

Título da Dissertação

***“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ELETORREVESTIMENTOS
COMPÓSITOS Ni-Nb”***

RÔMULO QUEIROZ FRATARI

Lorena – SP – Brasil

Março/2005

Título

**“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ELETORREVESTIMENTOS COMPÓSITOS Ni-
Nb”**

RÔMULO QUEIROZ FRATARI

Dissertação apresentada à Comissão
Examinadora do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Materiais da Faculdade de
Engenharia Química de Lorena para obtenção
do título de “**Mestre em Engenharia de
Materiais**”

Área de Concentração: “Materiais Metálicos,
Cerâmicos e Poliméricos”

Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin
Orientador

Banca Examinadora: Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin - DEMAR/FAENQUIL
Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato – FEG/UNESP
Prof. Dr. Antonio Fernando Sartori – DEMAR/FAENQUIL

Lorena – SP/Março/2005

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
DEMAR/FAENQUIL

F844o	Fratari, Rômulo Queiroz Obtenção e caracterização de eletrorevestimentos compósitos Ni-Nb/ Rômulo Queiroz Fratari. – Lorena, 2005. 88f.: il.; 30cm.
	Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Engenharia de Materiais.
	Orientador: Alain Laurent Marie Robin
	1. Eletrodeposição 2. Níquel 3. Nióbio 4. Compósitos I. Robin, Alain Laurent Marie, Orient. II. Título.
	CDU 669.018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me proporcionado sabedoria, equilíbrio, paciência, saúde e discernimento.

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta e indiretamente de muitas pessoas. Os meus sinceros agradecimento e gratidão a todas, e especialmente:

Ao Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin – FAENQUIL-DEMAR, não só pela orientação técnica e científica, mas principalmente pela amizade, incentivo e pelo exemplo de vida.

Ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim - FAENQUIL/DEMAR, pela colaboração e concessão do nióbio utilizado no trabalho, incentivo e pela valiosa atenção.

Ao Msc. Jorge Luiz Rosa - FAENQUIL/DEMAR, pela amizade, incentivo, auxílio e importante colaboração na realização deste trabalho.

Ao Doutor Rosinei B. Ribeiro pelas valiosas contribuições ao trabalho.

Ao Doutorando Geovani Rodrigues - FAENQUIL/DEMAR, pela amizade e auxílio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki - FAENQUIL/DEMAR, pelas dicas e realização dos testes de Difractometria de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Júnior - FAENQUIL/DEMAR, pela colaboração, apoio e incentivo.

Ao Doutorando Gilbert Silva - FAENQUIL/DEMAR, pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein e ao técnico Manoel Francisco do Santos Filho - FEG/UNESP, pelo auxílio e colaboração na realização dos testes de dobramento.

Aos funcionários da oficina mecânica do FAENQUIL/DEMAR, Beto, José Carlos, Bananeira, Lili, Valdir Donizete, Batatinha, Luizão, Corujinha, em fim todos que colaboram na realização deste trabalho.

Às secretárias da Pós-Graduação da FAENQUIL/DEMAR, pela dedicação e alegria e qualidade no atendimento.

E a todos que de alguma forma colaboram para a realização deste trabalho.

“ E não sabendo que era impossível ele foi lá e fez ”

(Maquiavel)

ÍNDICE

Índice	i
Índice de figuras	iv
Índice de tabelas	ix
Resumo	xi
Abstract	xii
1-Introdução	1
2-Revisão bibliográfica	4
2.1- Eletrorevestimentos de níquel	4
2.1.1- Eletrólitos usados	4
2.1.1.1- Eletrólitos de cloreto de níquel	5
2.1.1.2- Eletrólitos de sulfato de níquel	5
2.1.1.3- Eletrólitos de sulfamato de níquel.	6
2.1.2- Propriedades dos eletrorevestimentos de níquel	8
2.1.2.1- Propriedades físicas	8
2.1.2.2- Propriedades mecânicas	8
2.1.2.3- Resistência à corrosão	10
2.2- Eletrorevestimentos compósitos de níquel + partículas	12
2.2.1- Tipos de partículas incorporadas	12
2.2.1.1- Partículas cerâmicas	13
2.2.1.2- Partículas poliméricas	18
2.2.1.3- Partículas metálicas	20
2.2.1.4- Outras	21
2.2.2- Fatores de eletrodeposição influenciando a quantidade de partículas incorporadas	22
2.2.2.1- Tamanho médio das partículas	22
2.2.2.2- Concentração das partículas no eletrólito	23

2.2.2.3- pH do banho eletrolítico	27
2.2.2.4- Temperatura do banho eletrolítico	29
2.2.2.5- Densidade de corrente catódica	31
2.2.2.6- Velocidade de agitação do banho	33
2.2.3- Mecanismos de co-deposição	34
3- Materiais e Métodos	37
3.1- Preparação dos eletrorevestimentos Ni+Nb	37
3.1.1- Célula de eletrólise e equipamentos utilizados	37
3.1.2- Preparação do substrato e do banho eletrolítico	37
3.1.3- Eletrodeposição de Ni e compósitos Ni+Nb	39
3.1.4- Preparação dos pós de nióbio	41
3.2- Caracterização dos eletrorevestimentos Ni+Nb	43
3.2.1- Caracterização dos revestimentos quanto à morfologia e microestrutura	43
3.2.2- Medição da microdureza e da rugosidade dos depósitos e avaliação qualitativa da aderência.	45
3.2.3 – Comportamento eletroquímico em meios de NaCl e H ₂ SO ₄	47
4-Resultados e Discussão	48
4.1- Ensaios preliminares para obtenção de revestimentos de níquel a partir do banho Watts	48
4.2- Obtenção de compósitos Ni+Nb a partir de pós de Nb de tamanho 50 µm	50
4.3- Obtenção de compósitos Ni+Nb a partir de pós de Nb de tamanho 20 µm	53
4.3.1- Quantidade de partículas incorporadas	56
4.3.2- Morfologia superficial dos revestimentos	61
4.3.3- Microdureza dos revestimentos	66
4.3.4- Aderência dos revestimentos	70
4.3.5- Resistência à corrosão dos revestimentos	74

4.3.6- Efeito da concentração de partículas de Nb suspensas no banho eletrolítico	77
5- Conclusões	82
6- Referências bibliográficas	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Efeito de diferentes compostos de enxofre sobre as tensões internas em eletrorevestimentos de Ni obtidos em banhos de sulfamato [30].	9
Figura 2:	Influência do pH (a), temperatura (b), densidade de corrente catódica (c) e concentração de NiCl_2 (d) nas propriedades mecânicas de eletrorevestimentos de Ni obtidos em banho Watts [25].	10
Figura 3:	Influência da quantidade de partículas incorporadas na microdureza (kgf/mm^2) de eletrorevestimentos compósitos Ni+ Si_3N_4 [35].	15
Figura 4:	Influência da quantidade de partículas incorporadas e do seu tamanho na microdureza de eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [4].	15
Figura 5:	Influência da quantidade de partículas incorporadas na resistência ao desgaste de eletrorevestimentos compósitos Ni+ Si_3N_4 [35].	16
Figura 6:	Influência da quantidade de partículas incorporadas no coeficiente de fricção de eletrorevestimentos compósitos Ni+ Si_3N_4 [35].	16
Figura 7:	Perda de massa de eletrorevestimentos de Ni e compósitos Ni+ B_4C e Ni+SiC em função do tempo de exposição em teste de névoa salina a pH 6 [5].	17
Figura 8:	Influência da quantidade de partículas incorporadas na microdureza de eletrorevestimentos compósitos Ni+Al [17].	20
Figura 9:	Influência da quantidade de partículas incorporadas nas curvas de polarização catódica de eletrorevestimentos compósitos Ni+Ti em soluções 5M NaOH: (1) Ni; (2) Ni+Ti (21%); (3) Ni+Ti (24%); (4) Ni+Ti (49%) [15].	21
Figura 10:	Influência do tamanho das partículas na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].	22
Figura 11:	Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].	24

Figura 12: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [8].	24
Figura 13: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+ B ₄ C e Ni+SiC [5].	25
Figura 14: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+PTFE [13].	25
Figura 15: Influência do concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].	26
Figura 16: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+Ti: (a) porcentagem de Ti; (b) porcentagem de Ni; e em eletrorevestimentos compósitos Ni-P+Ti: (c) porcentagem de Ti; (d) porcentagem de Ni [14].	26
Figura 17: Influência do pH do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].	28
Figura 18: Influência do pH do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+HAp [18].	29
Figura 19: Influência da temperatura do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].	30
Figura 20: Influência da temperatura do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].	30
Figura 21: Influência da temperatura do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+HAp [18].	31

Figura 22: Influência da densidade de corrente catódica na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].	31
Figura 23: Influência da densidade de corrente catódica na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].	32
Figura 24: Influência da velocidade de agitação do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+PTFE [13].	33
Figura 25: Influência da velocidade de agitação do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].	34
Figura 26: (a) Suporte usado para as amostras e os anodos. (b) Galvanostato e célula eletroquímica, durante uma corrida de eletrólise.	38
Figura 27: Imagens obtidas por MEV dos pós de Nb de tamanho 50 μm (a) e 20 μm (b).	41
Figura 28: Difractogramas de raios-X (a) dos pós de nióbio usados e (b) do padrão de Nb obtido da ficha JCPDS 35.0789 [49].	42
Figura 29: Transformação de uma imagem da região de um compósito Ni+Nb (esquerda) para binário (direita) pelo programa Scion Image.	45
Figura 30: (a) Dispositivo adotado para avaliação da aderência dos revestimentos pelo teste de dobramento; (b,c) primeira etapa; (d) segunda etapa	46
Figura 31: Imagens obtidas por MEV da superfície (a) e da seção transversal (b) de um revestimento de níquel (10 mA/cm^2 ; 400 rpm).	48
Figura 32: Difractograma de raios-X para um depósito de níquel obtido no banho Watts usado com 10 mA/cm^2 .	49
Figura 33: Difractograma de raios-X de um revestimento compósito Ni+Nb usando pós de Nb de tamanho 50 μm .	51

Figura 34:	Imagens obtidas por MEV de duas seções transversais (a) e (b) e da superfície (c) de um revestimento compósito obtido a partir de partículas de Nb 50 μm (10 mA/cm^2 ; 550 rpm).	52
Figura 35:	Espectro do Nb obtido por EDS pontual sobre as partículas claras das figuras 34a e 34b.	53
Figura 36:	Espectro de difração de raios-X obtido para o revestimento obtido com 40 mA/cm^2 e 400rpm.	54
Figura 37:	Imagens superficiais obtidas por MEV de um revestimento compósito Ni+Nb obtido com partículas de Nb 20 μm (20 mA/cm^2 e 400 rpm).	55
Figura 38:	Imagens de seção transversal obtidas por MEV de um revestimento compósito Ni+Nb obtido com partículas de Nb 20 μm (20 mA/cm^2 e 400 rpm).	55
Figura 39:	Imagens obtidas por MEV da seção transversal de um revestimento obtido usando pós de Nb de 20 μm , densidade de corrente catódica de 40 mA/cm^2 e velocidades de agitação de 240, 400 e 550 rpm.	57
Figura 40:	Quantidade de partículas incorporadas como uma função da densidade de corrente catódica.	58
Figura 41:	Quantidade de partículas incorporadas como uma função da velocidade de agitação da solução.	60
Figura 42:	Micrografias obtidas por MEV da superfície de um revestimento compósito Ni+Nb (20 mA/cm^2 ; 400rpm) usando (a) o modo elétrons secundários e (b) uma mistura elétrons secundários / elétrons retroespalhados.	61
Figura 43:	Crescimento de compósitos metal + partículas usando partículas de pequeno (a) e grande tamanho (b).	62
Figura 44:	Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação 240 rpm e densidades de corrente (a) 10, (b) 20 e (c) 40 mA/cm^2 .	63
Figura 45:	Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação de 400 rpm e densidades de corrente (a) 10, (b) 20 e (c) 40 mA/cm^2 .	64
Figura 46:	Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação de 550 rpm e densidades de corrente (a) 10, (b) 20 e (c) 40 mA/cm^2 .	65

Figura 47: Microdureza dos revestimentos compósitos Ni+Nb e de revestimentos de Ni eletrolítico, obtidos com agitação de 400 rpm, em função da densidade de corrente catódica.	66
Figura 48: Imagens de MEV de seções transversais atacadas de revestimentos de (a) Ni puro e (b) compósitos Ni+Nb usando uma densidade de corrente catódica de 40 mA/cm ² e velocidade de agitação de 400 rpm.	69
Figura 49: Fotografias ilustrando os diferentes comportamentos dos revestimentos quando submetidos à primeira etapa do teste de aderência	72
Figura 50: Fotografias ilustrando os diferentes comportamentos dos revestimentos quando submetidos à segunda etapa do teste de aderência	73
Figura 51: Qualificação da aderência dos revestimentos Ni+Nb como uma função da densidade de corrente e da velocidade de agitação da solução (P: Pobre; R: Regular; B: Boa)	73
Figura 52: Curvas de polarização obtidas à temperatura ambiente para o substrato de aço, e revestimentos de Ni puro (10 mA/cm ² e 400 rpm) e de compósitos Ni+Nb (10 mA/cm ² , 240 rpm e 11 % Nb; 10 mA/cm ² , 400 rpm e 19 % Nb) em soluções de (a) 3% NaCl e (b) 20% H ₂ SO ₄ .	75
Figura 53: Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação de 550 rpm, densidade de corrente catódica de 40 mA/cm ² e concentrações de partículas de Nb no banho eletrolítico de (a) 40 g/L e (b) 20 g/L.	77
Figura 54: Imagens obtidas por MEV de seções transversais de revestimentos compósitos Ni + Nb usando uma densidade de corrente de 40 mA/cm ² nas seguintes condições: (a) 20 g/L e 400 rpm, (b) 20 g/L e 550 rpm, (c) 40 g/L e 400 rpm e (d) 40 g/L e 550 rpm.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Composição típica de eletrólitos de sulfamato de níquel.	7
Tabela 2:	Propriedades físicas de depósitos de níquel [29].	8
Tabela 3:	Influência do tipo de banho eletrolítico nas tensões residuais em eletrorevestimentos de Ni [30].	9
Tabela 4:	Resistência à corrosão do níquel em soluções desaeradas de ácido sulfúrico [1].	11
Tabela 5:	Resistência à corrosão do níquel em soluções aeradas de ácido acético [1].	12
Tabela 6:	Resistência à corrosão do níquel em soluções de hidróxido de sódio [1].	12
Tabela 7:	Influência da quantidade de partículas incorporadas na microdureza, resistência ao desgaste e coeficiente de fricção de eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [7].	14
Tabela 8:	Potencial e densidade de corrente de corrosão do Ni e de compósitos Ni+SiC em soluções de NaCl 0,6M [38].	17
Tabela 9:	Potencial e densidade de corrente de corrosão do Ni e de compósitos Ni+mica em soluções de NaCl 5% [39].	18
Tabela 10:	Efeito da percentagem das partículas de polietileno no compósito sobre a microdureza do revestimento [12].	18
Tabela 11:	Influência da incorporação de partículas no coeficiente de fricção e resistência ao desgaste de eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].	19
Tabela 12:	Influência da quantidade de partículas incorporadas na resistência a corrosão em soluções de NaCl 3,5% de eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].	19
Tabela 13:	Porcentagem atômica de Ti no filme em função da concentração molar de TiO ₂ [11].	27
Tabela 14:	Banho Watts típico para eletrodeposição de níquel [25].	39
Tabela 15:	Composição típica (ppm-peso) dos pós de nióbio 200-325 mesh e 400-500 mesh [48].	42

Tabela 16	Condições experimentais adotadas para a eletrodeposição de compósitos Ni+Nb.	50
Tabela 17:	Microdureza dos eletrorevestimentos de níquel obtidos neste trabalho e dados da literatura [29] em função da densidade de corrente.	67
Tabela 18:	Potencial de corrente nula $E_{i=0}$ e densidade de corrente de corrosão i_{corr} para o substrato de aço e os revestimentos de Ni e compósitos Ni+11% Nb e Ni+19% Nb em soluções de 3% NaCl e 20% H_2SO_4 à temperatura ambiente.	76
Tabela 19:	Rugosidade média Ra (em μm) dos revestimentos compósitos Ni+Nb obtidos usando 40 g/L de partículas de Nb no eletrólito (os valores correspondentes à concentração 20 g/L são também apresentados para comparação).	78
Tabela 20:	Quantidade de partículas de Nb incorporadas (%) nos revestimentos compósitos Ni+Nb obtidos usando 40 g/L de partículas no eletrólito (os valores correspondentes à concentração 20 g/L são também apresentados para comparação).	80
Tabela 21:	Microdureza dos revestimentos compósitos Ni+Nb obtidos usando 40 g/L de partículas de Nb no eletrólito (os valores correspondentes à concentração 20 g/L são também apresentados para comparação).	81

RESUMO

A co-deposição de níquel eletrolítico e partículas cerâmicas, poliméricas ou metálicas está sendo usada para melhorar certas propriedades dos eletrorevestimentos, como dureza, resistência ao atrito, poder lubrificante, resistência à corrosão e propriedades eletrocatalíticas. As propriedades destes revestimentos compósitos são influenciadas pela composição do banho, pH, temperatura, densidade de corrente catódica, velocidade de agitação da solução, concentração das partículas na solução e seu tamanho. Neste trabalho, revestimentos compósitos Ni+Nb foram obtidos sobre aço carbono 1020 por eletrodeposição galvanostática, a partir de um banho Watts (300 g/L NiSO₄ + 45 g/L NiCl₂ + 40 g/L H₃BO₃), contendo 20 g/L de pós de Nb de granulometria 20 e 50 µm, mantidos em suspensão por agitação magnética. O pH da solução foi mantido a 3,5 e a temperatura foi fixada a 60°C. O efeito da densidade de corrente catódica, da velocidade de agitação da solução e do tamanho das partículas sobre a quantidade de partículas de Nb incorporadas foi estudado. Três velocidades de agitação foram usadas, 240, 400 e 550 rpm. Densidades de corrente catódica de 10, 20 e 40 mA/cm² foram aplicadas durante 6h52min, 3h26min e 1h43min, respectivamente, visando obter espessuras próximas de 100 µm. Observações por MEV e análises por EDS e difratometria de raios-X comprovaram a incorporação do Nb ao Ni eletrolítico em todas as condições investigadas. Os banhos contendo pós de granulometria 50 µm levaram a revestimentos com poucas partículas incorporadas (tipicamente de 1 a 2%) e distribuídas de maneira não homogênea. Ao contrário, usando pós de tamanho médio 20 µm, obteve-se revestimentos contendo de 8,5 a 19% de partículas, e bem distribuídas. A velocidade de agitação 400 rpm conduziu à maior quantidade de partículas incorporadas (16 a 19%) para todas as densidades de corrente usadas. Os revestimentos obtidos usando 400 rpm também foram os menos rugosos (Ra de 5,5 a 12 µm). A microdureza destes revestimentos foi superior àquela do Ni eletrolítico obtido nas mesmas condições de eletrólise, devido a um refinamento dos grãos de Ni nos revestimentos compósito. De um modo geral, a aderência dos revestimentos compósitos, avaliada pelo teste de dobramento, foi boa. A resistência à corrosão dos revestimentos Ni+Nb em soluções de 3% NaCl e 20% H₂SO₄ à temperatura ambiente foi maior do que àquela do Ni puro e mostrou uma tendência de aumentar com o aumento da quantidade de Nb incorporado.

ABSTRACT

The co-deposition of electrolytic nickel with ceramic, polymeric and metallic particles is being used in order to improve some properties of the electrodeposits, such as hardness, wear resistance, lubrication, corrosion resistance and catalytic properties. The properties of the composites are influenced by electrolyte composition, pH, temperature, cathodic current density, stirring rate of the solution, particles concentration and size. In this work, Ni+Nb composite coatings were obtained on 1020 carbon steel by galvanostatic electrolysis of Watt's nickel bath (300 g/L NiSO₄ + 45 g/L NiCl₂ + 40 g/L H₃BO₃), containing 20 g/L niobium powders of 20 e 50 μm mean size, suspended in the electrolyte by magnetic stirring. The solution pH was 3,5 and the temperature was maintained at 60°C. The effect of cathodic current density, stirring rate of the electrolyte and size of the Nb particles on the volume fraction of co-deposited Nb particles was investigated. Three stirring rates were investigated, 240, 400 e 550 rpm. Cathodic current densities of 10, 20 e 40 mA/cm² were applied for 6h52min, 3h26min e 1h43min, respectively, in order to obtain 100 μm thick coatings. SEM observations and EDS and XRD analyses proved the incorporation of Nb in Ni layers in all investigated conditions. The bathes containing the largest Nb powders (50 μm mean size) led to low Nb content coatings (typically 1 to 2%) and inhomogeneous distribution of particles. On the contrary, using 20 μm mean size particles, coatings with 8.5 to 19% Nb content and good particles distribution were obtained. In this case, the 400 rpm stirring rate led to the highest Nb content (16 to 19%) for all current densities investigated and the smoothest coatings (Ra of 5.5 to 12 μm). The microhardness of these composite coatings was higher than that of electrolytic Ni obtained under the same electrolysis conditions, due to Ni grain refining. The adhesion of the composites coatings evaluated using U-bend test was generally good. The corrosion resistance of the Ni+Nb composite layers evaluated in 3% NaCl and 20% H₂SO₄ at room temperature was higher than that of pure Ni and tended to increase as Nb content in the deposits increased.

1-Introdução

Um revestimento é utilizado sobre um determinado material para modificar suas propriedades, tais como suas características físicas e/ou químicas.

O níquel é um material largamente aplicado na indústria como revestimento para fins decorativos ou para oferecer resistência à corrosão a componentes menos nobres, como o aço, submetidos a ambientes agressivos, tanto ácidos como básicos. O níquel possui uma excelente resistência à corrosão em soluções alcalinas e em meios ácidos diluídos (como soluções diluídas de ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico), com exceção do ácido nítrico. O níquel apresenta uma moderada resistência à oxidação a altas temperaturas ao ar ou oxigênio e uma boa resistência a gases de halogênios tais como Cl_2 e F_2 a elevadas temperaturas [1]. O níquel é altamente resistente em soluções de cloretos e sulfatos de sódio mas é facilmente atacado pelo amoníaco e soluções de persulfato de amônio e cianeto de sódio [2].

Uma outra aplicação do níquel se encontra em processos eletroquímicos, como material de eletrodo, em particular para a reação de desprendimento de hidrogênio, devido a sua alta atividade catalítica.

A fim de melhorar certas propriedades dos revestimentos de níquel, várias pesquisas foram desenvolvidas incorporando aos depósitos, na sua grande maioria obtidos por eletrodeposição, partículas de materiais cerâmicos, poliméricos ou metálicos [3-19]. A técnica de eletrodeposição de compósitos à base de níquel consiste em realizar a eletrólise de uma solução eletrolítica de níquel contendo partículas de uma segunda fase em suspensão, durante a qual estas se incorporam ao eletrorevestimento. A aplicação desta técnica não se restringe ao níquel eletrolítico. Encontram-se trabalhos com outros metais como matriz, tais como Zn-Ni + SiC [20], Ag + ZrO_2 [21], Cr + $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ [22], Co + TiO_2 [23], Ni químico + SiC [24], para citar os mais recentes.

Dentre os materiais cerâmicos incorporados ao níquel eletrolítico, se encontram principalmente os carbeto SiC [3-7], B_4C [5] e os óxidos Al_2O_3 [9,10], ZrO_2 [9], TiO_2 [11]. A incorporação destas partículas cerâmicas influencia certas propriedades dos revestimentos, principalmente a microdureza e a resistência à abrasão, mas também a resistência à corrosão.

Partículas de materiais poliméricos foram também co-depositadas com o níquel eletrolítico, como polietileno [12] e politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon) [13], para diminuir o coeficiente de fricção do revestimento e conferir propriedades anti-adesivas. A presença da segunda fase polimérica também pode influenciar a resistência à corrosão.

Partículas metálicas foram também incorporadas aos revestimentos eletrolíticos de níquel, como o Ti [14-16] e o Al [17], tendo influência sobre as propriedades electrocatalíticas, a resistência à corrosão e a microdureza.

Pode-se citar ainda a incorporação ao níquel eletrolítico de partículas de hidroxiapatita para fins de biocompatibilidade em implantes cirúrgicos [18] e de pós de diamante para aumentar a dureza e a resistência à corrosão, e diminuir o coeficiente de fricção [19].

Os meios mais utilizados para a obtenção de revestimentos eletrolíticos de níquel são aqueles à base de sulfatos, chamados tipo Watts e os à base de sulfamatos [25]. Os banhos à base de sulfamatos conduzem a revestimentos de níquel com baixos níveis de tensões residuais trativas, podendo até apresentar tensões compressivas. Portanto, a utilização destes banhos é especialmente recomendada para aplicações que requerem baixos níveis de tensões nos eletrodepósitos, como em peças eletroformadas, ou em componentes revestidos submetidos a esforços mecânicos cíclicos. A vantagem dos banhos tipo Watts, apesar dos revestimentos apresentarem maior nível de tensões internas trativas, é seu baixo custo e a maior facilidade de controle em relação aos banhos sulfamatos.

Em relação aos eletrodepósitos compósitos com matriz de níquel, os eletrólitos utilizados nos estudos se dividem igualmente entre os banhos de sulfatos [4-6, 8, 11-12, 18] e de sulfamatos [3, 7, 9-10, 13, 17, 19].

Os principais parâmetros que afetam a quantidade de partículas incorporadas, e conseqüentemente as propriedades finais dos revestimentos, são os parâmetros de eletrodeposição (composição do banho, pH, temperatura, densidade de corrente catódica, velocidade de agitação da solução) e os parâmetros relacionados aos particulados (concentração no banho eletrolítico e tamanho médio de partículas). Assim, é necessário o ajuste destes parâmetros para se obter revestimentos com propriedades desejadas.

Poucas informações são disponíveis a respeito de compósitos Ni+Nb [26]. Neste trabalho, os revestimentos foram obtidos pelo processo de redução química e o estudo foi

focalizado nos tratamentos térmicos dos compósitos para investigar reações no estado sólido entre a matriz de Ni e as partículas de Nb.

Nenhum trabalho sobre a obtenção de revestimentos compósitos Ni+Nb pela rota eletroquímica foi encontrado até o presente momento na literatura.

O nióbio possui uma excelente resistência à corrosão na maioria dos meios aquosos devido a formação de um filme superficial de óxidos muito estável, mas pode ser severamente atacado em soluções ácidas concentradas e quentes e nas bases [27]. Foi também relatado que o nióbio pode apresentar um baixo sobrepotencial de hidrogênio em meios aquosos [28]. Assim, pode ser esperado que a incorporação de partículas de Nb a uma matriz de Ni tenha efeitos positivos na resistência à corrosão dos revestimentos e na sua atividade catalítica frente ao desprendimento de hidrogênio.

O objetivo do presente trabalho foi então a obtenção de revestimentos compósitos Ni+Nb pelo processo eletrolítico, sua caracterização morfológica e microestrutural e a avaliação de algumas de suas propriedades como rugosidade, aderência, microdureza e resistência à corrosão.

Na primeira parte do trabalho, são apresentados os principais banhos usados para a eletrodeposição de níquel e as características dos eletrorrevestimentos de níquel puro. São também descritos os tipos e as propriedades dos revestimentos compósitos Ni + partículas e mostrados quais são os principais parâmetros de co-deposição e como eles influenciam as características dos revestimentos. Alguns mecanismos propostos na literatura de incorporação das partículas junto a uma matriz metálica são apresentados.

Na sequência, o aparato experimental empregado para a obtenção dos revestimentos compósitos Ni+Nb e as metodologias usadas para a caracterização e a avaliação destes revestimentos são descritos.

Os resultados da análise morfológica dos revestimentos e da quantidade de partículas incorporadas são apresentados e analisados em função da densidade de corrente catódica, velocidade de agitação da solução, tamanho e quantidade de partículas de Nb no banho eletrolítico. A rugosidade, a microdureza e a aderência dos revestimentos compósitos são também avaliadas. A resistência à corrosão dos compósitos em soluções de cloreto de sódio e ácido sulfúrico é analisada em função da quantidade de partículas incorporadas, através da técnica de polarização potenciodinâmica.

2-Revisão bibliográfica

2.1- Eletrorevestimentos de níquel

Os revestimentos eletrolíticos de níquel são utilizados extensivamente para fins decorativos (80% de suas aplicações), aplicações em engenharia (por sua resistência à corrosão e ao desgaste por exemplo) e fabricação de peças eletroformadas (moldes entre outras).

2.1.1- Eletrólitos usados

Os eletrorevestimentos de níquel são obtidos por eletrólise de uma solução aquosa composta basicamente de :

1) Um sal de níquel propiciando uma quantidade inicial de íons metálicos para serem reduzidos sobre o substrato. Os mais utilizados são o sulfato e o sulfamato de níquel.

2) Um sal condutor para aumentar a condutividade elétrica do eletrólito e melhorar a solubilidade anódica. O mais utilizado é o cloreto de níquel.

3) Uma substância tampão para evitar a elevação de pH da solução próximo ao catodo e a conseqüente formação de sais ou hidróxidos. A mais importante é o ácido bórico.

São também usados :

1) Substâncias para evitar a formação de poros, chamados umectantes.

2) Abrilhantadores para niquelação brilhante e semibrilhante, constituídos em sua maioria por substâncias orgânicas.

3) Aditivos para aumentar a dureza, também de origem orgânica.

Os eletrólitos podem ser divididos em 3 grupos principais: Os eletrólitos de cloreto de níquel, de sulfato de níquel e de sulfamato de níquel.

Existem também banhos de fluorborato de níquel, de sulfato de amônio, citrato e cloreto de amônio e pirofosfato, mas de uso mais restrito.

2.1.1.1- Eletrólitos de cloreto de níquel

Os eletrólitos de cloreto podem ser constituídos somente de cloreto de níquel ou de altas concentrações de cloreto de níquel com sulfato de níquel.

O banho constituído somente de cloreto foi formulado em 1939 por Wesley e Carey, sendo chamado de banho de cloreto, cuja composição é:

300 g/L de cloreto de níquel.

30 g/L de ácido bórico.

A composição utilizada atualmente contém também sulfato de níquel, a saber:

200 g/L de cloreto de níquel.

100 g/L de sulfato de níquel.

40 g/L de ácido bórico.

As condições de operação empregadas com esse eletrólito são:

Temperatura de 40 a 70 ° C.

pH de 2,5 a 4,0.

Densidade de corrente catódica de 30 a 100 mA/cm².

As vantagens dos eletrólitos de cloreto são:

- 1) Maior condutividade elétrica podendo-se empregar tensões menores usando as mesmas densidades de corrente catódica, resultando em economia de energia.
- 2) Melhor distribuição do metal no catodo (poder de nivelamento), podendo-se obter uma maior espessura de depósito.
- 3) Em peças de perfis complicados consegue-se obter uma camada mínima de níquel nas partes desfavoráveis (reentrâncias) em menor espaço de tempo.

2.1.1.2- Eletrólitos de sulfato de níquel

Os eletrólitos de sulfato são aqueles cujo componente principal é o sulfato de níquel. Tal eletrólito foi formulado em 1916 por O. P. Watts, sendo chamado até hoje de banho Watts. Um exemplo de composição típica desse eletrólito é:

310 g/L de sulfato de níquel

50 g/L de cloreto de níquel

40 g/L de ácido bórico

As condições de operação empregadas com esse eletrólito são:

Temperatura de 40 a 70 ° C.

pH de 3 a 4.

Densidade de corrente catódica de 30 a 100 mA/cm².

O eletrólito de sulfato possui inúmeras vantagens:

- 1) Possui composição simples e o seu controle não é problemático.
- 2) O sulfato de níquel possui excelente pureza e tem um custo menor que o cloreto.
- 3) Os eletrólitos de sulfato de níquel não são tão corrosivos quanto os eletrólitos de cloreto de níquel.
- 4) As camadas de níquel obtidas com eletrólito de sulfato de níquel têm menor tendência à fragilização e menores níveis de tensões internas que aquelas obtidas com os eletrólitos de cloreto.

2.1.1.3- Eletrólitos de sulfamato de níquel.

O ácido amidossulfônico (HNH_2SO_3) forma com o níquel um sal de níquel chamado sulfamato de níquel ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$). O sulfamato de níquel possui uma boa solubilidade em água possibilitando a obtenção de um eletrólito rico em íons metálicos.

Nos eletrólitos de sulfamato a quantidade de cloreto deve ser mínima ou até mesmo nula, para que se obtenha camadas de níquel com boas características mecânicas.

Geralmente faz-se uso de um aditivo orgânico, sendo o mais utilizado o naftaleno-trissulfônico, para diminuir os níveis de tensões internas no depósito.

A tabela 1 mostra dois exemplos de composição típica.

Tabela 1: Composição típica de eletrólitos de sulfamato de níquel.

	Eletrólito I	Eletrólito II
Concentração	g/L	g/L
Sulfamato de níquel	450	350
Cloreto de níquel	–	10
Ácido bórico	30	40
Aditivo orgânico	Sim	Sim

As condições de operação, geralmente empregadas são:

Temperaturas de 30 a 59 ° C.

pH de 3 a 4.

Densidade de corrente catódica de 50 a 200 mA/cm².

A principal vantagem do emprego de um eletrólito de sulfamato é o baixo nível de tensões internas presentes no depósito, sendo muito menor que o dos depósitos obtidos a partir de eletrólitos de sulfato.

Entretanto, tal eletrólito possui algumas desvantagens, tais como:

- 1) No anodo, podem se formar produtos de decomposição, como o azodissulfonado, os quais podem influenciar negativamente a qualidade da camada de níquel.
- 2) Faz-se necessário usar substâncias de alta pureza e realizar uma limpeza seletiva contínua.
- 3) Os custos para a obtenção e manutenção de um eletrólito de sulfamato são bem superiores aos custos de um eletrólito de sulfato.

2.1.2- Propriedades dos eletrorevestimentos de níquel

As propriedades físicas e mecânicas dos revestimentos eletrolíticos de níquel e sua resistência à corrosão dependem muito do tipo de banho utilizado e, para um dado banho, das condições de eletrolise aplicadas, o que impossibilita uma apresentação genérica destas propriedades.

2.1.2.1- Propriedades físicas

A tabela 2 mostra, por exemplo, como o tipo de banho utilizado pode influir sobre a densidade, calor específico, coeficiente de expansão térmica e condutância térmica do níquel obtido.

Tabela 2: Propriedades físicas de depósitos de níquel [29].

Tipo de banho	Densidade g/cm ³	Calor específico cal/g/ ° C	Coeficiente de expansão térmica 10 ⁻⁶ /° C	Condutância térmica cal/cm/ s. cm ² /° C
Cloreto, 2 N Ni	8,90	-	13,6 – 17,0	-
Cloreto, 4 N Ni	8,86	-	13,6 – 17,0	-
Fluorborato	8,91	-	-	-
Sulfamato	8,93	-	13,6 – 17,0	-
Watts	8,905	0,1073	14,6 – 17,2	0,195 – 0,26
Níquel puro	8,902	0,1125	13,3	0,22

2.1.2.2- Propriedades mecânicas

Quanto às propriedades mecânicas, o tipo de banho escolhido influi no nível de tensões internas no revestimento de níquel (Tabela 3), o que afeta suas propriedades de resistência à fadiga.

Tabela 3: Influência do tipo de banho eletrolítico nas tensões residuais em eletrorevestimentos de Ni [30].

Tipo de banho	Tensão residual	
	Mpa	Psi
Sulfamato	59	8600
Fluorborato	119	17200
Sulfato	159	23100
Cloreto	228	33000

Espessura dos depósitos: 25 μm ; temperatura: 25 ° C; densidade de corrente: 323 A/dm²; soluções: 1M de níquel + 0,5 M de ácido bórico; pH: 4,0; substrato: cobre.

Para um mesmo banho (sulfamato no caso), a concentração de compostos contendo enxofre no eletrólito também afeta os níveis de tensões internas (Figura 1).

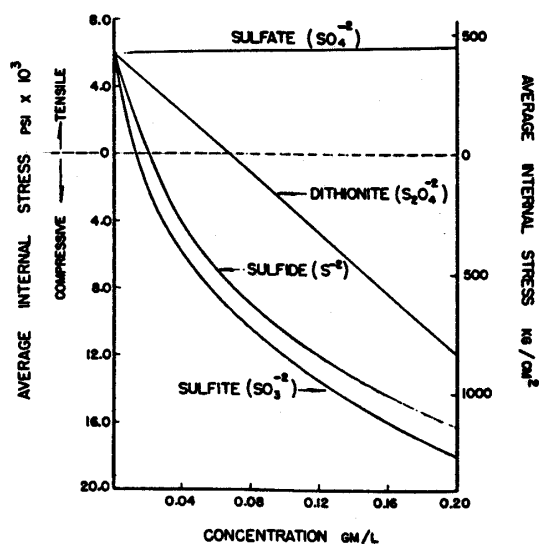


Figura 1: Efeito de diferentes compostos de enxofre sobre as tensões internas em eletrorevestimentos de Ni obtidos em banhos de sulfamato [30].

A figura 2 mostra também a grande influência dos parâmetros de eletrólise (pH, densidade de corrente catódica, temperatura e concentração de cloreto de níquel) em banhos Watts sobre algumas propriedades mecânicas dos revestimentos de níquel [25].

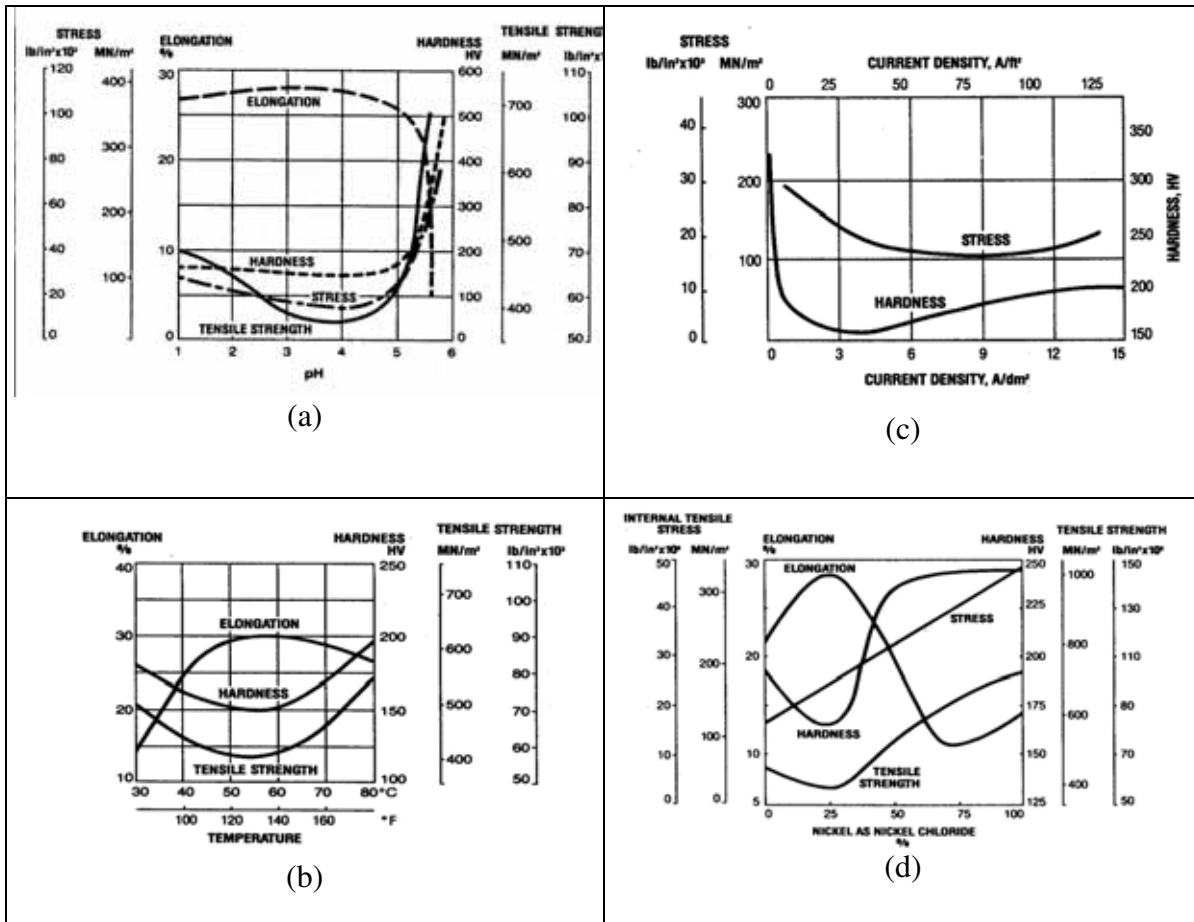


Figura 2: Influência do pH (a), temperatura (b), densidade de corrente catódica (c) e concentração de NiCl₂ (d) nas propriedades mecânicas de eletrorevestimentos de Ni obtidos em banho Watts [25].

2.1.2.3- Resistência à corrosão

A estrutura e orientação cristalina preferencial dos revestimentos, tamanho dos grãos, porosidade e pureza dos depósitos, fatores estes que dependem do tipo de banho e das condições de eletrólise, afetam também diretamente a resistência à corrosão dos eletrorevestimentos. Por exemplo, 10 ppm de cobre em revestimentos de níquel brilhante reduz a resistência à corrosão em 20 % em teste de névoa salina, enquanto 25 ppm de cobre a reduz em 50 % [30]. Também, o níquel brilhante (contendo de 0,04 a 0,15 % de enxofre) tem um comportamento mais ativo (menos nobre) que o níquel semi-brilhante (contendo 0,005 % de enxofre) [30].

De um modo geral, o níquel apresenta uma boa resistência à corrosão em vários tipos de meios aquosos. Por exemplo o níquel resiste em soluções desaeradas de ácido sulfúrico (tabela 4) e ácido clorídrico (exceto concentradas e/ou quentes) mas é fortemente atacado em soluções de ácido nítrico mesmo diluídas.

O níquel também apresenta uma boa resistência em soluções diluídas de ácido acético à temperatura ambiente mas é fortemente atacado em soluções concentradas e/ou quentes (tabela 5).

O níquel é também resistente à maioria das soluções de sais minerais (como cloreto e sulfato de sódio), mas é fortemente atacado em soluções de haletos oxidantes como o cloreto férrico e o cloreto cúprico. Os íons hipocloritos podem causar corrosão por pites.

O níquel não tem equivalente dentro dos materiais de engenharia usuais quanto à resistência à corrosão em meios alcalinos; a exceção é o hidróxido de amônio que, em concentrações acima de 1 %, ataca severamente o níquel formando complexos. A tabela 6 mostra a excelente resistência à corrosão do níquel em soluções de hidróxido de sódio.

Tabela 4: Resistência à corrosão do níquel em soluções desaeradas de ácido sulfúrico [1].

Concentração de ácido sulfúrico (%massa)	Temperatura (°C)	Duração do teste (horas)	Taxa de corrosão (10^{-3} polegada/ano)
2	21	5	2
5	18	100	2,2
5	30	24	9
5	60	100	10
5	78	20	30
5	77	120	21
10	21	96	1,7
10	77	120	12
20	21	5	4
70	38	24	29
95	21	20	71

1polegada = 25,4 mm

Tabela 5: Resistência à corrosão do níquel em soluções aeradas de ácido acético [1].

Concentração de ácido acético (%massa)	Temperatura (°C)	Duração do teste (horas)	Taxa de corrosão (10^{-3} polegada/ano)
2	85	384	47
6	30	96	6
6	70	20	6
10	30	20	90
20	30	20	130

Tabela 6: Resistência à corrosão do níquel em soluções de hidróxido de sódio [1].

Concentração de hidróxido de sódio (%massa)	Temperatura (°C)	Duração do teste (dias)	Taxa de corrosão (10^{-3} polegada/ano)
4	30	2	0,05
14	88	90	0,02
30-50	81	16	0,09
50	58	135	0,02
73	110	126	0,02

2.2- Eletrorevestimentos compostos de níquel + partículas

2.2.1- Tipos de partículas incorporadas

Os depósitos de níquel eletrolítico são amplamente aplicados na indústria para proteção contra a corrosão devido a sua alta resistência, tanto em meios ácidos, quanto em meios básicos. Os revestimentos de níquel são também muito utilizados em processos

eletroquímicos (desprendimento catódico de hidrogênio e desprendimento anódico de oxigênio) devido a sua alta atividade catalítica [14-16, 31-32].

Na intenção de alterar as propriedades dos depósitos de níquel, várias pesquisas têm sido efetuadas incorporando-se partículas sólidas suspensas na solução de deposição aos eletrorevestimentos. Tais partículas são carbetos metálicos (SiC, B₄C, WC) [4-7, 9, 20, 33], óxidos metálicos (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) [9-11, 23-25, 34], nitretos (Si₃N₄) [35], partículas metálicas (Ti, Al, Zr, W, Nb) [14-17, 26], partículas poliméricas (polietileno, politetrafluoretileno) [12, 13, 36], diamante [19], hidroxiapatita [18]. A incorporação destas partículas aos eletrorevestimentos, pode lhes conferir características tais como, boa atividade catalítica, boa resistência à corrosão, altos valores de microdureza e resistência a altas temperaturas, baixo coeficiente de fricção e boa resistência à abrasão. Tais características dependem do tipo de partículas co-depositadas e da quantidade, distribuição e tamanho destas partículas e das condições na qual a eletrodeposição é efetuada [3, 5, 7, 9, 10, 13-19, 24, 37].

A seguir são apresentados os diferentes tipos de partículas que podem ser incorporadas ao níquel eletrolítico e seus efeitos sobre algumas propriedades dos revestimentos. Vale salientar que estes efeitos não são genéricos, mas característicos do tipo de partícula mencionado.

2.2.1.1- Partículas cerâmicas

De um modo geral, a co-deposição de partículas cerâmicas junto a uma matriz de níquel, aumenta a microdureza do revestimento, se comparada a depósitos formados apenas por níquel e obtidos nas mesmas condições de eletrodeposição. Esse comportamento se deve ao fato da presença da fase cerâmica mudar a forma dos grãos de níquel, de colunar, para equiaxial, causando uma redução no diâmetro dos grãos de níquel e, conseqüentemente, um aumento na microdureza [9].

A microdureza do revestimento compósito Ni + partículas cerâmicas depende da quantidade de partículas incorporadas, bem como do seu tamanho.

A tabela 7 e a figura 3 mostram respectivamente o aumento da dureza dos revestimentos de Ni à medida que aumentam as quantidades de partículas de SiC e Si₃N₄

nos depósitos [7, 35]. A figura 4 mostra que além da quantidade de partículas incorporadas ao revestimento, o tamanho das partículas também influencia a dureza dos depósitos [4].

Da mesma forma, a presença de partículas cerâmicas nos revestimentos de níquel altera outras propriedades, como resistência à abrasão e coeficiente de atrito. A tabela 7 e a figura 5 mostram que a resistência à abrasão do revestimento de níquel aumenta com a concentração de partículas de SiC e Si₃N₄ incorporadas [7, 35].

Similarmente o coeficiente de fricção diminui com o aumento da quantidade de partículas de Si₃N₄ (figura 6) e SiC (tabela 7) incorporadas no revestimento de níquel [7, 35].

Tabela 7: Influência da quantidade de partículas incorporadas na microdureza, resistência ao desgaste e coeficiente de fricção de eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [7].

Quantidade de SiC no depósito (%)	Dureza (HV)	Perda de massa por desgaste (mg)	Coeficiente de fricção médio
0	225,2	15,10	0,52
1,9	252,1	12,03	0,56
2,5	292,8	9,61	0,56
4,4	321,8	7,65	0,53
5,2	349,2	7,05	0,47
6,9	428,6	5,53	0,47
9,2	476,5	5,02	0,48
7,9	378,5	6,23	0,46
9,8	499,1	4,29	0,45
11,5	545,5	2,71	0,47

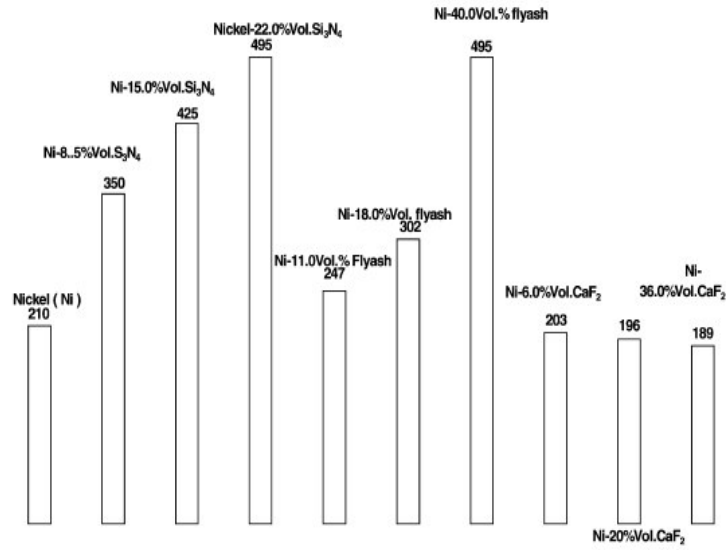


Figura 3: Influência da quantidade de partículas incorporadas na microdureza (kgf/mm²) de eletrorevestimentos compósitos Ni+Si₃N₄ [35].

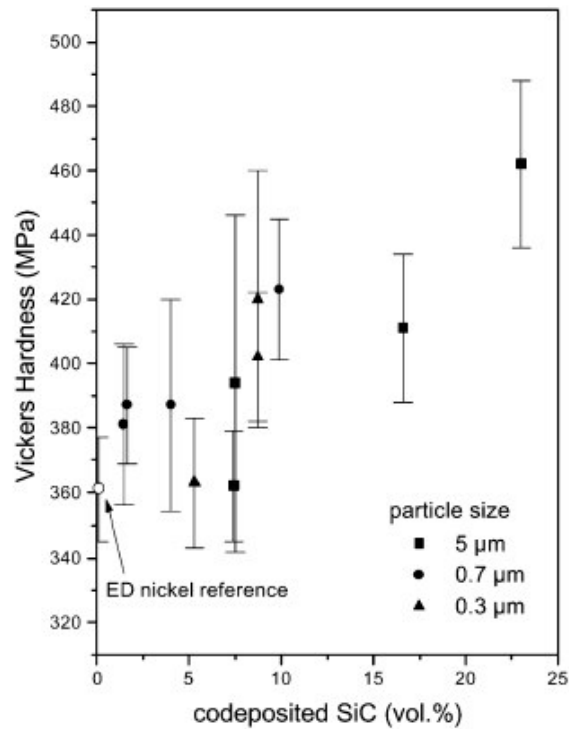


Figura 4: Influência da quantidade de partículas incorporadas e do seu tamanho na microdureza de eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [4].

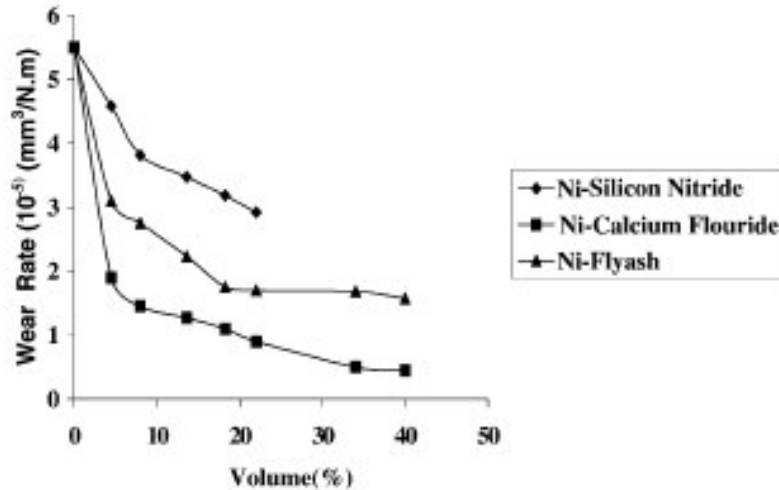


Figura 5: Influência da quantidade de partículas incorporadas na resistência ao desgaste de eletrorevestimentos compósitos Ni+Si₃N₄ [35]

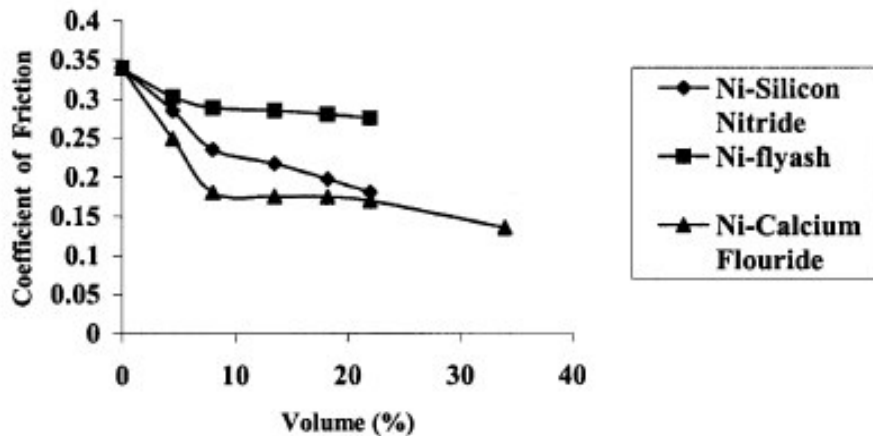


Figura 6: Influência da quantidade de partículas incorporadas no coeficiente de fricção de eletrorevestimentos compósitos Ni+Si₃N₄ [35]

Uma outra característica que a incorporação de partículas cerâmicas pode afetar significativamente, é a resistência à corrosão. A figura 7 mostra que a introdução de partículas de B₄C em matriz de níquel tende a diminuir a resistência à corrosão do revestimento em teste de névoa salina enquanto os revestimentos contendo SiC têm resistência similar ao do níquel puro.

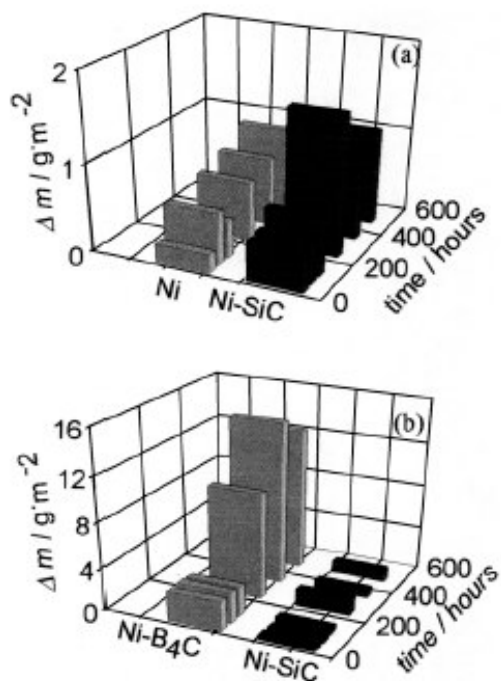


Figura 7: Perda de massa de eletrorevestimentos de Ni e compósitos Ni+B₄C e Ni+SiC em função do tempo de exposição em teste de névoa salina a pH 6 [5].

Em outro trabalho, Garcia et al [38] mostraram (Tabela 8) que a incorporação de partículas de SiC junto a uma matriz de níquel reduzia a densidade de corrente de corrosão em meio de NaCl 0,6M quando comparada à do Ni puro obtido nas mesmas condições. O aumento na quantidade de partículas incorporadas não causou mudanças significativas na resistência dos compósitos.

Tabela 8: Potencial e densidade de corrente de corrosão do Ni e de compósitos Ni+SiC em soluções de NaCl 0,6M [38].

Revestimentos	E _{corr} (mV)	i _{corr} (A/cm ²)
Ni puro	-172	4,54 x 10 ⁻⁶
Ni + 7,5%v de SiC	-166	3,55 x 10 ⁻⁸
Ni + 16%v de SiC	-104	5,80 x 10 ⁻⁸
Ni + 23%v de SiC	-20	6,54 x 10 ⁻⁸

Já na co-deposição de partículas de mica junto a uma matriz de níquel, um aumento na quantidade de partículas co-depositadas diminui a densidade de corrente de corrosão dos revestimentos em soluções de NaCl 5% (tabela 9) [39].

Tabela 9: Potencial e densidade de corrente de corrosão do Ni e de compósitos Ni+mica em soluções de NaCl 5% [39].

Amostra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV vs ECS)
Aço	14	-690
Níquel	7	-575
Ni + 6% de mica	6	-536
Ni + 13% de mica	4	-531
Ni + 16% de mica	3	-497

2.2.1.2- Partículas poliméricas

Partículas poliméricas foram também incorporadas a uma matriz de níquel, na intenção de se modificar certas propriedades como microdureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão e poder de lubrificação.

Por exemplo, partículas de polietileno (PE) incorporadas a uma matriz de níquel aumentam a dureza dos revestimentos e a dureza aumenta com o aumento da quantidade de partículas incorporadas (tabela 10) [12].

Tabela 10: Efeito da percentagem das partículas de polietileno no compósito sobre a microdureza do revestimento [12].

Quantidade de polietileno no compósito (%)	VHN
0	230
12	460
21	570
30	700

A incorporação de polietileno junto à matriz de níquel, diminui também o coeficiente de fricção do revestimento, e aumenta a sua resistência ao desgaste (tabela 11) [12].

Tabela 11: Influência da incorporação de partículas no coeficiente de fricção e resistência ao desgaste de eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].

Tipo de revestimento	Coeficiente de fricção	Taxa de desgaste (mm ³ /min)
Níquel	0,7	0,01
Ni + PE	0,4	0,002

A incorporação de polietileno ao níquel altera também as propriedades de resistência à corrosão do revestimento [12]. A tabela 12 mostra que a resistência à corrosão do revestimento compósito Ni+polietileno é maior que a do níquel e aumenta com o teor de partículas incorporadas.

Tabela 12: Influência da quantidade de partículas incorporadas na resistência a corrosão em soluções de NaCl 3,5% de eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].

Amostra	E _{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	i _{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (µm/ano)
Ni depositado	-354	1,45 x 10 ⁻⁶	0,62
Ni+11% v de PE	-343	3,45 x 10 ⁻⁷	0,15
Ni+16,5% v de PE	-245	2,98 x 10 ⁻⁷	0,12
Ni+21% v de PE	-148	1,00 x 10 ⁻⁷	0,04
Ni+30% v de PE	-186	7,70 x 10 ⁻⁸	0,032

Partículas de politetrafluoretileno (PTFE) foram também co-depositadas com níquel, resultando em revestimentos de baixo coeficiente de fricção e bom poder de lubrificação [13,36].

2.2.1.3- Partículas metálicas

Partículas metálicas foram incorporadas em revestimentos de níquel eletrolítico visando melhorar certas propriedades do níquel como resistência à oxidação (caso do Al [16]) ou atividade catalítica (caso do Ti [14-16]).

A incorporação de partículas de Al a depósitos de níquel causa um efeito variável na microdureza dos revestimentos. Em depósitos com baixa quantidade de partículas incorporadas, a estrutura de grãos é mais fina e a dureza é bem maior que a do níquel puro.

Já à medida que aumenta a quantidade de partículas de Al na matriz de níquel, ocorre queda na dureza dos eletrorevestimentos (figura 8) [17].

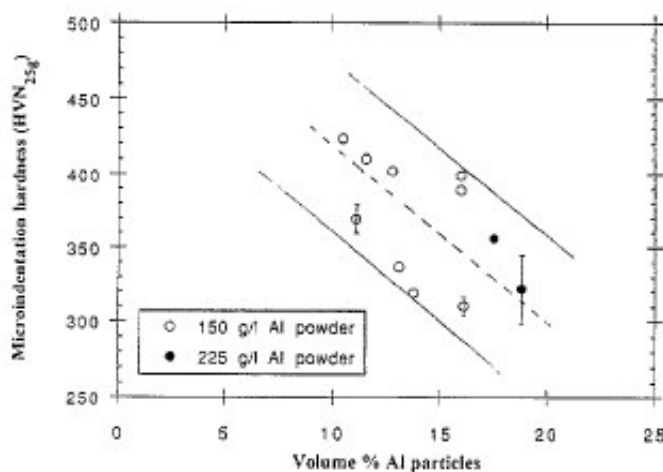


Figura 8: Influência da quantidade de partículas incorporadas na microdureza de eletrorevestimentos compostos Ni+Al [17].

Com maior quantidade de partículas de Al no revestimento, a (baixa) dureza das partículas começa a ter influência maior do que o refinamento de grãos de níquel, provocando uma redução na dureza dos revestimentos [17]. O autor não avaliou a resistência à oxidação dos revestimentos compostos Ni+Al obtidos no estudo.

A incorporação de titânio ao níquel foi estudada por Panek et al. [15], e mostrou ser eficiente para aumentar a atividade eletroquímica para a formação de hidrogênio, comparado aos revestimentos de níquel puro (figura 9).

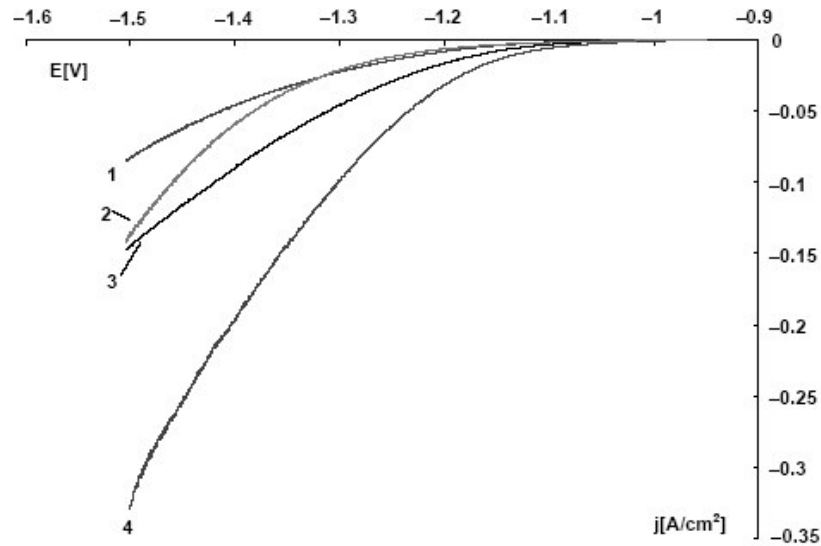


Figura 9: Influência da quantidade de partículas incorporadas nas curvas de polarização catódica de eletrorevestimentos compostos Ni+Ti em soluções 5M NaOH: (1) Ni; (2) Ni+Ti (21%); (3) Ni+Ti (24%); (4) Ni+Ti (49%) [15].

Esta atividade aumenta com a quantidade de partículas incorporadas. Este comportamento foi atribuído a um aumento da área superficial do revestimento e à presença de óxidos de titânio não estequiométricos bem como de compostos intermetálicos Ni-Ti.

2.2.1.4- Outras

Pesquisas recentes têm relatado a incorporação de outras partículas aos revestimentos de níquel fora as partículas cerâmicas, poliméricas e metálicas. Lee et al [19] eletrodepositaram Ni com partículas nanométricas de diamante, sobre substratos de cobre, resultando em depósitos com maior dureza e resistência ao desgaste e menor coeficiente de atrito do que os depósitos formados apenas por níquel (obtidos nas mesmas condições).

He et al. [18] co-depositaram partículas de hidroxiapatita com níquel, na intenção de produzir compostos biocompatíveis para aplicação em implantes cirúrgicos. No entanto, os revestimentos só foram caracterizados quanto à quantidade de partículas incorporadas em função das condições de eletrólise.

2.2.2- Fatores de eletrodeposição influenciando a quantidade de partículas incorporadas

As características de um eletrorevestimento metálico são influenciadas pela composição do eletrólito (em particular o pH), a temperatura, a velocidade de agitação da solução e a densidade de corrente catódica. No caso de revestimentos compósitos, dois outros fatores influenciam as propriedades, a saber a concentração de particulados nos depósitos e o tamanho destes particulados.

Como descrito no item 2.2.1, a quantidade de partículas incorporadas influi muito nas características dos revestimentos compósitos. A seguir será assim apresentado como os parâmetros de deposição influenciam na quantidade de partículas incorporadas.

2.2.2.1- Tamanho médio das partículas

Kim e Yoo [3] mostraram a influência do diâmetro médio de partículas de SiC presentes em banho de sulfamatos sobre a quantidade de partículas incorporadas (figura 10).

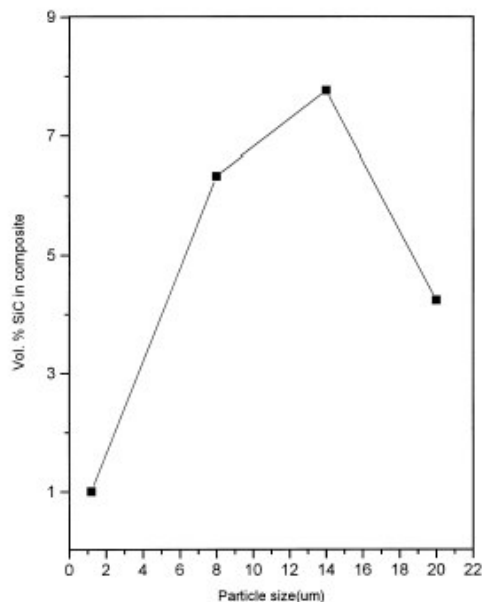


Figura 10: Influência do tamanho das partículas na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].

A máxima porcentagem de SiC na matriz de níquel (8%) foi obtida para partículas de SiC com diâmetro médio de 15 μm .

A razão para este comportamento (figura 10) é que, mais íons de níquel adsorvem em partículas de diâmetro maior o que resulta em uma mais alta força coulombiana e um aumento na quantidade de partículas de SiC que se incorporaram na matriz de níquel. Entretanto, partículas muito grandes (por exemplo 20 μm) têm uma tendência a afundar após o impacto com o substrato devido a seu peso, o que diminui a quantidade de partículas incorporadas [3].

Em um outro trabalho, Grosjean et al [24] utilizaram partículas de SiC com diâmetro médio de 0,5 , 0,75 e 1,0 μm e obtiveram valores de 16, 20 e 15 % para a quantidade de partículas de SiC co-depositadas a níquel químico, respectivamente, obtendo um comportamento parecido ao mostrado na figura 10.

Garcia [4] usou um banho Watts contendo partículas de SiC com tamanho de 0,3 , 0,7 e 5 μm e mostrou que a maior quantidade de partículas incorporadas foi alcançada usando pós de tamanho 5 μm e a menor quantidade com pós de diâmetro 0,7 μm .

Panek et al [15] obtiveram quantidades de partículas de Ti próximas em uma matriz de níquel (21-24%) para partículas de diâmetro 150 e 45 μm . No entanto, as concentrações de partículas no banho eletrolítico foram, respectivamente, 40 e 4 g/dm^3 .

A quantidade de particulados no banho pode influir também na quantidade de partículas incorporadas, como será mostrado a seguir.

2.2.2.2- Concentração das partículas no eletrólito

A concentração de partículas suspensas no banho influencia acentuadamente a quantidade dessas partículas no depósito.

As figuras 11 a 16 mostram alguns exemplos deste comportamento para a incorporação de partículas cerâmicas, poliméricas e metálicas ao níquel eletrolítico.

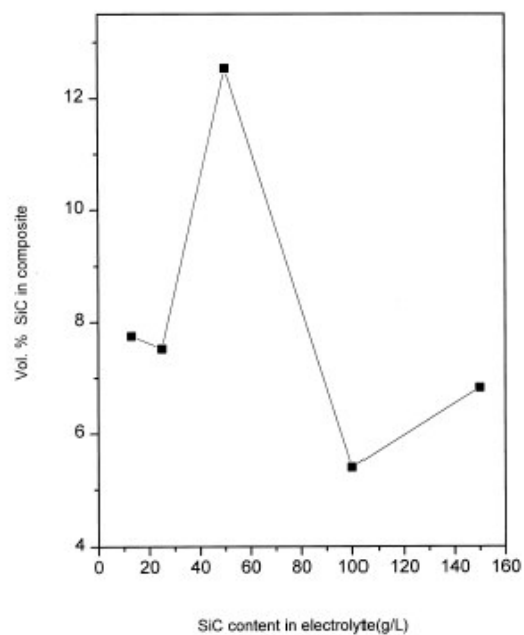


Figura 11: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].

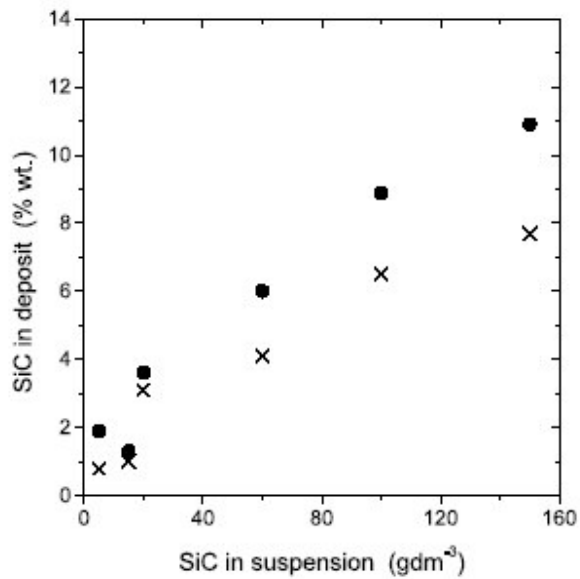


Figura 12: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [8].

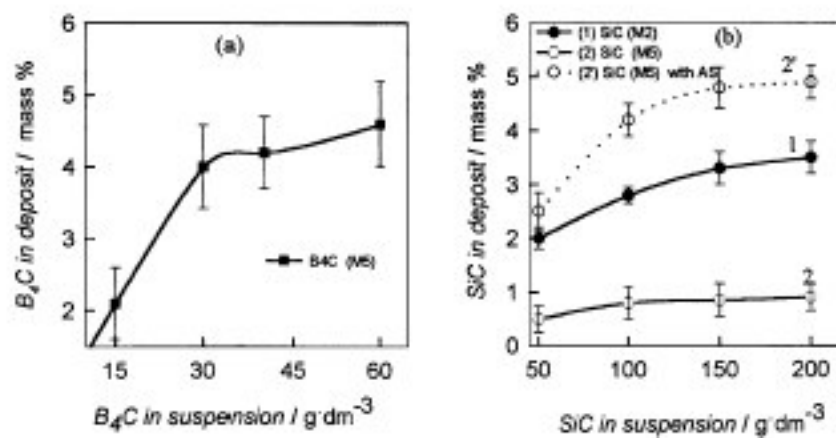


Figura 13: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+ B_4C e Ni+SiC [5].

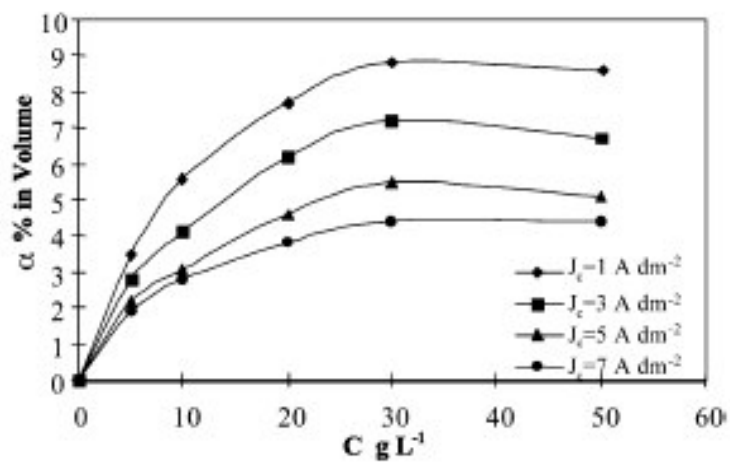


Figura 14: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+PTFE [13].

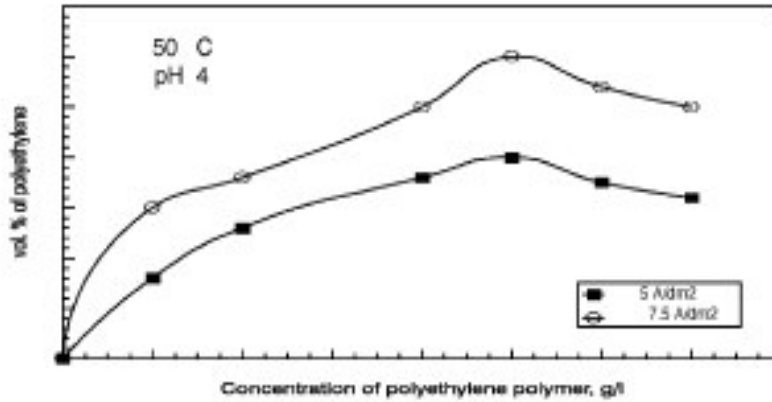


Figura 15: Influência do concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+PE [12].

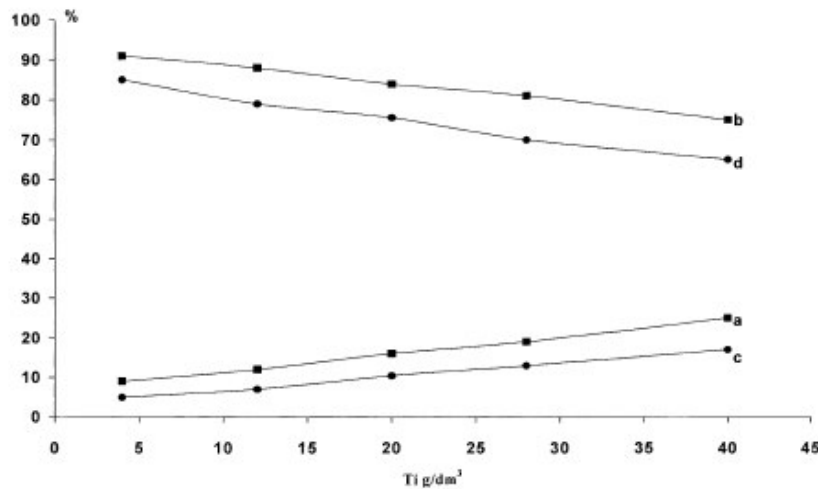


Figura 16: Influência da concentração de partículas no banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+Ti: (a) porcentagem de Ti; (b) porcentagem de Ni; e em eletrorevestimentos compostos Ni-P+Ti: (c) porcentagem de Ti; (d) porcentagem de Ni [14].

De um modo geral, a quantidade de partículas incorporadas aumenta à medida que o teor de partículas suspensas no banho aumenta. Esta tendência se inverte quando a solução começa a ficar mais concentrada em partículas. As explicações são diversas dependendo do tipo de composto.

Por exemplo Kim e Yoo [3] (figura 11) explicam que em eletrólitos com baixa concentração de SiC, o número de íons de níquel adsorvidos nas partículas de SiC é pequeno, o que resulta em baixa força coulombiana e em uma pequena quantidade de partículas co-depositadas. Quando a concentração de SiC excede 50 g/L, os íons de níquel não são suficientes para cobrir todas as partículas de SiC, resultando em uma queda da quantidade de SiC co-depositado.

Já Zhou [11] no estudo da incorporação de partículas de TiO₂ ao níquel eletrolítico obteve uma máxima incorporação de TiO₂ para uma concentração molar de 0,8 M (tabela 11) e explicou que para concentração superior a 0,8 M, as condições hidrodinâmicas aplicadas não mantêm as partículas de TiO₂ em suspensão, resultando em um decréscimo na quantidade de TiO₂ co-depositado.

Tabela 13: Porcentagem atômica de Ti no filme em função da concentração molar de TiO₂ [11].

Concentração molar [TiO ₂]/ M	Ti/100Ni
0,4	3,76
0,6	5,58
0,8	8,70
1,0	4,97

2.2.2.3- pH do banho eletrolítico

O pH desempenha um papel importante e variável na co-deposição de níquel+partículas. Na deposição de B₄C com níquel, uma queda no pH causa um aumento na quantidade de partículas de B₄C presentes no depósito. Este fato foi atribuído à natureza hidrofóbica de B₄C. Já na co-deposição de partículas hidrofílicas, como o SiC, o desprendimento de hidrogênio (a baixos valores de pH) atua como barreira à aproximação das partículas junto à superfície do catodo, causando uma queda acentuada na co-deposição destas partículas [5, 40].

Wang et al [9] demonstrou também que a quantidade de partículas de SiC presentes nos depósitos de níquel aumentou com o aumento do pH em solução de sulfamatos. Por

outro lado, Kim e Yoo [3] mostraram que a quantidade de SiC presente nos depósitos aumenta com o aumento do pH em solução de sulfamatos até um valor limite de 4,0, e diminui para valores maiores de pH (figura 17).

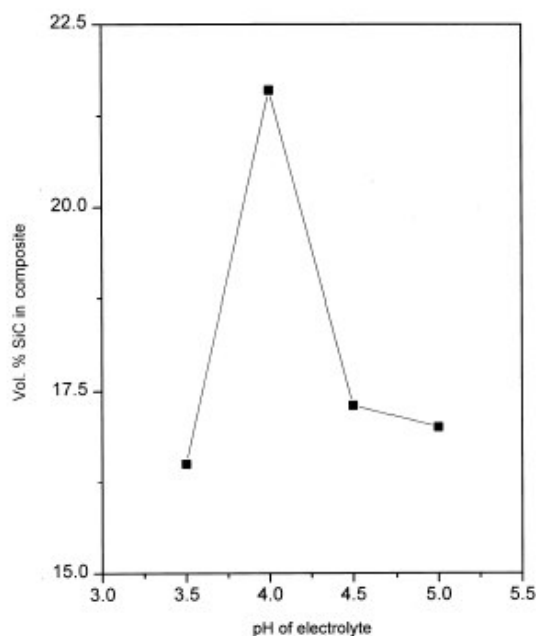


Figura 17: Influência do pH do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+SiC [3].

Na co-deposição de polietileno (PE) e níquel eletrolítico, um aumento na quantidade de PE incorporado foi verificado ao se aumentar o pH do banho eletrolítico até um valor limite de 4,0. Acima de pH 4,0 houve também um decréscimo na quantidade incorporada. Tal decréscimo foi atribuído a uma queda na eficiência de deposição de níquel e a um aumento na viscosidade da solução [12].

Já, o pH influi de maneira oposta na quantidade de partículas de hidroxiapatita (HAp) incorporadas ao níquel. He et al [18] mostraram uma redução na quantidade de HAp incorporada quando o pH varia de 3,0 para 3,5 e um posterior aumento desta quantidade para valores maiores de pH (figura 18).

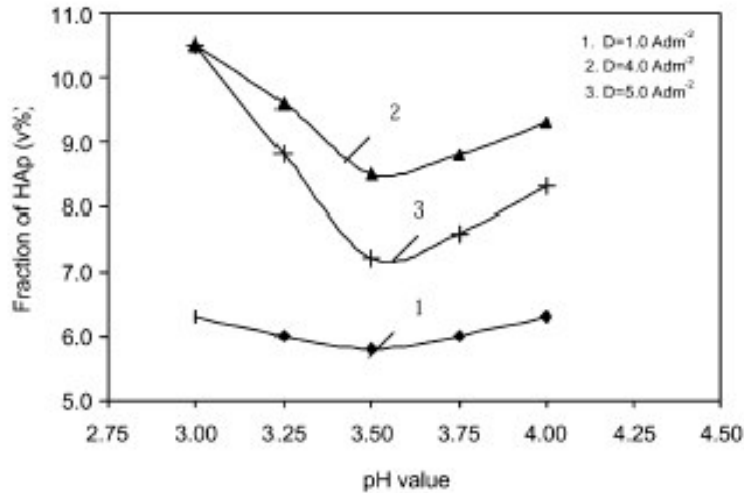


Figura 18: Influência do pH do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+HAp [18].

2.2.2.4- Temperatura do banho eletrolítico

A temperatura da solução eletrolítica influencia a quantidade de partículas presentes no depósito de forma parecida para os vários tipos de partículas codepositadas junto ao níquel eletrolítico [3, 12]. Um aumento da temperatura resulta numa maior quantidade de partículas presentes no depósito, até um valor limite de temperatura, a partir do qual uma queda na quantidade de partículas incorporadas é verificada. Tal queda ocorre em função da queda da eficiência de corrente com o aumento da temperatura. Entretanto, tal efeito pode ocorrer em faixas de temperaturas diferentes para cada tipo de partículas incorporadas.

As figuras 19 e 20 mostram este efeito no caso da incorporação de polietileno (PE) [12] e de SiC [3] ao níquel.

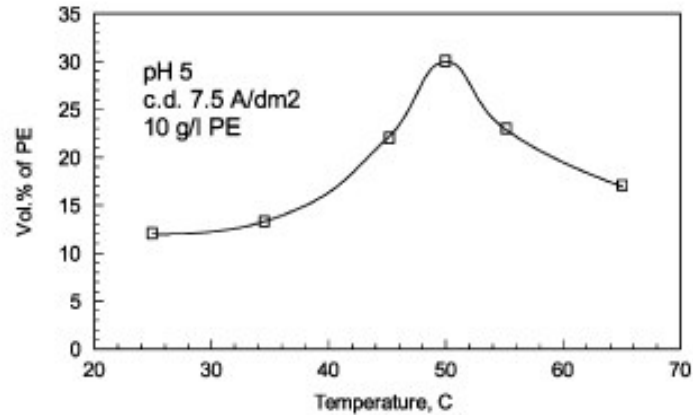


Figura 19: Influência da temperatura do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+PE [12].

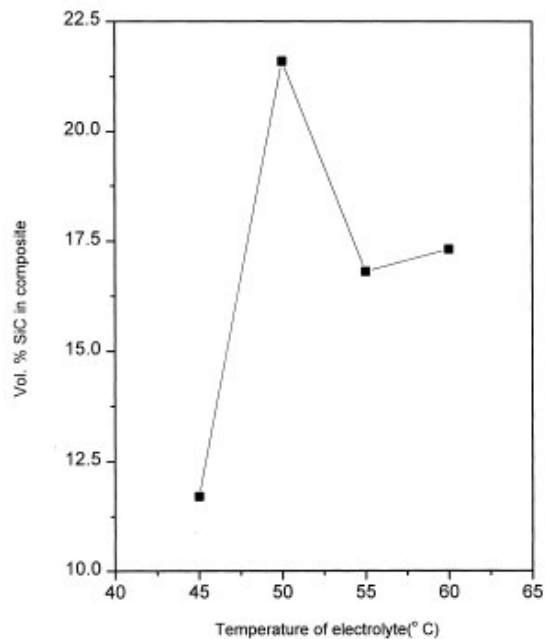


Figura 20: Influência da temperatura do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+SiC [3].

No entanto, tal comportamento não foi verificado na eletrodeposição de níquel com partículas de hidroxiapatita (HAp) realizada a temperaturas de 45 a 60 °C [18]. Neste caso, um aumento na temperatura do banho causa uma queda na quantidade de HAp co-depositada, devido, segundo os autores, à diminuição da capacidade de adsorção dos íons Ni^{2+} na superfície das partículas de HAp (figura 21).

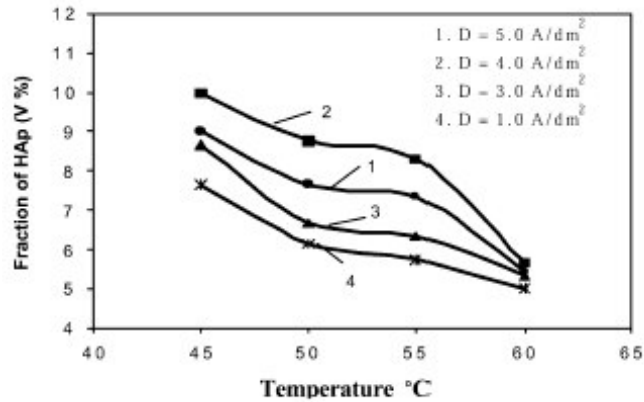


Figura 21: Influência da temperatura do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+HAp [18].

2.2.2.5- Densidade de corrente catódica

Com relação às partículas cerâmicas (carbeto e óxidos metálicos), de modo geral, um aumento na densidade de corrente diminui a quantidade de partículas incorporadas ao eletrodepósito de níquel. Na co-deposição de SiC junto a uma matriz de níquel, um aumento na densidade de corrente diminui a quantidade de SiC presente no depósito, conforme verificado por Zimmerman et al [6] e Kim e Yoo [3] (figura 22).

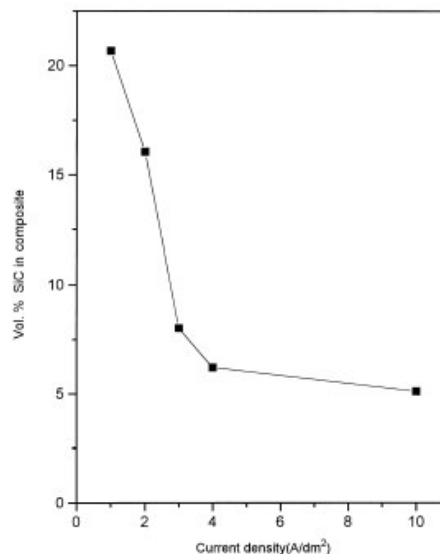


Figura 22: Influência da densidade de corrente catódica na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+SiC [3].

O efeito se deve, segundo os autores, ao fato que com altas densidades de corrente, os íons de níquel são transportados para o catodo com rapidez maior que as partículas de SiC, transportadas por agitação mecânica, diminuindo assim a quantidade de partículas co-depositadas.

Na eletrodeposição de compósitos de níquel com partículas de polietileno (PE), a densidade de corrente exerce uma influência diferente da exibida anteriormente. Neste caso, um aumento na densidade de corrente causa um aumento na quantidade de PE no depósito, até um valor limite, a partir do qual, ocorre um decréscimo na quantidade de PE co-depositada [12] (figura 23).

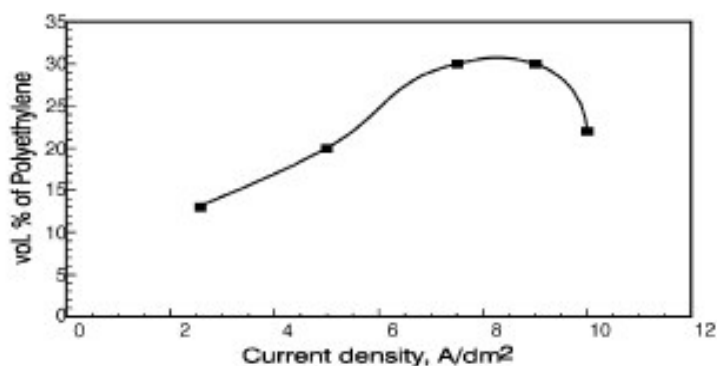


Figura 23: Influência da densidade de corrente catódica na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [12].

Os autores [12] atribuíram este comportamento a uma mudança no tipo de controle cinético da reação de deposição com o aumento da densidade de corrente.

Um comportamento similar foi também observado na co-deposição de partículas de Al junto ao níquel [17].

2.2.2.6- Velocidade de agitação do banho

Na obtenção de depósitos de níquel com partículas de PTFE (politetrafluoretileno), Berçot et al [13] (figura 24) mostraram que um aumento na velocidade de agitação conduz a um aumento da quantidade de PTFE incorporado, e que acima de um certo valor, que depende da concentração de partículas no banho, ocorre diminuição da quantidade incorporada.

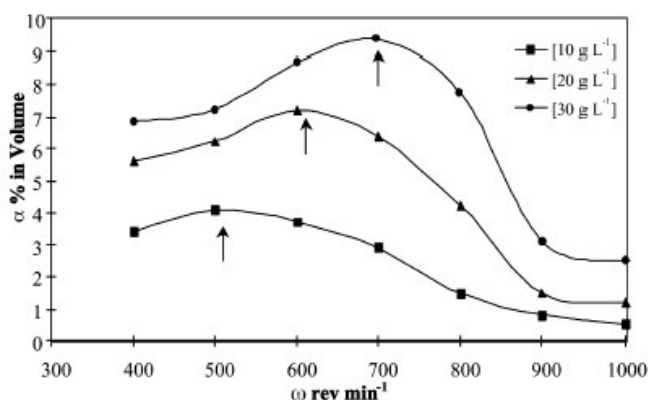


Figura 24: Influência da velocidade de agitação do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compósitos Ni+PTFE [13].

Este comportamento foi atribuído à passagem sucessiva de um escoamento laminar, para transiente laminar-turbulento e enfim puramente turbulento, à medida que a velocidade de agitação aumenta.

Um comportamento parecido foi observado por Kim e Yoo [3] quanto ao efeito da velocidade de agitação na quantidade de SiC incorporado ao níquel eletrolítico.

A justificativa dada pelo comportamento observado é que até uma certa velocidade, um aumento na velocidade de agitação causa um aumento no choque das partículas contra o catodo aumentando a quantidade de partículas co-depositadas. Para velocidades maiores, as partículas de SiC da solução retiram partículas adsorvidas ao depósito, reduzindo a quantidade de SiC incorporada (figura 25).

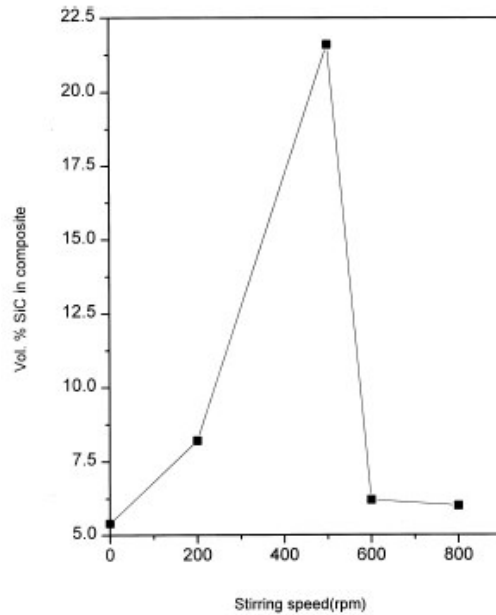


Figura 25: Influência da velocidade de agitação do banho eletrolítico na quantidade de partículas incorporadas em eletrorevestimentos compostos Ni+SiC [3].

2.2.3- Mecanismos de co-deposição.

As primeiras investigações sobre a eletrodeposição de compostos metal+partículas datam da década de 60 do século XX, e já nesta época foram levantados alguns mecanismos podendo explicar a incorporação das partículas ao revestimento metálico.

Whiters [41] em 1962 propôs que as partículas com carga superficial positiva são levadas para o catodo por eletroforese.

Williams [42] em 1964 sugeriu que as partículas são também transportadas para o catodo pela agitação do banho e incorporadas mecanicamente à camada metálica à medida que o revestimento está crescendo.

Em 1972, Guglielmi [43] propôs o primeiro modelo contribuindo de maneira significativa para o entendimento da co-deposição. O mecanismo proposto é constituído de duas etapas e considera a eletroforese e a adsorção. Na primeira etapa, de natureza física, as partículas se aproximando do catodo se tornam fracamente adsorvidas na superfície do eletrodo. Estas partículas estão ainda envolvidas por uma nuvem de íons metálicos adsorvidos. Na segunda etapa, as partículas perdem a sua nuvem iônica e se tornam fortemente adsorvidas no catodo. Esta etapa seria de caráter eletroquímico, ou seja,

dependeria do campo elétrico perto do catodo. Por fim, as partículas fortemente adsorvidas são incorporadas pela camada metálica em crescimento. Uma relação entre a fração de partículas co-depositadas e a concentração de partículas no eletrólito foi obtida por Guglielmi [43] baseada na isoterma de adsorção de Langmuir.

Apesar do modelo de Guglielmi ter sido aplicado com sucesso para descrever a co-deposição de vários sistemas metal+partículas, entre os quais Ni+SiC e Ni+TiO₂, o modelo apresenta certas restrições para explicar a influência, na co-deposição, de alguns parâmetros, tais como a densidade de corrente e a velocidade de agitação da solução. Além do mais, este modelo não mostra claramente a importância dos íons metálicos adsorvidos sobre as partículas, revelada mais tarde por outros autores. De fato, num estudo do sistema Cu+Al₂O₃, Celis [44] sugeriu que dois processos desempenham um papel importante na co-deposição, a adsorção dos íons metálicos nas partículas e a redução destes íons adsorvidos na superfície do catodo.

Baseado nestes postulados e no efeito pronunciado da agitação do banho na co-deposição, Celis et al [45] propuseram um mecanismo de co-deposição em cinco etapas:

- (a) Adsorção de íons metálicos nas partículas no seio da solução.
- (b) Transporte das partículas, pela agitação do banho, para a camada limite hidrodinâmica.
- (c) Transporte das partículas por difusão através da camada de difusão.
- (d) Adsorção das partículas (envolvidas pelos íons metálicos adsorvidos) na superfície do catodo.
- (e) Incorporação de certas partículas no depósito, pela redução de alguns íons metálicos adsorvidos nas partículas.

A hipótese básica do modelo de Celis [45] é que uma certa quantidade de íons adsorvidos nas partículas têm que ser reduzidos para ter incorporação das partículas. Isto leva em conta a necessidade de um certo tempo de residência da partícula na superfície do catodo para se incorporar ao revestimento. O modelo foi aplicado com sucesso na co-deposição de sistemas Cu+Al₂O₃ e Au+ Al₂O₃ [45].

Um modelo mais recente envolvendo o tipo de controle cinético da redução foi apresentado por Hwang [46] para descrever a co-deposição no sistema Co+SiC. Este modelo, baseado no modelo de Guglielmi, estipula que a taxa de co-deposição das

partículas é definida pelas reações de redução dos íons adsorvidos nas partículas, cujas velocidades são funções dos parâmetros cinéticos e/ou difusionais. Expressões das taxas de co-deposição foram obtidas para os controles por ativação e por difusão, dependentemente da densidade de corrente aplicada na eletrodeposição.

Outras referências a respeito de mecanismos e outros modelos de co-deposição podem ser encontradas numa ampla revisão realizada por Hovestad [47].

3- Materiais e Métodos

3.1- Preparação dos eletrorevestimentos Ni+Nb

3.1.1- Célula de eletrólise e equipamentos utilizados

A célula de eletrólise utilizada foi um bequer de forma alta para conter a solução de volume 400 mL. O suporte dos eletrodos foi formado por duas placas de níquel eletrolítico (anodos), paralelas entre si, e por duas placas de acrílico (para evitar a formação de vórtices, no banho eletrolítico, resultante da agitação). O substrato (placa de aço carbono 1020) foi disposto entre os anodos. A distância catodo/anodos foi de 25 mm.

A figura 26 (a) mostra o suporte utilizado na eletrodeposição com os eletrodos montados. A agitação e o aquecimento do banho foram realizados através de uma placa aquecedora/agitador magnético. As corridas de eletrólise foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato PAR 273A. A figura 26 (b) mostra o equipamento, bem como, a célula eletroquímica durante uma corrida de eletrólise. O conta gotas observado na figura 26 (b) foi utilizado para adicionar água à solução eletrolítica, para compensar as perdas por evaporação em decorrência do aquecimento do banho (~60 °C).

3.1.2- Preparação do substrato e do banho eletrolítico

Os substratos utilizados foram placas de aço carbono 1020, de dimensões 6mm x 100mm (dos quais 60mm eram submersos) e 1mm de espessura. Os substratos foram previamente lixados com papel abrasivo de grana 100, 220, 320, 400 e 600, desengraxados com acetona e secos.

O banho eletrolítico utilizado para depositar o níquel foi um banho convencional do tipo Watts, cuja composição típica está relacionada na tabela 14, juntamente com as condições de eletrólise.

A escolha do banho tipo Watts foi baseada em dois fatos, custo menor que os banhos de cloretos de níquel e sulfamatos de níquel e maior facilidade de controle.

As condições adotadas para a eletrodeposição de compósitos Ni+Nb foram escolhidas a partir de ensaios preliminares de deposição de níquel puro (item 4.1).

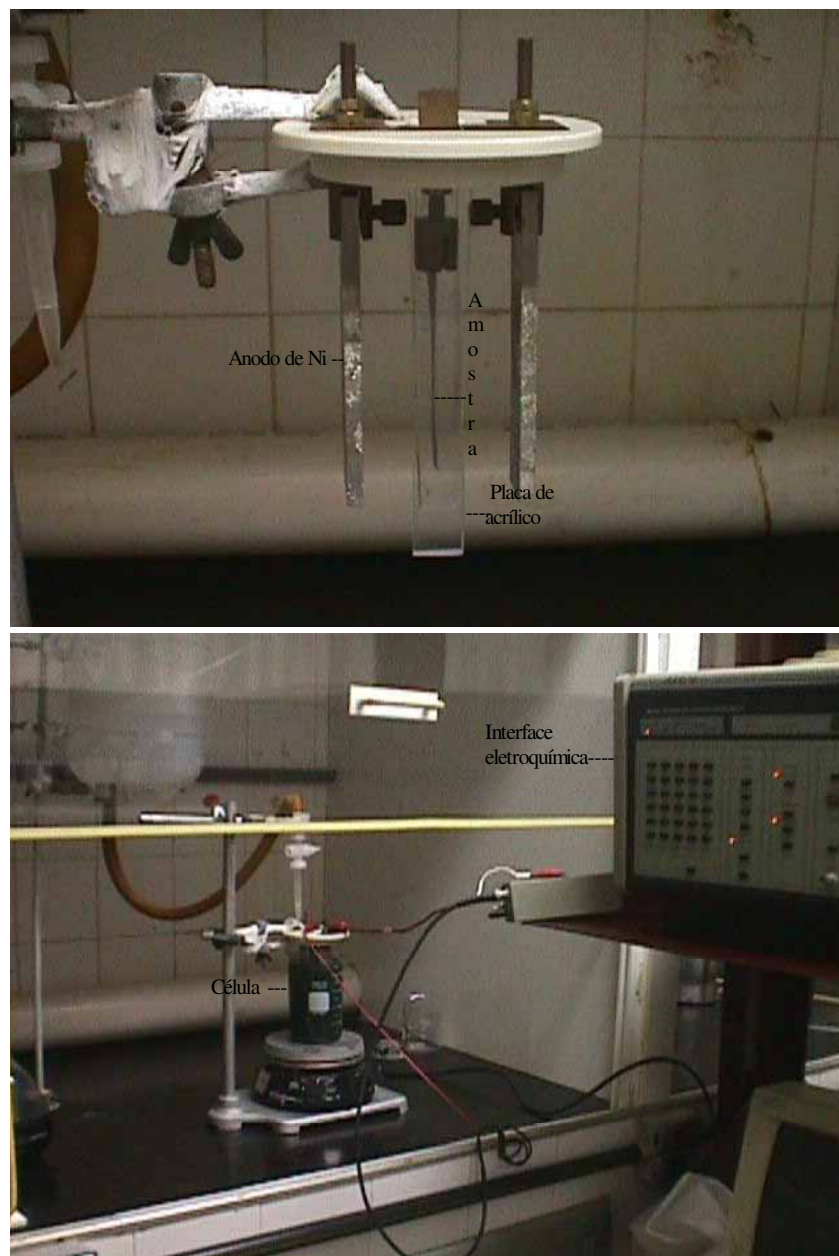


Figura 26: (a) Suporte usado para as amostras e os anodos. (b) Galvanostato e célula eletroquímica, durante uma corrida de eletrólise.

Tabela 14: Banho Watts típico para eletrodeposição de níquel.

Composição do eletrólito	
Sulfato de níquel (NiSO ₄)	300 g/L
Cloreto de níquel (NiCl ₂)	45 g/L
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	40 g/L
Condições de operação	
Temperatura	50 e 60 °C
Agitação	Mecânica
Densidade de corrente catódica	10 a 50 mA/cm ²
Anodos	Níquel
PH (inicial)	3,5

Como pode ser visto na tabela 14 (item 3.1.2), todos os parâmetros de eletrodeposição do níquel em banho tipo Watts (concentração de reagentes, temperatura, densidade de corrente catódica e pH) possuem amplas faixas de valores. Por isto foram fixados alguns deles (concentração de reagentes) e variados os outros (temperatura e densidade de corrente) no intuito de determinar, dentro das condições escolhidas, as melhores para se obter revestimentos de níquel com morfologia a mais lisa possível e maior eficiência.

3.1.3- Eletrodeposição de Ni e compósitos Ni+Nb

Revestimentos de níquel puro foram inicialmente obtidos variando a temperatura e a densidade de corrente catódica e fixando os outros parâmetros (concentração de NiSO₄, NiCl₂ e H₃BO₃).

Uma vez estabelecida as densidades de corrente de 10, 20 e 40 mA/cm², os tempos de eletrólise foram calculados, através da Lei de Faraday, de modo a produzirem depósitos com 100 µm de espessura. A equação usada para o cálculo dos tempos é dada a seguir.

$$x = \frac{itM}{nFd} \quad \text{onde:}$$

x: espessura do revestimento (cm)

i: densidade de corrente catódica (A/cm^2)

t: tempo de eletrólise (s)

M: Massa molar do níquel (58,71g/mol)

F: constante de Faraday (96487 A.s)

d: densidade do níquel ($8,90g/cm^3$)

n: número de elétrons envolvidos (2 sendo a reação catódica: $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$)

A eficiência da equação, para as três densidades de corrente escolhidas, forneceram os seguintes valores de tempo de eletrólise 6h 54min, 3h 24min e 1h 42min, respectivamente.

A eficiência de corrente catódica ecc (ou rendimento catódico) real foi obtida a partir da lei de Faraday e da medida das massas de metal efetivamente depositadas.

A lei de Faraday possibilita a obtenção da massa teórica eletrodepositada, considerando uma eficiência de 100 %, a partir da relação:

$$\text{Massa depositada teórica (g)} = \frac{ItM}{nF}$$

onde:

I: corrente aplicada (densidade de corrente x área geométrica de deposição) (A)

Os outros parâmetros (t, M, n, F) são os mesmos que descrito anteriormente.

Assim temos:

$$\text{Massa depositada teórica (g)} = 3,042 \cdot 10^{-4} \times I \cdot t$$

A eficiência da eletrodeposição ecc pode ser então calculada pela razão:

$$\text{ecc} = \text{massa depositada efetiva} / \text{massa depositada teórica}$$

Apesar de poder ser utilizada apenas para deposição do níquel, tal eficiência será usada neste trabalho para a deposição dos revestimentos compósitos Ni+Nb, no intuito de comparações com os revestimentos de Ni puro.

Para a obtenção dos revestimentos compósitos Ni+Nb foram utilizadas as condições do eletrólito determinadas a partir de ensaios preliminares de deposição de níquel, com o banho contendo neste caso pós de nióbio suspensos.

Foi mostrado que além do tamanho das partículas, sua concentração no banho eletrolítico, a densidade de corrente catódica e a agitação da solução podem influenciar na quantidade de partículas incorporadas no revestimento compósito e conseqüentemente nas suas propriedades (item 2.2.2).

A concentração de partículas no banho eletrolítico foi fixada inicialmente em 20 g/L para os dois tipos de pós. Alguns experimentos foram realizados posteriormente usando pós de 20 μm com concentração de 40 g/L no banho.

Todos os experimentos de eletrodeposição foram realizados em duplicata.

3.1.4 – Preparação dos pós de Nióbio.

Os pós de nióbio foram obtidos no DEMAR-FAENQUIL de um trabalho anterior pelo processo de hidrogenação-moagem-desidrogenação, sendo os pós após estas etapas classificados em peneira vibratória [48].

Neste trabalho, utilizou-se sucessivamente duas amostras destes pós, de granulometria 200-325 mesh e 400-500 mesh. O tamanho médio das partículas em cada amostra de pós foi 56 e 18 μm respectivamente, e os dois lotes foram então chamados nominalmente de pós de tamanho 50 e 20 μm .

A figura 27 mostra a morfologia dos pós de tamanho 50 e 20 μm . Pode-se observar a presença de aglomerados no lote de pós de 20 μm .

A figura 28a mostra um difratograma de raios-X dos pós evidenciando os principais picos característicos do nióbio indexados a partir da ficha JCPDS 35-0789 do padrão de nióbio (figura 28b) [49].

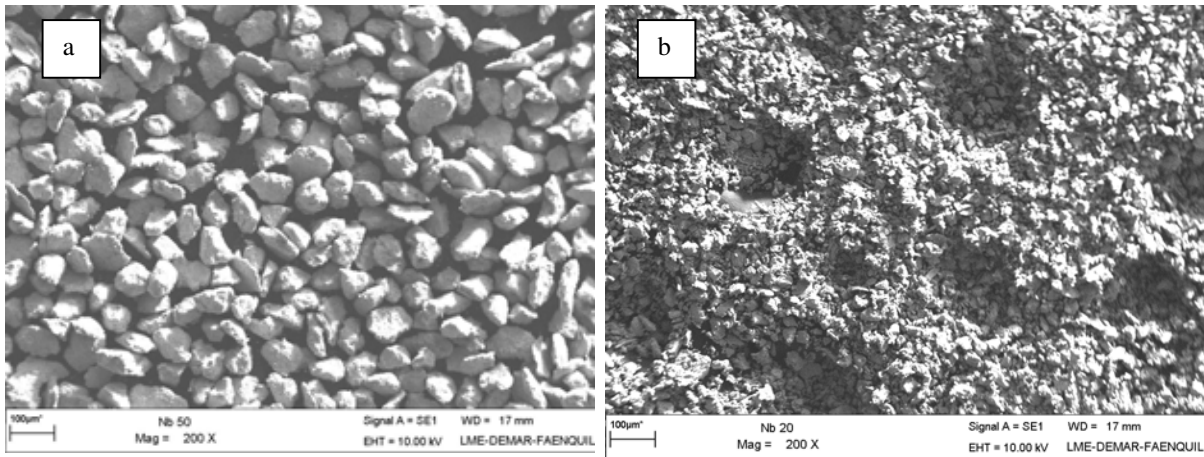


Figura 27: Imagens obtidas por MEV dos pós de Nb de tamanho 50 μm (a) e 20 μm (b).

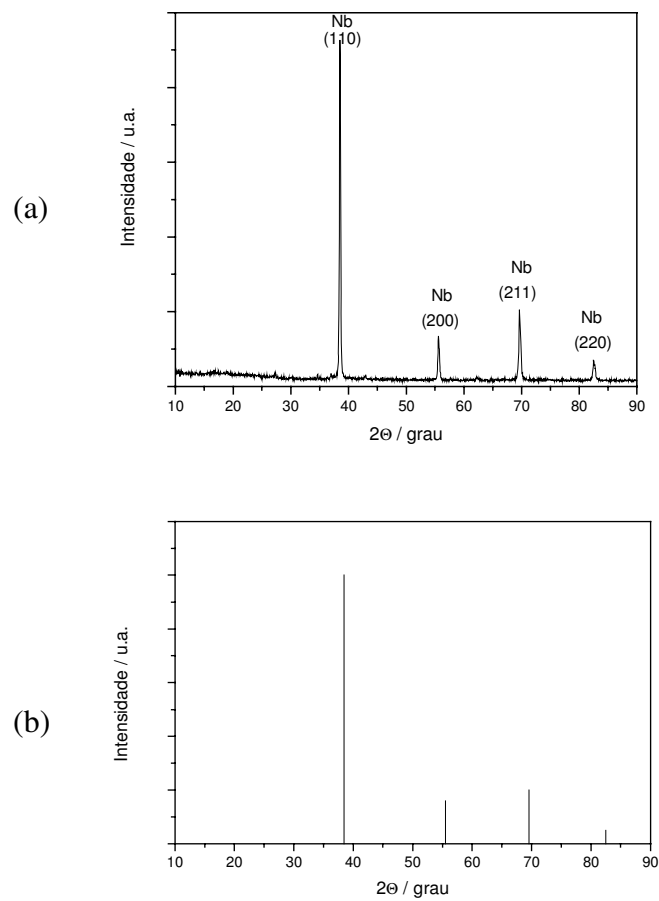


Figura 28: Difratomogramas de raios-X (a) dos pós de nióbio usados e (b) do padrão de Nb obtido da ficha JCPDS 35.0789 [49].

A tabela 15 apresenta a composição química dos pós usados tanto em elementos substitucionais (Al, Fe, Ta, Si) como intersticiais (O, N).

Tabela 15: Composição típica (ppm-peso) dos pós de nióbio 200-325 mesh e 400-500 mesh [48].

	Al	Fe	Ta	Si	O	N
pó 200-325 mesh (50 μm)	30	100	600-2000	50	4534	1743
pó 400-500 mesh (20 μm)	30	100	600-2000	50	5994	2241

As impurezas de oxigênio e de nitrogênio presentes nos pós de Nb são provenientes das interações metal-ar e seus teores variam com a granulometria do pó. Granulometria mais fina apresenta teores de O e N maiores por apresentar maior área específica (pó de Nb 200-325 mesh: 0,3494 m^2/g ; pó de Nb 400-500 mesh 0,4566 m^2/g) [48].

3.2- Caracterização dos eletrorevestimentos Ni+Nb

Os revestimentos compósitos Ni+Nb foram caracterizados quanto à sua morfologia e composição em função das condições de eletrodeposição. Medições de microdureza e rugosidade e avaliação da aderência bem como da resistência à corrosão em soluções de H_2SO_4 e NaCl foram também realizadas.

3.2.1- Caracterização dos revestimentos quanto à morfologia e microestrutura

Após a eletrodeposição, os eletrodepósitos de níquel eletrolítico e os compósitos Ni+Nb foram cortados a 20 mm da extremidade inferior do catodo em uma máquina de corte Isomet 1000. A parte inferior foi reservada para análise topográfica dos revestimentos, e a outra parte foi embutida a quente em baquelite para análise da seção transversal. Estas amostras foram lixadas com papel abrasivo de grana 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 e 4000 e depois polidas com suspensão de alumina, lavadas e secas. A

análise morfológica da superfície foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) LEO VP-1450 usando o modo elétrons secundários (SE1) e a análise composicional, usando o modo elétrons retroespalhados (QBSD) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS). A difratometria de raios-X também auxiliou na análise composicional dos revestimentos (SEIFERT modelo ISODEBYFLEX 1001) usando radiação Cu K α .

A análise digital das imagens dos cortes transversais dos revestimentos compósitos Ni+Nb foi realizada utilizando-se o programa Scion Image – Release Beta 3b da Scion Corporation, com o objetivo de se obter a quantidade de nióbio incorporada ao eletrorevestimento. A quantidade volumétrica de partículas de nióbio presentes no depósito, pode ser corretamente considerada como a percentagem da área ocupada pelas partículas de nióbio, conforme a norma ASTM E562-02 [50].

O programa Scion Image para Windows permite medir área, perímetro, tamanho médio, centróide entre outros. Serviu em nosso caso para quantificar a fração da área ocupada pelas partículas de nióbio em regiões escolhidas dos revestimentos compósitos, fotografadas por MEV.

As regiões a serem analisadas devem possuir a mesma área para todas as amostras (as utilizadas foram aproximadamente 0,05mm²) e as ampliações das fotografias devem ser iguais (as utilizadas foram de 500x), para que os valores medidos de quantidade de partículas incorporadas nos revestimentos sejam confiáveis.

O método consiste basicamente em transformar a região escolhida da imagem em binário e quantificar as razões de pontos pretos e brancos.

A figura 29 mostra um exemplo de transformação de uma região do revestimento da imagem original pelo programa Scion. O resultado da quantificação das partículas incorporadas no revestimento foi neste caso 14 % de partículas. As partículas de Nb são de cor branca na fotografia tratada pelo programa.

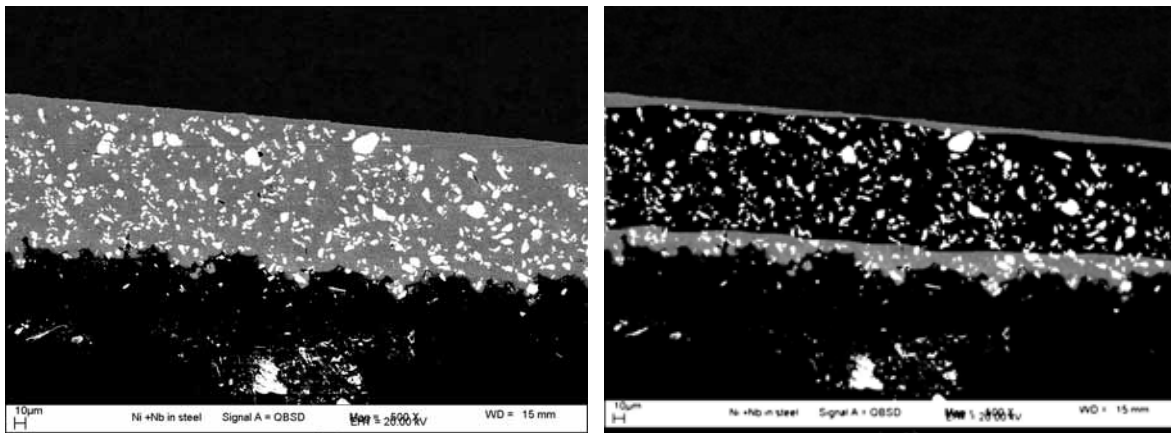


Figura 29: Transformação de uma imagem da região de um composto Ni+Nb (esquerda) para binário (direita) pelo programa Scion Image.

3.2.2- Medição da microdureza e da rugosidade dos depósitos e avaliação qualitativa da aderência.

As medidas de microdureza, foram feitas nos depósitos de níquel eletrolítico e nos compostos Ni+Nb, usando um microdurômetro Micromet 2004. A carga de 100gf foi aplicada durante 30 s e foram realizadas dez medições para cada amostra.

A rugosidade média superficial dos revestimentos, Ra, foi medida usando o rugosímetro Mitutoyo SJ 201.

A aderência dos revestimentos ao substrato de aço foi avaliada usando uma das metodologias descritas na norma ASTM B 571-91, norma específica para aderência de recobrimentos metálicos [51]. Esta metodologia (chamada Bend Test ou teste de dobramento), puramente qualitativa, é constituída de duas etapas:

- a primeira consiste em dobrar a superfície revestida em um mandril, ou similar, até que as duas partes da peça estejam paralelas. O diâmetro do mandril deve possuir 4 vezes a espessura da peça. A região deformada deve então ser observada com baixo aumento, tipicamente x4. A evidência de descascamento ou delaminação do revestimento é uma prova da pobre aderência. No caso de aparecimento de fraturas ou bolhas no revestimento, deve ser tentado puxar o revestimento com uma lâmina bem afiada para constatar a ocorrência ou não de descolamento.

- a segunda etapa consiste em dobrar repetidamente a peça, para trás e para frente, até a ruptura do substrato. A região de fratura deve então ser observada com baixo aumento, tipicamente x10. A evidência de delaminação do revestimento é uma prova da pobre aderência. Deve ser também tentada a separação substrato/revestimento com uma lâmina bem afiada.

A figura 30 mostra esquematicamente o dispositivo usado neste trabalho para a avaliação da aderência dos revestimentos.

As observações da superfície dos revestimentos foram realizadas com um Estereoscópio marca Leica G26 acoplado a uma câmera CCD-Íris usando aumento de x10.

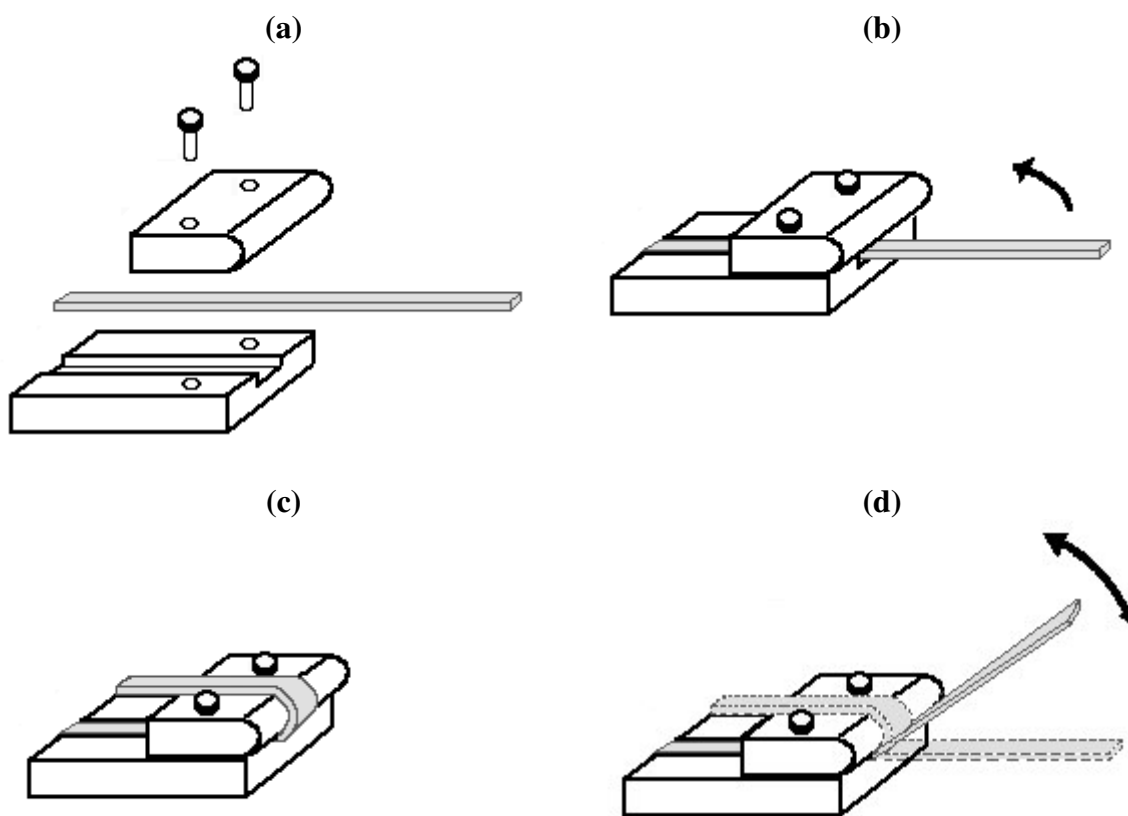


Figura 30: (a) Dispositivo adotado para avaliação da aderência dos revestimentos pelo teste de dobramento; (b,c) primeira etapa; (d) segunda etapa.

3.2.3 – Comportamento eletroquímico em meios de NaCl e H₂SO₄

O comportamento eletroquímico do aço, dos revestimentos de Ni puro e dos compósitos Ni+Nb foi estudado em soluções, com aeração natural e sem agitação de 3% em massa de NaCl e 20 % em massa de H₂SO₄ a (25 ± 2) °C usando uma célula típica de três eletrodos. A área do eletrodo de trabalho (revestimento) foi em torno de 0,25 cm². O contra eletrodo foi uma placa de platina de 18 cm² de área e o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS). As curvas de polarização foram obtidas usando um potenciostato PAR 273 A controlado com um microcomputador através do software de corrosão M 352. O eletrodo de trabalho foi imerso nas soluções até a estabilização do potencial em circuito aberto e em seguida polarizado catódica e anódicamente. A polarização foi realizada potenciodinamicamente com uma velocidade de varredura do potencial de 1 mVs⁻¹.

4-Resultados e Discussão

4.1- Ensaios preliminares para obtenção de revestimentos de níquel a partir do banho Watts

As concentrações de NiSO_4 , NiCl_2 e H_3BO_3 foram então fixadas a 300 g/L, 45 g/L e 40g/L, respectivamente. O pH inicial foi de 3,5. Duas temperaturas foram testadas, a saber $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$, e as densidades de corrente foram de 10 e 20 mA/cm^2 .

Observou-se que os melhores resultados quanto à morfologia e eficiência foram obtidos para o banho na temperatura de 60°C , tanto para 10 como 20 mA/cm^2 . Revestimentos lisos de níquel (rugosidade média R_a de $1\ \mu\text{m}$) de espessura em torno de 100 μm (espessura visada inicialmente) foram obtidos com eficiência em torno de 99 % nestas condições (figura 31).

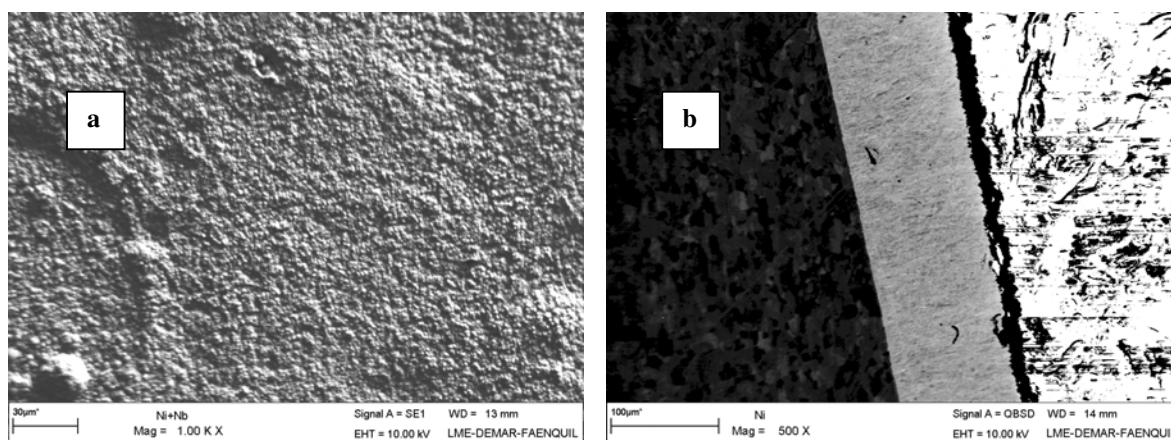


Figura 31: Imagens obtidas por MEV da superfície (a) e da seção transversal (b) de um revestimento de níquel ($10\ \text{mA}/\text{cm}^2$; 400 rpm).

A figura 32 apresenta o difratograma de raios-X obtido para este depósito. Os picos indexados usando as fichas JCPDS [49] correspondem ao níquel puro (ficha 87.0712). Os picos muito bem definidos revelam a excelente cristalinidade do revestimento, sem orientação preferencial dos planos cristalinos.

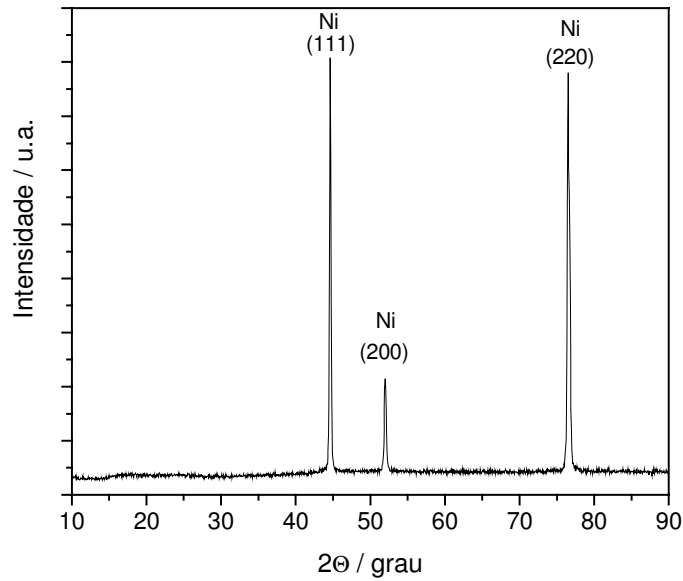


Figura 32: Difratoograma de raios-X para um depósito de níquel obtido no banho Watts usado com 10 mA/cm^2 .

A temperatura adotada para a obtenção dos depósitos compósitos Ni+Nb foi então de 60°C .

O pH da solução mostrou ter uma influência significativa na morfologia dos revestimentos de níquel, a saber. Observou-se que com o decorrer do uso do banho, houve uma degradação da qualidade dos revestimentos de níquel obtidos, com aparecimento de morfologia dendrítica.

Esta degradação ocorria simultaneamente a um aumento do pH da solução, que chegou a alcançar valores de até 5, decorrente da diminuição da concentração dos íons H^+ resultando da sua redução junto à redução dos íons Ni^{2+} . Isto obrigou a controlar periodicamente, antes de cada ensaio, o pH da solução e, quando necessário, ajustar o pH a valores em torno de 3,5 através da adição de ácido sulfúrico diluído.

4.2- Obtenção de compósitos Ni+Nb a partir de pós de Nb de tamanho $50 \mu\text{m}$

Revestimentos compósitos Ni+Nb foram obtidos em soluções tipo Watts nas condições definidas previamente dos ensaios de deposição de níquel (item 4.1), usando os pós de tamanho médio $50 \mu\text{m}$. As condições adotadas estão resumidas na tabela 16.

Tabela 16: Condições experimentais adotadas para a eletrodeposição de compósitos Ni+Nb.

Composição do eletrólito	
Sulfato de níquel (NiSO ₄)	300 g/L
Cloreto de níquel (NiCl ₂)	45 g/L
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	40 g/L
Condições de operação	
Temperatura	(60 ± 2) °C
Velocidade de agitação da solução	240, 400 e 550 rpm
Densidade de corrente catódica	10, 20 e 40 mA/cm ²
Concentração de partículas de Nb no banho	20 g/L
pH	3,5

Em todas as condições densidade de corrente e velocidade de agitação analisadas, as eficiências de eletrólise, calculadas da mesma maneira que para os depósitos de níquel, foram superiores ao rendimento de 99 % da eletrodeposição de níquel puro em condições similares, na ordem de 100 a 106 %, dando um indício de incorporação de Nb ao revestimento.

A maioria das condições avaliadas conduziu a revestimentos com morfologia rugosa (Ra variando de 5 a 25 µm), e nenhuma das combinações densidade de corrente e velocidade de agitação da solução permitiu incorporar quantidade significativa de Nb.

Os difratogramas de raios-X dos revestimentos (figura 33) evidenciam a co-deposição de partículas de Nb, mas a baixa intensidade dos picos relativos ao Nb dos espectros atesta que a quantidade incorporada foi pequena.

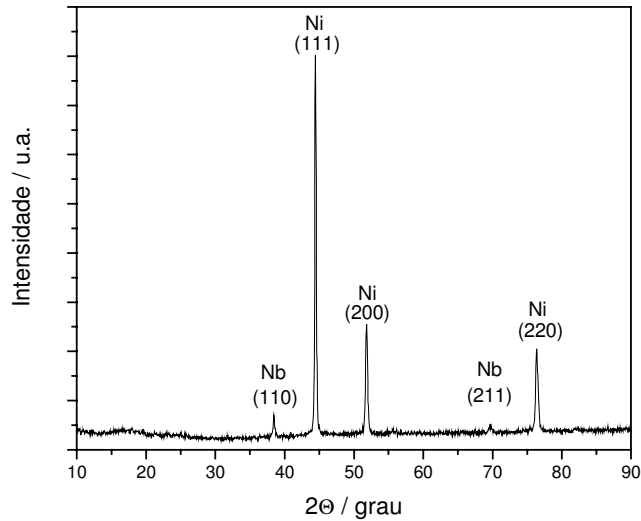


Figura 33: Difratoograma de raios-X de um revestimento composto Ni+Nb usando pós de Nb de tamanho 50 μm .

As quantidades incorporadas medidas pelo método descrito no item 3.2.1 foram na ordem de 1 a 2 %.

Não foi observada influência nítida da densidade de corrente catódica na quantidade de partículas incorporadas. No entanto, em relação à velocidade de agitação da solução, uma incorporação maior, ainda que pequena ($\sim 2\%$), foi notada que para a velocidade intermediária de 400 rpm ocorreu uma incorporação duas vezes maior que para as outras velocidades. Entretanto a quantidade incorporada ainda foi muito baixa.

A figura 34 mostra o aspecto superficial de um revestimento composto Ni+Nb obtido usando partículas de Nb de tamanho médio 50 μm no banho e duas seções transversais do revestimento.

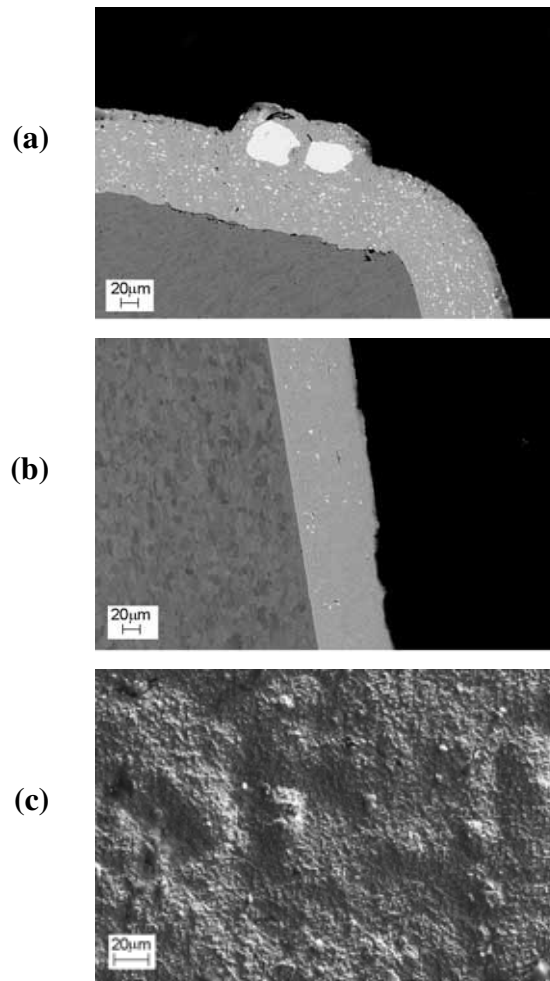


Figura 34: Imagens obtidas por MEV de duas seções transversais (a) e (b) e da superfície (c) de um revestimento compósito obtido a partir de partículas de Nb 50 μm (10 mA/cm²; 550 rpm).

As partículas claras na seção do revestimento da figura 34 são partículas de Nb como confirmam as análises por espectroscopia de dispersão de energia efetuadas (figura 35).

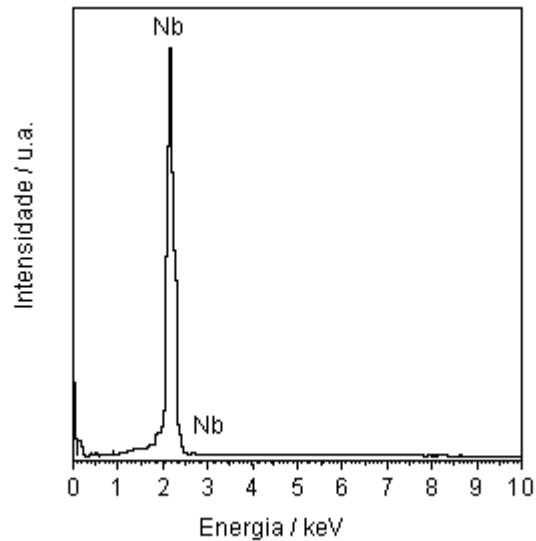


Figura 35: Espectro do Nb obtido por EDS pontual sobre as partículas claras das figuras 34a e 34b.

Observa-se que a maioria das partículas incorporadas nos depósitos têm tamanho bem menor que o tamanho médio de 50 μm das partículas adicionadas ao banho eletrolítico (figura 34a). Muitas das partículas de maior tamanho no banho sedimentam por gravidade. De fato, foi notada a presença de pó de nióbio no fundo da célula mesmo para a maior velocidade de agitação da solução usada. O resto mesmo chegando até a superfície dos catodos para se incorporar ao depósito provavelmente afunda após o impacto devido ao seu peso.

Uma outra característica dos revestimentos obtidos foi a ausência de homogeneidade na distribuição das partículas com regiões praticamente isentas de partículas (figura 34 b). Esta característica negativa inviabiliza qualquer aplicação destes depósitos.

4.3- Obtenção de compósitos Ni+Nb a partir de pós de Nb de tamanho 20 μm

Os revestimentos compósitos Ni+Nb com partículas de diâmetro 20 μm foram obtidos nas mesmas condições apresentadas na tabela 16. No entanto, alguns ensaios foram

realizados usando concentrações de 40 g/L de partículas de Nb no eletrólito. Os resultados correspondentes são apresentados no ítem 4.3.6.

Os depósitos foram na sua maioria rugosos (rugosidade média de 5,5 a 29,1 μm) e as eficiências foram superiores a 100 %, 102 a 116 %, dependendo das condições densidade de corrente e velocidade de agitação.

A figura 36 apresenta o espectro de difração de raios-X de um revestimento obtido com 40 mA/cm^2 e 400 rpm. Observa-se que os picos de Nb são mais intensos que aqueles observados com os revestimentos com partículas de 50 μm (figura 33), atestando de uma maior incorporação de pós de Nb.

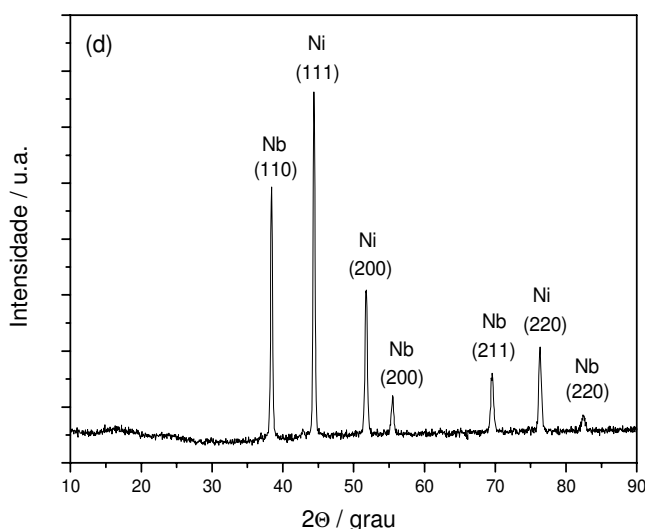


Figura 36: Espectro de difração de raios-X obtido para o revestimento obtido com 40 mA/cm^2 e 400rpm.

As figuras 37 e 38 mostram a morfologia superficial de um revestimento composto Ni+Nb, a diferentes aumentos e seções transversais deste depósito, respectivamente.

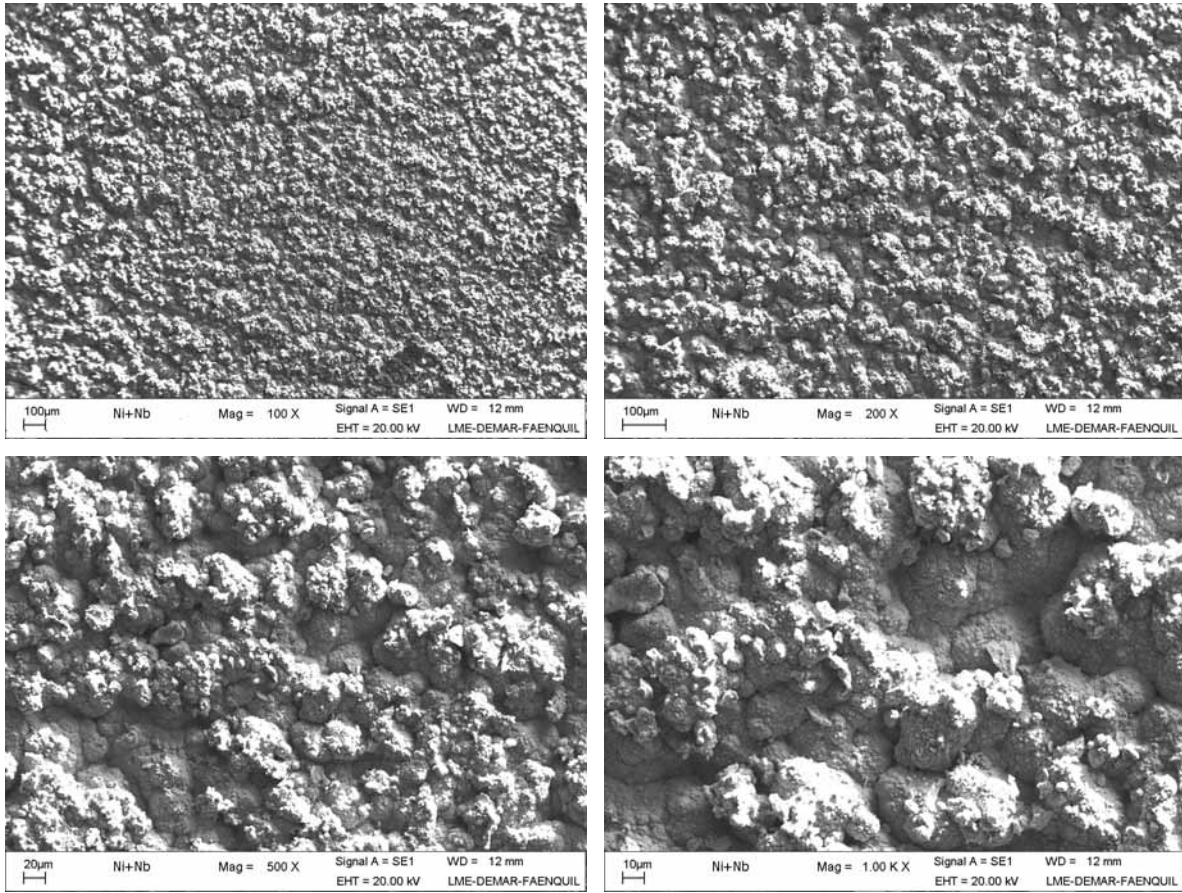


Figura 37: Imagens da superfície, obtidas por MEV, de um revestimento composto Ni+Nb obtido com partículas de Nb 20 μm (20 mA/cm² e 400 rpm).

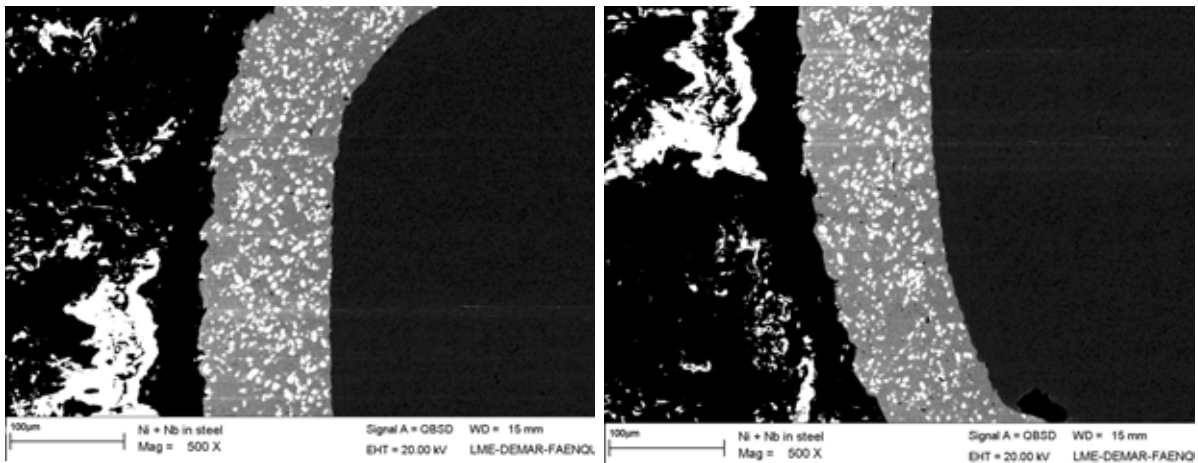


Figura 38: : Imagens de seção transversal obtidas por MEV de um revestimento composto Ni+Nb obtido com partículas de Nb 20 μm (20 mA/cm² e 400 rpm).

De um modo geral, os revestimentos eram constituídos de aglomerados nodulares (figura 37). Pode-se notar também a maior quantidade de partículas de Nb incorporadas (figura 38) em relação aos depósitos compósitos obtidos usando pó de Nb de tamanho 50 μm (figura 34). Constata-se também a maior homogeneidade na distribuição das partículas.

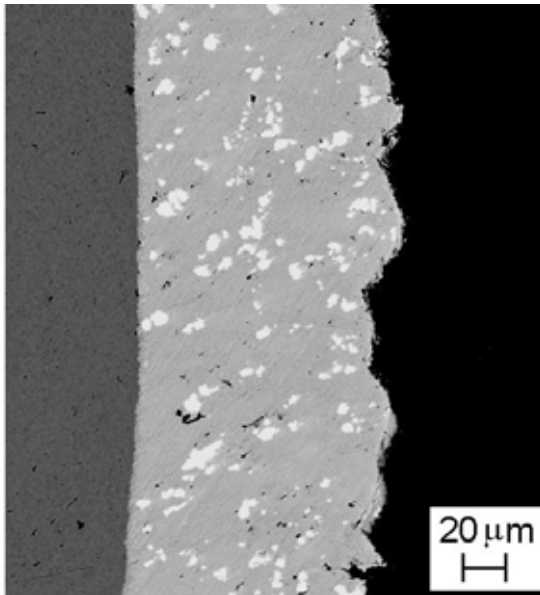
4.3.1- Quantidade de partículas incorporadas

As quantidades de partículas incorporadas variaram com as condições de eletrólise aplicadas (densidade de corrente e velocidade de agitação) numa faixa de 8,5 a 19 %. Estes são valores bem superiores ao máximo de 2 % medido para os revestimentos com partículas de 50 μm , o que confirma a importância do tamanho das partículas na incorporação, já apontada por vários autores [3, 4, 15].

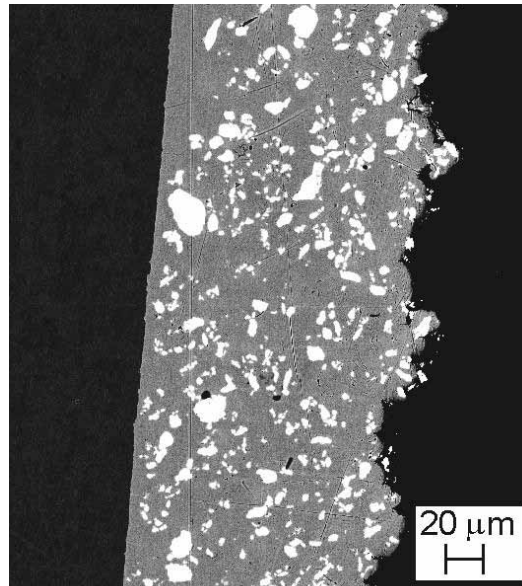
Esta maior incorporação, no caso das partículas de 20 μm , pode estar relacionada ao fato que as velocidades de agitação usadas conseguiram manter os pós em suspensão. De fato, poucas partículas foram detectadas no fundo do béquer durante os ensaios, enquanto no caso do uso dos pós de tamanho 50 μm , cuja massa é maior, uma grande quantidade de pós ficou sedimentada. Pode ocorrer também que as partículas maiores têm tendência a afundar após o impacto com o catodo, devido a sua maior massa, diminuindo assim a quantidade incorporada, como apontado por Kim [3].

A figura 39 mostra seções transversais de revestimentos obtidos a uma densidade de corrente de 40 mA/cm^2 e a diferentes valores de velocidade de agitação (240, 400 e 550 rpm). Pode-se observar que a quantidade de partículas de Nb incorporadas é altamente dependente da velocidade de agitação do eletrólito e que 400 rpm proporciona a máxima incorporação de partículas de Nb. Observações em diferentes regiões do mesmo depósito mostram de um modo geral uma boa distribuição de partículas de Nb no revestimento.

240 rpm - 9,3% Nb



400 rpm - 16,4% Nb



550 rpm - 12,1% Nb

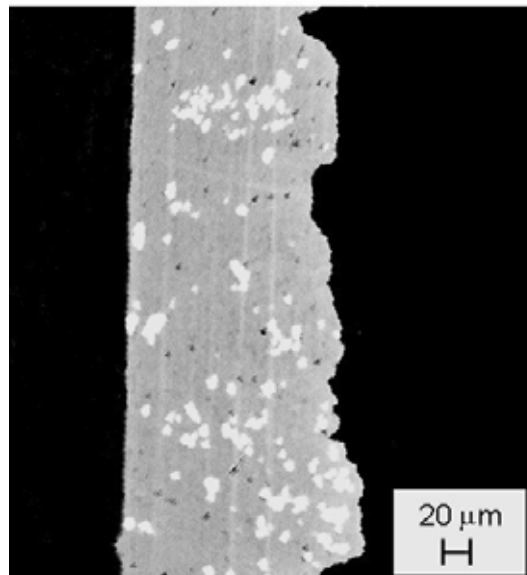


Figura 39: Imagens obtidas por MEV da seção transversal de um revestimento obtido usando pós de Nb de 20 μm, densidade de corrente catódica de 40 mA/cm² e velocidades de agitação de 240, 400 e 550 rpm.

A figura 40 mostra a evolução da quantidade de partículas incorporadas como uma função da densidade de corrente catódica, à velocidade de agitação fixa.

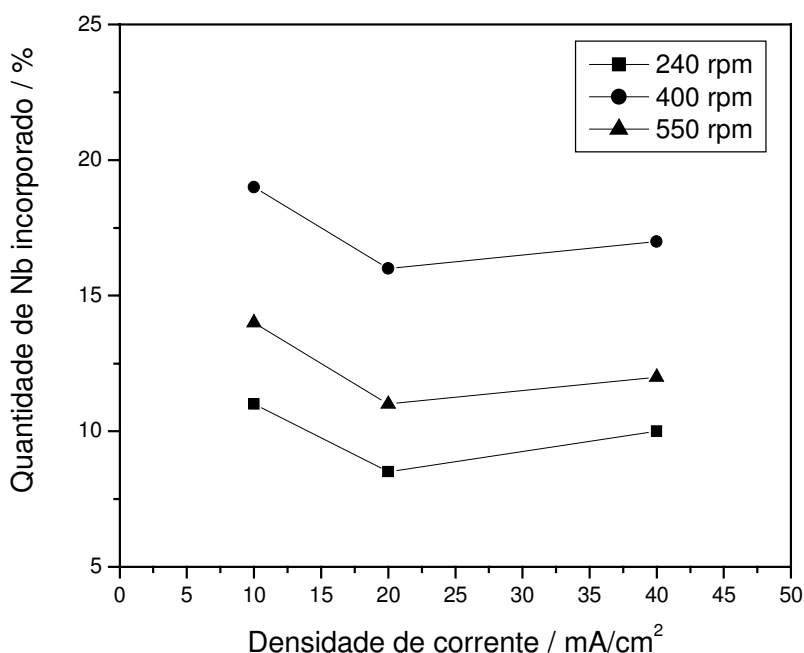


Figura 40: Quantidade de partículas incorporadas como uma função da densidade de corrente catódica e velocidade de agitação.

Constata-se um comportamento similar de evolução da quantidade de partículas incorporadas em função da densidade de corrente, independentemente da velocidade de agitação. A maior incorporação foi obtida para a densidade de corrente 10 mA/cm², enquanto as densidades de corrente 20 e 40 mA/cm² conduziram a frações incorporadas menores e muito próximas.

Este comportamento é diferente do comportamento observado por outros autores para a incorporação de polietileno [12] e hidroxiapatita [18]. Abdel Hamid [12] e He et al. [18] mostraram para a incorporação de polietileno e hidroxiapatita ao Ni, respectivamente, que há aumento da quantidade de partículas incorporadas com o aumento da densidade de corrente e a partir de um certo valor da densidade de corrente ocorre decréscimo desta quantidade. Este comportamento foi atribuído a uma mudança no controle cinético de

deposição, de controle por transferência de carga para controle por transporte de massa com o aumento da densidade de corrente.

Para a incorporação de SiC ao níquel [3,6] e ao cobre [52], a evolução da quantidade de partículas incorporadas em função da densidade de corrente foi muito parecida à observada no presente trabalho (figura 40). Uma queda na incorporação de partículas foi obtida com o aumento da densidade de corrente. Este comportamento é atribuído a um transporte mais rápido dos íons metálicos, por difusão, em direção ao catodo, que das partículas transportadas por agitação mecânica, conforme aumenta a densidade de corrente, resultando num mais baixo volume de partículas co-depositadas [3]. Para a co-deposição de compósitos Ni+SiC, a fração volumétrica de partículas incorporadas tende a um valor baixo e constante a altos valores de densidade de corrente [3]. De maneira diferente, para co-deposição de compósitos Cu+SiC, Stankovic [52] observou que, para 60 e 125 g/L de partículas de SiC, de 10 a 20 mA/cm² de densidade de corrente catódica havia diminuição da quantidade de partículas incorporadas no revestimento e de 20 a 35 mA/cm² ocorria um aumento desta quantidade. Em nosso caso, um pequeno aumento na quantidade de Nb incorporado foi também observado entre 20 e 40 mA/cm² (Figura 40).

Um efeito similar foi observado por Buelens et al [53] para os compósitos Au+Al₂O₃. Nenhuma análise foi feita por estes autores [52, 53], mas este comportamento está provavelmente relacionado com uma mudança no mecanismo de incorporação das partículas.

A figura 41 mostra a evolução da quantidade de partículas incorporadas como uma função da velocidade de agitação, mantendo fixa a densidade de corrente.

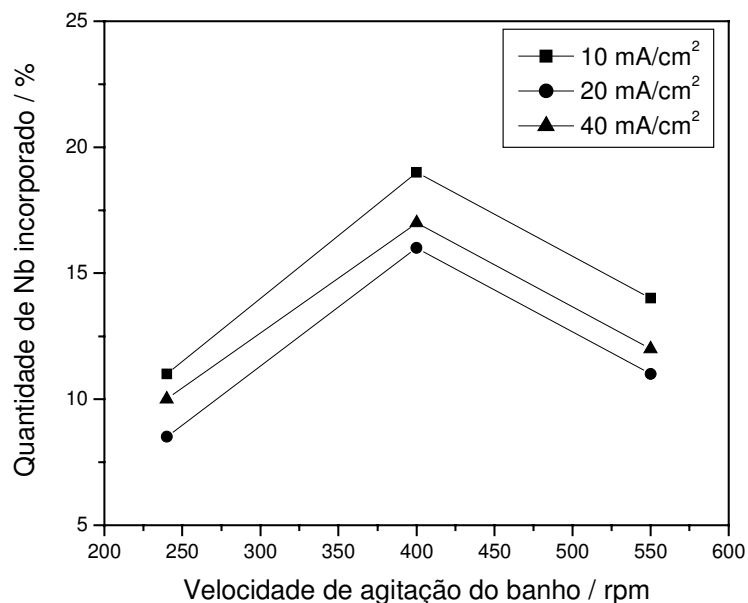


Figura 41: Quantidade de partículas incorporadas como uma função da velocidade de agitação da solução e densidade de corrente.

Pode-se observar que um aumento na velocidade de agitação do meio de 240 para 400 rpm resultou num aumento da quantidade de Nb incorporada ao depósito. Entretanto, com posterior aumento da velocidade de agitação para 550 rpm, a quantidade de partículas de Nb co-depositadas diminuiu. Este comportamento foi observado para as três densidades de corrente empregadas.

Abaixo de 400 rpm, a quantidade de choques entre as partículas de Nb e o catodo deve aumentar com o aumento na velocidade de agitação, resultando numa maior quantidade de partículas de Nb incorporadas. Acima de 400 rpm, as partículas em suspensão no banho se chocam intensamente com o catodo, podendo retirar partículas já “adsorvidas” ao depósito, resultando numa queda na quantidade de Nb co-depositado. Similar comportamento foi evidenciado para a incorporação de PTFE [13] e SiC [3, 54] ao níquel.

Foi mostrado também que a velocidade de agitação que leva à máxima quantidade de partículas incorporadas depende da concentração de partículas dispersas no banho eletrolítico [13, 54].

Comparando as figuras 40 e 41, observa-se uma maior influência da velocidade de agitação da solução na quantidade de partículas incorporadas do que da densidade de corrente catódica.

4.3.2- Morfologia superficial dos revestimentos

A figura 42a mostra uma micrografia típica da superfície de um revestimento compósito Ni+Nb, obtida por MEV usando elétrons secundários. Observa-se nitidamente a morfologia nodular e o aspecto rugoso do revestimento. Não se consegue distinguir os pós de Nb dos grãos de Ni.

A figura 42b corresponde à micrografia da mesma região do depósito, mas agora obtida usando uma mistura dos modos elétrons secundários (20 %) / elétrons retroespalhados (80 %) com baixo contraste da imagem. Isto permitiu que apenas as partículas de Nb fossem visíveis.

Análises pontuais por EDS nas regiões brancas da figura 42b confirmaram a presença de Nb. Observa-se uma boa distribuição do Nb na superfície do revestimento. Não se define com distinção as partículas de Nb individuais porque muitas delas já foram recobertas totalmente ou parcialmente pelo Ni. As setas na figura 42a destacam algumas partículas de Nb, identificadas a partir da figura 42b.

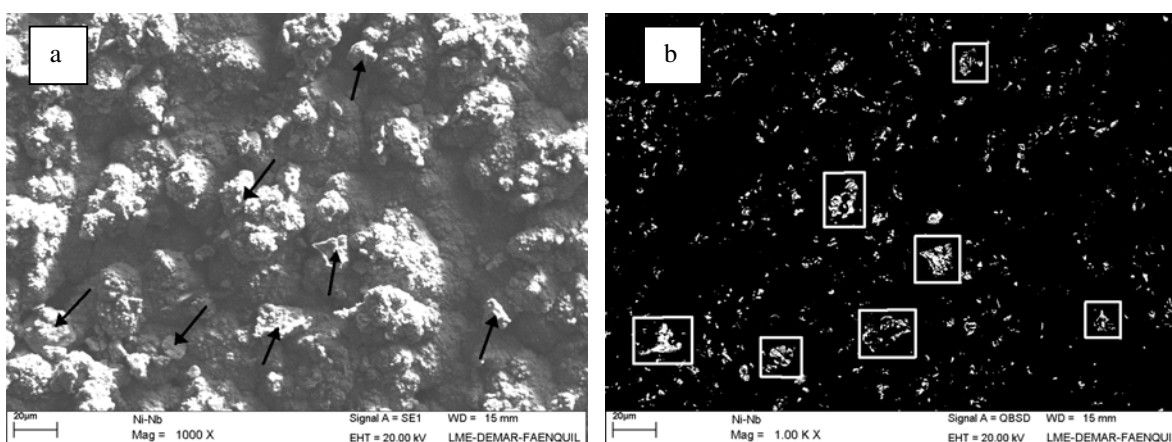


Figura 42: Micrografias obtidas por MEV da superfície de um revestimento compósito Ni+Nb (20 mA/cm^2 ; 400rpm) usando (a) o modo elétrons secundários e (b) uma mistura elétrons secundários / elétrons retroespalhados.

Apesar da maioria dos estudos de eletrodeposição de matriz metálica + partículas ter se interessado mais nas propriedades dos revestimentos como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, do que na morfologia e microestrutura dos depósitos, já foram evidenciadas a maior rugosidade dos compósitos em relação ao metal puro [5, 14, 18, 19, 55] e o aspecto nodular da superfície [5, 14, 20, 52].

A morfologia da superfície dos compósitos está muito relacionada com o tamanho das partículas incorporadas. Para partículas de grande tamanho, o depósito de níquel adjacente às partículas pode não crescer com velocidade suficiente para cobrir totalmente as partículas, antes que novos cristallitos sejam nucleados na superfície dos particulados. Neste caso, isto resulta numa morfologia superficial de aparência nodular, como observada neste trabalho, já que foram usados pós de Nb de tamanho grande (20 μm). A figura 43 ilustra esquematicamente o crescimento de depósitos compósitos metal + partículas usando partículas de pequeno e grande tamanhos.

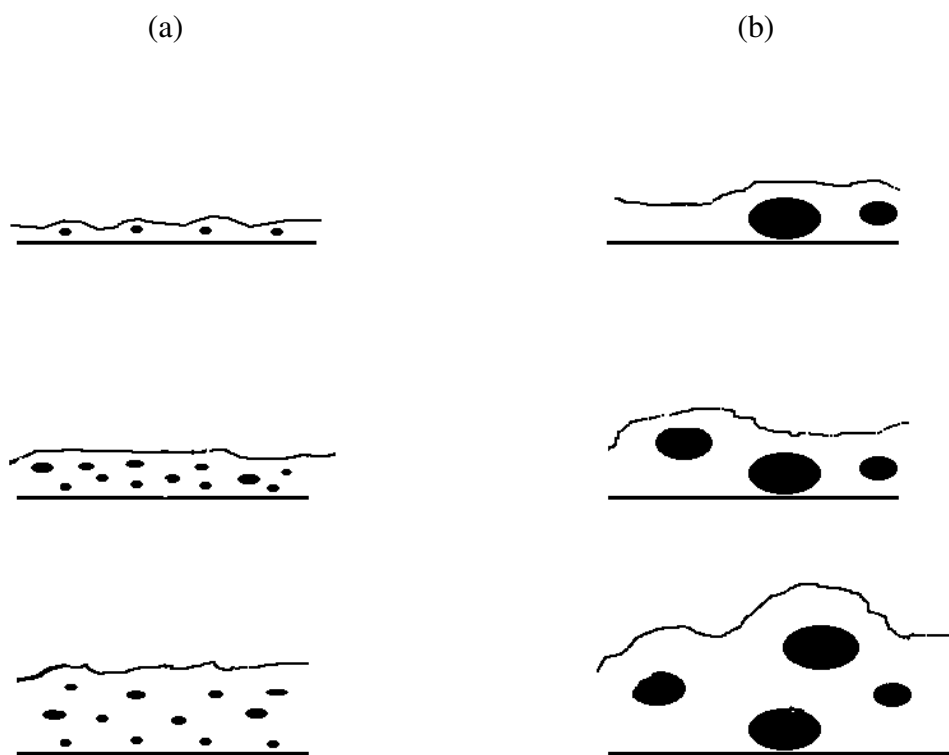


Figura 43: Crescimento de compósitos metal + partículas usando partículas de pequeno (a) e grande tamanho (b).

As figuras 44 a 46 apresentam a morfologia superficial dos revestimentos compósitos Ni+Nb obtidos com diferentes velocidades de agitação da solução (240 400 e 550 rpm) e densidades de corrente catódica (10, 20 e 40 mA/cm²) com a indicação das rugosidades médias Ra medidas.

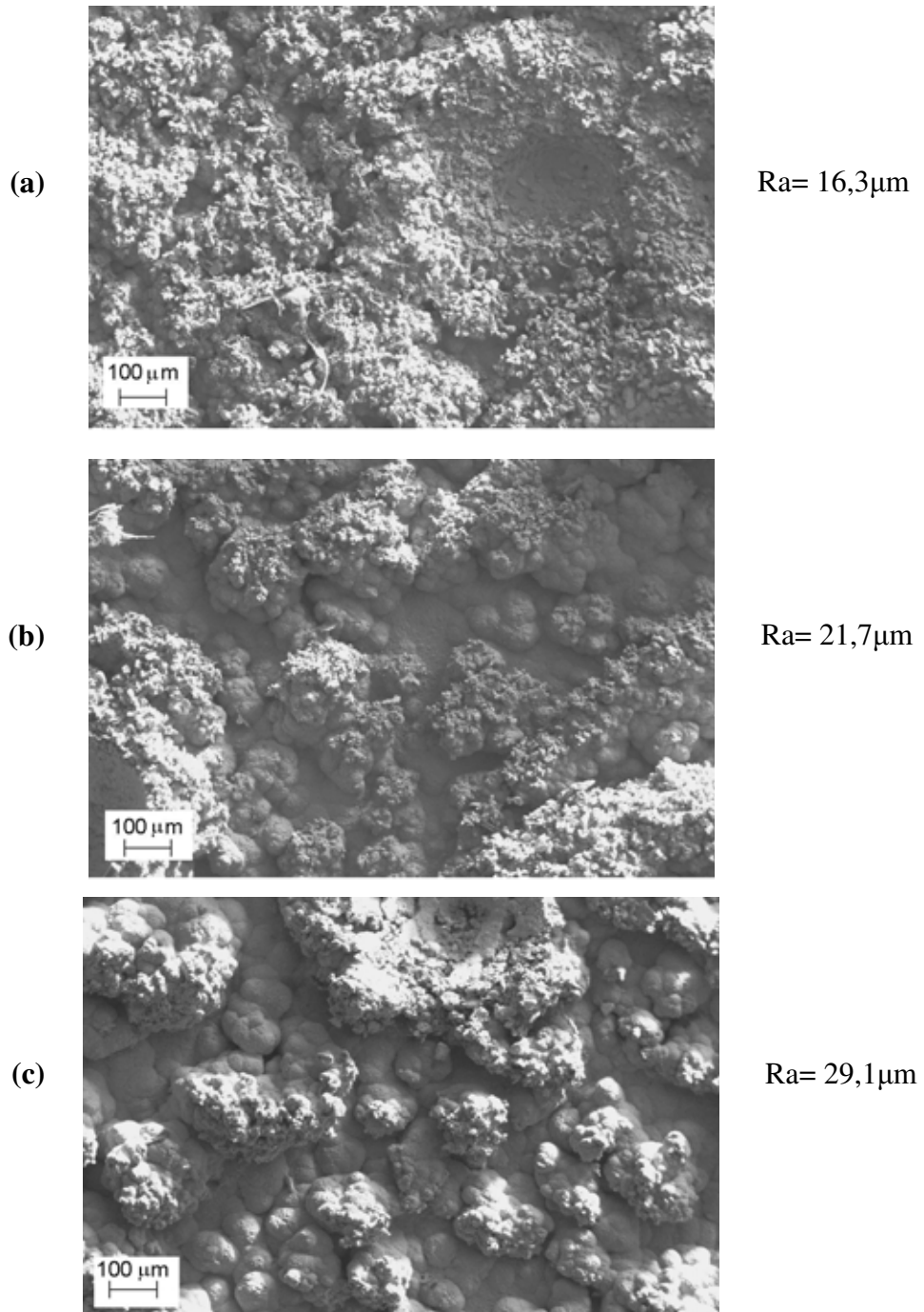


Figura 44: Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação 240 rpm e densidades de corrente (a) 10, (b) 20 e (c) 40 mA/cm².

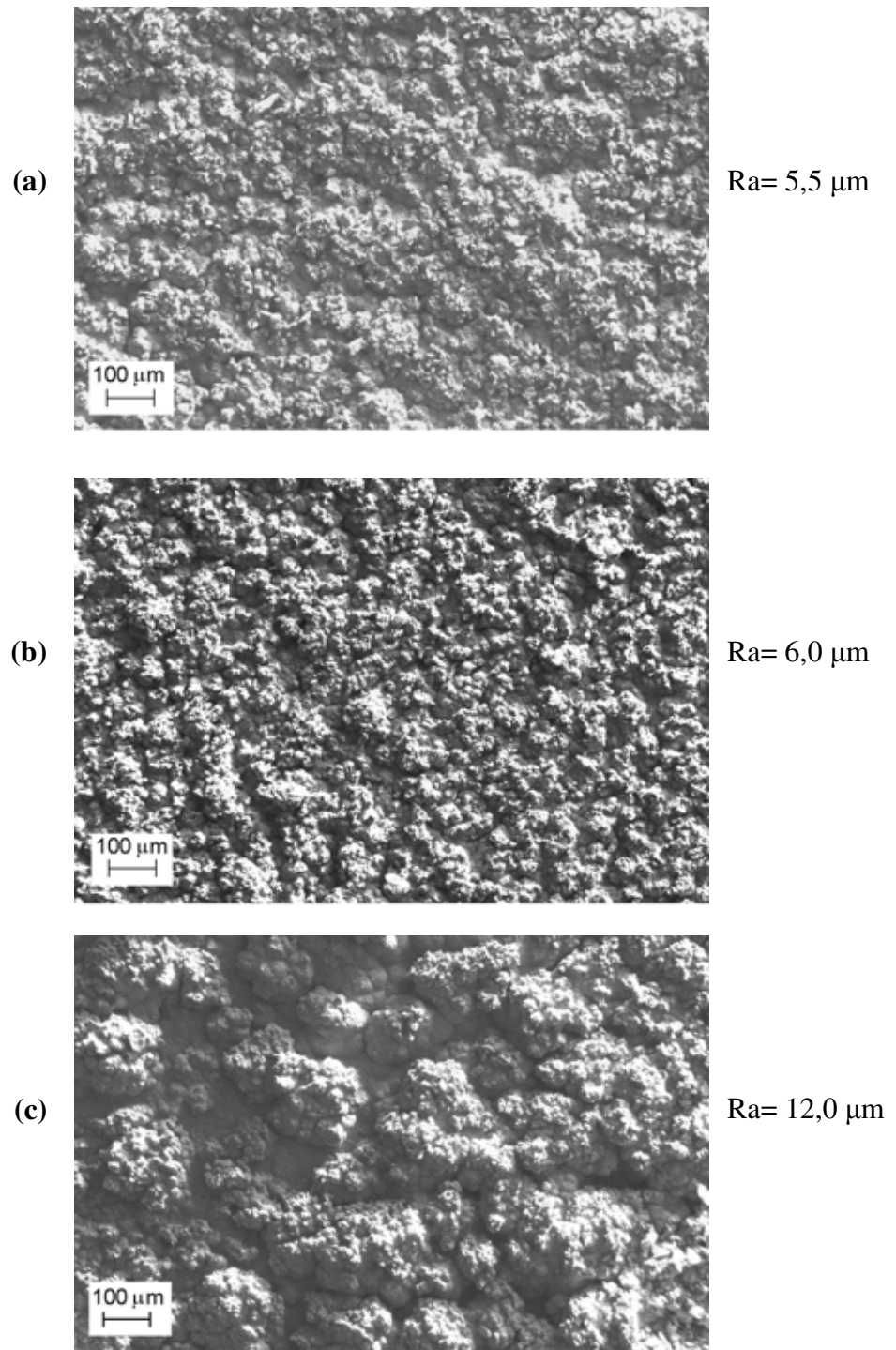


Figura 45: Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação de 400 rpm e densidades de corrente (a) 10, (b) 20 e (c) 40 mA/cm².

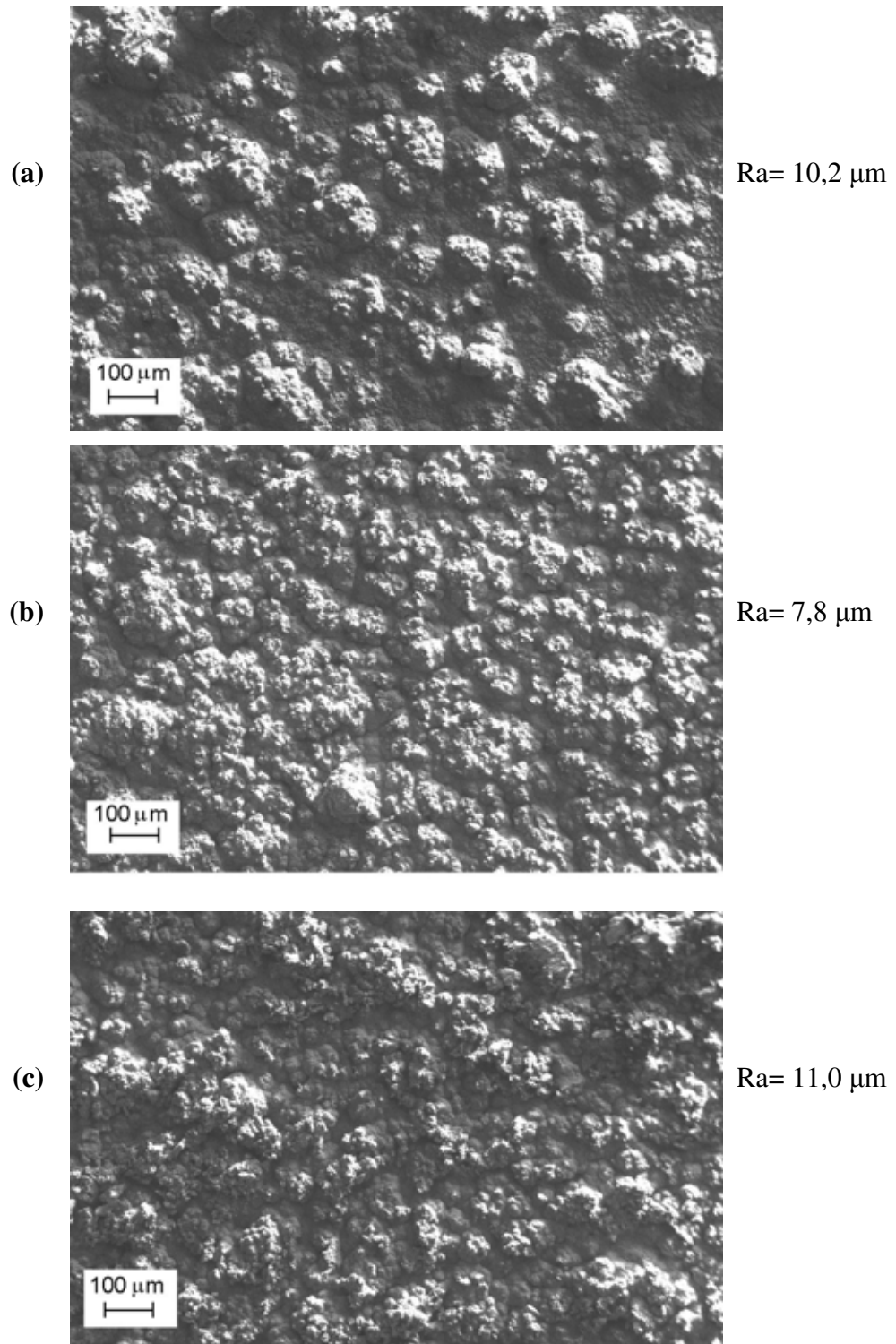


Figura 46: Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação de 550 rpm e densidades de corrente (a) 10, (b) 20 e (c) 40 mA/cm².

Todos os depósitos apresentaram uma morfologia rugosa, constituída por aglomerados nodulares, mas o tamanho destes aglomerados variou em função das condições de deposição.

Aglomerados maiores e superfícies mais rugosas foram observados para os revestimentos obtidos com velocidade de agitação de 240 rpm (Figura 44), enquanto as velocidades de agitação de 400 e 550 rpm resultaram em revestimentos com uma morfologia mais fina e uma superfície mais lisa (Figuras 45 e 46).

Os valores de rugosidade média Ra foram na faixa de 5,5 a 12 μm para 400 e 550 rpm e na faixa de 16,3 a 29,1 μm para 240 rpm.

Os depósitos tendem a se tornarem mais rugosos com o aumento da densidade de corrente catódica.

4.3.3- Microdureza dos revestimentos

A figura 47 mostra os valores de microdureza de revestimentos de Ni eletrolítico e de compósitos Ni+Nb obtidos com velocidade de agitação de 400 rpm como uma função da densidade de corrente catódica.

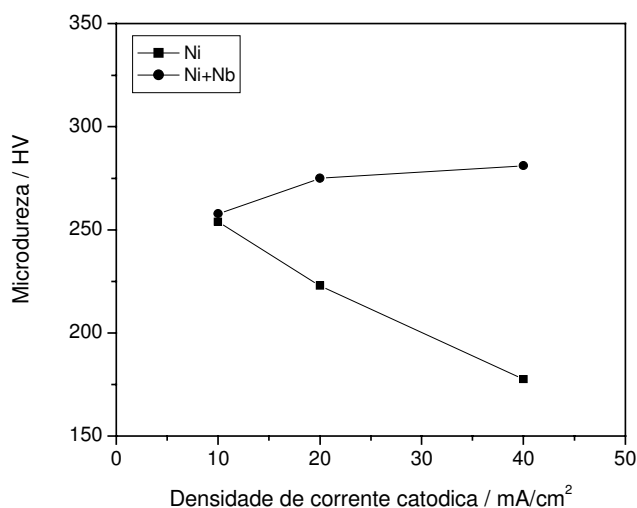


Figura 47: Microdureza dos revestimentos compósitos Ni+Nb e de revestimentos de Ni eletrolítico, obtidos com agitação de 400 rpm, em função da densidade de corrente catódica.

Observa-se uma diminuição da microdureza do níquel com o aumento da densidade de corrente, de acordo com os dados da literatura [29]. A comparação dos valores obtidos com outros já publicados é difícil porque variações mesmo pequenas na composição do banho eletrolítico, pH, temperatura e densidade de corrente podem ter influência significativa sobre a microdureza do níquel conforme já comentado no item 2.1.2.2 (Figura 2).

A tabela 17 mostra resultados obtidos da literatura [29] em condições encontradas as mais próximas do presente trabalho bem como nossos resultados. Os valores estão da mesma ordem de grandeza e as diferenças podem ser resultantes de pH, temperatura e concentrações de NiSO₄ e NiCl₂ diferentes.

Tabela 17: Microdureza dos eletrorevestimentos de níquel obtidos neste trabalho e dados da literatura [29] em função da densidade de corrente.

i (mA/cm ²)	HV (a)	HV (b)
2,5	322	–
5,0	178	–
10,0	194	253
20,0	138	222
40,0	–	177
50,0	142	–

(a): 55 ° C; pH 3; 210 g/L NiSO₄; 60 g/L NiCl₂ [29].

(b): 60 ° C; pH 3,5; 300 g/L NiSO₄; 45 g/L NiCl₂ [este trabalho].

O aumento da microdureza dos revestimentos de Ni com a diminuição da densidade de corrente é associado a um refino dos grãos como pôde ser observado a partir da análise microestrutural de seções transversais dos revestimentos e está de acordo com dados da literatura [29, 30].

A figura 47 mostra que para todas as densidades de correntes usadas teve uma maior microdureza por parte dos revestimentos compósitos Ni+Nb. As diferenças de microdureza

entre o Ni e os compósitos Ni+Nb aumentaram com o aumento da densidade de corrente, a saber 2 %, 24 % e 59 % para 10, 20 e 40 mA/cm² respectivamente.

O aumento da microdureza dos compósitos Ni + partículas em relação à do Ni já foi observado para a incorporação de partículas cerâmicas, poliméricas e metálicas, como Si₃N₄ [35], Al₂O₃ [56], polietileno [12] e Al [17].

A alta dureza das partículas incorporadas como Si₃N₄ foi apontada como responsável pelo endurecimento do compósito Ni+ Si₃N₄ [35], mas esta explicação não se aplica para partículas como polietileno e Al.

Assim foram propostos o mecanismo de endurecimento por dispersão, como no caso do Al₂O₃ [56] e do polietileno [12], e o mecanismo de refinamento dos grãos de Ni, no caso do polietileno também [12] e do Al [17].

A primeira explicação, endurecimento por partículas duras, está geralmente aplicável para compósitos com quantidade de partículas incorporadas acima de 15-20 % e tamanho de partículas acima de 1 μm [4], o que é a situação neste trabalho para revestimentos obtidos com agitação 400 rpm. Neste caso, a carga aplicada no ensaio é distribuída entre a matriz e os particulados e o endurecimento é obtido porque as partículas restringem a deformação da matriz.

Em nosso caso, os pós de Nb apresentam uma dureza em torno de 230 HV. Assim, só o mecanismo de endurecimento por partículas duras não pode explicar a microdureza dos revestimentos Ni+Nb, que está na faixa de 258 a 281 HV.

A segunda explicação, endurecimento por dispersão, se aplica para partículas de 0,01 a 1 μm em quantidades de 1 a 15 % [4]. Neste caso, a matriz carrega a carga aplicada e as partículas impedem o movimento das discordâncias. Este mecanismo é improvável no presente trabalho devido ao grande tamanho das partículas de Nb, 20 μm em média.

O terceiro mecanismo reside no fato de que os átomos de Ni reduzidos sobre as partículas co-depositadas nucleam novos grãos, o que resulta num refinamento global da microestrutura do Ni. Como é conhecido, um refinamento dos grãos tende a dificultar a movimentação das discordâncias, o que induz um aumento de dureza.

A figura 48 mostra a microestrutura de revestimentos de Ni eletrolítico e compósito Ni+Nb obtidos com uma densidade de corrente de 40 mA/cm², após ataque em uma solução 5 mL de HNO₃ + 2,5 mL CH₃COOH + 2,5 mL de H₂O. Os revestimentos de Ni

puro apresentam uma estrutura colunar característica (Figura 48a). Um refinamento da estrutura de grãos colunares nos depósitos de Ni foi observado conforme a densidade de corrente diminui, de acordo com a literatura [29].

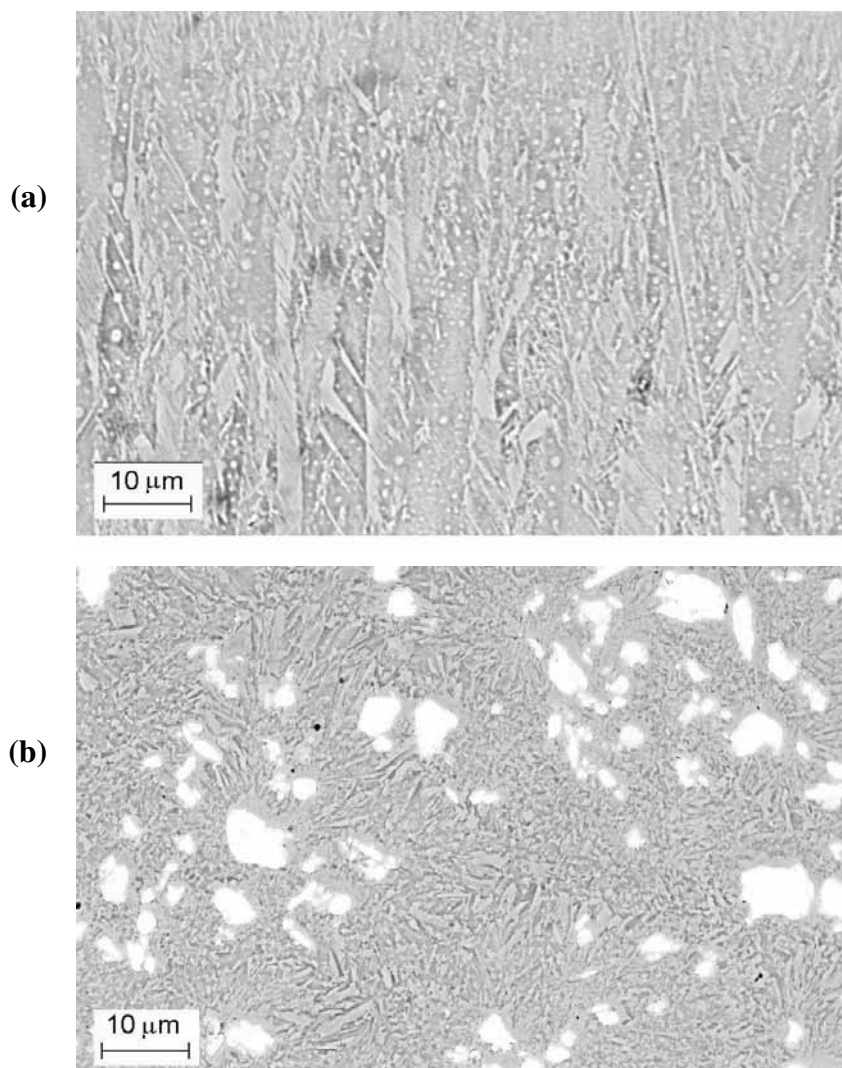


Figura 48: Imagens de MEV de seções transversais atacadas de revestimentos de (a) Ni puro e (b) compósitos Ni+Nb usando uma densidade de corrente catódica de 40 mA/cm^2 e velocidade de agitação de 400 rpm.

A comparação das figuras 48a e 48b deixa claro que a incorporação de partículas de Nb na matriz de Ni causa uma mudança na microestrutura de colunar para não-colunar e a um refinamento global de grãos. Isto se deve à nucleação de pequenos grãos de Ni na superfície condutora das partículas de Nb. Este refinamento foi mais acentuado para a

maior densidade de corrente (40 mA/cm^2), onde o tamanho dos grãos dos revestimentos de Ni puro é maior. Isto resulta numa maior diferença entre as microdurezas do Ni puro e dos compósitos Ni+Nb (Figura 47). Na menor densidade de corrente (10 mA/cm^2), os grãos de Ni nos revestimentos de Ni puro já são pequenos e não podem ser refinados de maneira significativa pela incorporação de partículas de Nb. Então, valores de microdureza muito próximos foram obtidos (Figura 47).

4.3.4- Aderência dos revestimentos

Os testes de aderência foram realizados pelo método de dobramento (§ 3.2.2-) para todos os revestimentos Ni+Nb obtidos nas diversas condições densidade de corrente/velocidade de agitação da solução. Os comportamentos dos revestimentos observados durante os testes de aderência puderam ser divididos em várias categorias:

1. revestimentos que delaminaram já na primeira etapa de dobramento. Segundo a norma ASTM B 571-91 [51], este comportamento reflete uma pobre aderência. A figura 49a mostra um exemplo deste comportamento.

2. revestimentos que não delaminaram na primeira etapa de dobramento mas trincaram. Este comportamento é comum para revestimentos duros ou frágeis, mas não é sinônimo de baixa aderência [51].

Neste grupo, foram observados os dois comportamentos seguintes:

2.1. revestimentos que se soltaram a partir das trincas usando uma lâmina afiada. Isto reflete também uma pobre aderência. Isto ocorreu no caso da amostra da figura 49b, onde se observou trincas longas e profundas, já no primeiro dobramento.

2.2. revestimentos que não se soltaram a partir das trincas usando uma lâmina afiada. É o caso da amostra mostrada na figura 49c. Foi visto que este tipo de amostras suportou vários dobramentos sucessivos, e em nenhum momento se conseguiu soltar o revestimento. As figuras 49c a 49f mostra a evolução da região dobrada com o número de dobramentos efetuados. Estas amostras passaram então para a segunda fase do teste que consiste em realizar dobramentos sucessivos até o rompimento do substrato e examinar a região de ruptura. Dois comportamentos foram observados:

2.2.1. revestimentos que se separaram do substrato na região da fratura usando uma lâmina afiada. Um exemplo é dado na figura 50a. Vale salientar que a separação substrato/revestimento em todos os casos só foi conseguida numa curta extensão na ordem de 1 a 2 mm, o que corresponde à região de maior deformação durante o teste. Em regiões mais afastadas, portanto menos solicitadas, o revestimento ficou muito aderente e não pôde ser separado do substrato. Uma separação extensa entre o substrato e o revestimento é, segundo a norma ASTM B 571-91 [51], sinônima de aderência insatisfatória. Como em nosso caso, a separação é muito localizada na região da fratura e não se propaga, consideramos que a aderência é apenas regular, e não insatisfatória.

2.2.2. revestimentos que não se soltaram usando uma lâmina afiada. No exemplo apresentado na figura 50b, não se conseguiu separar o revestimento do substrato. Este comportamento é sinônimo de boa aderência.

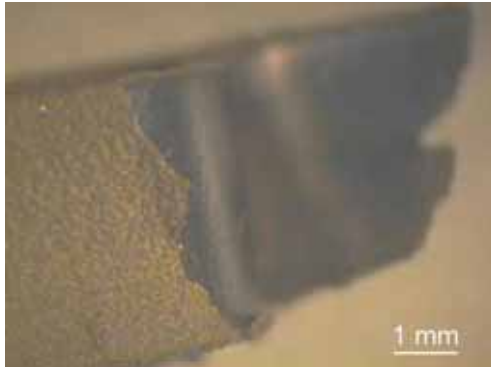
Assim, a aderência dos revestimentos foi qualificada como Pobre (P) (comportamentos 1. e 2.1.), Regular (R) (comportamento 2.2.1.) e Boa (B) (comportamento 2.2.2.).

A figura 51 apresenta a qualificação da aderência dos revestimentos Ni+Nb obtidos no presente trabalho como uma função da densidade de corrente e da velocidade de agitação da solução. Cada letra (P, R ou B) corresponde a um resultado referente a um revestimento obtido nas dadas condições.

Comportamento 1.

Após 1 dobramento

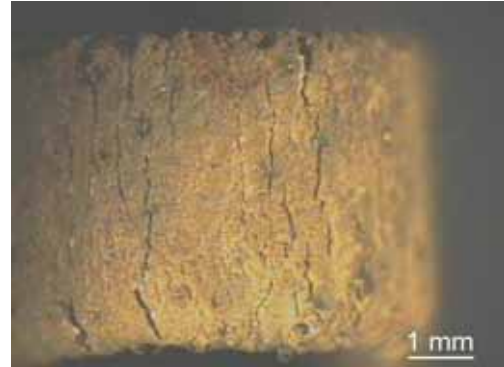
(a)



Comportamento 2.1.

Após 1 dobramento

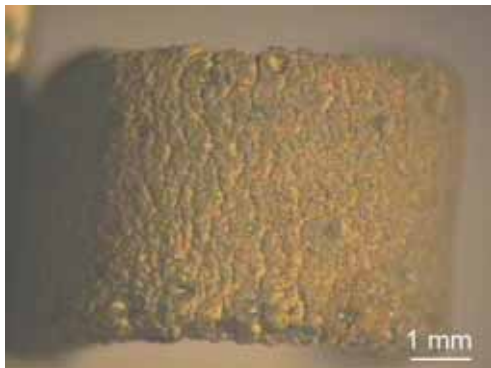
(b)



Comportamento 2.2.

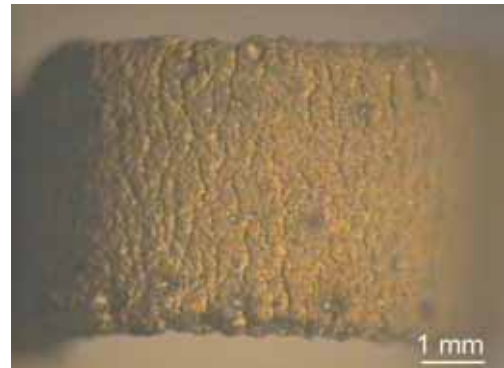
Após 1 dobramento

(c)



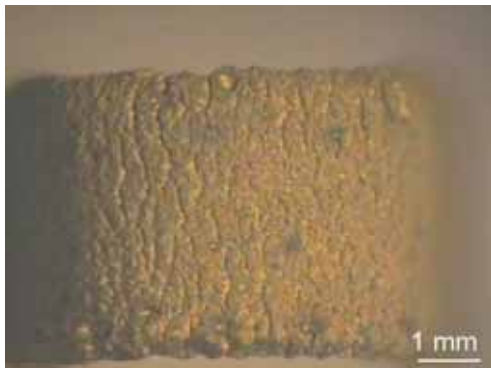
Após 2 dobramentos

(d)



Após 4 dobramentos

(e)



Após 6 dobramentos

(f)

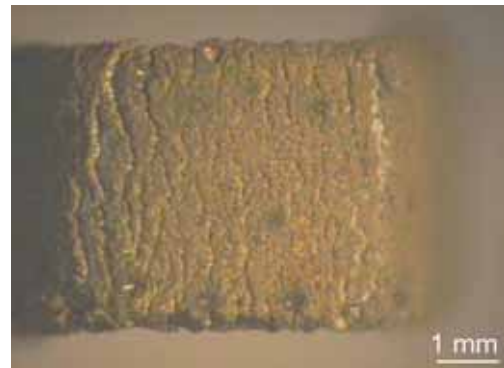


Figura 49: Fotografias ilustrando os diferentes comportamentos dos revestimentos quando submetidos à primeira etapa do teste de aderência

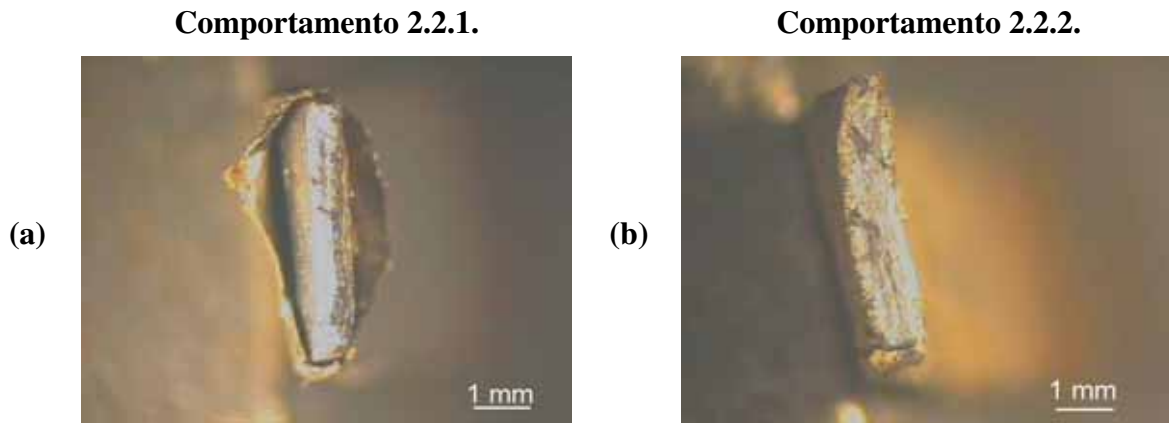


Figura 50: Fotografias ilustrando os diferentes comportamentos dos revestimentos quando submetidos à segunda etapa do teste de aderência

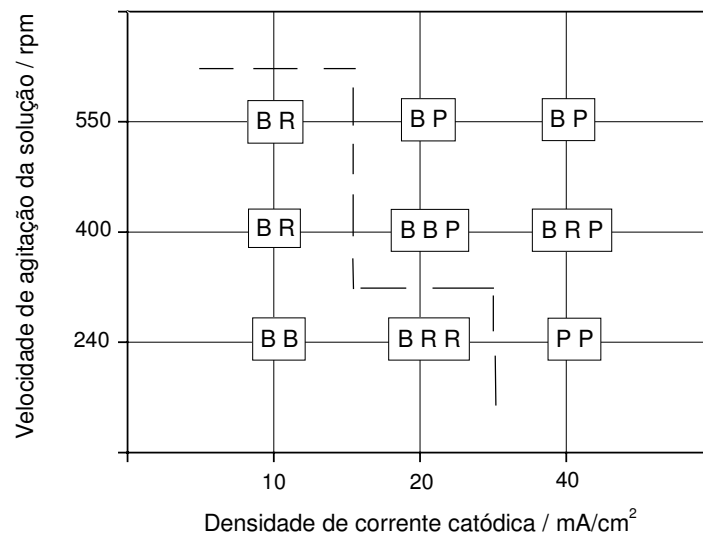


Figura 51: Qualificação da aderência dos revestimentos Ni+Nb como uma função da densidade de corrente e da velocidade de agitação da solução

(P: Pobre; R: Regular; B: Boa)

Cada condição densidade de corrente e velocidade de agitação, exceto para 40 mA/cm² e 240 rpm, pôde conduzir a revestimentos com boa aderência, o que é um resultado positivo. No entanto, a partir dos resultados da figura 51, não se pode achar uma correlação bem definida entre aderência e densidade de corrente e velocidade de agitação da solução. De fato, em alguns casos, uma condição que levou a uma boa aderência para um dado revestimento, também levou à obtenção de revestimento com pobre aderência. Este fato pode ser devido a outros fatores ditos de ruído, que atuam no processo, mas que não foram controlados (por exemplo, composição do banho ao longo das corridas de eletrodeposição, contaminação do banho) ou são de difícil ou subjetivo controle (como a preparação superficial dos substratos antes da eletrodeposição).

Dos resultados apresentados na figura 51, destaca-se que as combinações densidade de corrente/ velocidade de agitação que levaram unicamente à aderência boa ou regular foram 10 mA/cm² em todas as velocidades de agitação e 20 mA/cm² para 240 rpm.

No entanto, não pode se dizer que estas condições são as melhores para obter revestimentos com melhor aderência, considerando o número limitado de amostras testadas e a existência dos fatores de ruído.

4.3.5- Resistência à corrosão dos revestimentos

As curvas de polarização potenciodinâmica do substrato de aço, e de revestimentos de Ni e compósitos Ni+Nb, obtidas em soluções de 3% NaCl e de 20% H₂SO₄ à temperatura ambiente são mostradas nas Figuras 52a e 52b, respectivamente. Os potenciais de corrente nula $E_{i=0}$ e as densidades de corrente de corrosão i_{corr} , estas obtidas pelo método da extrapolação, são apresentados na Tabela 18.

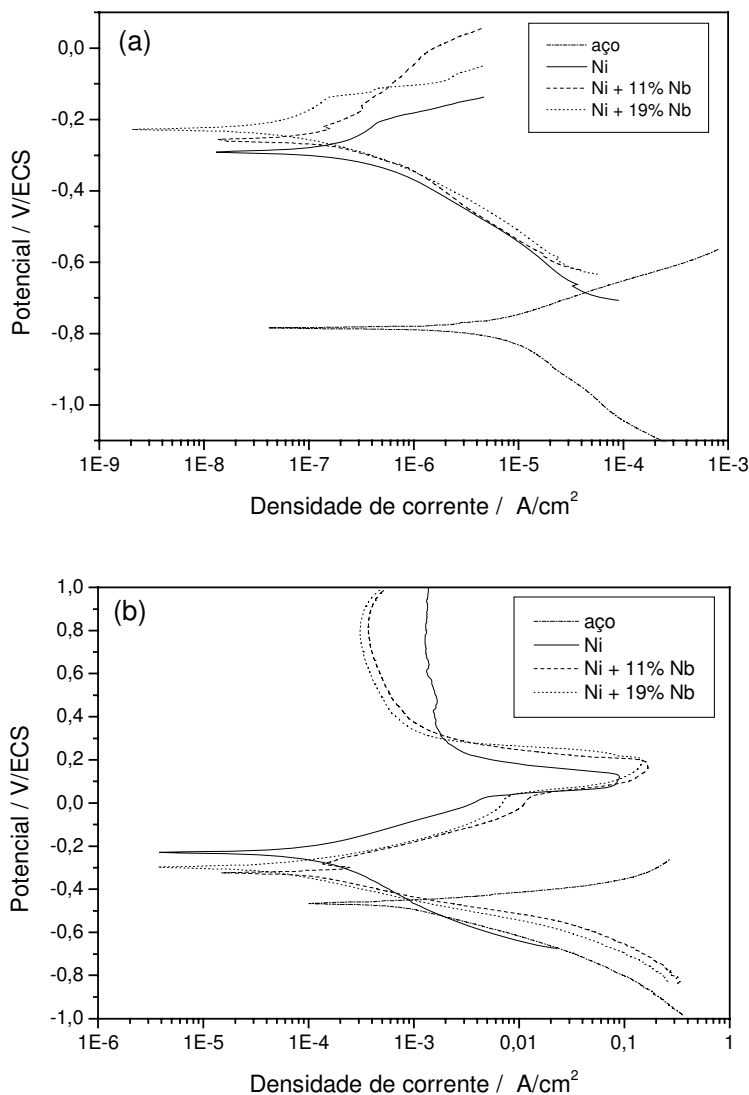


Figura 52: Curvas de polarização obtidas à temperatura ambiente para o substrato de aço, e revestimentos de Ni puro (10 mA/cm² e 400 rpm) e de compósitos Ni+Nb (10 mA/cm², 240 rpm e 11 % Nb; 10 mA/cm², 400 rpm e 19 % Nb) em soluções de (a) 3% NaCl e (b) 20% H₂SO₄.

Os potenciais $E_{i=0}$ para o Ni e para os compósitos Ni+Nb são levados para valores mais positivos quando comparados ao do aço em ambas as soluções, o que comprova sua característica nobre. Um aumento na fração volumétrica de partículas de Nb diminui a densidade de corrente de corrosão em ambos os meios (sal e ácido), portanto aumenta a resistência à corrosão.

Tabela 18: Potencial de corrente nula $E_{i=0}$ e densidade de corrente de corrosão i_{corr} para o substrato de aço e os revestimentos de Ni e compósitos Ni+11% Nb e Ni+19% Nb em soluções de 3% NaCl e 20% H₂SO₄ à temperatura ambiente.

Meio	Amostra	$E_{i=0}$ / V/ECS	i_{corr} / $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
3% NaCl	Aço	-0,784	7,8
	Ni	-0,291	0,5
	Ni + 11% Nb	-0,257	0,3
	Ni + 19% Nb	-0,228	0,2
20% H ₂ SO ₄	Aço	-0,466	1672
	Ni	-0,229	127
	Ni + 11% Nb	-0,322	80
	Ni + 19% Nb	-0,296	30

A densidade de corrente passiva medida na região passiva das curvas de polarização anódica obtidas na solução de 20% H₂SO₄ (na faixa de 0,4 a 1,0 V/ECS) (Figura 52b) também diminui com o aumento da quantidade de Nb. A menor taxa de corrosão dos compósitos Ni+Nb quando comparados ao Ni puro pode ser atribuída não somente à presença de partículas de Nb nos depósitos, o qual apresenta uma resistência à corrosão maior que o Ni em vários meios aquosos [1, 27], mas também à mudança na microestrutura de colunar para uma que deixa de ser colunar com a incorporação destas partículas (Figura 48).

Tal mudança na microestrutura, devido às condições de processo [30] ou à incorporação de partículas sólidas [38] foi mostrada melhorar a resistência à corrosão dos revestimentos. De fato em microestrutura não colunar e de grãos mais finos, a corrosão deve prosseguir ao longo de caminhos menos diretos do que numa estrutura colunar, o que retardaria o processo corrosivo.

4.3.6- Efeito da concentração de partículas de Nb suspensas no banho eletrolítico

Alguns ensaios de eletrodeposição de compósitos Ni+Nb foram realizados em soluções contendo 40 g/L de partículas de Nb (tamanho médio 20 μm), em condições similares às adotadas para a concentração 20 g/L (Tabela 16). Foram variadas a densidade de corrente (10, 20 e 40 mA/cm^2) e a velocidade de agitação da solução (400 e 550 rpm) e analisados seus efeitos sobre a morfologia superficial dos revestimentos (em particular a rugosidade), a quantidade de partículas de Nb incorporadas e a microdureza dos compósitos.

Os revestimentos obtidos usando pós de Nb na concentração de 40 g/L apresentaram também uma morfologia nodular (Figura 53a).

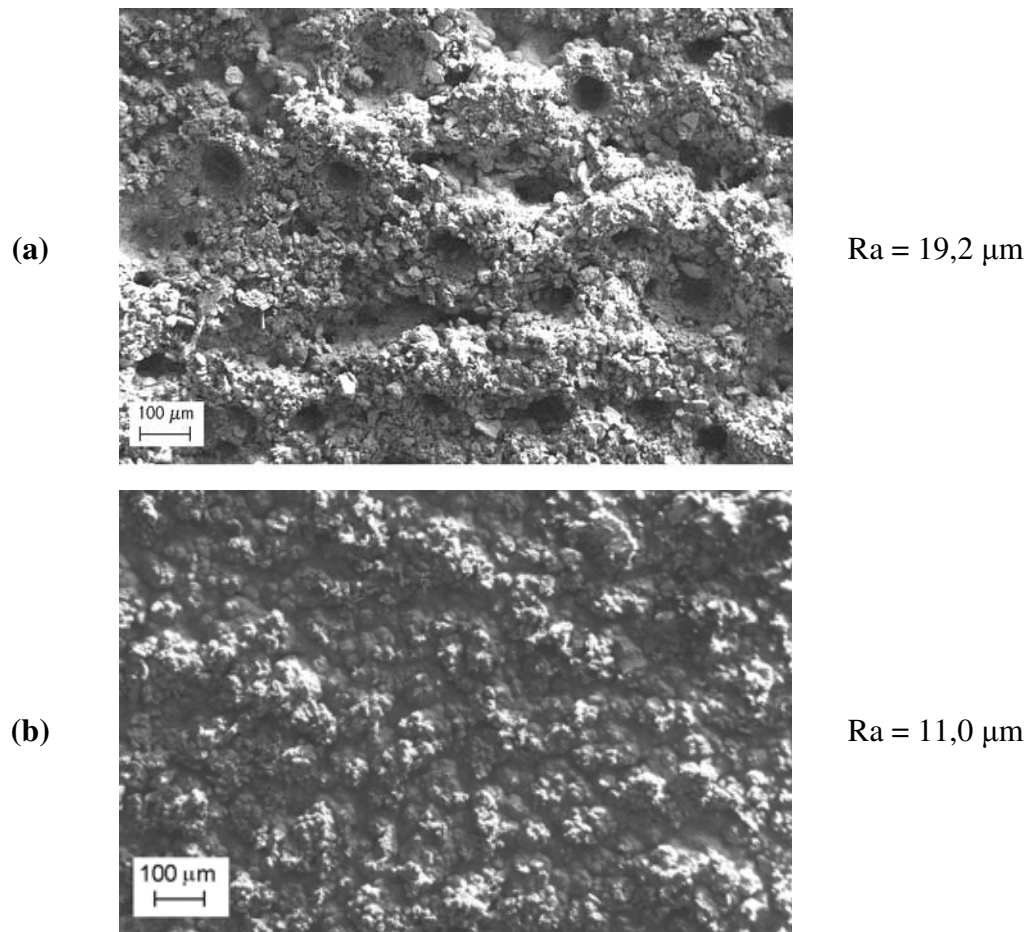


Figura 53: Imagens superficiais obtidas por MEV para velocidade de agitação de 550 rpm, densidade de corrente catódica de 40 mA/cm^2 e concentrações de partículas de Nb no banho eletrolítico de (a) 40 g/L e (b) 20 g/L .

Suas rugosidades superficiais foram superiores aos valores medidos para os depósitos obtidos a partir da concentração 20 g/L (Figura 53 e Tabela 19).

Tabela 19: Rugosidade média Ra (em μm) dos revestimentos compósitos Ni+Nb obtidos usando 40 g/L de partículas de Nb no eletrólito (os valores correspondentes à concentração 20 g/L são também apresentados para comparação).

Velocidade de agitação Da solução (rpm)	Concentração de partículas (g/L)	Densidade de corrente catódica (mA/cm ²)		
		10	20	40
400	20	5,5	6,0	12,0
	40	6,6	10,2	16,9
550	20	10,2	7,8	11,0
	40	12,3	16,5	19,2

A quantidade de partículas de Nb incorporadas usando a concentração 40 g/L foi também maior do que àquela medida usando 20 g/L em condições similares (Figura 54 e Tabela 20).

Este aumento da quantidade de partículas no depósito com o aumento da concentração de partículas no banho eletrolítico está de acordo com resultados da literatura referentes a outros sistemas, como Ni+SiC [3,5,8], Ni+B₄C [5], Ni+polietileno [12], Ni+politetrafluoretileno [13] e Ni+Ti [14].

Tendo mais partículas no banho, e em condições hidrodinâmicas suficientes para manter todas estas partículas suspensas, mais choques ocorrem entre as partículas e o catodo, quer seja por causa da própria agitação do eletrólito, ou pela migração em direção ao catodo das partículas carregadas pela adsorção dos íons metálicos, resultando em maior incorporação.

No entanto, esta tendência pode se inverter para altas concentrações de partículas, quando se usa por exemplo uma velocidade de agitação da solução insuficiente para manter todas as partículas em suspensão [11, 39], ou uma velocidade de agitação muito alta que propicia numerosos choques entre partículas dentro do banho, impedindo ou dificultando o

movimento destas partículas rumo ao catodo, ou ainda provocando o arrancamento de partículas já adsorvidas na superfície do catodo [3].

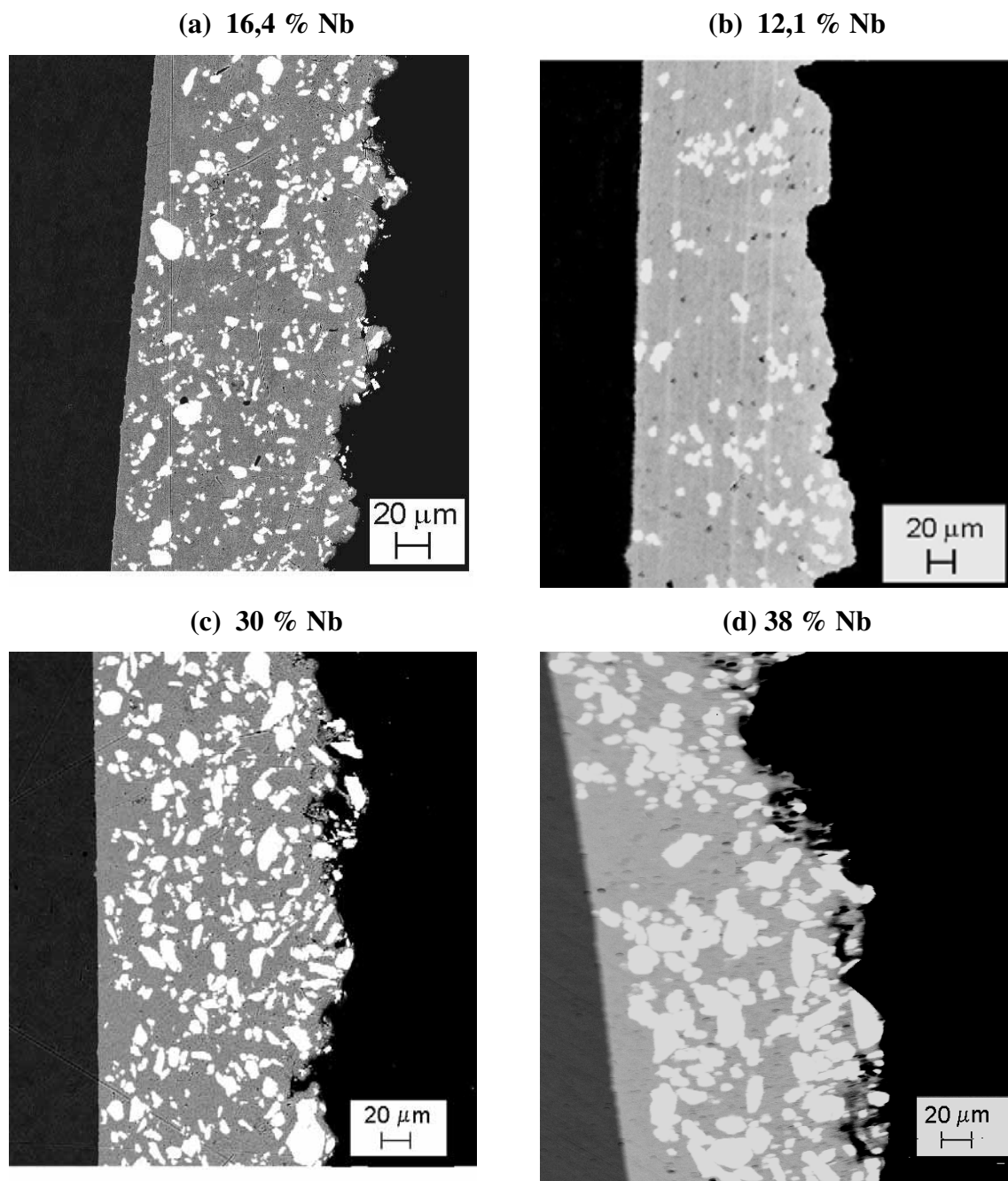


Figura 54: Imagens obtidas por MEV de seções transversais de revestimentos compósitos Ni + Nb usando uma densidade de corrente de 40 mA/cm^2 nas seguintes condições: (a) 20 g/L e 400 rpm, (b) 20 g/L e 550 rpm, (c) 40 g/L e 400 rpm e (d) 40 g/L e 550 rpm.

Tabela 20: Quantidade de partículas de Nb incorporadas (%) nos revestimentos compósitos Ni+Nb obtidos usando 40 g/L de partículas no eletrólito (os valores correspondentes à concentração 20 g/L são também apresentados para comparação).

Velocidade de agitação Da solução (rpm)	Concentração de partículas (g/L)	Densidade de corrente catódica (mA/cm ²)		
		10	20	40
400	20	19	16	17
	40	32	28	25
550	20	14	11	12
	40	37	34	35

Pode-se observar na Tabela 20 que nas soluções contendo 40 g/L de partículas de Nb, a incorporação foi maior para a velocidade de agitação 550 rpm, enquanto para 20 g/L, foi medida a maior incorporação para 400 rpm (Figura 40). Berçot [13] também observou para a incorporação de politetrafluoretileno ao Ni (Figura 24) que para concentração de partículas crescendo no banho, a velocidade de agitação conduzindo à maior incorporação também aumenta (Figura 24). Este comportamento está relacionado ao fato que, quanto maior a concentração de partículas no banho, maior é a velocidade de agitação necessária para manter em suspensão todas estas partículas.

A tabela 21 apresenta os valores de microdureza medidos para os compósitos Ni + Nb obtidos a partir de soluções contendo 40 g/L de partículas de Nb.

Pode-se observar que os valores de microdureza dos revestimentos obtidos para a concentração 40 g/L são praticamente iguais para todas as condições de densidade de corrente e velocidade de agitação (na faixa de 231 a 246 HV) e inferiores àqueles obtidos usando a concentração 20 g/L em condições iguais (microdureza de 258 a 281 HV para 400 rpm).

Este comportamento pode estar relacionado ao fato que, quando a fração de partículas incorporadas aumenta, sua influência na microdureza também aumenta, ao detrimento daquela da matriz. Os valores de microdureza obtidos para a concentração 40 g/L, muito próximos da microdureza das partículas de Nb (230 HV), tendem a corroborar esta hipótese.

Tabela 21: Microdureza dos revestimentos compósitos Ni+Nb (em HV) obtidos usando 40 g/L de partículas de Nb no eletrólito (os valores correspondentes à concentração 20 g/L são também apresentados para comparação)

Velocidade de agitação da solução (rpm)	Concentração de partículas (g/L)	Densidade de corrente catódica (mA/cm ²)		
		10	20	40
400	20	257,8	275,0	281,1
	40	240,0	231,2	242,7
550	40	239,6	245,9	237,4

Tal fato foi também verificado por Susan [17] para a incorporação de Al ao Ni. Com baixa quantidade de partículas de Al incorporadas, a microdureza dos compósitos aumentou com o aumento desta quantidade incorporada, devido a um refinamento dos grãos de Ni, sendo a microdureza representativa deste refino. A partir de uma certa concentração de Al no revestimento, a carga aplicada começou a se distribuir entre a matriz e as partículas de Al, tendo como resultado uma redução na microdureza, devido à natureza dútil do Al (Figura 8).

5- Conclusões

Este trabalho mostrou a viabilidade de se obter revestimentos compósitos Ni+Nb através da eletrólise de soluções de niquelação contendo pós de Nb em suspensão.

Os banhos contendo pós de granulometria 50 μm levaram a revestimentos com poucas partículas incorporadas (tipicamente de 1 a 2%) e distribuídas de maneira não homogênea, em todas as condições investigadas.

Já, usando banhos contendo os pós de tamanho 20 μm , obteve-se revestimentos contendo de 8,5 a 19% de partículas, dependendo das condições de eletrodeposição, e bem distribuídas.

A velocidade de agitação 400 rpm conduziu à maior quantidade de partículas incorporadas (16 a 19%) para todas as densidades de corrente usadas.

Os revestimentos obtidos usando 400 rpm também foram os menos rugosos (Ra de 5,5 a 12 μm).

A microdureza destes revestimentos foi superior àquela do Ni eletrolítico obtido nas mesmas condições de eletrólise, devido a um refinamento dos grãos de Ni nos revestimentos compósitos.

A aderência dos revestimentos compósitos, avaliada pelo teste de dobramento, foi boa.

A resistência à corrosão dos revestimentos Ni+Nb em soluções de 3% NaCl e 20% H_2SO_4 à temperatura ambiente foi maior do que àquela do Ni puro e tendeu a aumentar com o aumento da quantidade de Nb incorporado.

Alguns ensaios de eletrodeposição realizados em banhos contendo 40 g/L de pós de Nb de granulometria 20 μm conduziram a revestimentos mais rugosos, de menor dureza e com maior quantidade de Nb incorporado, quando comparados aos depósitos obtidos a partir da concentração 20 g/L.

6-Referências bibliográficas

- [1] FRIEND, W.Z. Corrosion of nickel and nickel base alloys, Wiley Interscience, p. 1-20, 1980.
- [2] FOLDES, P.A. Galvanotécnica Prática, Polígono, p. 137-150, 1973.
- [3] KIM, S.K.; YOO, H.J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition. Surface and Coatings Technology, v. 108-109, p. 564-569, 1998.
- [4] GARCIA, I.; FRANSAER, J.; CELIS, J.P. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles. Surface and Coatings Technology, v. 148, p. 171-178, 2001.
- [5] 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.
- [6] ZIMMERMAN, A.F.; CLARK, D.G.; AUST, K.T.; ERB, U. Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite. Materials Letters, v. 52, p. 85-90, 2002.
- [7] HOU, K.H.; GER, M.D.; WANG, L.M.; KE, S.T. The wear behavior of electrodeposited Ni-SiC composites. Wear, v. 253, p. 994-1003, 2002.
- [8] SOCHA, R.P.; LAAJALEHTO, K.; NOWAK, P. Influence of the surface properties of silicon carbide on the process of SiC particles codeposition with nickel. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 208, p. 267-275, 2002.
- [9] WANG, S.C.; WEI, W.C.J. Kinetics of electroplating process of nanosized ceramic particle/Ni composite. Materials Chemistry and Physics, v. 78, p. 574-580, 2003.

- [10] STEINBACH, J.; FERKEL, H. Nanostructured Ni-Al₂O₃ films prepared by DC and pulsed Dc electroplating. *Scripta Materialia*, v. 44, p. 1813-1816, 2001.
- [11] ZHOU, M.; DE TACCONI, N.R.; RAJESHWAR, K. Preparation and characterization of nanocrystalline composite (nanocomposite) films of titanium dioxide and nickel by occlusion electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 421, p. 111-120, 1997.
- [12] ABDEL HAMID, Z.; GHAYAD, I.M. Characterization of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings. *Materials Letters*, v. 53, p. 238-243, 2002.
- [13] BERÇOT, P.; PENA-MUNOZ, E.; PAGETTI, J. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielm`s model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology*, v. 157 p. 282-289, 2002.
- [14] SEREK, A.; BUDNIOK, A. Production of electrolytic nickel and nickel-phosphorous composite layers containing titanium. *Current Applied Physics*, v. 2, p. 193-199, 2002.
- [15] PANEK, J.; SEREK, A.; BUDNIOK, A.; ROWINSKI, E.; LAGIEWKA, E. Ni+Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, p. 169-175, 2003.
- [16] SEREK, A.; BUDNIOK, A. Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing titanium. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 352, p. 290-295, 2003.
- [17] SUSAN, D.F.; BARMAK, K.; MARDER, A.R. Electrodeposited Ni-Al particle composite coatings. *Thin Solid films*, v. 307, p. 133-140, 1997.
- [18] HE, L.; LIU, H.; CHEN, D.; CHEN, Z.; BAI, X. Fabrication of Hap/Ni biomedical coatings using an electro-codeposition technique. *Surface and Coatings Technology*, v. 160, p. 109-113, 2002.

- [19] LEE, W.H.; TANG, S.C.; CHUNG, K.C. Effects of direct current and pulse plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder. *Surface and Coatings Technology*, v. 120-121, p. 607, 1999.
- [20] MULLER, C.; SARRET, M.; BENBALLA, M. ZnNi / SiC composites obtained from an alkaline bath. *Surface and Coatings Technology*, v. 162, p. 49-53, 2002.
- [21] GAY, P.A.; BERÇOT, P.; PAGETTI, P. Electrodeposition and characterization of Ag-ZrO₂ electroplated coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 140, p. 147-154, 2001.
- [22] SURVILIENE, S.; ORLOVSKAJA, L.; BIKULCIUS, G.; BIALLOZOR, S. Effect of MoO₂ and TiO₂ on electrodeposition and properties of chromium coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 137, p. 230-234, 2001.
- [23] SUROWKA, J.; BUDNIOK, A.; BZOWSKI, B.; WARCZEWSKI, J. Electrolytic composite Co-P-TiO₂ layers as electrode materials for oxygen electroevolution. *Thin Solid Films*, v. 307, p. 233-239, 1997.
- [24] GROSJEAN, A.; REZRAZI, M.; TAKADOUM, J.; BERÇOT, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. *Surface and Coatings Technology*, v. 137, p. 92-96, 2001.
- [25] ASM Handbook, *Surface Engineering*, ASM International, Metals Park, v. 5, p. 201-212, 1994.
- [26] OSAKA, T.; KOIWA, I.; USUDA, M.; ARAI, K.; SAITO, I. Behavior of the Electroless Composite Films Plated from a Ni-P Bath with Metallic Dispersion of Zr and Nb Powders. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 136, p. 1124-1128, 1989.
- [27] ASM Handbook, *Corrosion*, ASM International, Metals Park, v. 13, 1993.

- [28] BARD, A. J. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Marcel Dekker, New York, v. 2, 1974.
- [29] SAFRANEK, W. H. The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, Elsevier, New York, p. 220, 1974.
- [30] DINI, J. W. Electrodeposition – The Materials Science of Coatings and Substrates, Park Ridge, New Jersey, Noyes Publications, p. 287-290, 1993.
- [31] PASEKA, I. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth Ni-P(x) electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 1633-1640, 1995.
- [32] JEPSEN, D. W.; MARCUS, M. *Physical Review Letters*, v. 13, 1998.
- [33] HOVESTAD, A.; JANSSEN, L. J. J. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 519-527, 1995.
- [34] LENZ, D. M.; DELAMAR, M.; FERREIRA, C. A. Application of polypyrrole /TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 540, p. 35-44, 2003.
- [35] RAMESH, C. S.; SESHADRI, S. K. Tribological characteristics of nickel based composite coatings. *Wear*, v. 255, p. 893-902, 2003.
- [36] FRANSAER, J.; CELIS, J. P.; ROOS, J. R. Electro-osmophoresis of a charged permeable microcapsule with thin double layer. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, p. 413, 1992.
- [37] YUEN, C. W.; KUI, H. W. *Journal of Materials Research*, v. 13, 1998.
- [38] GARCIA, I.; CONDE, A.; LANGELAAN, G.; FRANSAER, J.; CELIS, J. P. Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by

codepositing SiC-particles with electrolytic nickel. *Corrosion Science*, v. 45, p. 1173-1189, 2003.

[39] RETHINAM, A. J.; BAPU, G. N. K. R.; KRISHNAN, R. M. Deposition of nickel–mica electrocomposites and characterisation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 85 p. 251-256, 2004.

[40] METZGER, W.; TOMBRINK, H. H. *Blasberg-Mitteilungen*, v. 26, 1973.

[41] WHITHERS, J. C. *Products Finishing*, v. 26, p. 62, 1962, apud [47].

[42] WILLIAMS, R. V.; MARTIN, P. W. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 42, p. 182, 1964, apud [47].

[43] GUGLIELMI, N. Kinetics of deposition of inert particles from electrolytic baths. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 119, p. 1009-1012, 1972, apud [47].

[44] CELIS, J. P.; ROOS, J. R. Kinetics of deposition of alumina particles from copper-sulfate plating baths. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 124, p. 1508, 1977, apud [47].

[45] CELIS, J. P.; ROOS, J.R.; BUELENS, C. A mathematical model for electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 134, p. 1402, 1987 apud [47].

[46] HWANG, B. J.; HWANG, C. S. Mechanism of codeposition of silicon-carbide with electrolytic cobalt. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 140, p. 979, 1993 apud [47].

[47] HOVESTAD, A.; JANSSEN, L. J. J. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 519-527, 1995.

- [48] SANDIM, H. R. Preparação de ligas Nb-TiO₂ por metalurgia do pó e sua caracterização microestrutural, Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- [49] JCPDS Data, Selected Powder Diffraction Data – Metals and Alloys – Data Book, v.1, JCPDS Int. Center for Diffraction Data, Swarthmore, 1978.
- [50] Annual Book of ASTM Standards, volume 03.01, ASTM Internacional, 1997.
- [51] Annual Book of ASTM Standards, volume 02.05, ASTM Internacional, 1992.
- [52] STANKOVIC, V. D.; GOJO, M. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles. Surface Coatings and Technology, v. 81, p. 225-232, 1996.
- [53] BUELENS, C.; CELLIS, J. P.; ROSS, J. R. Electrochemical aspects of the co-deposition of gold and copper with inert particles. Journal of Applied Electrochemistry, v. 13, p. 541, 1983.
- [54] WANG, H.; YAO, S.; MATSUMARA, S. Journal of Materials Processing Technology, v. 145, p. 299-302, 2004.
- [55] LOSIEWICZ, B.; BUDNIOK, A.; ROWINSK, E.; LAGIEWKA, E. LASIA, A. Effect of heat-treatment on the mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-P + TiO₂ + Ti electrodes. Journal of Applied Electrochemistry, v. 34, p. 507-516, 2004.
- [56] FERKEL, H.; MULLER, B.; RIEHERMANN, W. Electrodeposition of particle-strengthened nickel films. Materials Science and Engineering, v. 234, p. 474-476, 1997.