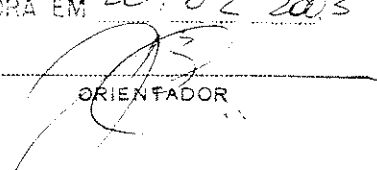


TESE DEFENDIDA POR *Carlos Alberto*
Siviero Filho E APROVADA PEL
COMISSÃO JULGADORA EM *20.02.2003*


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Influência dos Parâmetros de Deposição na Qualidade do Revestimento de Níquel Químico

Autor: **Carlos Alberto Siviero Filho**
Orientador: **Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

02/ 2003

Campinas – SP – Brasil
2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

00326132

UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Influência dos Parâmetros de Deposição na Qualidade do Revestimento de Níquel Químico

**Autor: Carlos Alberto Siviero Filho
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

**Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação**

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

**Campinas, 2003
S.P – Brasil**

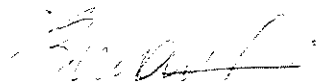
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Influência dos Parâmetros de Deposição na Qualidade do Revestimento de Níquel Químico

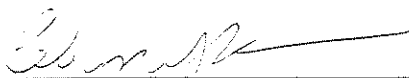
Autor: Carlos Alberto Siviero Filho

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli



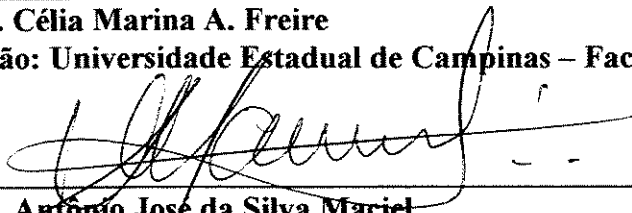
Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Célia Marina A. Freire

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Antônio José da Silva Maciel

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Agrícola

Campinas, 20 de fevereiro de 2003.

Dedicatória:

Aos meus pais.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus.

Aos meus pais e familiares que me incentivam e apóiam em todas as etapas de minha vida. Em especial, agradeço ao meu avô, pela luta e dedicação à galvanoplastia.

À Universidade Estadual de Campinas. Sinto-me honrado em ter me graduado nesta instituição e em apresentar esta dissertação de mestrado pela mesma.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, pela confiança em meu trabalho, amizade e atenção.

Aos meus amigos dos Laboratórios de Eletroquímica, Caracterização de Materiais e Microscopia Eletrônica de Varredura, muito obrigado.

À Capes pelo apoio financeiro.

“Totus tuus!”
Papa Giovanni Paolo II

Resumo

SIVIERO FILHO, Carlos Alberto. *Influência dos Parâmetros de Deposição na Qualidade do Revestimento de Níquel Químico*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 56 p. Dissertação (Mestrado).

A utilização do processo de deposição de níquel sem o uso de uma fonte de potencial elétrico, denominado níquel químico ou níquel autocatalítico, é ampla na indústria de galvanoplastia, apresentando um crescimento de aproximadamente 5% ao ano. O processo de níquel químico é controlado por alguns parâmetros de deposição, os quais são caracterizados pela temperatura de deposição, concentração do íon metálico e pH da solução de revestimento. Neste trabalho, modificações foram impostas aos parâmetros de deposição, no intuito de avaliar os parâmetros críticos do processo e as propriedades dos revestimentos obtidos, através do uso da micro-análise e de testes mecânicos e eletroquímicos. Os resultados experimentais mostraram que, ao se estudar a flexibilidade do processo de produção e a qualidade dos revestimentos de níquel químico brilhante, o parâmetro temperatura mostrou ser o mais crítico. A amostra produzida nas condições operacionais ideais mostrou excelente desempenho quanto às propriedades típicas do depósito. Variações nas condições operacionais, respeitado o equilíbrio do sistema solução-revestimento, permitem valorizar uma ou mais propriedades, de acordo com a necessidade do cliente.

Palavras Chave

- Deposição sem corrente, Níquel químico, Propriedades de revestimento.

Abstract

SIVIERO FILHO, Carlos Alberto. *Influence of the Plating Parameters on the Quality of Electroless Nickel Coating*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 56 p. Dissertação (Mestrado).

The utilization of the nickel plating process without an externally applied electric current, called electroless or autocatalytic nickel, is wide in the metal finishing industry, growing at a 5% a year rate. The electroless nickel process is controlled by plating parameters, which are characterized by the plating temperature, ion metallic concentration and pH of coating solution. In this research, some changes were made on plating parameters in order to evaluate the critical parameters of the process and the deposit properties through the use of micro-analysis and mechanical and electrochemical tests. The experimental results showed that, when studying the production process flexibility and the quality of the bright electroless nickel coatings, the parameter temperature proved to be the most critical. The sample produced on ideal operational conditions presented excellent performance in deposit typical properties. Variations on operational conditions, respecting the equilibrium of the solution-coating system, allow to stand out one or more properties, according to the customer's needs.

Key Words

Electroless plating, Electroless nickel, Coating properties.

Sumário

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	iv
Nomenclatura	v
Capítulo 1: Introdução	01
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	03
Capítulo 3: Materiais e Métodos	27
Capítulo 4: Resultados e Discussão	36
Capítulo 5: Conclusões	51
Referências Bibliográficas	53

Lista de Figuras

2.1. Efeito do pH na taxa de deposição do revestimento de níquel químico para banhos ácidos	07
2.2. Efeito do pH no conteúdo de fósforo do depósito	07
2.3. Efeito da temperatura na taxa de deposição do revestimento de níquel químico	08
2.4. Efeito da concentração do íon hipofosfito na taxa de deposição do revestimento de níquel químico	08
2.5. Efeito do conteúdo de íon metálico na taxa de deposição do revestimento de níquel químico	09
2.6. Diagrama de fase para as ligas níquel-fósforo	13
2.7. Diagrama de fase para os depósitos de níquel químico	13
2.8. Microscopia de varredura por tunelamento dos depósitos de níquel químico	15
2.9. Variação de dureza e ductilidade de um depósito autocatalítico de níquel com a temperatura de tratamento térmico	16
2.10. Influência do tempo de tratamento térmico na dureza da camada	17
3.1. Indentações na amostra padrão	31
3.2. Indentações na amostra padrão não permitidas pela norma	32
3.3. Dispositivo utilizado para a determinação da aderência do revestimento	33
3.4. Padrões de aderência utilizados neste trabalho	35

4.1. Análise comparativa do teor de fósforo [%at] em função da temperatura de deposição para as amostras 2 a 6	37
4.2. Análise comparativa do teor de fósforo [%at] em função da concentração de níquel [g/l] para as amostras 5, 8, 9, 10 e 11	37
4.3. Análise comparativa do teor de fósforo [%at] em função do pH para as amostras 5, 12, 13, 14, 15 e 16	38
4.4. Análise comparativa da espessura do revestimento [μm] em função da temperatura de deposição para as amostras de 1 a 7	39
4.5. Análise comparativa da espessura do revestimento [μm] em função da concentração de níquel [g/l] para as amostras 5, 8, 9, 10 e 11	40
4.6. Análise comparativa da espessura do revestimento [μm] em função do pH para as amostras 5, 12, 13, 14, 15 e 16	40
4.7. Análise da microdureza Vickers em função da concentração de níquel [g/l] para as amostras 5, 8, 9, 10 e 11	42
4.8. Análise da microdureza Vickers em função do pH para as amostras 5, 12, 13, 14, 15, 16	43
4.9. Análise dos potenciais de corrosão em função do tempo para as amostras depositadas nas temperaturas especificadas	44
4.10. Análise dos potenciais de corrosão para o tempo 70 minutos de ensaio [parâmetro temperatura]	45
4.11. Análise dos potenciais de corrosão em função do tempo, para as amostras depositadas nas concentrações de níquel especificadas	45
4.12. Análise dos potenciais de corrosão para o tempo 70 minutos de ensaio [parâmetro concentração de níquel]	46
4.13. Análise dos potenciais de corrosão em função do tempo, para as amostras depositadas nas condições de pH especificadas	46
4.14. Análise dos potenciais de corrosão para o tempo 70 minutos de ensaio [parâmetro pH]	47

Lista de Tabelas

2.1. Efeito dos sais de níquel no processo de deposição de níquel químico	10
2.2. Efeito da agitação na taxa de deposição do revestimento de níquel químico	11
2.3. Efeito da agitação sobre o conteúdo de fósforo do depósito	11
2.4. Comparação das taxas de corrosão [$\mu\text{m}/\text{ano}$] do revestimento de níquel autocatalítico pela ação de diversos agentes corrosivos	19
2.5. Propriedades mecânicas das ligas níquel-fósforo	20
2.6. Propriedades de resistência à corrosão das ligas níquel-fósforo	21
2.7. Usos típicos do revestimento de níquel químico	22
3.1. Condições operacionais de revestimento	28
3.2. Identificação das amostras	29
4.1. Microdurezas Vickers das amostras 4, 5 e 6	42
4.2. Graus de aderência dos revestimentos de níquel químico	48-49
4.3. Síntese das propriedades das amostras	49

Nomenclatura

Letras Latinas

HV – microdureza Vickers

l – carga

d – diagonal média

[kgf/mm²]

[kgf]

[mm]

.....

Letras Gregas

α – fase da liga

β – fase da liga

γ – fase da liga

.....

Abreviações

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva;

EN – Níquel químico;

EP – Níquel eletrolítico;

MEV – Microscópio eletrônico de varredura;

STM – Microscopia de varredura por tunelamento;

XRD – Difração de raios-X.

.....

Capítulo 1

Introdução

O processo de deposição de níquel sem o uso de uma fonte externa de potencial elétrico é denominado níquel químico ou níquel autocatalítico. Ao contrário do processo convencional de eletrodeposição, a corrente elétrica não é necessária para que a deposição ocorra.

O níquel químico pode ser aplicado sobre diferentes substratos, destacando-se os aços (incluindo os inoxidáveis), ferro fundido, alumínio, cobre, bronze e latão; materiais não condutores (plásticos e cerâmicas); metais em pó ou sinterizados; magnésio, berílio e titânio.

O crescimento e disseminação do processo de níquel químico na indústria de galvanoplastia são frutos das características únicas do depósito, tais como, uniformidade (mesmo quando geometrias complexas estão envolvidas), resistência à corrosão, soldabilidade, blindagem eletromagnética, dureza e resistência à abrasão *[Baudrand, 1998]*.

A indústria eletrônica, usuária mais importante em termos de valor agregado, encontrou muitas aplicações imaginativas e avançadas usando as propriedades acima citadas. Outros importantes ramos industriais que se beneficiam pelo uso deste revestimento: automotivo, aeroespacial, eletrônico, químico, alimentício e de maquinários e impressão.

Nos últimos vinte anos, em virtude das características e propriedades típicas do depósito, as aplicações para o níquel autocatalítico têm evoluído consideravelmente. Neste período, o mercado apresentou um crescimento de aproximadamente 5% ao ano *[Bates, 1998]*.

O processo de níquel autocatalítico é controlado por alguns parâmetros de deposição, os quais são caracterizados pela temperatura de deposição, concentração do íon metálico e pH da solução de revestimento. Cada reação de deposição particular tem limites ótimos nos quais o banho deve ser operado [Henry, 1999].

A empresa prestadora de serviços, ao adquirir uma solução de revestimento comercial, recebe um “pacote fechado”, limitado pelas recomendações técnicas presentes nos boletins. Desta forma, apresenta dificuldades em controlar ou até mesmo interferir no processo de deposição, de acordo com as suas necessidades. Soma-se a esta condição o fato de que, durante a operação, o banho de deposição pode apresentar alteração de concentração do íon metálico, temperatura ou pH. Embora a empresa de galvanoplastia procure fazer um controle analítico frequente, pequenas variações nos parâmetros podem ocorrer, provocando alterações nas propriedades da camada.

Assim, este trabalho tem por objetivos principais:

- Avaliar as propriedades dos revestimentos obtidos pelas modificações impostas aos parâmetros de deposição, através do uso da micro-análise e de testes mecânicos e eletroquímicos;
- Avaliar os parâmetros críticos do processo definindo, desta forma, a flexibilidade do processo de produção.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Histórico

Atribui-se o descobrimento da deposição autocatalítica de níquel, no ano de 1946, aos pesquisadores Brenner e Riddel. Desde então seu uso tem crescido devido à combinação proveitosa de suas características e propriedades [Delaunois, 2000].

A primeira patente para o níquel químico foi concedida no final da década de 50 do século passado. Nos anos 50 e 60, seu uso esteve limitado a carros tipo tanque que transitavam pelas ferrovias norte-americanas. O processo foi realmente comercializado a partir do final dos anos 60, quando os fornecedores de produtos químicos começaram a desenvolver banhos próprios e a prestar suporte técnico aos operadores. O mercado expandiu-se rapidamente, especialmente na indústria de petróleo, onde as resistências à abrasão e corrosão do níquel químico estenderam, significativamente, a vida útil de válvulas e outros componentes. O mercado parou na metade dos anos 80, com o impacto sofrido pela indústria de óleo e gás industrial. Contudo, desde os anos 80, tem-se um crescimento de aproximadamente 5% ao ano [Bates, 1998].

No Brasil, o desenvolvimento do níquel químico se iniciou com a crise do petróleo deflagrada nos anos 70, quando o país foi buscar no álcool etílico hidratado uma alternativa para reduzir a dependência externa ao petróleo. Porém, os primeiros veículos movidos à álcool apresentaram sérios problemas de corrosão nos carburadores, o que ameaçava a viabilidade do novo combustível. Pesquisas foram realizadas até o desenvolvimento de um procedimento para revestir os carburadores desses veículos com níquel químico [Et, 1995].

2.2. O banho químico ou autocatalítico (“Electroless bath”)

O banho autocatalítico é composto por uma solução aquosa de íons metálicos, um ou mais agentes redutores, agentes complexantes e estabilizadores de banho, operando em uma concentração específica de íon metálico, temperatura e pH.

Ao contrário do processo convencional de eletrodeposição, a corrente elétrica não é necessária para que a deposição ocorra neste tipo de banho. Ele produz um revestimento que segue exatamente todos os contornos do substrato, sem incrementos nas extremidades, devido à uniformidade do depósito. Portanto, uma extremidade afiada recebe a mesma espessura de depósito de um orifício cego.

Na deposição química, os íons metálicos são reduzidos a metal pela ação dos agentes redutores químicos, os quais são simplesmente doadores de elétrons. Os íons metálicos, receptores de elétrons, reagem com os doadores de elétrons. O catalisador é a peça de trabalho ou a superfície metálica, a qual acelera a reação química permitindo a oxidação do agente redutor. Durante a deposição, subprodutos da redução, ortofosfito ou borato e íons hidrogênio, assim como metais dissolvidos do substrato, acumulam-se na solução, podendo afetar o desempenho da mesma [Henry, 1999].

Os agentes complexantes mantêm sob controle os íons metálicos livres disponíveis na solução, permitindo, desta forma, que a solução se mantenha estável. Já os estabilizadores atuam como inibidores catalíticos, retardando uma potencial decomposição espontânea do banho químico. Os agentes complexantes e estabilizadores determinam a composição e o brilho do depósito. O uso excessivo de materiais estabilizadores pode resultar em uma redução na taxa de deposição e vida do banho, além de um depósito com pobres propriedades metalúrgicas.

A concentração do íon metálico e do agente redutor deve ser monitorada e controlada de forma restrita, a fim de manter proporção adequada. De forma geral, controle e balanço químico inapropriados da solução de revestimento causarão rugosidade, porosidade, mudanças na coloração final, inclusões estranhas e adesão pobre do revestimento. Traços de impurezas e contaminações orgânicas, tais como resíduos de solventes e óleo, assim como íons inorgânicos

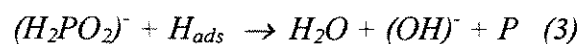
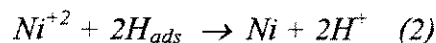
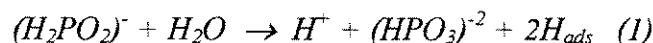
estranhos (metais pesados) presentes na solução, afetarão a aparência e as propriedades de depósito [Henry, 1999].

2.3. O banho de níquel químico (“Electroless nickel bath”)

A forma de deposição sem o uso de corrente elétrica mais amplamente utilizada na engenharia é, de longe, o níquel químico. A maior parte da deposição comercial é executada através de banhos ácidos, devido às suas características físicas únicas, as quais incluem: excelente resistência à corrosão, desgaste e abrasão, ductilidade, soldabilidade, lubrificidade, propriedades elétricas e elevada dureza. Basicamente, os banhos de níquel químico consistem em quatro tipos:

- 1) Alcalino, para deposição de níquel –fósforo;
- 2) Ácidos, para deposição de níquel fósforo,
 - a) 1 a 3% de fósforo (baixo fósforo),
 - b) 6 a 10% de fósforo (médio fósforo),
 - c) 11 a 13% de fósforo (alto fósforo);
- 3) Alcalino, para deposição de níquel-boro;
- 4) Ácido, para deposição de níquel-boro.

A maioria das soluções comerciais, inclusive aquela utilizada neste trabalho, para deposição de níquel-fósforo, utilizam o hipofosfito de sódio como agente redutor (NaH_2PO_2) e o sulfato de níquel (NiSO_4) como fonte do metal. As reações típicas do processo são as seguintes [Henry, 1999]:



Ao analisar as equações anteriores, Ett *[Ett, 1995]* descreve que, na presença de uma superfície catalítica e energia suficiente, os íons hipofosfito são oxidados a ortofosfito. Além, uma porção de hidrogênio liberado é adsorvida na superfície a revestir (equação 1). O níquel, na superfície catalítica, é reduzido pelo hidrogênio ativo adsorvido (equação 2). Simultaneamente, parte do hidrogênio adsorvido reduz uma pequena quantidade de hipofosfito, na superfície catalítica, à água, íon hidroxila e fósforo (equação 3). Grande parte do hipofosfito é oxidado à ortofosfito e gás hidrogênio, independentemente da deposição do níquel e do fósforo (equação 4). Esta é a causa da baixa eficiência das soluções de níquel químico, já que são necessários, em geral, 5 kg de hipofosfito de sódio para reduzir 1 kg de níquel, para uma eficiência média de 37%.

Os tanques utilizados para acondicionar as soluções de revestimento de níquel químico são feitos, principalmente, de polipropileno de alta temperatura ou aço inoxidável. Se a opção for pelo aço inoxidável, é importante que o tanque seja tratado com 50% de ácido nítrico por muitas horas, com o intuito de promover um filme passivo sobre a superfície. Este filme é mantido através de uma corrente anódica proveniente de um pequeno retificador. Este procedimento é aplicado para assegurar que o níquel não deposite no tanque. É também muito importante prover suficiente capacidade de aquecimento para manter a solução na temperatura de trabalho. Os tanques de aço inoxidável permitem aquecimento indireto por meio de uma jaqueta de água e, conseqüentemente, permitem um maior espaço para trabalho que o tanque de polipropileno, sendo que o último requer aquecimento direto por meio de aquecedores elétricos *[Burgess, 2000]*.

2.4. Efeito dos parâmetros de deposição nos revestimentos de níquel químico

2.4.1. pH

Nos banhos ácidos, a taxa de deposição decresce com a redução do pH, tal como mostra a figura 2.1.

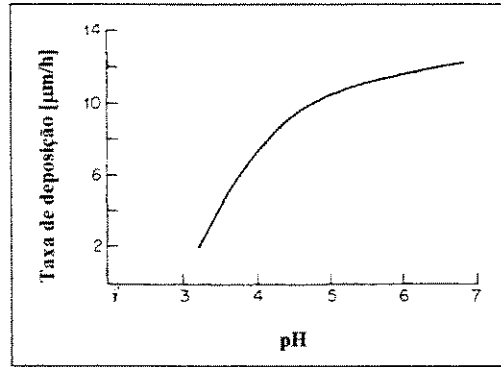


Figura 2.1. Efeito do pH na taxa de deposição do revestimento de níquel químico para banhos ácidos [Lowenheim, 1978].

Na prática, não é conveniente operar em pH abaixo de 4, onde a taxa de deposição decresce de forma muito mais acentuada do que entre 4 e 6. De maneira oposta, ao se operar em pH acima de 6, corre-se o risco de precipitação dos componentes solúveis. Portanto, recomenda-se operar em pH compreendido na faixa de 4,2 a 5. A formação de íons hidrogênio, como produtos do processo de deposição, acarreta a necessidade da inclusão de agentes tamponantes na formulação do banho ou, somado a este procedimento, uma adição periódica de álcalis para neutralizar os ácidos formados [Lowenheim, 1978].

A figura 2.2, por sua vez, mostra que o conteúdo de fósforo do depósito decresce com o incremento do pH do banho.

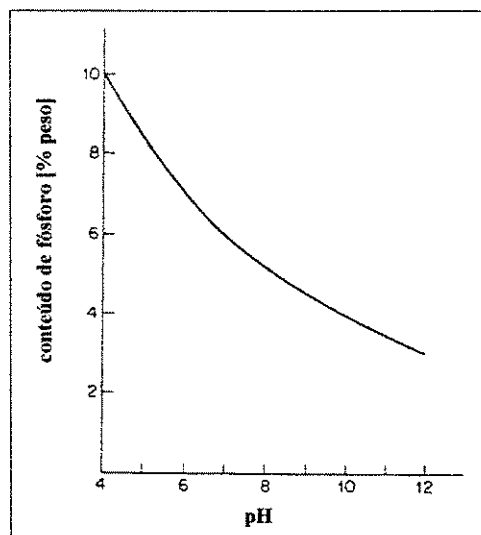


Figura 2.2. Efeito do pH no conteúdo de fósforo do depósito [Lowenheim, 1978].

2.4.2. Temperatura

A temperatura de operação é uma das mais importantes variáveis quanto à influência na taxa de deposição do revestimento de níquel químico. A taxa de deposição cresce fortemente com o aumento da temperatura da solução, como pode ser observado na figura 2.3.

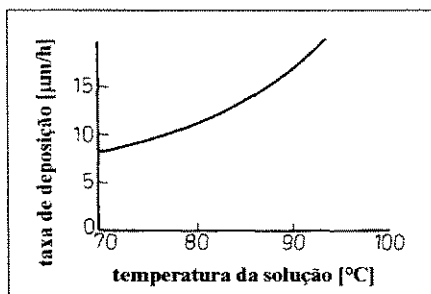


Figura 2.3. Efeito da temperatura na taxa de deposição do revestimento de níquel químico [Dennis, 1986].

Muitos banhos são operados em altas temperaturas com o intuito de tirar proveito das elevadas taxas de deposição. Porém, um superaquecimento pode causar a decomposição espontânea da solução de revestimento. No que diz respeito ao conteúdo de fósforo do revestimento, este pode ser elevado ou reduzido com um incremento de temperatura, dependendo do pH e da composição do banho [Lowenheim, 1978].

2.4.3. Íon hipofosfito

A concentração do íon hipofosfito afeta a velocidade de deposição do revestimento de níquel químico conforme mostra a figura 2.4. Um aumento na concentração do íon acarreta um aumento na taxa de deposição, sobretudo para concentrações inferiores a, aproximadamente, 15g/l. A partir deste valor de concentração a curva tende a se estabilizar.

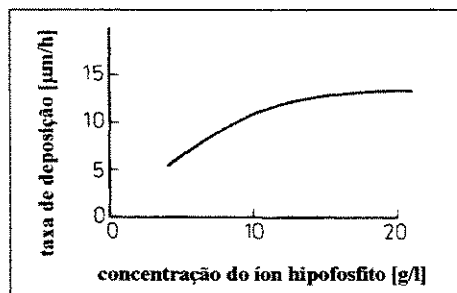


Figura 2.4. Efeito da concentração do íon hipofosfito na taxa de deposição do revestimento de níquel químico [Dennis, 1986].

2.4.4. Concentração do íon níquel

Os estudos de Dennis e Such [Dennis, 1986] demonstraram que, dentre os parâmetros avaliados, apenas a concentração do íon metálico tem um efeito insignificante sobre a taxa de deposição. Este efeito é mostrado pela figura 2.5.

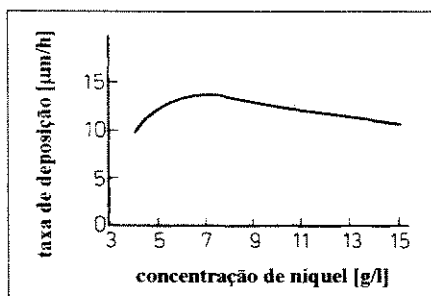


Figura 2.5. Efeito do conteúdo de íon metálico na taxa de deposição do revestimento de níquel químico [Dennis, 1986].

2.5. Outras variáveis que afetam o processo de deposição do níquel químico

Além dos parâmetros de deposição já mencionados, outras variáveis afetam a estrutura e as propriedades do revestimento de níquel químico, dentre as quais podem ser citados os pré-tratamentos, os sais de níquel utilizados na composição do banho, agitação e pós-tratamentos.

2.5.1. Efeito do pré-tratamento

Os processos de pré-tratamento para a niquelação química incluem a limpeza (desengraxe) mecânica, química e eletrolítica, ativação da superfície pelo uso de ácidos e procedimentos de pré-processamento. O sucesso final da niquelação depende da escolha adequada do processo de pré-tratamento, o qual determina a adesão, a morfologia/estrutura e resistência à corrosão do depósito. A morfologia/estrutura, por sua vez, determina todas as propriedades do revestimento, sendo estabelecida nos estágios iniciais de deposição [Deng, 1994].

Pré-tratamentos impróprios podem criar manchas passivas, capazes de impedir o início da deposição ou produzir revestimentos não uniformes, causando porosidade. Em sendo o níquel químico um revestimento de barreira, a ausência de porosidade se torna fundamental para uma boa proteção à corrosão.

Embora o processo de pré-tratamento requeira o mais elevado grau de cuidado e controle, em todos os estágios do procedimento de tratamento de superfície, este se apresenta como o aspecto mais facilmente dominável de todo o processo de deposição do níquel químico. Pode-se escolher o melhor e mais adequado tipo de solução de revestimento, porém um pré-tratamento impróprio pode causar falhas no processo inteiro. Geralmente, destina-se mais atenção ao banho de níquel químico, em prejuízo das fases iniciais de preparação [Deng, 1994]. Enfatizando, Jeanmmenne [Jeanmmenne, 1994] afirma que a niquelação química é um processo que começa e termina antes do início da deposição. Quando a peça é apropriadamente limpa e ativada, a deposição é simples.

2.5.2. Efeito dos sais de níquel

Parker [Parker, 1996] estudou o desempenho de vários sais de níquel (cloreto, fluoreto, brometo, iodeto, formiato, acetato, sulfamato, fluoborato, borato e sulfato) em uma solução ácida de revestimento de níquel químico, formulada com ácido láctico e hipofosfito de sódio como agentes complexantes e redutores, respectivamente. Os resultados obtidos para a taxa de deposição, resistência ao ácido nítrico e dureza Knoop (carga de 100g) estão mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Efeito dos sais de níquel no processo de deposição de níquel químico [Parker, 1996].

<i>Sal de níquel</i>	<i>Taxa de deposição [$\mu\text{m/h}$]</i>	<i>Resistência ao ácido nítrico</i>	<i>Dureza Knoop</i>
<i>Sulfato</i>	19	Ok	580
<i>Cloreto</i>	19	Sombra	550
<i>Fluoreto</i>	16	Exc.	650
<i>Brometo</i>	15	Sombra	
<i>Iodeto</i>	3	Sombra	
<i>Formiato</i>	16	Ok	
<i>Acetato</i>	16	Preto	
<i>Sulfato de amônio</i>	18	Ok	
<i>Sulfamato</i>	16	Sombra	
<i>Fluoborato</i>	15	Sombra	
<i>borato</i>	23	Ok	

Ao analisar os dados acima, observa-se que as taxas de deposição para os banhos contendo sulfato, sulfato de amônio e cloreto de níquel são, aproximadamente, equivalentes. O sulfamato de níquel, acetato, formiato e fluoborato induzem a taxas de deposição mais lentas, enquanto que

a solução contendo borato de níquel deposita mais rapidamente do que a solução contendo sulfato de níquel.

Ao se considerar o custo e a taxa de deposição, o sal de sulfato de níquel é a melhor escolha, seja para quem formula as soluções, seja para quem as utiliza. Se necessário, ácido bórico ou borato de sódio podem ser acrescidos para a manutenção do pH e, possivelmente, promover um incremento na taxa de deposição. Quando se deseja um incremento de dureza, deve-se considerar o uso de fluoreto de níquel ou a adição de um sal fluoreto ao banho de níquel químico. Isto poderia também melhorar a resistência do depósito ao ácido nítrico. Porém, tais modificações ou adições devem ser cuidadosamente avaliadas por seus efeitos nas propriedades do revestimento [Parker, 1996].

2.5.3. Efeito da agitação

A agitação é uma variável importante para a manutenção do pH, temperatura e concentração das espécies ativas do eletrólito a um nível constante. Manisankar et al. [Manisankar, 1993] investigaram o efeito da agitação mecânica, a ar e por meio de ultra-som, num banho de níquel químico operado a baixa temperatura (70°C), sobre a taxa de deposição e o conteúdo de fósforo do depósito. As tabelas 2.2 e 2.3 apresentam o efeito da agitação sobre a taxa de deposição e o conteúdo de fósforo do depósito, respectivamente. Ambas estão expressas em termos de fator de aumento.

Tabela 2.2. Efeito da agitação na taxa de deposição do revestimento de níquel químico [Manisankar, 1993].

<i>pH</i>	<i>Agitação mecânica</i>	<i>Agitação a ar</i>	<i>Agitação por ultra-som</i>
6	1,47	1,59	1,00
8	1,39	1,52	1,45
10	1,30	0,94	1,39
12	0,81	0,46	1,24

Tabela 2.3. Efeito da agitação sobre o conteúdo de fósforo do depósito [Manisankar, 1993].

<i>pH</i>	<i>Agitação mecânica</i>	<i>Agitação a ar</i>	<i>Agitação por ultra-som</i>
6	0,57	0,78	0,83
8	0,41	0,46	0,65
10	0,57	0,81	0,79
12	0,78	1,03	0,95

Os dados presentes nas tabelas 2.2 e 2.3 mostram claramente que, em geral, a agitação aumenta a taxa de deposição e reduz o conteúdo de fósforo do depósito. Isto pode ser explicado pelo fato que, durante o processo de deposição química, forma-se um filme sobre o eletrodo. A espessura deste filme varia, dependendo das variáveis de operação. A agitação do eletrólito reduz a espessura do filme e traz mais níquel, hidrogênio e ions hipofosfito para a região do eletrodo, conduzindo a um aumento da taxa de deposição, pois esta condição favorece a difusão destes ions, provenientes do volume do eletrólito, através do filme para a superfície do eletrodo, onde serão descarregados, reduzidos ou oxidados [Manisankar, 1993].

2.6. A estrutura dos revestimentos de níquel químico

2.6.1. Os diagramas de fase

Os diagramas de fase ou de constituição são representações das estruturas presentes em equilíbrio em uma liga nas diferentes composições e temperaturas. Estes diagramas são utilizados pelos metalurgistas como guias para o desenvolvimento de ligas e tratamento térmico. A maior parte deles são binários, consistindo da mistura de apenas dois elementos.

Os diagramas de fase são normalmente desenvolvidos através da combinação de elementos puros, os quais são fundidos em alta temperatura para promover a homogeneização, sendo a liga resfriada vagarosamente em temperatura ambiente. A formação das fases é então detectada por meio de análises térmicas, difração de raios-X ou análise microscópica. O diagrama de fase tradicional para ligas níquel-fósforo está representado na figura 2.6.

Em temperaturas abaixo do ponto de fusão, o diagrama mostra a existência de apenas duas fases para ligas contendo menos que 15% de fósforo. Há uma região de solução sólida muito pequena, chamada alfa (α), e o fosfeto de níquel (Ni_3P). A fase α é constituída por menos de 0,17% de fósforo dissolvido no níquel. O fosfeto de níquel é um composto intermetálico contendo 15% de fósforo. A região entre essas duas fases consiste de uma mistura de α e Ni_3P [Duncan, 1996].

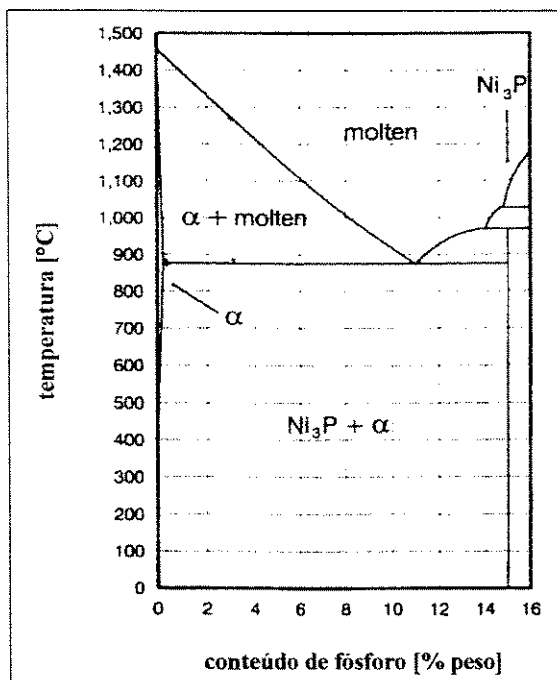


Figura 2.6. Diagrama de fase para as ligas níquel-fósforo [Duncan, 1996].

Para compreender os revestimentos de níquel químico e suas propriedades, Duncan [Duncan, 1996] desenvolveu um segundo diagrama, representado pela figura 2.7, no qual são consideradas fases de não-equilíbrio.

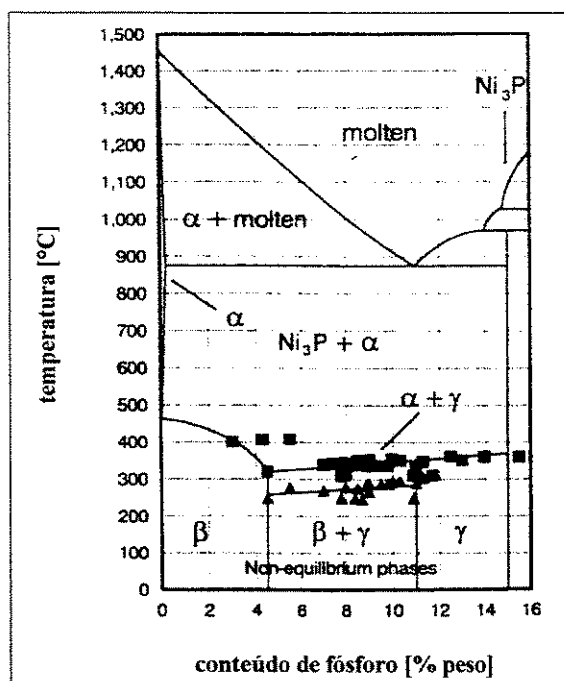


Figura 2.7. Diagrama de fase para os depósitos de níquel químico [Duncan, 1996].

Antes do tratamento térmico, duas fases adicionais estão presentes, dependendo do conteúdo de fósforo da liga. A primeira é a fase beta (β), a qual é uma solução sólida cristalina de fósforo no níquel. Ela é similar à fase alfa-níquel mostrada no diagrama tradicional, exceto pelo fato que, aproximadamente, 4,5% de fósforo pode ser detido na solução. A segunda fase é a gama (γ), a qual se caracteriza por ser uma fase completamente amorfa, compreendida entre 11 e 15% de fósforo. Entre as regiões beta e gama, está presente uma zona formada pela mistura das fases β e γ [Duncan, 1996].

2.6.2. A interdependência estrutura-propriedade

De acordo com Duncan [Duncan, 1996], é muito provável que as transições nas propriedades do revestimento de níquel químico sejam resultado de mudanças na estrutura do depósito, sendo que essas mudanças ocorrem quando o conteúdo de fósforo é alterado. A máxima quantidade de fósforo que pode ser retida em uma solução sólida a 90°C pela fase beta cristalina é, aproximadamente, 4,5%. Excedida esta quantia, o excesso de fósforo é rejeitado pela fase β e a fase γ é formada. Até 11%, a fase γ é incrementada, enquanto que a fase β é reduzida. Ultrapassado este limite, a liga torna-se totalmente composta de gama.

Quando o revestimento é completamente beta ou gama, este se encontra no seu estado mais homogêneo, apresentando máxima ductilidade e estado compressivo de tensão interna. Estando as duas fases presentes, provavelmente existe uma combinação estrutural entre elas, causando tensões de tração e fragilidade. Esta combinação é muita severa após a primeira transição, quando a quantidade de gama é bastante pequena. A dureza e a resistência à abrasão do depósito também são afetadas por esta condição. A máxima dureza e mínima abrasão ocorrem quando a fase gama começa a aparecer, enquanto que o oposto ocorre quando a fase beta desaparece. O revestimento está no seu estado mais passivo e resistente à corrosão quando este é composto somente de fase γ ; ampliando o conteúdo de fósforo da fase β , melhora-se a resistência à corrosão, mas não sua passividade. Uma vez que a concentração de fósforo é aumentada em mais de 4,5% , e a fase gama começa a se formar, a corrosão é, novamente, incrementada. A mistura de duas fases, com duas diferentes composições, provavelmente produz células de corrosão ativas/passivas dentro da liga, estando esta sujeita a severos ataques químicos [Duncan, 1996].

2.6.3. Caracterização das estruturas de níquel químico

Harrison et al. [Harrison, 1993] caracterizaram revestimentos de níquel químico, com variado conteúdo de fósforo, usando microscopia eletrônica (MEV), microscopia de varredura por tunelamento (STM) e difração de raios-X (XRD). Observaram que depósitos contendo baixo teor de fósforo (1 a 3%) são cristalinos e exibiram montículos arredondados cercados por cavidades profundas. Já os depósitos contendo médio (4 a 7%) e alto (acima de 9%) conteúdos de fósforo são geralmente amorfos e contínuos. As figuras 2.8a, 2.8b e 2.8c apresentam o resultado da análise superficial dos revestimentos de níquel químico através de microscopia de varredura por tunelamento.

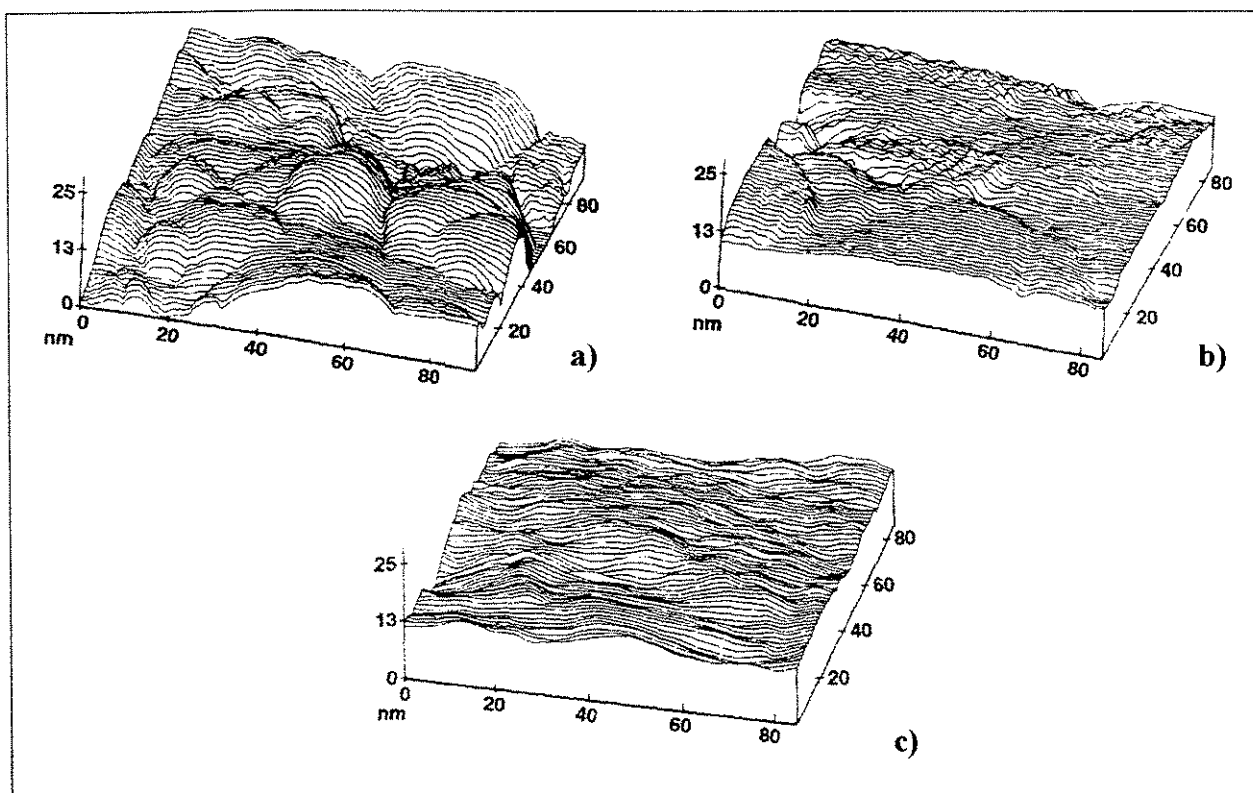


Figura 2.8. Microscopia de varredura por tunelamento dos depósitos de níquel químico. a) depósito com baixo teor de fósforo; b) depósito com médio teor de fósforo; c) depósito com alto teor de fósforo [Harrison, 1993].

A configuração estrutural e a profundidade das cavidades têm grande importância em termos de proteção à corrosão e brilho do revestimento. Revestimentos de níquel químico com reduzidos teores de fósforo apresentam baixa resistência à corrosão em ambiente clorídrico. Além disso, são de cor apagada, quando vistos em micrografias eletrônicas de transmissão. Weil e

Paquin [Weil, 1960] determinaram que a porcentagem de luz refletida é inversamente proporcional à rugosidade da superfície em eletrodepósitos.

2.7. Pós-tratamentos: influência nas propriedades dureza e ductilidade

Uma das vantagens mais atrativas do níquel químico é a possibilidade de aumentar a dureza do depósito a partir de um tratamento térmico. A escolha da temperatura deste tratamento depende do material do substrato e pode variar de 230 a 700°C. Substratos como alumínio, magnésio e ligas limitam a temperatura do tratamento [Bertazzoli, 1987].

Através do tratamento térmico, a dureza do depósito aumenta de 500-700 HV a um máximo de 1000 HV, aproximadamente, devido à precipitação de partículas duras de Ni₃P dispersas em uma matriz de níquel cristalina [Parker, 1992]. A máxima dureza é, geralmente, alcançada pelo aquecimento a 400°C por uma hora, embora temperaturas mais baixas por tempos mais longos possam ser utilizadas como, por exemplo, temperatura de 230°C por 28 horas. As ligas de níquel-fósforo sujeitas a temperaturas superiores a 400°C reduzem suas durezas consideravelmente. A ductilidade do níquel químico, quando depositado, é baixa, entre 1 e 2% de alongamento, porém, quando tratado termicamente, tem comportamento inverso à dureza, como mostra a figura 2.9.

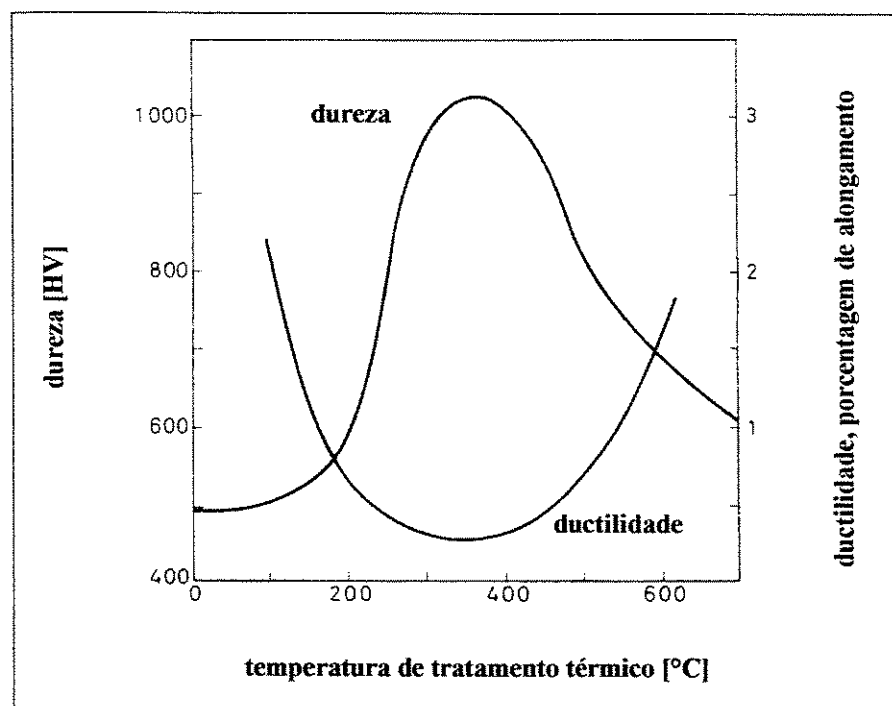


Figura 2.9. Variação de dureza e ductilidade de um depósito autocatalítico de níquel com a temperatura de tratamento térmico - tempo de tratamento de 1 hora [Dennis, 1986].

O processo de recozimento, após a deposição, pode ser aplicado para melhorar a adesão dos depósitos autocatalíticos de níquel em algumas aplicações. As ligas de alumínio, aços com elevado teor carbono, entre outros materiais, exibem uma melhor adesão quando sujeitos ao processo. Além, o recozimento auxilia na redução da tensão do depósito e a eliminar bolhas localizadas, entre outras falhas [Englebert, 2000].

A dureza da camada não depende somente da temperatura, mas também do tempo de tratamento térmico, como mostra a figura 2.10.

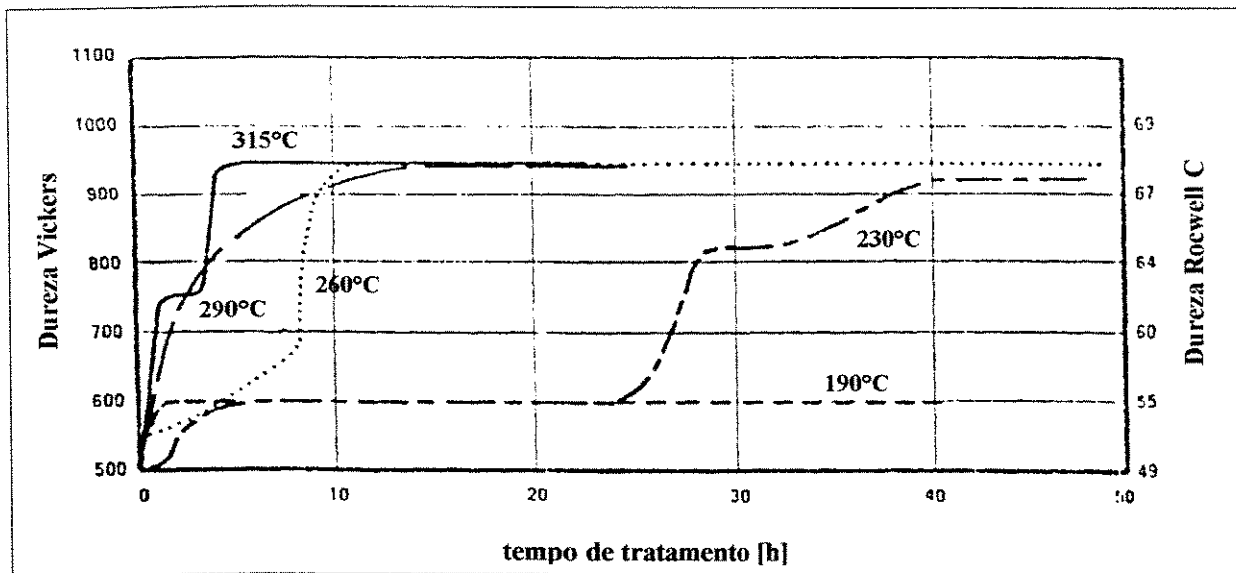


Figura 2.10. Influência do tempo de tratamento térmico na dureza da camada [Ett, 1987].

2.8. Resistência à corrosão do revestimento de níquel químico

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [Gentil, 1996].

O impacto econômico da corrosão é significativo e inclui custos para a substituição de equipamentos, manutenção, suporte técnico e elevados investimentos. Infelizmente, muitos revestimentos metálicos são inerentemente porosos e limitados como barreiras de proteção contra

ações corrosivas. Com o desenvolvimento de revestimentos de níquel químico de alta pureza, com elevado valor de fósforo, este problema tem sido superado em muitos casos, pois apresentam resistência química superior e ausência de porosidade. Estes revestimentos proporcionam grandes melhorias quanto à proteção e estão sendo usados para um número crescente de aplicações *[Duncan, 1986]*.

Os revestimentos de níquel químico têm excelente resistência à corrosão perante muitos líquidos e a maioria das condições atmosféricas. São resistentes à álcalis, ácidos orgânicos, redutores, solução salina e ambientes petrolíferos, sendo afetados apenas por ácidos oxidantes. Esta resistência é atribuída à condição amorfa e ao filme passivo que se forma na superfície do depósito. Materiais amorfos geralmente possuem melhor resistência à corrosão do que seus correspondentes cristalinos, pois eles não possuem contornos de grão, que são locais ativos de ataque corrosivo *[Rajagopal, 1990]*.

Exemplificando, os depósitos de níquel autocatalítico evitam a contaminação e descoloração de solventes, óleos, glicóis e compostos para formação de polímeros pelo ferro, cobre e alumínio durante o transporte e estocagem. Podem ser usados em ácidos fracos ($\text{pH} > 4$) e em ambientes fortemente alcalinos. Nos testes de névoa salina e imersão, os revestimentos falham em pontos isolados ou poros por “pitting” e não por um decréscimo uniforme da espessura *[Parker, 1992]*.

Chuba et al. *[Chuba, 1986]* estudaram o efeito do conteúdo de fósforo sobre a taxa de corrosão em ambientes comuns na indústria de processos químicos. Conteúdos de fósforo de 1 a 2% (baixo), 6 a 8% (médio) e 10 a 11% (alto) foram testados, sendo o níquel químico depositado sobre o aço carbono AISI 1010. Os ambientes incluíram: cloreto de tionilo, usado na síntese de ácidos orgânicos; cloreto de ortoclorobenzila, produto intermediário na produção de agroquímicos, medicamentos e plásticos; ácido fosfórico, usado no processamento de alimentos, medicamentos e metais; oxiclreto de fósforo, utilizado na manufatura de medicamentos, fosfatos orgânicos e aditivos para gasolina; benzotricloreto, usado na síntese orgânica; cloreto de benzoíla, utilizado na produção de peróxidos orgânicos, perfumes sintéticos e resinas. As taxas de corrosão para os diferentes conteúdos de fósforo em função dos agentes corrosivos estão compiladas na tabela 2.4. Foram considerados 60 dias de exposição à temperatura de 40°C.

Tabela 2.4. Comparação das taxas de corrosão [$\mu\text{m}/\text{ano}$] do revestimento de níquel autocatalítico pela ação de diversos agentes corrosivos [Chuba, 1986].

<i>Agente corrosivo</i>	<i>Revestimentos de níquel autocatalítico</i>		
	<i>Baixo fósforo</i>	<i>Médio fósforo</i>	<i>Alto fósforo</i>
<i>cloreto de tionilo</i>	900,0	1,8	2,5
<i>cloreto de ortoclorobenzila</i>	5,3	13,5	9,4
<i>ácido fosfórico</i>	900,0	193,0	19,3
<i>oxiclureto de fósforo</i>	28,4	1,5	2,5
<i>benzotricloreto</i>	2,5	5,6	6,1
<i>clureto de benzoila</i>	1,0	0,8	0,5

Chuba et al. [Chuba, 1986], através da análise das taxas de corrosão, concluíram que os depósitos contendo alto teor de fósforo mostraram ser, geralmente, mais resistentes aos agentes corrosivos ácidos, enquanto que os depósitos contendo baixo teor de fósforo apresentaram melhor desempenho nos ambientes fortemente alcalinos.

2.9. Resistência ao desgaste

De acordo com Riedel [Riedel, 1991], os depósitos autocatalíticos de níquel-fósforo têm sido usados extensivamente em muitas indústrias devido às suas características de resistência à corrosão e ao desgaste.

Os desgastes abrasivo e adesivo (contato metal/metal em uma ação recíproca) são responsáveis pela maioria das perdas de materiais na indústria. O desgaste abrasivo pode ser definido como o deslocamento mecânico de material em uma superfície devido ao movimento relativo de uma superfície de contato mais dura. O comportamento do níquel químico em relação ao desgaste é função do método de teste escolhido, sendo que quase todos os mecanismos de desgaste envolvem mais que um único processo, embora seja comum a presença de um processo dominante [Ma, 1987].

Castillo et al. [Castillo, 1996] estudaram o desgaste do revestimento de níquel químico, aplicado sobre o aço carbono AISI 1020. No teste utilizado, operado em condições não lubrificadas, um pino de 6 mm de diâmetro, fabricado em aço AISI 52100, foi carregado com uma força de 2N contra as amostras em formas de disco, as quais apresentavam 22mm de

diâmetro e 10mm de espessura. Esta pesquisa mostra que a mais elevada microdureza e resistência ao desgaste foram obtidas para as amostras tratadas termicamente a 400°C por 1 hora.

2.10. Níquel químico versus níquel eletrolítico

Tanto a niquelação química quanto a niquelação eletrolítica envolvem a redução de íons metálicos presentes na solução para a formação de um depósito metálico sólido. Os dois processos diferem na fonte de elétrons requeridos para a redução. Na eletrodeposição, os elétrons são providos por uma fonte elétrica externa, enquanto que na deposição química, eles são produzidos por um agente redutor químico. A espessura do revestimento na eletrodeposição aumenta com a densidade de corrente, sendo que formas complexas sempre requerem gabaritos caros e subseqüentes usinagens para que as dimensões especificadas sejam alcançadas. Esta grande dificuldade é superada pela cobertura uniforme de peças complexas através da deposição química [Ma, 1987].

Kim et al. [Kim, 1989] compararam algumas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas de níquel-fósforo depositas eletroliticamente (EP) e sem o uso de corrente elétrica (EN). A tabela 2.5 apresenta a comparação entre as propriedades mecânicas; enquanto que a tabela 2.6, a comparação das propriedades de resistência à corrosão.

Tabela 2.5. Propriedades mecânicas das ligas níquel-fósforo [Kim,1989].

<i>Propriedade</i>	<i>1-3% P</i>	<i>4-7% P</i>	<i>7-9% P</i>	<i>10-12% P</i>
<i>Módulo de Young [GPa]</i>				
<i>EN</i>	50-52	62-66	50-60	50-70
<i>EP</i>	---	90-95	70-80	67-72
<i>Limite de resistência à tração [MPa]</i>				
<i>EN</i>	150-200	420-700	800-1100	650-900
<i>EP</i>	---	760-780	1000-1150	610-720
<i>Dureza [HV]</i>				
<i>EN</i>	---	600	485	455
<i>EP</i>	---	665	475	560

Tabela 2.6. Propriedades de resistência à corrosão das ligas níquel-fósforo [Kim, 1989].

Conteúdo de P*	"Pits"***		Potencial de Corrosão [-mV vs SCE]		Densidade de Corrente de Corrosão [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	
	EN	EP	EN	EP	EN	EP
Baixo	4/4	2/2	0,44	0,55	1,55	0,66
Médio	1/1	2/2	0,57	0,50	0,19	1,2
Alto	1/2	2/2	0,50	0,73	0,62	0,07
Médio + baixo	1/2	1/1	0,58	0,41	0,28	0,37
Alto + baixo	2/2	0/1	0,46	0,27	1,42	0,12
Alto + médio	0/1	2/2	0,42	0,54	0,66	0,43

* O conteúdo de P após a soma corresponde a uma segunda camada

***o 1º número indica o número de "pits" que penetraram no substrato de aço; o 2º número indica o número total de "pits"

A tabela 2.5 mostra que os depósitos eletrolíticos de níquel-fósforo, com 4 a 7% de fósforo, possuem os mais elevados módulos de Young. Estes valores estão relacionados às estruturas em parte amorfas e em parte cristalinas. Da mesma forma, a tensão causando fratura, a qual é o limite de resistência à tração neste caso, apresenta um valor máximo quando a estrutura muda de cristalina para amorfa. Quanto à dureza, os depósitos eletrolíticos com 5 a 7% de fósforo apresentam o valor mais elevado quando comparados com os depósitos de níquel químico para o mesmo conteúdo de fósforo. Esta diferença é atribuída a variações na distribuição dos constituintes amorfos e cristalinos, fato que parece ser mais importante do que as quantidades relativas. Pela análise da tabela 2.6, verifica-se que a resistência à corrosão tende a crescer com o aumento do conteúdo de fósforo. Já a resistência ao desenvolvimento de "pits", que penetram no substrato, pode ser melhorada através de depósitos constituídos por duas camadas, tendo a camada superior menor conteúdo de fósforo em relação à camada inferior, funcionando, portanto, como um anodo de sacrifício [Kim, 1989].

2.11. Aplicações do revestimento de níquel químico

A tabela 2.7. apresenta algumas das principais aplicações do revestimento de níquel químico no setor industrial, destacando-se o substrato, espessura e propriedade de interesse.

Tabela 2.7. Usos típicos do revestimento de níquel químico [Bertazzoli, 1987].

<i>Indústria</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Substrato</i>	<i>Espessura [μm]</i>	<i>Propriedade</i>
<i>Automotiva</i>	dissipadores de calor	alumínio	2,5-7,5	resist. corrosão/soldabilidade
	injetores de combustível	aço	25	resist. corrosão/desgaste
	pinos de transmissão	aço	5-10	resist. desgaste
	plásticos decorativos	plástico	5-17,5	decorativa
<i>Aeroespacial</i>	trem de aterrissagem	alumínio	25-50	resist. corrosão/atrito
	hidráulica	aço	12,5-27,5	resist. desgaste
	componentes do compressor	aço liga	7,5-37,5	resist. corrosão/desgaste
	mancais	aço liga	15-37,5	resist. desgaste
<i>Alimentícia</i>	extrusores	aço	25-50	resist. corrosão/desgaste
	transportadores	aço	25-50	resist. corrosão/desgaste
	amassador de farinha	aço	25	resist. corrosão/desgaste
	moedor de carne	aço	25	resist. corrosão/desgaste
<i>Equipamentos químicos</i>	bombas	aço	37,5-100	resist. corrosão/desgaste
	vasos de pressão	aço	37,5-100	resist. corrosão/desgaste
	válvulas	aço inox	25	resist. corrosão/desgaste
<i>Eletrônica</i>	conectores	aço/alumínio	2,5-25	soldabilidade
	discos de memória	alumínio	7,5-25	resist. corrosão
	plásticos de encapsulamento	plástico	0,5-0,75	blindagem à interferência
	componentes	aço	2,5-17,5	resist. corrosão/soldabilidade
<i>Mineração</i>	cilindros hidráulicos	aço	25-100	resist. corrosão/abrasão
	brocas	aço	7,5-50	resist. corrosão/abrasão
	transportadores	aço	12,5-50	resist. corrosão/abrasão
<i>Óleo e Combustíveis</i>	válvulas	aço liga	25-100	resist. corrosão/desgaste
	tubos de combustão	aço	25-75	resist. corrosão/desgaste
	embaladores	aço	25-75	resist. corrosão/desgaste
	peças tubulares	aço	50-100	resist. corrosão/desgaste
<i>Têxtil</i>	fiandeiros	aço inox	17,5-50	resist. corrosão/desgaste
	agulhas	aço	17,5-50	resist. desgaste
	facas	aço	12,5	resist. desgaste
<i>Moldes e Matrizes</i>	matrizes de zinco	aço liga	25	resist. desgaste/desmoldagem
	moldes para vidro	aço	50	resist. desgaste/desmoldagem
	moldes para plásticos	aço	15-25	resist. desgaste/desmoldagem

2.12. O níquel químico como uma alternativa ambiental satisfatória aos revestimentos de Cromo

De acordo com Gonçalves [Gonçalves, 1999], as indústrias têm adotado programas e procedimentos visando o mínimo descarte de materiais poluentes, bem como tomado medidas para reciclar o máximo possível. Materiais e processos poluentes estão sendo substituídos por outros mais limpos, ou seja, “ecologicamente amigáveis”. As indústrias de galvanoplastia, consideradas dentre as mais poluentes, estão se enquadrando nesta nova realidade, se bem que, em boa parte, acuadas pelas leis que protegem o meio ambiente.

Em substituição aos revestimentos de cromo hexavalente e cádmio, destacam-se as alternativas baseadas no cromo trivalente, cobalto, estanho, níquel e os revestimentos inorgânicos. Dentre as alternativas baseadas no níquel, destaca-se um banho de níquel químico patenteado que opera em condição similar a um banho de níquel químico padrão, porém contendo apenas 5g/l de níquel e operado em pH neutro (7). Devido à sua dureza e resistência ao desgaste, os revestimentos produzidos a partir deste banho vêm sendo usados como substitutos ao cromo [Brooman, 2000].

Yao e Zhang [Yao, 1999] desenvolveram uma tecnologia útil para a deposição de revestimentos de níquel autocatalítico contendo 1,5% de fósforo. No final da década de 70 e por toda década de 80 do século XX, grande ênfase foi dada ao crescente uso de revestimentos de níquel químico com alto teor de fósforo, no intuito de melhorar a resistência à corrosão, tensão compressiva, ampliar a vida em fadiga e por suas propriedades não magnéticas. O recente desenvolvimento do níquel químico com baixo teor de fósforo tem produzido uma nova e excitante tecnologia de revestimento, a qual apresenta vantajosas características de deposição e processo sobre os revestimentos convencionais com médio e elevado conteúdo de fósforo. Os revestimentos com baixo teor de fósforo proporcionam uma importante alternativa à liga de níquel-boro e ao cromo duro, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e eletroquímicas.

Os estudos de Dennis e Such [Dennis, 1986] acrescentam que, de forma geral, o níquel químico tem substituído o cromo duro em algumas aplicações, sobretudo, pela distribuição uniforme de espessura aliada à elevada dureza e boa resistência à corrosão.

2.13. Depósitos de níquel químico composto

O desenvolvimento de revestimentos superficiais, com elevada dureza, resistência à corrosão e ao desgaste, atende à crescente demanda da indústria por melhor desempenho. Neste contexto, os depósitos de níquel químico composto e poli-ligas (uso de cobre, cobalto, titânio, molibdênio, prata) estão sendo produzidos segundo as necessidades do cliente e exigências ambientais. Os revestimentos de níquel químico composto são usualmente obtidos pela co-deposição de materiais particulados, tais como cerâmicas, diamante, fluoropolímeros, carbonetos de silicone, tungstênio e cromo. O sucesso da co-deposição depende de vários fatores, incluindo a composição do banho químico, tamanho da partícula, compatibilidade das partículas com a matriz metálica, entre outros. Os revestimentos compostos podem aumentar, significativamente, a resistência ao desgaste e/ou reduzir o coeficiente de fricção e promover lubricidade [Nair, 2000].

A co-deposição de partículas nos revestimentos de níquel autocatalítico pode valorizar características existentes, próprias do depósito, ou até adicionar propriedades totalmente novas. Os co-depósitos são vantajosos, pois facilitam o uso de novos materiais de substrato, tais como titânio, ligas de aço de baixo custo, cerâmicas e plásticos (materiais leves, mais baratos e duráveis); substituem revestimentos ambientalmente problemáticos, tal como o cromo eletrodepositado; permitem maior produtividade dos equipamentos de produção pela maior velocidade de trabalho, menor desgaste e, conseqüentemente, menor manutenção.

Os depósitos compostos são usados em vários campos, desde as indústrias de alta tecnologia (componentes eletrônicos e computadores) até as indústrias mais tradicionais (mecânica geral, têxtil e alimentação) [Berçot, 2000]. Para determinadas aplicações que requerem a intensificação de múltiplas propriedades, estão sendo desenvolvidos revestimentos que incorporam partículas de dois ou mais materiais na mesma camada depositada. Por exemplo, partículas capazes de emitir luz podem ser combinadas com partículas de outras categorias, no intuito de criar um revestimento mais resistente ao desgaste ou com melhor lubricidade e que também emita luz para identificar a origem da peça ou indicar quando a camada está gasta e imprópria para o uso [Feldstein, 1998].

2.14. O futuro do níquel químico

De acordo com Hajdu e Zabrocky [*Hadju, 2000*], para explorar o futuro do níquel químico, deve-se examinar a tecnologia de superfície como um todo, projetando as mudanças que influenciarão os processos e as aplicações das tecnologias nos próximos anos, no contexto de uma economia globalizada, sujeita às normas universais de qualidade como ISO 9000 e 14000.

O níquel químico, por sua vez, surge como uma tecnologia especialmente apropriada para cumprir as exigências e necessidades futuras. Trata-se de um processo “ecologicamente amigável” que contribui para a extensão do ciclo de vida dos bens manufaturados. É um processo muito robusto que tem sido usado, com sucesso, em mercados que estão em fase inicial de desenvolvimento. O processo é ideal para integrar sistemas, tais como mecânico e a vácuo. O tratamento de efluentes não é complexo e caro. Todavia, o processo de níquel químico sofrerá mudanças num futuro próximo, crescendo em algumas áreas e decrescendo em outras.

Atualmente, o maior uso individual do processo de níquel químico está concentrado na fabricação de discos de memória para computadores. O crescimento deste mercado pode ser limitado pelo aumento do uso de discos de vidro ou cerâmica, pois estes não necessitam revestimentos de base. Em contrapartida, o uso do níquel químico como proteção de metais leves (alumínio, magnésio) para conectores e telefonia celular deverá crescer. As indústrias tradicionais, como as de óleo, mineração e química, não representam maiores oportunidades para o processo, devido à própria natureza estática das mesmas.

O campo mais dinâmico, em termos de aplicações para os processos de níquel químico, é o automotivo, pois está continuamente em confronto com as oscilações econômicas e usa este revestimento para melhorar as propriedades de vários componentes. O níquel químico está competindo com outros revestimentos, como o cromo duro, por suas características de elevada dureza e resistência ao desgaste, tal como ocorre nos pistões de freio, onde está sendo especificado no lugar de uma dupla camada de níquel eletrolítico e cromo. Acrescentando, a indústria automotiva é o maior consumidor de plásticos eletrodepositados; um processo que usa, principalmente, níquel químico em etapa preliminar à eletrodeposição.

No que diz respeito à tecnologia de co-deposição de partículas duras e lubrificantes no processo de níquel-fósforo, esta vem sendo desenvolvida muito vagarosamente e, após mais de vinte anos de uso industrial, o volume de deposição composta é bastante pequeno e limitado a alguns nichos de aplicações. Potencialmente, a co-deposição pode vir a ter um futuro brilhante, seja pela melhoria da resistência ao desgaste dos revestimentos, seja pelo desenvolvimento de depósitos autolubrificantes, além de outros tratamentos especiais *[Hadju, 2000]*.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

As amostras deste trabalho experimental são resultado do depósito autocatalítico de níquel brilhante, a partir do processo SurTec 830B[®], sobre chapas de latão.

As modificações nas principais condições operacionais do processo de revestimento, representadas pela temperatura, concentração de níquel metálico e pH, permitiram a análise qualitativa e quantitativa dos revestimentos obtidos.

3.1. Materiais

3.1.1. Substrato

Foram utilizadas placas retangulares de 80mm de comprimento e 25mm de largura com espessura de 0,85mm, obtidas a partir de uma fita de latão comercial (70% de cobre e 30% de zinco). Após o corte, foram lixadas com pó de esmeril e polidas em roda de pano. Antes da imersão, foram limpas em querosene e desengraxadas eletroliticamente.

3.1.2. Processo de níquel químico brilhante SurTec 830B[®]

A montagem da solução de revestimento é feita através de duas partes concentradas, denominadas SurTec 830B parte 1 e SurTec 830B parte 2, as quais correspondem a 5 e 15% em volume, respectivamente. O percentual restante é composto por água destilada.

A tabela 3.1 apresenta as condições operacionais ideais indicadas pelo fabricante para a obtenção de um revestimento liso, duro e adequado ao substrato empregado.

Tabela 3.1. Condições operacionais de revestimento [Fonte: Boletim Técnico da Surtec do Brasil, 2000]

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Temperatura</i>	85-95°C
<i>pH</i>	4,6-4,9
<i>Concentração de níquel metálico</i>	5-6 g/l
<i>Teor de fósforo</i>	6-8%at

3.2. Métodos

Na produção de cada amostra, utilizou-se 250ml de banho em um béquer revestido externamente com lã de vidro, para a manutenção das temperaturas especificadas. Decidiu-se por descartar as soluções a cada depósito produzido, por se tratar de um volume reduzido. Desta forma, evita-se a queda da concentração do íon metálico da solução com o uso continuado, o que certamente influenciaria, de forma negativa, a espessura do revestimento.

Como fonte de calor, fez-se uso de uma placa aquecedora com agitação marca Fanem, modelo 258. Assim como o controle da temperatura, a agitação está ligada à velocidade de deposição do níquel.

O tempo de imersão de cada placa foi estabelecido em 30 minutos. Teoricamente, segundo o boletim técnico [Surtec do Brasil, 2000], a taxa de deposição seria de 18 a 20µm/h.

3.2.1. Revestimentos produzidos pela modificação do parâmetro temperatura

A temperatura ideal para o depósito, segundo a tabela 3.1, estaria entre 85 e 95°C. Variou-se a temperatura em 5°C, positiva e negativamente. As variáveis concentração de níquel metálico e pH foram mantidas constantes, com valores iguais a 5g/l e 4,6, respectivamente. Produziram-se assim, as amostras nas temperaturas de 70, 75, 80, 85, 90, 95 e 100°C, as quais foram identificadas pelos números de 1 a 7.

Determinou-se como amostra padrão a de nº 5, ou seja, aquela produzida nas condições operacionais ideais de temperatura (90°C), pH (4,6) e concentração de níquel (5g/l).

3.2.2. Revestimentos produzidos pela modificação do parâmetro concentração de níquel metálico

Considerando-se a concentração de níquel da amostra padrão (5g/l), modificou-se a proporção do componente SurTec 830B parte 1 na composição do banho, o qual contém o íon metálico. Produziu-se, desta forma, amostras com concentrações iguais a 3, 4, 6, e 7g/l, as quais foram identificadas pelos números de 8 a 11. A temperatura para a produção destes depósitos foi mantida constante em 90°C, assim como o pH em 4,6.

3.2.3. Revestimentos produzidos pela variação do parâmetro pH

Considerando-se o pH da amostra padrão (4,6), este foi ajustado para os valores 4,0 e 4,2 pela adição de ácido sulfúrico ao banho, produzindo as amostras 12 e 13, respectivamente. Já para produzir as amostras 14, 15, 16, com valores respectivos de pH iguais a 4,8, 5,0 e 5,2, utilizou-se hidróxido de amônia. A temperatura para a produção destes depósitos foi mantida constante em 90°C, assim como a concentração de níquel em 5g/l.

3.3. Identificação das amostras

A tabela 3.2 concentra a identificação das amostras em função dos parâmetros de deposição e de seus valores experimentais.

Tabela 3.2. Identificação das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
1	temperatura	70°C
2	temperatura	75°C
3	temperatura	80°C
4	temperatura	85°C
5	temperatura	90°C
6	temperatura	95°C
7	temperatura	100°C
8	concentração de níquel	3g/l
9	concentração de níquel	4g/l
10	concentração de níquel	6g/l
11	concentração de níquel	7g/l
12	pH	4,0
13	pH	4,2
14	pH	4,8
15	pH	5,0
16	pH	5,2

3.4. Ensaios

A partir dos revestimentos produzidos pela modificação dos parâmetros de deposição, as amostras foram submetidas à análise de suas propriedades físicas, típicas do depósito, caracterizadas pelo teor de fósforo, espessura, microdureza e aderência da camada, além da determinação dos potenciais de corrosão.

As amostras 1 e 7 não participaram dos ensaios, pois não apresentaram depósito de níquel químico. Já as amostras 2 e 3 não foram submetidas ao teste de microdureza por apresentarem camadas com espessuras insuficientes para a realização do mesmo.

3.4.1. Determinação do teor de fósforo do revestimento

O teor de fósforo das amostras foi determinado através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Jeol, modelo JXA-840A. Para tanto, extraiu-se uma área de 1cm², a qual foi fixada, por meio de adesivo, ao porta-amostra do equipamento.

Foram escolhidos dois pontos distintos, próximos ao centro da amostra, na tentativa de se evitar a influência das bordas. Puderam ser visualizados dois picos de emissão de energia principais, relativos ao elemento níquel e ao elemento fósforo. O sistema de micro-análise por EDS, acoplado ao microscópio, permite a quantificação em termos de porcentagem atômica ou, ainda, em termos de porcentagem em peso.

3.4.2. Determinação da espessura do revestimento

Para a análise metalográfica, as amostras foram cortadas e embutidas em baquelite, com a secção transversal exposta na face a ser trabalhada. Posteriormente, através do uso de lixas para materiais não ferrosos, foram lixadas segundo a seguinte seqüência granulométrica: 180, 320, 400, 600, 800 e 1200. Com o objetivo de deixar as amostras em condições de boa visualização ao microscópio, foram polidas em feltro com pasta de diamante, na seguinte ordem de granulometria decrescente: 6µm, 1µm e 0,25µm [ASTM E 3, 1980].

Para a determinação da espessura do revestimento, fez-se uso do software de aquisição de imagens Q500MC Leica acoplado ao microscópio óptico Zeiss Neophot 32. Foram realizadas 10 medidas de espessura para cada amostra, atentando sempre para as regiões onde o depósito

estivesse plenamente aderido ao substrato. O próprio software fornece o estudo estatístico do conjunto de medidas, composto pela média e desvio padrão da média.

3.4.3. Determinação da microdureza do revestimento

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers (HV) [ASTM B 578, 1987], através do uso do medidor de microdureza Zeiss, modelo MHP, acoplado ao microscópio óptico Neophot 32. Este medidor apresenta um penetrador de diamante piramidal, com ângulo de 136° entre as suas faces opostas. As impressões puderam ser visualizadas e quantificadas através do programa Q500MC Leica, acoplado ao sistema óptico.

A carga utilizada foi de 5gf para as amostras 4, 12 e 13 (revestimentos inferiores a $10\mu\text{m}$ de espessura) e 10gf para as demais, com exposição de aproximadamente 15 segundos. Acima destes valores, passa-se a ter uma influência direta do substrato, produzindo valores irrealistas de microdureza. Além disso, a carga deve permitir a impressão de um losango regular, ou seja, praticamente isento de deformações. Para cada amostra ensaiada, foram realizadas 3 indentações, distanciadas de forma a evitar a influência entre as mesmas. As figuras 3.1 e 3.2 apresentam as indentações realizadas na amostra padrão (5).

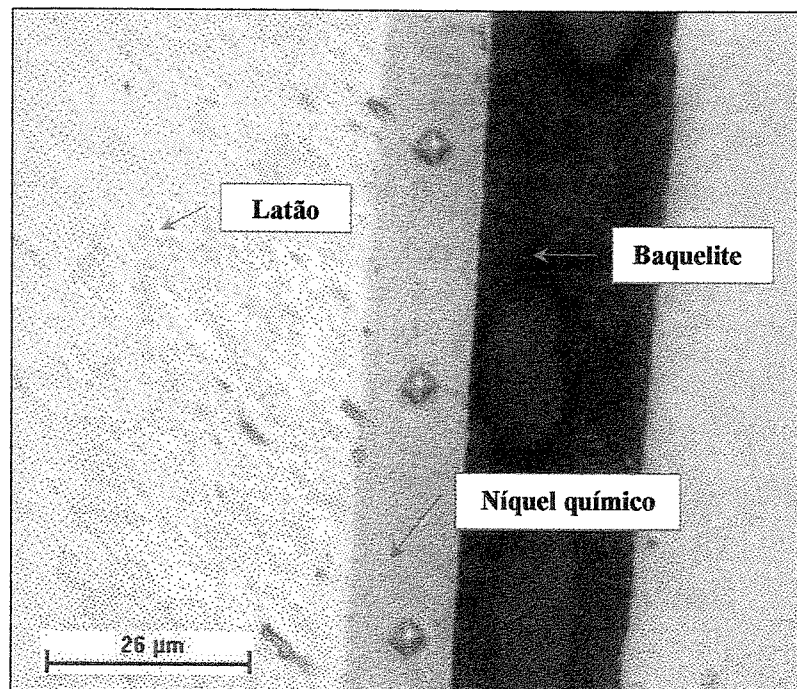


Figura 3.1. Indentações na amostra padrão. Ampliação 500x. Cargas utilizadas: 10gf.

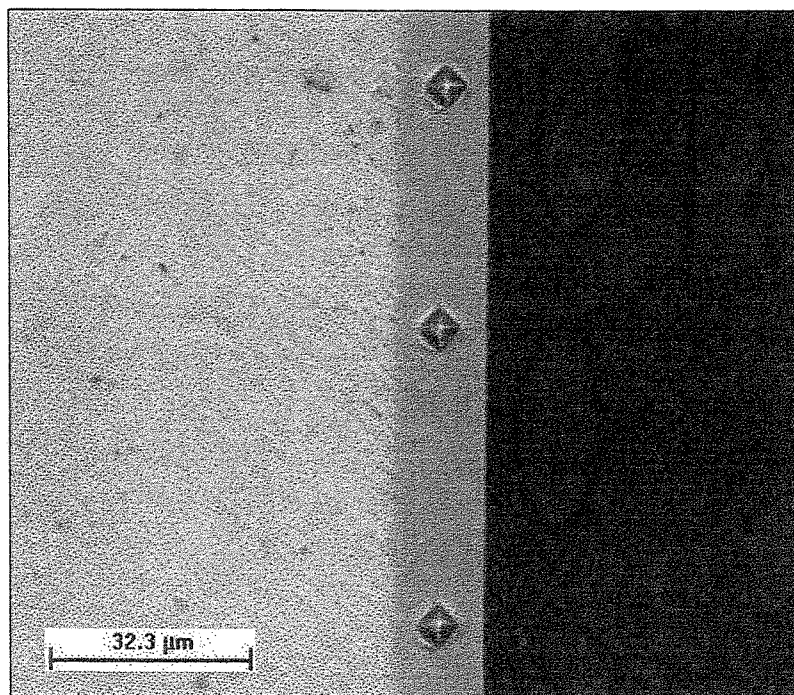


Figura 3.2. Indentações na amostra padrão não permitidas pela norma. Ampliação 400x. Cargas utilizadas: 20 gf.

A microdureza Vickers é função da média das diagonais do losango e da carga, segundo a expressão (1) [Achcar, 1994]:

$$HV = \frac{1,854 \times l}{d^2} \quad (1), \text{ onde:}$$

l = carga [kgf];

d = diagonal média [mm].

3.4.4. Determinação da aderência do revestimento

Para a realização dos ensaios de aderência [ASTM B 571, 1979], todas as amostras foram refeitas, pois ao se optar pelo teste de dobramento, estas deveriam estar íntegras. Desenvolveu-se um dispositivo (figura 3.3), composto por três partes:

- **parte a:** eixo de aço AISI 1045;
- **parte b:** : bloco vazado de aço AISI 1020;
- **parte c:** suporte do eixo em aço AISI 1020.

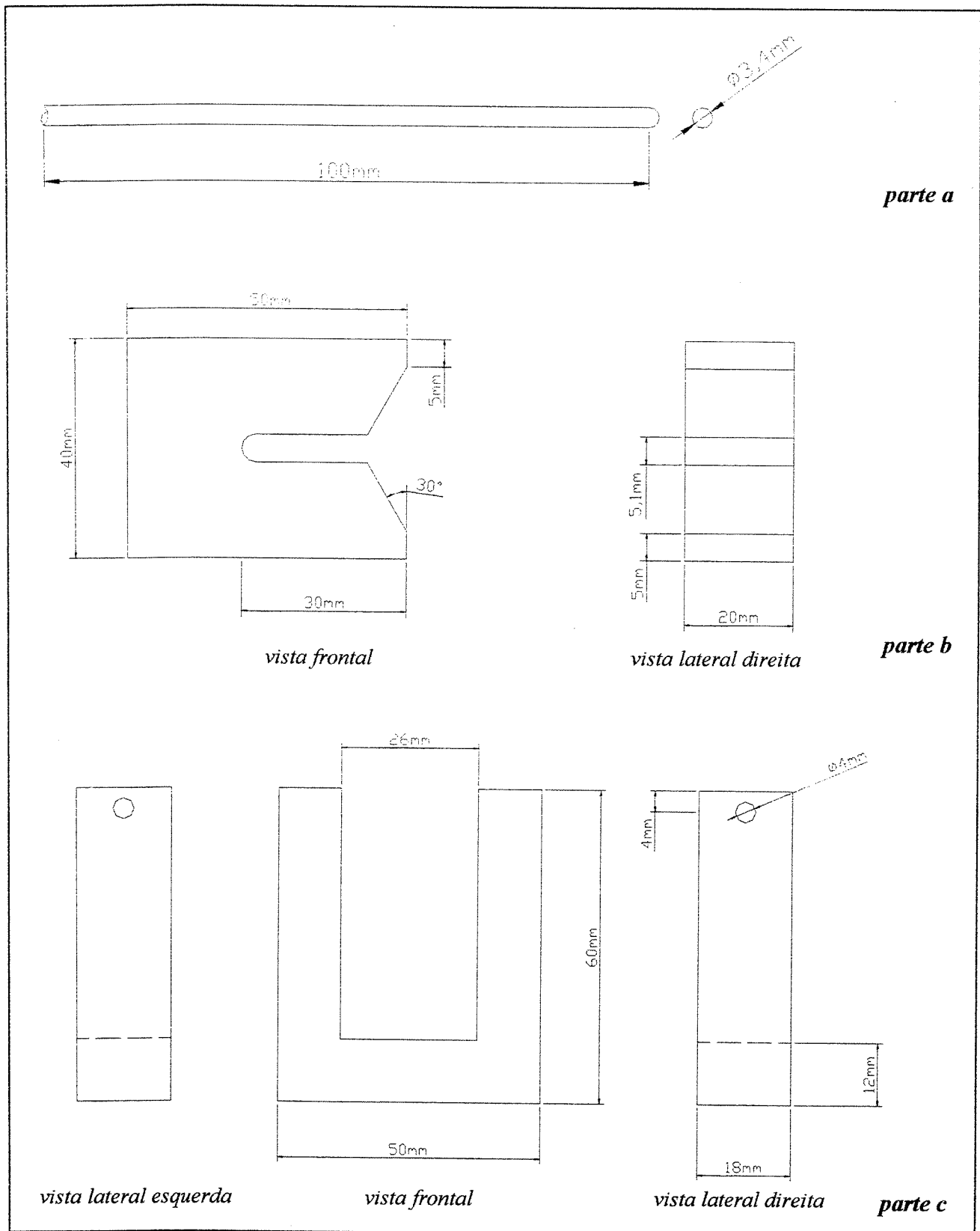


Figura 3.3. Dispositivo utilizado para a determinação da aderência do revestimento.

No teste de dobramento o eixo (parte a), cujo diâmetro possui quatro vezes a espessura da amostra padrão, é inserido nos orifícios laterais presentes no suporte (parte c). Com o auxílio de uma morsa, o conjunto eixo-suporte vai ao encontro do bloco (parte b), em cuja face lateral está apoiada a amostra. A geometria do bloco visa garantir o paralelismo entre as faces da amostra deformada.

Após o dobramento das placas, as imagens foram fotografadas com uma câmera BCA M Eletronic, acoplada ao microscópio óptico Zeiss Neophot 32. O aumento de 10 vezes proporcionado pelo uso das lentes 8 x 1,25 é reduzido para 8 vezes na impressão em papel 8 x 12cm.

Para a determinação do grau de aderência, estabeleceram-se padrões em função da largura das trincas da área deformada, segundo mostra a figura 3.4:

- **padrão 1:** trincas muito finas (1,5 a 2,4 μ m) estão relacionadas a um grau de **aderência excelente**
(o padrão 1 está representado pela amostra 2 - largura média das trincas: $1,89 \pm 0,41\mu\text{m}$);
- **padrão 2:** trincas finas (2,5 a 2,9 μ m) estão relacionadas a um grau de **aderência muito bom**
(o padrão 2 está representado pela amostra 3 - largura média das trincas: $2,70 \pm 0,23\mu\text{m}$);
- **padrão 3:** trincas médias (3,0 a 3,9 μ m) estão relacionadas a um grau de **aderência bom**
(o padrão 3 está representado pela amostra 4 – largura média das trincas: $3,46 \pm 0,47\mu\text{m}$);
- **padrão 4:** trincas largas (4,0 a 5,5 μ m) estão relacionadas a um grau de **aderência regular**, ou mesmo **insatisfatório**, no caso desprendimento do revestimento
(o padrão 4 está representado pela amostra 8 – largura média das trincas: $4,81 \pm 0,37\mu\text{m}$).

Na figura 3.4, as áreas escuras representam o revestimento de níquel químico aderido ao substrato; as áreas claras representam o substrato exposto.

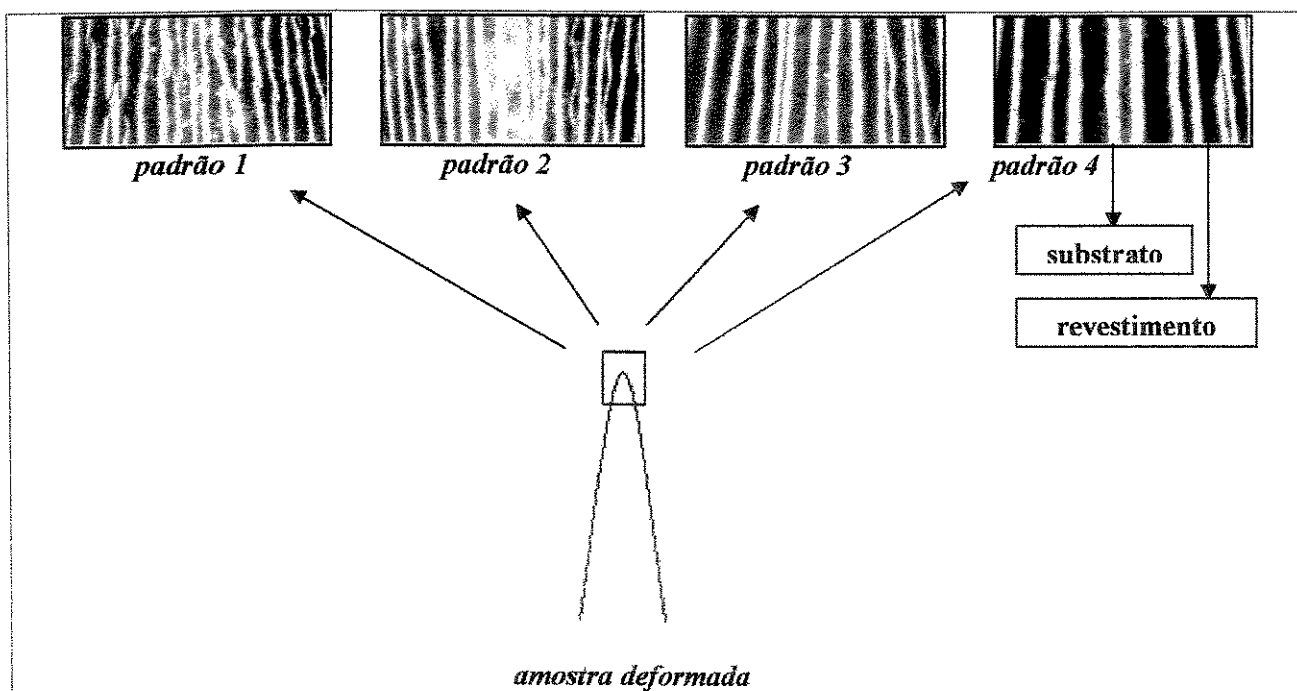


Figura 3.4. Padrões de aderência utilizados neste trabalho. Ampliação 8x.

3.4.5. Determinação do potencial de corrosão do revestimento

As amostras com depósito de níquel químico usadas nestes ensaios foram isoladas por três camadas de verniz spray incolor marca Colorgin, com tempo de secagem de 15 minutos entre a aplicação das camadas e 72 horas antes da realização dos testes. Deixou-se uma área exposta de $2,14\text{cm}^2$ através da aplicação de um adesivo circular, o qual foi removido após a secagem do verniz. Todas as medidas foram obtidas em $0,125\text{M}$ de ácido sulfúrico. O eletrodo de trabalho (amostras de latão cobertas com níquel químico) foi imerso em um béquer, contendo 200ml de eletrólito, sendo o potencial de corrosão medido contra um eletrodo de calomelano em KCl saturado, marca Analion, modelo R682C, por 90 minutos, através do uso de um multímetro com precisão de quatro casas decimais.

Inicialmente, pensava-se em monitorar o potencial de corrosão das amostras por 7 dias, sendo as medidas tomadas a cada hora. Contudo, ao se monitorar a amostra padrão (nº5), os potenciais de corrosão se mantinham estáveis já a partir da terceira hora. Decidiu-se, desta forma, reduzir o intervalo de levantamento das medidas para 10 minutos, o que permitiu verificar a estabilidade dos potenciais a partir dos 70 minutos. Portanto, o tempo de monitoramento foi estabelecido em 90 minutos e as medidas levantadas a cada 10 minutos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Considerações gerais

Com a determinação dos teores de fósforo, espessuras, microdurezas Vickers e potenciais de corrosão dos revestimentos de níquel químico, foram feitos os gráficos destas propriedades em função das condições operacionais do processo e suas modificações, representadas pelo total de amostras analisadas. Quando o uso da representação gráfica dos dados não foi adequado, estes foram apresentados em tabela. Para o estudo estatístico e elaboração dos gráficos foi utilizado o programa Microcal Origin versão 3.5.

4.2. Análise do teor de fósforo dos revestimentos

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 representam os gráficos dos teores de fósforo, em termos de porcentagem atômica, em função dos parâmetros temperatura [°C], concentração de níquel [g/l] e pH, respectivamente. Foram utilizados, para a elaboração destes gráficos, os resultados obtidos para as amostras 2 a 6 (figura 4.1); amostra padrão (nº5) e as amostras 8 a 11 (figura 4.2); amostra padrão (nº5) e as amostras 12 a 16 (figura 4.3). As linhas vermelhas representam o ajuste das curvas através do método de regressão linear.

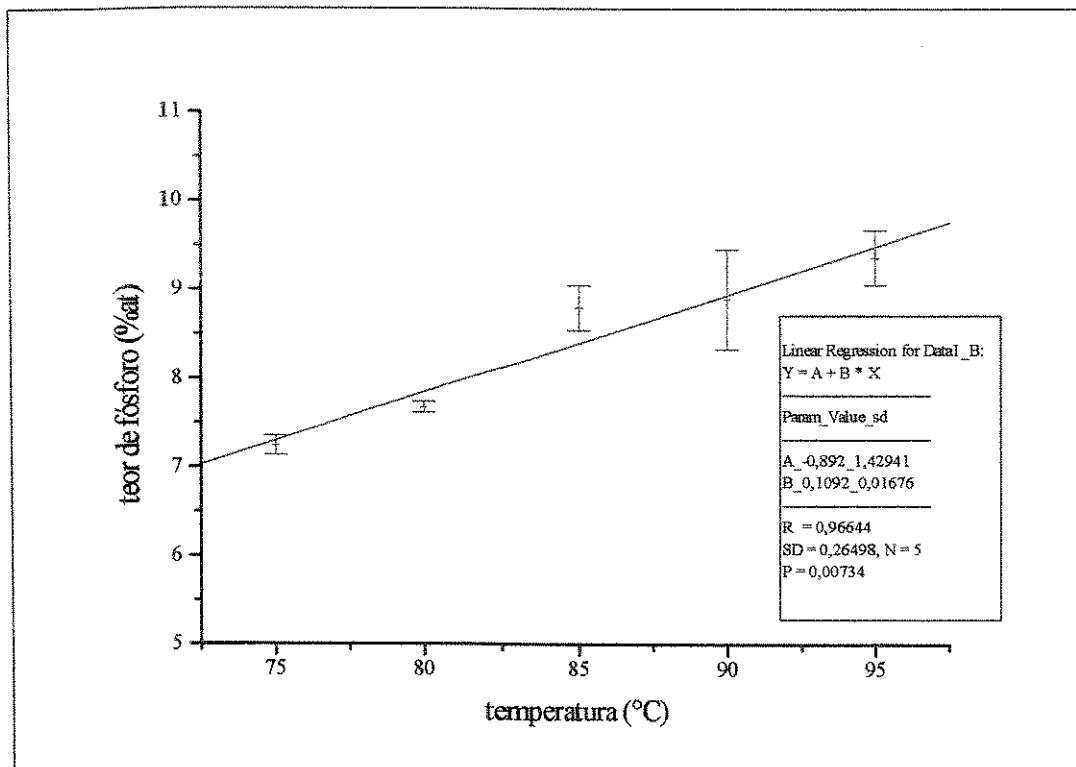


Figura 4.1. Análise comparativa do teor de fósforo [%at] em função da temperatura de deposição para as amostras 2 a 6.

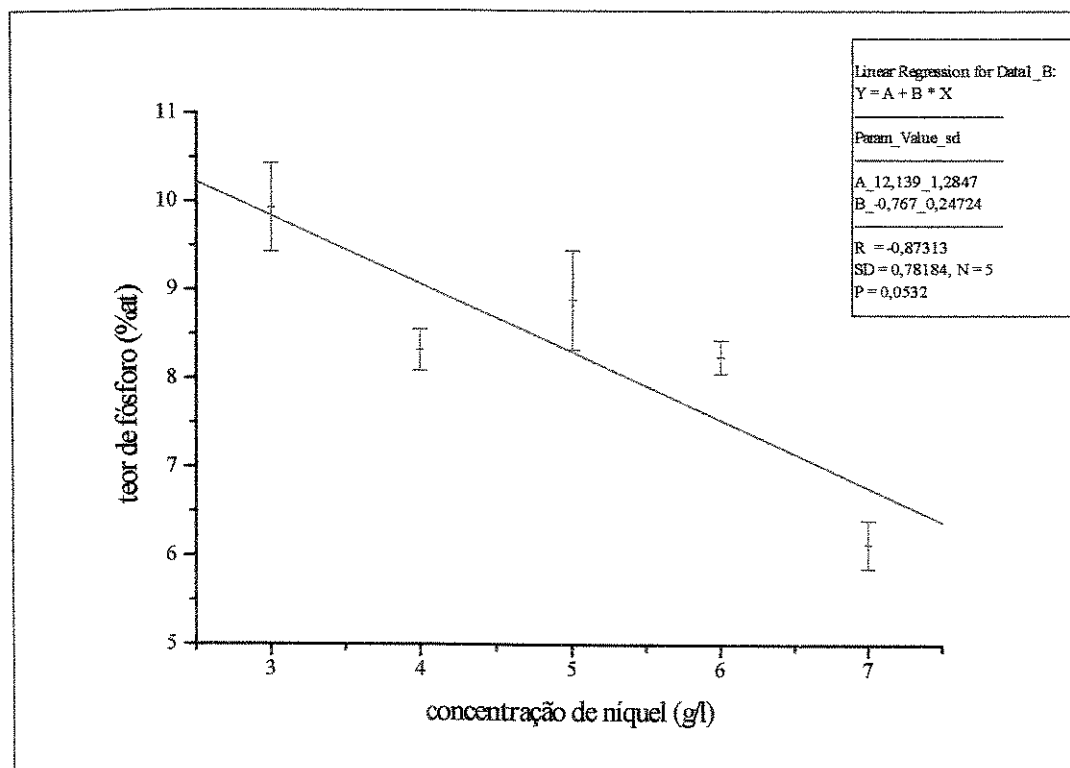


Figura 4.2. Análise comparativa do teor de fósforo [%at] em função da concentração de níquel [g/l] para as amostras 5, 8, 9, 10 e 11.

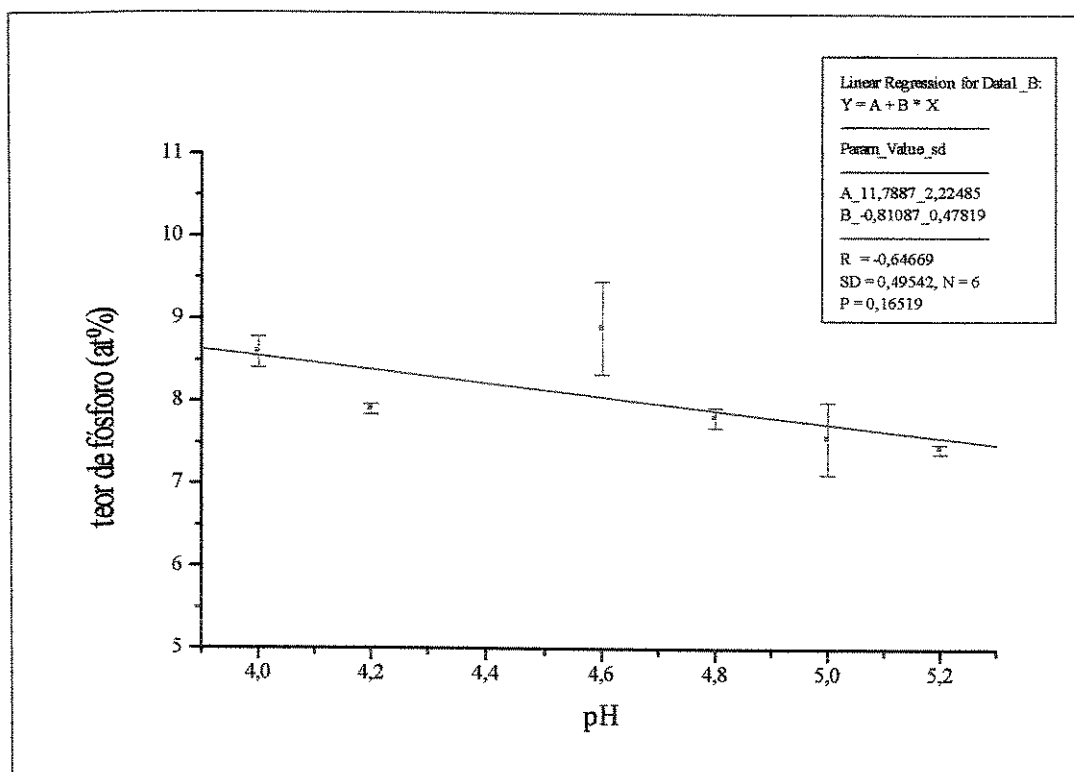


Figura 4.3. Análise comparativa do teor de fósforo [%at] em função do pH para as amostras 5, 12, 13, 14, 15 e 16.

Analisando a figura 4.1, percebe-se o crescimento do teor de fósforo com o aumento da temperatura da solução de revestimento. A amostra padrão apresenta conteúdo de fósforo de $8,89 \pm 0,56$ [% atom], o que caracteriza, na prática, um depósito de médio teor de fósforo. Este valor está acima do fornecido no boletim técnico (6-8%at) [Surtec do Brasil, 2000].

A figura 4.2 apresenta um decréscimo do teor de fósforo com o aumento da concentração de níquel metálico. Para os valores de concentração de níquel próximos ao recomendado (5g/l), os teores de fósforo se concentraram na faixa de 8 a 9%.

A figura 4.3 mostra que a variação do pH não produz modificações significativas no teor de fósforo do revestimento, ou seja, os valores estão concentrados em uma faixa de 1,45 [%at]. A redução no conteúdo de fósforo com o aumento do pH está de acordo com Lowenheim [Lowenheim, 1978] sendo que, ao se estudar uma faixa de pH mais ampla (4-12), a variação do pH passa a exercer uma influência significativa sobre o conteúdo de fósforo do revestimento.

4.3. Análise da espessura dos revestimentos

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 representam os gráficos das espessuras dos revestimentos [μm] em função das temperaturas [$^{\circ}\text{C}$] em que os mesmos foram produzidos, parâmetros concentração de níquel [g/l] e pH, respectivamente. Foram utilizados, para a elaboração destes gráficos, os resultados obtidos para as amostras 1 a 7 (figura 4.4); amostra padrão (n^o5) e as amostras 8 a 11 (figura 4.5); amostra padrão (n^o5) e as amostras 12 a 16 (figura 4.6). As linhas vermelhas representam o ajuste das curvas através do método de regressão linear.

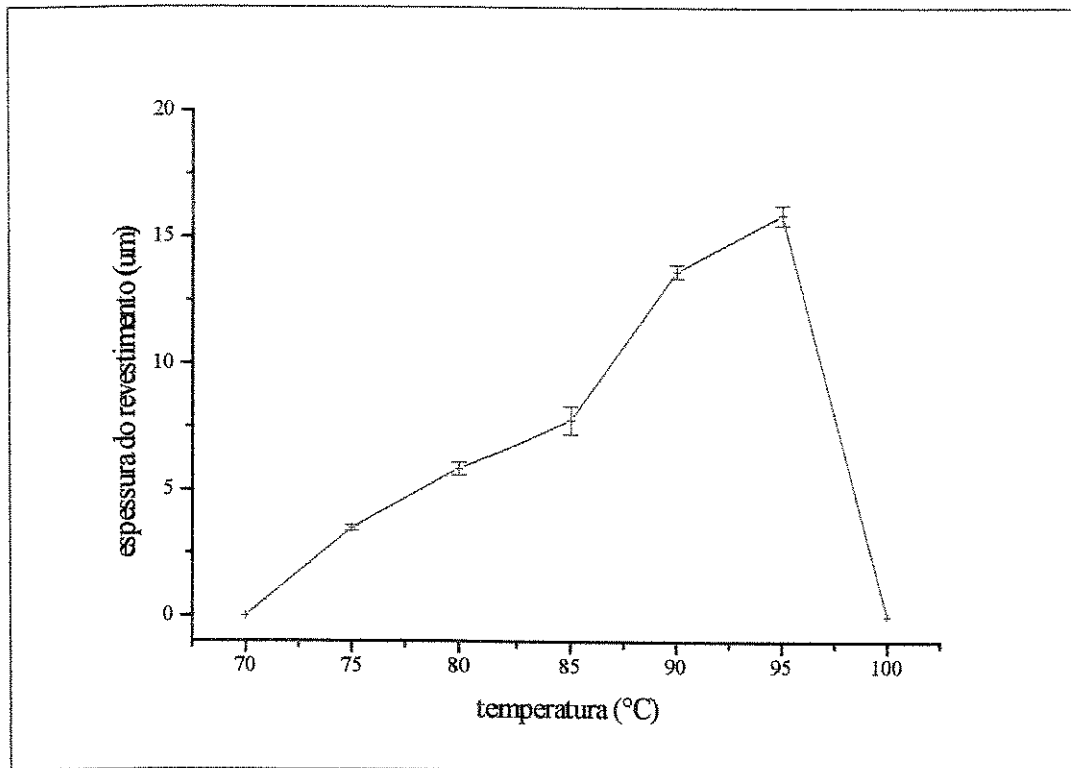


Figura 4.4. Análise comparativa da espessura do revestimento [μm] em função da temperatura de deposição para as amostras de 1 a 7.

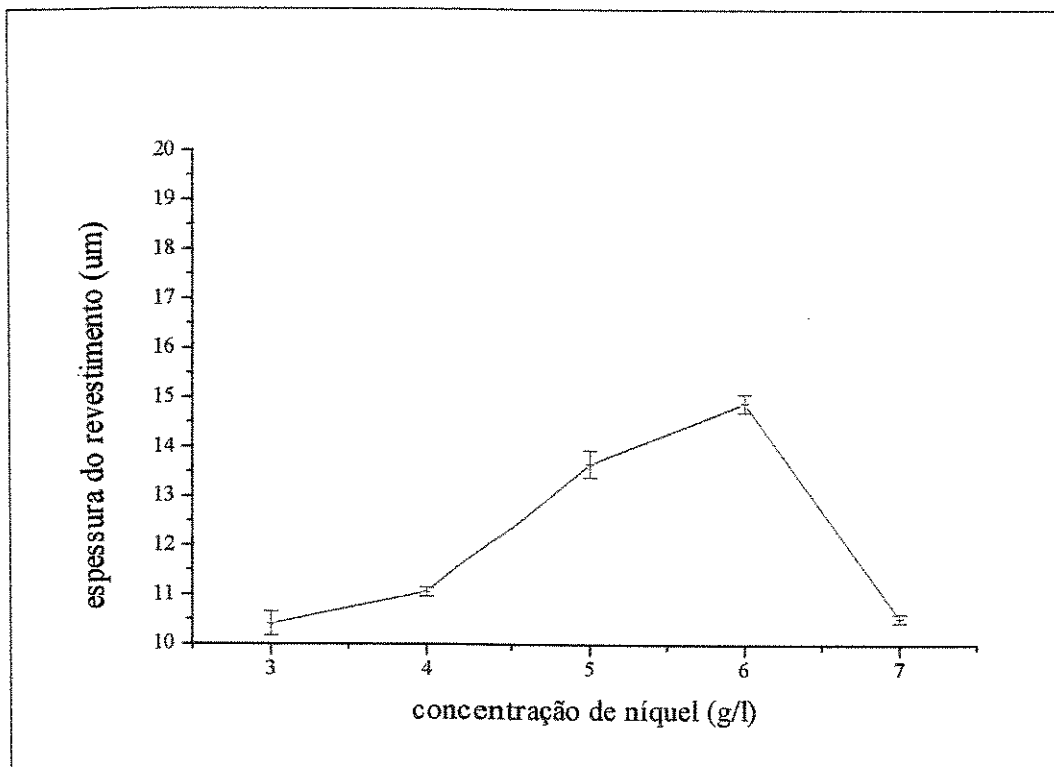


Figura 4.5. Análise comparativa da espessura do revestimento [μm] em função da concentração de níquel [g/l] para as amostras 5, 8, 9, 10 e 11.

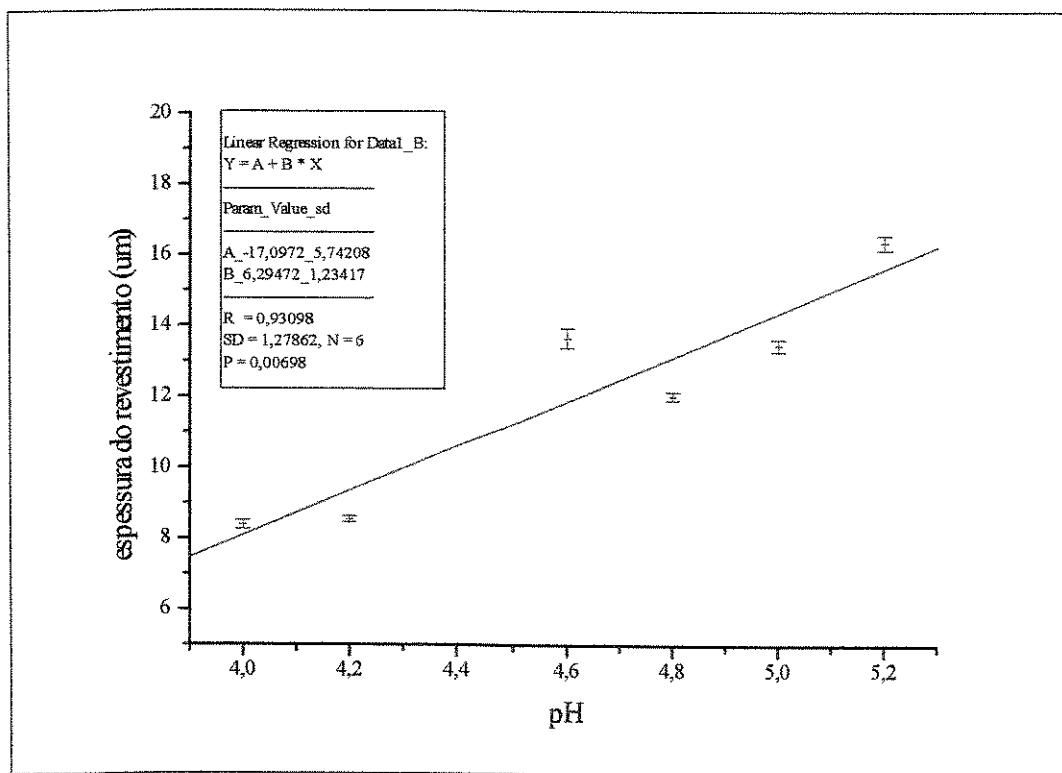


Figura 4.6. Análise comparativa da espessura do revestimento [μm] em função do pH para as amostras 5, 12,13,14,15 e 16.

Analisando a figura 4.4, observa-se que os extremos de temperatura (70 e 100°C) não apresentaram depósito de níquel químico. Já a faixa ideal (85-95°), no que diz respeito às condições operacionais, apresenta os revestimentos de maior espessura. O aumento da espessura do revestimento com o incremento de temperatura, para a faixa de 70 a 90°C, é confirmada pelos estudos de Dennis e Such *[Dennis, 1986]*. Estes dados enfatizam a necessidade de um controle restrito da temperatura em condições práticas, pois assim como uma pequena variação de 5°C produz um incremento na espessura do revestimento (observa-se o crescimento de 85 a 90°C), pode-se também criar uma condição em que não haja depósito (observa-se de 95 a 100°C).

A figura 4.5 demonstra a importância da concentração do íon metálico para a produção de revestimentos mais espessos. Como se pode observar, existe um limite ideal para esta concentração, entre 5 e 6g/l. Acima deste limite, o aumento da concentração acarreta uma redução brusca na espessura do depósito. Dentre os parâmetros avaliados, a variação na concentração do íon metálico apresentou a menor influência sobre a espessura do revestimento, porém não se trata, neste caso, de um efeito insignificante, como afirmam Dennis e Such *[Dennis, 1986]*.

A figura 4.6 mostra o crescimento da espessura do depósito com o aumento do pH. Esta tendência foi observada por Lowenheim *[Lowenheim, 1978]* em banhos ácidos. É importante salientar que a faixa de pH estudada neste trabalho é especialmente importante por conter os valores usuais de operação destes banhos. Os revestimentos produzidos acima da faixa recomendada (4,6-4,9) apresentam espessuras maiores, porém possuem problemas de aderência, como será estudado mais adiante.

4.4. Análise da microdureza dos revestimentos

A tabela 4.1 apresenta a microdureza Vickers (HV) dos revestimentos produzidos nas temperaturas de 85, 90 e 95°C. As figuras 4.7 e 4.8 representam os gráficos das microdurezas Vickers (HV) em função dos parâmetros concentração de níquel [g/l] e pH, respectivamente. Foram utilizados, para a elaboração destes gráficos, os resultados obtidos para a amostra padrão (n°5) e as amostras 8 a 11 (figura 4.7); amostra padrão (n°5) e as amostras 12 a 16 (figura 4.8). As linhas vermelhas representam o ajuste das curvas através do método de regressão linear.

Tabela 4.1. Microdurezas Vickers das amostras 4, 5 e 6.

<i>Amostra</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Microdureza (HV)</i>
4	temperatura	85°C	532 ± 9
5	temperatura	90°C	769 ± 3
6	temperatura	95°C	808 ± 8

Observa-se, pela análise da tabela acima, o crescimento do valor da microdureza Vickers com o aumento da temperatura dentro da condição operacional ideal de temperatura (85-95°C). Além disso, é interessante notar que a 95°C a dureza do revestimento de níquel químico se aproxima à do cromo duro. As medidas de dureza não são afetadas, de forma significativa, pelo conteúdo de fósforo dos depósitos, particularmente quando este é maior que 7%, o que é normalmente o caso [Dennis,1986].

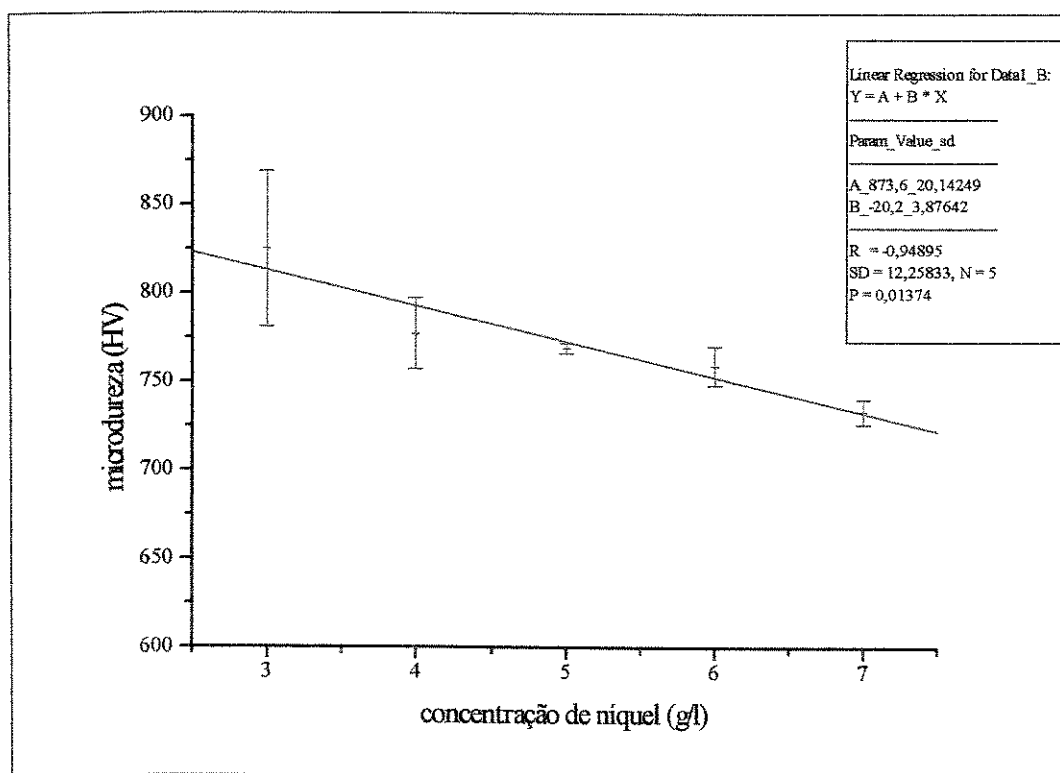


Figura 4.7. Análise da microdureza Vickers em função da concentração de níquel [g/l] para as amostras 5, 8, 9, 10 e 11.

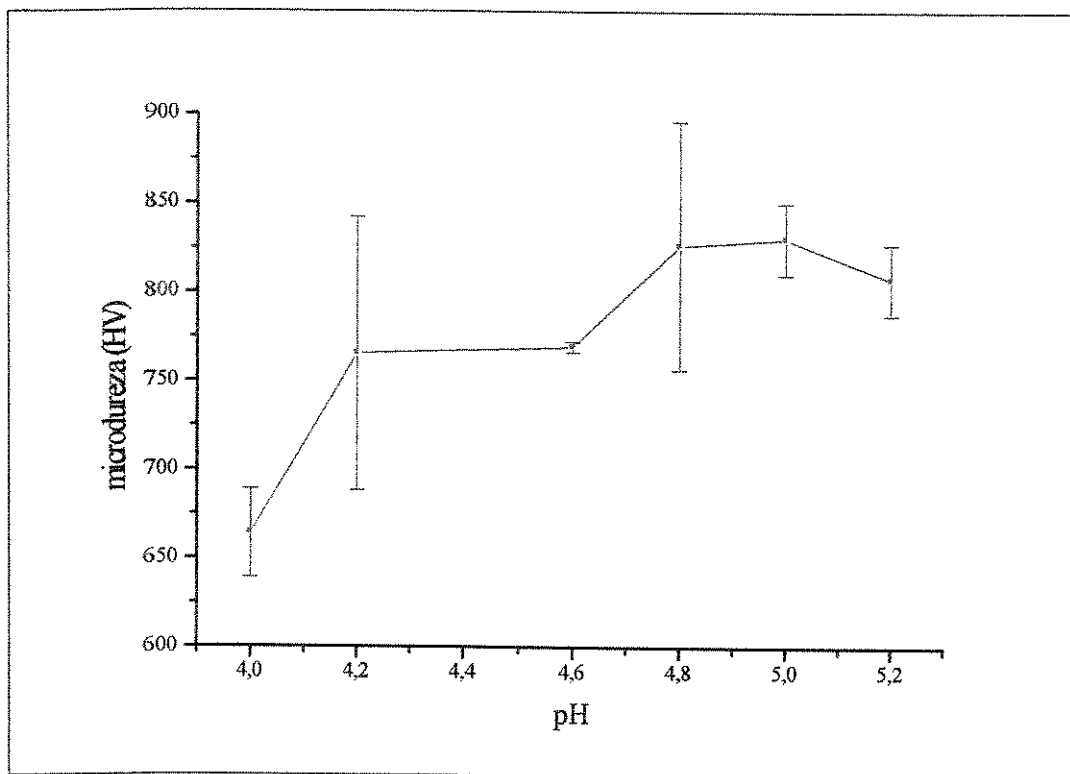


Figura 4.8. Análise da microdureza Vickers em função do pH para as amostras 5, 12,13,14,15,16.

Analisando a figura 4.7, tem-se uma pequena redução na microdureza Vickers dos revestimentos com o aumento da concentração de níquel, considerando-se a microdureza para a concentração 3g/l igual a 825 ± 44 e 733 ± 7 para a concentração igual a 7g/l.

A figura 4.8 demonstra um crescimento da microdureza Vickers até o pH 5,0, apresentando um pequeno decaimento para o pH 5,2. Os grandes erros presentes nestas medidas, em especial, são resultado da dificuldade em se medir manualmente as diagonais impressas pelas pequenas cargas envolvidas.

4.5. Análise do potencial de corrosão dos revestimentos

As figuras 4.9, 4.11 e 4.13 representam, respectivamente, os gráficos dos potenciais de corrosão, expressos em Volts, em função do tempo, expresso em minutos. Foram utilizados, para a elaboração destes gráficos, os resultados obtidos para as amostras 2 a 6 (figura 4.9); a amostra padrão (nº5) e as amostras 8, 10 e 11 (figura 4.11); amostra padrão (nº5) e as amostras 12 a 16 (figura 4.13).

As figuras 4.10, 4.12 e 4.14 representam, respectivamente, os gráficos dos potenciais de corrosão [V] para as mesmas amostras acima, em função dos parâmetros temperatura [°C], concentração de níquel [g/l] e pH, para o tempo de ensaio igual a 70 minutos. As linhas vermelhas representam o ajuste das curvas através do método de regressão linear (figura 4.12) e exponencial decrescente (figura 4.14).

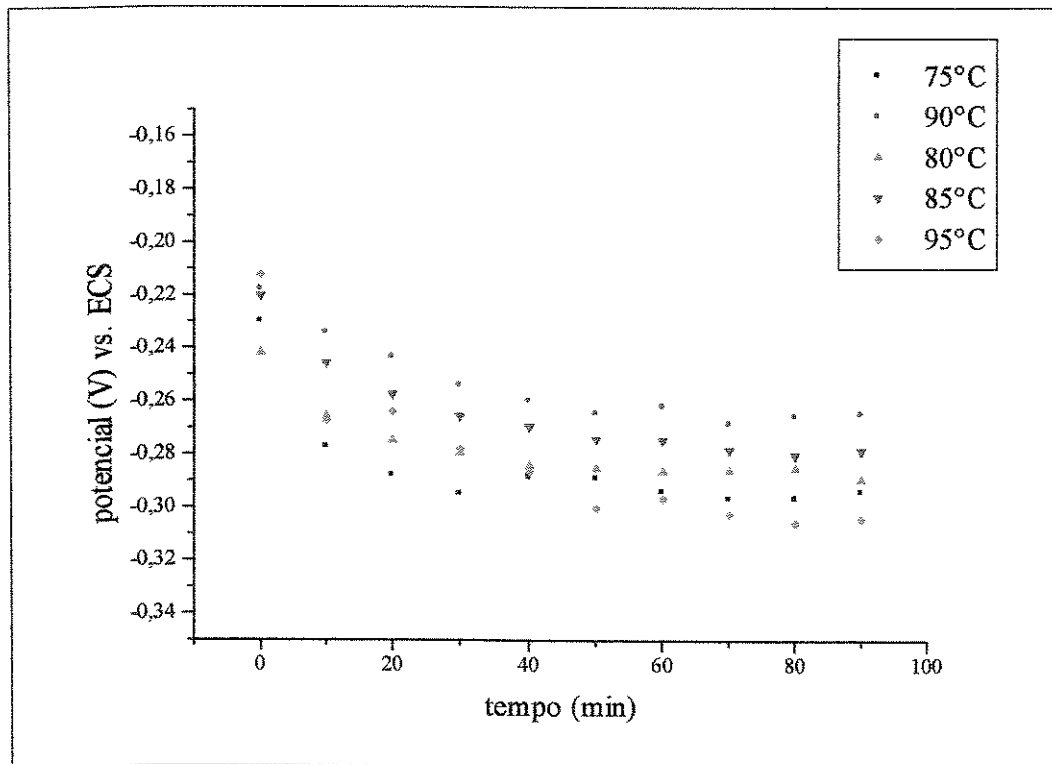


Figura 4.9. Análise dos potenciais de corrosão em função do tempo para as amostras depositadas nas temperaturas especificadas.

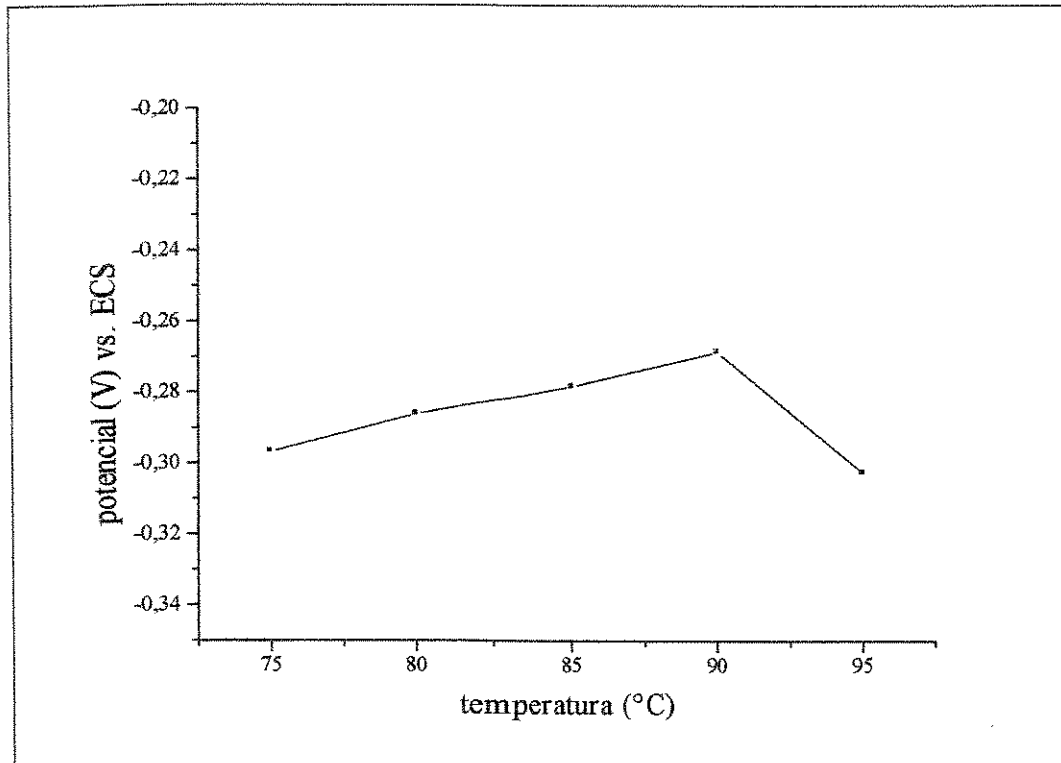


Figura 4.10. Análise dos potenciais de corrosão para o tempo 70 minutos de ensaio [parâmetro temperatura].

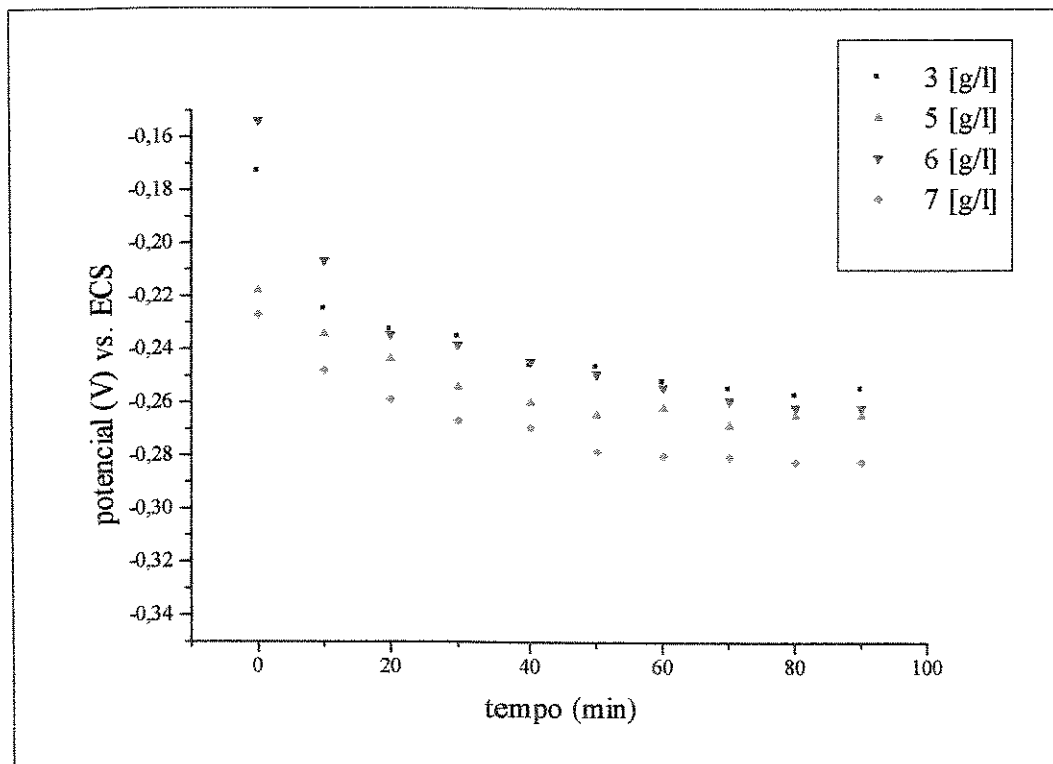


Figura 4.11. Análise dos potenciais de corrosão em função do tempo, para as amostras depositadas nas concentrações de níquel especificadas.

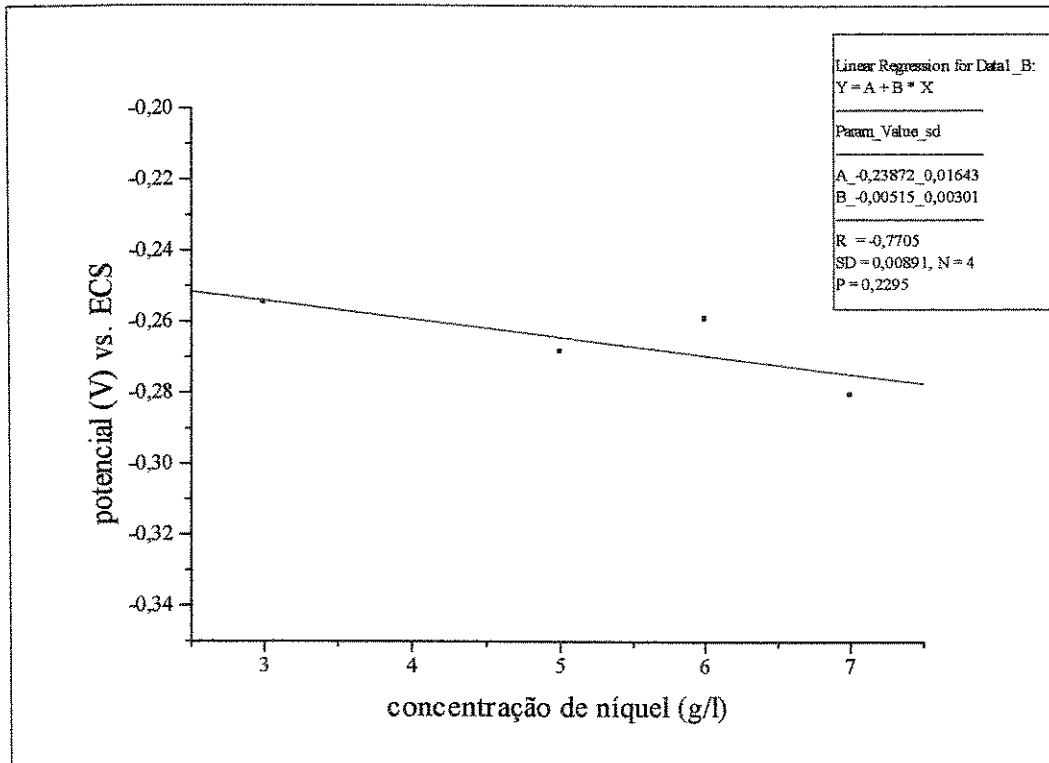


Figura 4.12. Análise dos potenciais de corrosão para o tempo 70 minutos de ensaio [parâmetro concentração de níquel].

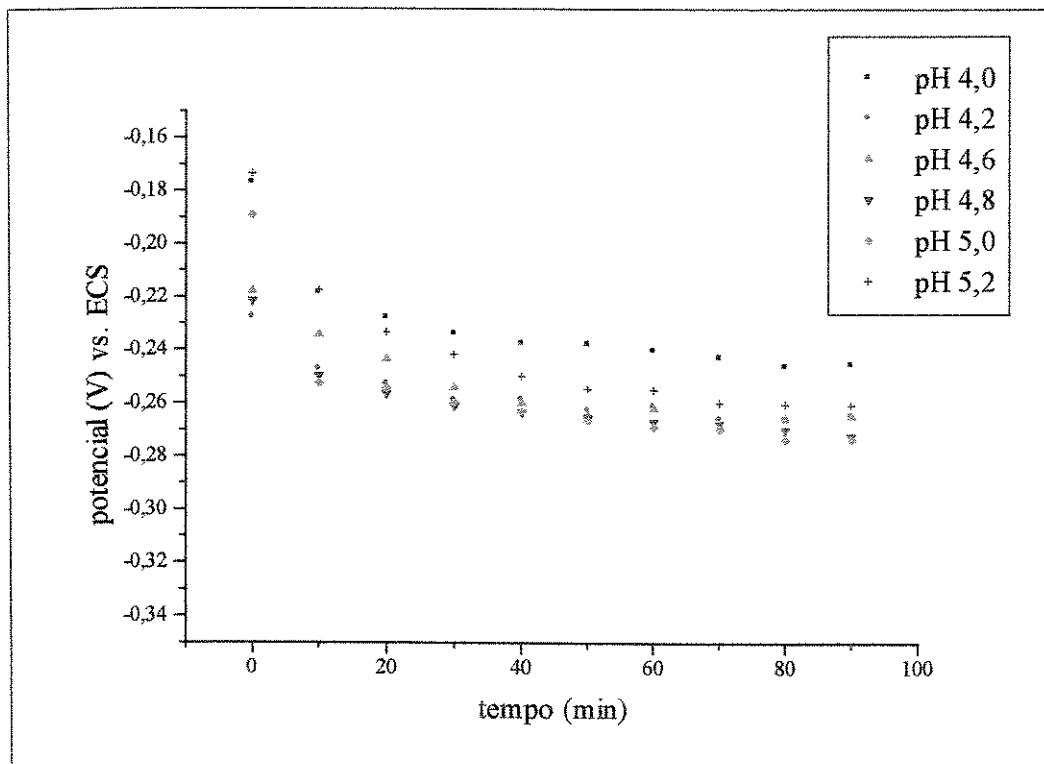


Figura 4.13. Análise dos potenciais de corrosão em função do tempo, para as amostras depositadas nas condições de pH especificadas.

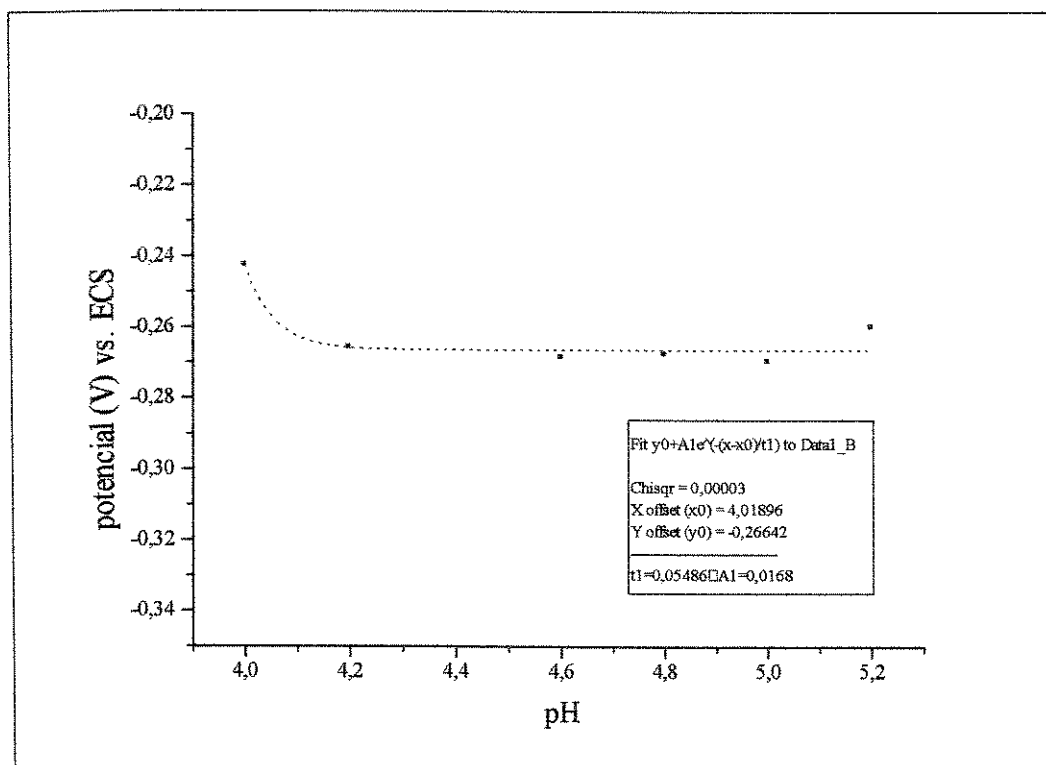


Figura 4.14. Análise dos potenciais de corrosão para o tempo 70 minutos de ensaio [parâmetro pH].

Analisando a figura 4.9, observa-se que, durante o ensaio, o potencial de corrosão evoluiu para valores menos nobres (mais negativos) para todas as amostras. A amostra padrão (n°5), a partir do tempo igual a 10 minutos, manteve os valores de potencial mais nobres durante todo o ensaio, seguida pelas amostras produzidas nas temperaturas de 85 e 80°C, respectivamente. Pode-se visualizar que as amostras produzidas em condições extremas de temperatura (75 e 95°C), descartando-se aquelas em que não houve depósitos, apresentam os valores de potencial menos nobres, o que lhes confere menor resistência à corrosão.

A figura 4.10 mostra que a temperatura exerce influência significativa no potencial de corrosão, deslocando-o para valores mais nobres (mais positivos), atingindo o máximo em torno de 90°C. Este valor se localiza no centro da faixa de temperatura recomendada para a operação do banho de níquel químico brilhante [Surtec do Brasil, 2000]. Esta influência da temperatura no potencial de corrosão parece estar relacionada com o conteúdo de fósforo do depósito, já que, com exceção da amostra produzida a 95°C, quanto maior o conteúdo de fósforo mais nobre é o potencial de corrosão. Segundo Parker [Parker, 1996], a partir de 4,5% de fósforo a corrosão ácida decresce com o incremento de fósforo até a concentração de 10,5%, quando se estabiliza.

A figura 4.11 mostra que o potencial de corrosão do parâmetro concentração de níquel, assim como ocorreu para o parâmetro temperatura, evolui para valores menos nobres durante a realização do ensaio.

Pode-se concluir, pela análise do gráfico 4.12, que a concentração de níquel, dentro dos valores estudados, parece não exercer influência significativa sobre o potencial de corrosão. Contudo, assim como acontece para o teor de fósforo, a curva do potencial declina com o aumento da concentração do íon metálico.

Novamente, analisando a figura 4.13, pode-se observar que o potencial de corrosão evolui para valores menos nobres para todas as amostras. Os valores de pH extremos estudados, 4,0 e 5,2 apresentaram, nesta ordem, os potenciais mais nobres, o que lhes confere maior resistência à corrosão.

A figura 4.14 demonstra que, assim como se conclui para o parâmetro concentração de níquel, parece que o parâmetro pH não exerce influência significativa sobre o potencial de corrosão. Este fato pode estar relacionado com a influência não significativa da variação do pH sobre o teor de fósforo do revestimento dentro da faixa estudada.

4.6. Análise da aderência dos revestimentos

A tabela 4.2 mostra o grau de aderência estabelecido em função da largura das trincas promovidas pelo teste de dobramento.

Tabela 4.2. Graus de aderência dos revestimentos de níquel químico.

<i>Amostra</i>	<i>Valor do parâmetro</i>	<i>Largura das trincas</i>	<i>Grau de aderência</i>
<i>2</i>	75°C	Muito finas	Excelente
<i>3</i>	80°C	Muito finas	Excelente
<i>4</i>	85°C	Finas	Muito bom
<i>5</i>	90°C	Médias	Bom
<i>6</i>	95°C	Largas	Regular
<i>8</i>	3g/l	Médias	Bom
<i>9</i>	4g/l	Médias	Bom
<i>10</i>	6g/l	Largas	Regular
<i>11</i>	7g/l	Largas	Regular

<i>Amostra</i>	<i>Valor do parâmetro</i>	<i>Largura das trincas</i>	<i>Grau de aderência</i>
12	pH 4,0	Finas	Muito bom
13	pH 4,2	Finas	Muito bom
14	pH 4,8	Médias	Bom
15	pH 5,0	Largas	Insuficiente
16	pH 5,2	Largas	Insuficiente

As amostras que apresentaram grau de aderência excelente ou muito bom (2,3,4,12,13) possuem espessura de revestimento inferior a 10 μ m. Já as que apresentaram grau de aderência bom, possuem espessura de revestimento entre 10 e 15 μ m. Desta forma, o grau de aderência seria melhor quanto mais fino se apresentasse o depósito de níquel químico. Somente as amostras 15 e 16 apresentaram aderência insuficiente, pois, após o teste de dobramento, houve o desprendimento do revestimento.

4.7. Síntese dos resultados

A tabela 4.3 é um resumo dos resultados obtidos neste trabalho. Esta tabela permitiria à empresa prestadora de serviços de galvanoplastia buscar quais parâmetros de deposição devem ser considerados para a produção dos revestimentos, atendendo ao enfoque dado pelo cliente.

Tabela 4.3. Síntese das propriedades das amostras.

<i>Enfoque</i>	<i>Amostras [n°] parâmetro [valor]</i>													
	<i>Temperatura [°C]</i>					<i>concentração. de níquel [g/l]</i>					<i>pH</i>			
	2 [75]	3 [80]	4 [85]	5 [90]	6 [95]	8 [3]	9 [4]	10 [6]	11 [7]	12 [4,0]	13 [4,2]	14 [4,8]	15 [5,0]	16 [5,2]
<i>Espessura do revestimento</i>				X	X	X	X	X	X			X	X	X
<i>Teor de fósforo</i>			X	X	X	X	X	X	X	X				
<i>Microdureza</i>				X	X	X	X	X			X	X	X	X
<i>Resistência à corrosão</i>		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>Aderência</i>	X	X	X	X		X	X			X	X	X		

Para a elaboração da tabela 4.3, considerou-se:

- **Espessura do revestimento:** foram contabilizados os revestimentos com espessuras iguais ou superiores a $10\mu\text{m}$;
- **Teor de fósforo:** foram contabilizados os conteúdos de fósforo iguais ou superiores a 8%at;
- **Microdureza:** foram contabilizadas as microdurezas Vickers iguais ou superiores a 769 ± 3 (microdureza apresentada pela amostra padrão de número 5);
- **Resistência à corrosão:** foram contabilizadas as amostras que apresentaram potencial de corrosão iguais ou superiores ao da amostra 3 (potencial de corrosão = -0,2862 V). Agiu-se desta forma, pois a temperatura de deposição se apresenta como parâmetro crítico para os potenciais e, em especial, a amostra 3 apresenta um valor intermediário de nobreza de potencial de corrosão;
- **Aderência:** foram contabilizadas as amostras que apresentaram grau de aderência igual ou superior ao conceito “bom”.

Avaliando esta tabela, pode-se visualizar que a amostra padrão (nº5), assim como as amostras 8 e 9, preenche todas as propriedades de enfoque. Somado a isto, observa-se uma concentração de exigências atendidas, segundo as considerações acima, em torno da mesma.

Capítulo 5

Conclusões

A niquelação química se apresenta como um importante instrumento da indústria de tratamento de superfície para a obtenção de revestimentos de qualidade, sendo esta avaliada através das propriedades mecânicas e eletroquímicas do depósito e do ponto de vista ambiental.

A aparência do depósito, assim como as suas propriedades, são dependentes dos cuidados dispensados à formulação e ao controle da solução de revestimento.

Ao se estudar a flexibilidade do processo de produção e a qualidade dos revestimentos de níquel químico brilhante, através das modificações impostas às condições operacionais, pode-se afirmar que o parâmetro temperatura mostrou ser o mais crítico, provocando alterações significativas nas propriedades da camada. Portanto, o uso de controladores digitais é extremamente recomendável. A afirmação acima contraria as especulações iniciais, as quais levavam a crer que o parâmetro concentração de níquel seria o mais crítico.

Portanto, o aquecimento prévio das peças, através da imersão em água quente em etapa anterior ao processo de deposição, pode ser aplicado para evitar que a temperatura da solução de revestimento seja alterada, principalmente quando volumes reduzidos de banho estão envolvidos.

A amostra produzida nas condições operacionais ideais (amostra nº5), recomendadas pelo fabricante da solução de revestimento, mostrou excelente desempenho quanto às propriedades teor de fósforo, espessura do revestimento, microdureza Vickers, resistência à corrosão e aderência, pois superou, em muitos casos, os índices estabelecidos pelo próprio fabricante.

Contudo, modificações nas condições operacionais permitem valorizar uma ou mais propriedades, de acordo com a necessidade do cliente, pois o mesmo pode estar interessado em uma propriedade específica do depósito de níquel químico. Para tanto, deve-se respeitar o equilíbrio do sistema solução-revestimento.

Por conseguinte, torna-se interessante o uso da tabela 4.3, síntese das propriedades das amostras, a qual permite conciliar duas ou mais propriedades, tais como, espessura do revestimento e aderência. A tabela também revela que as amostras de nº8 e 9, assim como ocorreu para a amostra padrão (nº5), atendem a todas as propriedades de enfoque.

Referências Bibliográficas

ACHAR, F.S. *Estudo de Microdureza em Revestimentos Metálicos: Uma Técnica para Medida Direta sobre a Superfície*. Campinas, 1994. 102 f. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. *ASTM B 571 - 79*: Standard Test Methods for Adhesion of Metallic Coatings, part 9 in Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1979.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. *ASTM B 578 - 87*: Standard Test Method for Measurement of Microhardness of Electroplated Coatings, vol. 02.05. Philadelphia, 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. *ASTM E 3 - 80*: Methods of Preparation of Metallographic Specimens, vol. 03.03. Philadelphia, 1980.

BATES, J. Why use electroless nickel today? *Plating and Surface Finishing*, v.85, n.5, pp.14-16, 1998.

BAUDRAND, D., DURKIN, B. Automotive applications of electroless nickel. *Metal Finishing*, v.96, n.5, pp.20, 22-24, 1998.

BERÇOT, P., GROSJEAN, A., REZRAZI, M. Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into electroless nickel deposits. *Surface and Coatings Technology*, v.130, n.2-3, pp.252-256, 2000.

BERTAZZOLI, R. *Tratamento Superficial dos Metais*. Apostila do curso de graduação em Engenharia Mecânica. Campinas: Unicamp, 1987.

BROOMAN, E.W. Corrosion performance of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings-Part I. *Metal Finishing*, v.98, n.7, pp.38-43, 2000.

BURGESS, J. Electroless plating. *Finishing*, v.24, n.12, pp.18-19, 2000.

CASTILLO, E.J., HINTERMANN, H.E., LEWIS, B., PUCHI, E.S., STAIA, M.H. Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating. *Surface and Coatings Technology*, v.86-87, n.1-3, pp.598-602, 1996.

CHUBA, B.R., COLARUOTOLO, J., MISERCOLA, A., TRACY, R.P. Corrosion and economics of electroless nickel coatings in chemical process environments. *Materials Performance*, v.25, n.8, pp.21-29, 1986.

DELAUNOIS, F., JACOB-DULIERE, M., LIENARD, P., PETITJEAN, J.P. Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys. *Surface and Coatings Technology*, v.124, n.2-3, pp.201-209, 2000.

DENG, H., MØLLER, P. Effects of pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings. *Plating and Surface Finishing*, v.81, n.3, pp.73-77, 1994.

DENNIS, J.K., SUCH, T.E. *Nickel and Chromium Plating*. 2nd ed. London: Butterworths, 1986. Cap.11-Autocatalytic deposition of nickel, pp.269-285.

DUNCAN, R.N. Corrosion resistance of high-phosphorus electroless nickel coatings. *Plating and Surface Finishing*, v.73, n.7, pp.52-57, 1986.

DUNCAN, R.N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties. *Plating and Surface Finishing*, v.83, n.11, pp.65-69, 1996.

ENGLEBERT, D. Tips for specifying electroless nickel coatings. *Machine Design*, v.72, n.21, pp.118, 2000.

ETT, R.H. *Deposição de Metais para Fins Técnicos*. Apostila do curso de Galvanoplastia. 9ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, 1995.

FELDSTEIN, M.D. Composite electroless nickel coatings for the aerospace & airline industries. *Plating and Surface Finishing*, v.85, n.11, pp. 248-252, 1998.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. Cap.1-Corrosão, p.1.

GONÇALVES, W.G. Foco no tratamento de efluentes. *Tratamento de Superfície*, nº95, p.3, 1999.

HAJDU, J., ZABROCKY, S. The future of electroless nickel. *Metal Finishing*, v.98, n.5, pp.42, 44-46, 2000.

HARRISON, L., HEU, R., MARTYAK, N.M., MCNEIL, M., NEIREDER, A.A., WETTERER, S. Structure of electroless nickel coatings. *Plating and Surface Finishing*, v.80, n.6, pp.60-64, 1993.

HENRY, J.R. Electroless (autocatalytic) plating. *Wear Cote International*, v.97, n.1, pp.431-442, 1999.

JEANMENNE, R.A. Electroless nickel plating is not “electro...less”. *Plating and Surface Finishing*, v.81, n.3, pp.39-42, 1994.

KIM, I., LEE, J.H., PARKER, K. Comparison of some mechanical and corrosion properties of electroless and electroplated nickel-phosphorus alloys. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.2, pp.62-66, 1989.

LOWENHEIM, F.A. *Electroplating*. New York: McGraw-Hill, 1978. Cap.17-Autocatalytic (“Electroless”) Plating, pp.389-403.

MA, U., GAWNE, D.T. Structure and wear of electroless nickel coating. *Materials Science and Technology*, v.3, n.3, pp.228-238, 1987.

MANISANKAR, P., SELVAM, M., SEVUGAN, K., SRINIVASAN, K.N. Effect of agitation in electroless nickel deposition. *Plating and Surface Finishing*, v.80, n.3, pp.56-58, 1993.

NAIR, P.K., RAMAMOORTHY, B., REDDY, V.V.N. A study on the wear resistance of electroless Ni-P/diamond composite coatings. *Wear*, v.239, n.1, pp.111-116, 2000.

PARKER, K. Electroless nickel: state of art. *Plating and Surface Finishing*, v.79, n.3, pp.29-33, 1992.

PARKER, K. The effect of nickel salts on electroless nickel plating. *Plating and Surface Finishing*, v.83, n.1, pp.70-71, 1996.

RAJAGOPAL, I., RAJAGOPALAN, S.R., RAJAM, K.S. Phosphorus content and heat treatment effects on the corrosion resistance of electroless nickel. *Plating and Surface Finishing*, v.77, n.9, pp.63-66, 1990.

REIDEL, W. *Electroless Nickel Plating*. England: Finishing publications, 1991.

SURTEC DO BRASIL LTDA. Surtec 830B: processo de níquel químico brilhante – boletim técnico. São Bernardo do Campo, 2000.

WEIL, P., PAQUIN, J. The relationship between brightness and structure in electroplated nickel. *Journal of the Electrochemical Society*, v.107, n.2, pp.87-91, 1960.

YAO, M., ZHANG, Y.Z. Studies of electroless nickel deposits with low phosphorus content. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v.77, n.2, pp.78-83, 1999.