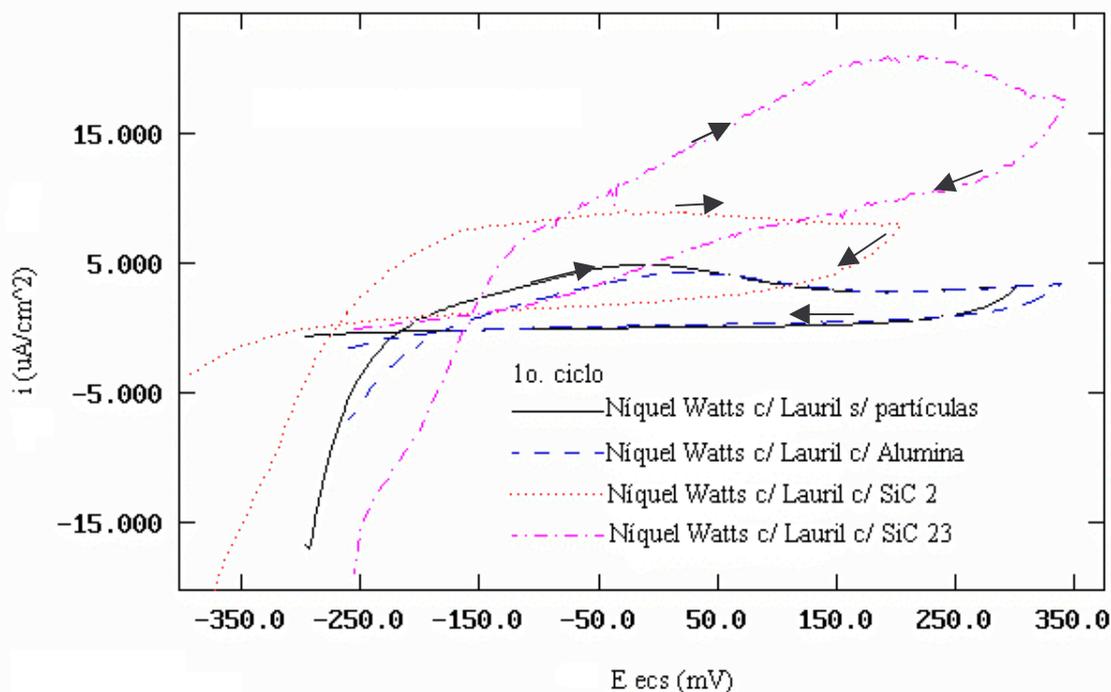


Figura 27: Voltamograma de níquel e dos revestimentos compósitos em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M, velocidade de varredura de 0,5mV/s.

5.2.7. Considerações gerais

Após a adição do tensoativo Lauril Sulfato de Sódio, houve uma redução na quantidade de partículas incorporadas à matriz se compararmos com os revestimentos anteriores, os quais eram obtidos a partir de um banho de níquel sem tensoativo. Esta influência do tensoativo é mais pronunciada quanto maior for o tamanho da partícula incorporada.

Considerando o efeito eletroforético, pela medida do potencial zeta, a alumina teria uma maior facilidade de incorporação à matriz metálica. Este efeito deve ser mais bem investigado.

A incorporação de partículas aumenta a rugosidade dos revestimentos de níquel, e quanto maior a granulometria da partícula incorporada ao revestimento, maior a rugosidade do revestimento compósito.

A resistência ao desgaste é melhorada com a adição de partículas, sendo que os revestimentos compósitos Ni-SiC apresentaram a maior resistência ao desgaste possivelmente por sua natureza. O compósito Ni-SiC n°2 se mostrou mais resistente à abrasão se comparado ao compósito Ni-SiC n°23 provavelmente devido a granulometria das partículas.

Com relação à resistência à corrosão, partículas maiores proporcionam uma menor resistência, possivelmente por a partícula proporcionar um caminho preferencial para o agente corrosivo até a matriz metálica. Em termos gerais, a resistência à corrosão é diminuída pela incorporação de partículas principalmente quando estes revestimentos forem expostos a meios bastante corrosivos como NaCl 0,6M.

6. CONCLUSÃO

A incorporação de partículas ao revestimento metálico de níquel altera as propriedades do revestimento. Observa-se um aumento na resistência ao desgaste e na rugosidade, porém ocorre uma redução da resistência à corrosão.

A redução da resistência à corrosão depende do tamanho e da natureza da partícula que foi incorporada ao revestimento.

A adição de surfactante reduziu a tensão superficial do banho de Níquel Watts. Como consequência, houve redução na formação de porosidades, bem como na quantidade de partículas incorporadas ao revestimento.

Dentre os revestimentos compósitos, o revestimento Ni-Al₂O₃ apresentou menor resistência ao desgaste porém, maior resistência à corrosão.

O revestimento com incorporação de partículas de SiC nº2 apresentou maior resistência ao desgaste, sendo que este possuía maior homogeneidade na distribuição das partículas na matriz metálica.

Comparando os revestimentos Ni-SiC nº2 e Ni-SiC nº23, este último apresentou menor resistência à corrosão, possivelmente pelo efeito de interface que existe entre a partícula e a matriz metálica, que prejudica a barreira física que o revestimento proporcionava.

A resistência à corrosão dos revestimentos é fortemente influenciada pelo meio. Em meios bastante agressivos e que favorecem a corrosão localizada, a redução da resistência à corrosão é bem maior se comparada a meios pouco agressivos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 - Eletrodeposição de níquel com partículas de outra natureza (WC, SiO₂, TiO₂), avaliando o comportamento frente a meios corrosivos.
- 2 - Verificar a influência dos agentes tensoativos no mecanismo de incorporação de partículas.
- 3 - Formação de revestimentos compósitos com partículas da ordem de nanômetros.
- 4 - Influência da preparação superficial do substrato nas características dos eletrodepósitos.
- 5 - Eletrodeposição de níquel com partículas autolubrificantes (PTFE, grafite, MoS₂).
- 6 - Eletrodeposição de níquel com incorporação de microcápsulas contendo líquido lubrificante.
- 7 - Avaliar o aumento da dureza dos revestimentos de níquel com a incorporação de partículas.
- 8 - Avaliar revestimentos compósitos com diferentes concentrações de partículas.
- 9 - Obtenção de revestimentos de níquel com incorporação de partículas a partir de banhos contendo niveladores e abrillantadores.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hovestad, A; Jansem, L.J.J.: Electrochemical codeposition of inert particles in a Metallic Matrix, Journal of Applied Electrochemistry, V.25, p.519-527.1995.
2. BHAGWAT, M.J.; Celis, J.P. and ROSS J.R, Transactions of the institute of Metal Finishing, V61, 1983.
3. Callister, W.D., Ciência e Engenharia de Materiais, 5° ed, LTC editora, 1999, p.358-376.
4. Ponassian, Z. Banho de Níquel Tipo Watts: Função dos principais constituintes, Matérias técnicas, p.32-38, 1995.
5. Ponassian, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em estruturas metálicas, 1° ed, São Paulo: IPT, 1993, V.2, p.590-594.
6. Celis, J.P.; et al: Mechanism of Electrolytic Composites Plating: Survey and trends, Trans. IMF, V.69, n.4, p.133-139, Abril 1991.
7. Graydon J.W., Kirk D.W.: Suspension Electrodeposition of Phosphorus and copper, Journal of Electrochemical Society, V.137, n.7, p.2061-2066,1990.
8. Medeliene, V.: The influence of B₄C and SiC additions on the morphological, physical, chemical and corrosion properties of Ni coatings, Surface and Coatings Technology, V.154, p.104-111, 2002.
9. 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.
10. 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, 239p., These de Doctorat, Laboratoire de chimie des Materiaux Inorganiques, Université Paul Sabatier.
11. Brandes, E.A. and Goldthorpe, D., Metallurgia, V.76, 195p., 1967.
12. Parker, K.: Hardness and Wear Resistance Tests of Electroless Nickel Deposits, Plating, p.834-841, 1974.
13. Jin, J.: Effects of Complexing Agent on the Morphology and Porosity of Electroless Nickel Deposits, trans. IMF, V.77, n.5, p.181-184, 1999.
14. Bragwat, M.J.; Celis, J.R.: Adsorption of Cations on Alumina in Relation to Codeposition With Nickel, Trans. IMF, V.134, n.6, p.1402-1408, 1987.

15. Johal, C.P.S.; Kalantary, M.R.; Gabe D.R.: Vibratory Agitation for Electrodeposition: III electrodeposition of composites, Trans. IMF, V.67, p.31-34, 1989.
16. Matsuda, H.; et al: Effect of Surfactantes Addition on the Suspension of PTFE Particles in Electroless Plating Solutions, Trans IMF, V.73, n.1, p.16-18, 1995.
17. Benea, L.; Bonora, P.L.; Borello, A.; Martelli, S.: Wear corrosion proprieties of nano-structured SiC-nickel composite coatings obtained by electroplating, Wear, V.249, p.995-1003, 2002.
18. Garcia, I.; Fransaer, J.; Celis, J.P.: Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coating conteining micron and submicron SiC particles, V.148, p.171-178, 2001.
19. Fawzy, M.H.; Ashour, M.M.; El-Haulim, A.M.: Effect of some operating variables on the characterirtics of electrodeposited Ni- α -Al₂O₃ and Ni-TiO₂ composites, Trans IMF, 1996.
20. Metals Handbook, 9º edição Metals Park: Electroless Nickel Plating, ASM, 1982, V.5, Surface cleaning, finishing and coating, p.219-243.
21. Malfatti C.F. Dissertação de Mestrado, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
22. Hart, A.C.; NICKEL, v.4, nº1 p.1, setembro,1998.