

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

**ELETRODEPOSIÇÃO DE NiP E
NiP+PARTÍCULAS POR
CORRENTE PULSADA**

Autor: Claudia Souto Cattani Aoki

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Célia M. A Freire

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

ELETRODEPOSIÇÃO DE NiP E NiP+PARTÍCULAS POR CORRENTE PULSADA

Autor: **Claudia Souto Cattani Aoki**

Orientador: **Prof^a. Dr^a. Célia Marina Alvarenga Freire**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação

Campinas, 2003

S.P. – Brasil

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

Dissertação de mestrado

ELETRODEPOSIÇÃO DE NiP E NiP+PARTÍCULAS POR CORRENTE PULSADA

Autor: **Claudia Souto Cattani Aoki**

Orientador: **Prof^a. Dr^a. Célia M. A Freire**

Prof^a. Dr^a. Célia Marina Alvarenga Freire – DEMA/FEM/UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Cecília A. C. Zavaglia – DEMA/FEM/UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki – Escola Politécnica - SP

Campinas, 7 de fevereiro de 2003

Dedico este trabalho ao meu Anjo, Carolina

Agradecimentos

Quero expressar meu reconhecimento pelo aprendizado e contribuições com que pude contar, sem os quais, dificilmente este trabalho se concluiria. Agradeço:

A Prof^a. Dr^a. Célia M. A. Freire, pela amizade, compreensão, paciência e por ter me aceito sob sua orientação. Agradeço a confiança e a atenção mim dedicada durante todos esses anos de convivência.

A Profa. Dra. Margarita Ballester, pela amizade, compreensão, paciência e pelas valiosas horas de discussão durante todo o trabalho. Agradeço também pela atenção dedicada ao longo desses anos de convivência.

Ao Prof. Rodnei Bertazzoli por proporcionar meu primeiro contato com a pesquisa através do LTS (Laboratório de Tratamento de Superfícies), do qual fui técnica durante muitos anos; onde recebi valiosos ensinamentos que se refletem em minha vida profissional e pessoal. Agradeço muito a oportunidade e os ensinamentos!

A Faculdade de Engenharia Mecânica por ter-me possibilitado a realização deste trabalho.

A todos os Professores do DEMA que tanto colaboraram para meu crescimento profissional.

A Rita Buso Jacon, pela amizade e aprendizado destes anos.

Aos meus companheiros de trabalho Sr.Laerte, “Zé” Luiz, Daniel, Maria do Carmo, Emilcio, Rafael, Claudemir e Fábio, por tornar as tarefas do dia-a-dia mais agradáveis.

Aos amigos Liana, Sidney, Zezinho, Mayard, Hipólito, Walmir, Gisela, Carmo e Gustavo pelo apoio, carinho, companhia e amizade.

A todos com os quais tive a oportunidade de conviver e trabalhar, e que tanto contribuíram para a minha formação profissional, científica e pessoal, meus sinceros agradecimentos.

Aos novos amigos do CPqD que me receberam com tanto carinho.

Agradeço ao Projeto RECOPE a oportunidade de trabalhar o tema que gerou essa dissertação.

“A Deus, por tudo que pude e pelo quanto me permitiu poder”.

Muito Obrigada

Claudia Souto Cattani Aoki

Sumário

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	v
Nomenclatura.....	vii
Abreviações.....	viii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
 Capítulo 1.....	 1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	8
1.3 Justificativa.....	9
1.4 Referências bibliográficas.....	13
 Capítulo 2 – Técnica de eletrodeposição por corrente pulsada.....	 15
2.1 Introdução.....	15
2.2 Formas de ondas para a técnica de corrente pulsada.....	17
2.2.1 Eletrodeposição por corrente pulsada unipolar.....	18
2.2.2 Eletrodeposição por corrente pulsada bipolar.....	19
2.3 Dupla camada elétrica.....	23
2.4 Transporte de massa e distribuição de corrente.....	25
2.5 Cinética das reações.....	29
2.6 Eletrocristalização e morfologia.....	30
2.7 Referências bibliográficas.....	32
 Capítulo 3 - Revestimentos de NIP e NIP com partículas incorporadas.....	 34
3.1. Revestimentos de níquel.....	34

3.2. Revestimentos a base de níquel.....	35
3.3. Processo de deposição química.....	36
3.3.1. Revestimentos de NiP.....	37
3.3.1.1. Primeiro mecanismo de deposição química do NiP.....	37
3.3.1.2. Segundo mecanismo de deposição química do NiP.....	39
3.3.1.3. Terceiro mecanismo de deposição química do NiP.....	39
3.3.2. Revestimento NiP com partículas incorporadas.....	41
3.4. Processo de deposição por corrente contínua.....	42
3.4.1. Revestimento de NiP.....	42
3.4.1.1. Primeiro mecanismo de eletrodeposição de NiP.....	44
3.4.1.2. Segundo mecanismo de eletrodeposição de NiP.....	44
3.4.1.3. Terceiro mecanismo de eletrodeposição de NiP.....	46
3.4.2. Revestimento de NiP com partículas incorporadas.....	51
3.5. Processo de deposição por corrente pulsada.....	53
3.5.1. Revestimento de NiP.....	54
3.5.2. Revestimentos de NiP com partículas incorporadas.....	57
3.6. Referências bibliográficas.....	58
Capítulo 4 - Materiais e Métodos.....	61
4.1 Introdução.....	61
4.1.1. Eletrólito.....	62
4.1.2. Eletrodo de trabalho.....	63
4.1.3. Obtenção dos eletrodepósitos.....	64
4.2. Metodologia para de eletrodeposição de NiP.....	65
4.2.1. Voltametria.....	66
4.2.2. Curvas cronoamperométricas.....	66
4.2.3. Eletrodeposição por corrente pulsada.....	66
4.2.3.1. Efeito da variação dos tempos “on” e “off”.....	67
4.2.4. Eletrodeposição por corrente contínua.....	71
4.2.5. Deposição química do NiP.....	71
4.3. Tratamento térmico.....	72
4.4. Caracterização dos codepósitos.....	72
4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	72

4.4.2. Teste de.....	73
4.4.3. Difração de raios-X.....	74
4.4.4 Ensaio de Aderência.....	75
4.4.5 Medida de espessura.....	75
4.4.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	76
4.4.7 Resistência à corrosão.....	76
4.4.7.1. Curva de polarização e extrapolação de Tafel.....	77
4.4.7.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	79
4.5. Referências bibliográficas.....	80
 Capítulo 5 - Resultados e Discussões.....	 82
5.1. Codepósitos de NiP.....	83
5.1.1. Voltametria cíclica.....	83
5.1.2. Cronoamperometria.....	86
5.1.3. Eletrodeposição por corrente pulsada.....	88
5.1.4. Difração de raios-X.....	92
5.1.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	94
5.1.6. Microdureza Vickers.....	95
5.1.7. Rendimento do eletrólito ($\mu\text{m/h}$).....	96
5.1.8. Influência da corrente de pico.....	98
5.1.9. Resistência à corrosão - Curva de Tafel.....	99
5.1.10. Resistência à corrosão - Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	102
5.2. Codepósitos de NiP com partículas incorporadas.....	104
5.2.1. Codepósitos de NiP com partículas de SiC incorporadas.....	105
5.2.2. Codepósitos de NiP com partículas de Al_2O_3 incorporadas.....	108
5.2.3. Codepósitos de NiP com partículas de terras raras.....	110
5.2.4. Codepósitos de NiP com partículas de PTFE.....	112
5.2.5. Codepósitos de NiP com partículas de Al_2O_3 e terras raras incorporadas.....	113
5.3. Referências bibliográficas.....	116
 Capítulo 6 – Conclusões.....	 117
6.1. Eletrodeposição de NiP por corrente pulsada.....	117
6.2. Eletrodeposição de NiP com partículas incorporadas.....	118

6.3. Comparação entre eletrodeposição por corrente contínua e corrente pulsada.....	119
6.4 Artigos Publicados.....	120
6.5 Sugestão para trabalhos futuros.....	120

Lista de figuras

1.1:	Ciclo de quarto tempos do motor de combustão interna.....	2
1.2:	Diagrama do ciclo Otto.....	3
1.3:	Esquemática da taxa de compressão.....	4
1.4:	Diagrama do ciclo diesel.....	5
1.5:	Detalhe posicionamento dos anéis no pistão de motores Ciclo Otto (a) e motes Ciclo Diesel (b).....	6
1.6:	Exemplo de anel de vedação utilizado no pistão.....	7
2.1:	Forma de onda gerada em equipamentos comerciais.....	18
2.2:	Representação esquemática de formas de onda quadradas empregadas à eletrodeposição pulsada simples, onde são observados somente pulsos catódicos para processos de deposição ou pulsos anódicos para o processo de anodização.....	19
2.3:	Representação esquemática de algumas formas de ondas quadradas empregadas à eletrodeposição pulsada reversa, onde são observados pulsos catódicos com intensidades maiores que os anódicos. Para processos de anodização são observados pulsos anódicos maiores que os catódicos.....	20
2.4:	Representação esquemática dos parâmetros que podem ser variados num processo de deposição por corrente pulsada simples, onde há somente a imposição de pulsos catódicos.....	21
2.5:	Curva esquemática dos fenômenos ocorridos durante a imposição de um dado potencial em função do tempo para um pulso simples.....	24
2.6:	Esquemática do fenômeno de difusão através da dupla camada metal/eletrolito.....	26
2.7:	Perfil da concentração versus espessura das camadas de difusão pulsante (δ_p) e estacionária (δ_e).....	29
3.1:	Relação entre o coeficiente de atrito e a distância em m para carga de 5N.....	42

3.2:	Representação esquemática do diagrama de Evans contendo as reações anódicas e catódica para a codeposição de NiP em função da concentração de fósforo no depósito.....	46
3.3:	Diagrama de fase NiP.....	47
3.4:	Variação da dureza em função da concentração de fósforo na liga.....	48
3.5:	Variação da concentração de fósforo no depósito de níquel em função da densidade de corrente	49
3.6:	Tamanho de grão calculado em função da concentração de fósforo presente no depósito.....	50
3.7:	Dureza Vickers apresentada pelo codepósito de NiP em função da concentração de carbeto de silício (SiC).....	51
3.8:	Relação entre o desgaste ocorrido nas amostras de NiP em função da concentração de carbeto de silício na liga.....	52
3.9:	Gráfico que apresenta a perda de massa durante o ensaio de desgaste em função do número de vezes de realização dos ciclos para amostras de NiP com partículas de carbeto de silício incorporadas.....	52
3.10:	Avaliação do potencial em função da densidade de corrente nos pulsos.....	56
3.11:	Variação do teor de P e da densidade de corrente aplicada em função do t_{on}	56
4.1:	Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada para o estudo de eletrodeposição de NiP e NiP com partículas incorporadas.....	64
4.2:	Montagem utilizada na obtenção dos revestimentos de NiP e NiP com partículas incorporadas.....	65
4.3:	Esquema das formas de onda geradas durante a variação dos tempos “on” (A) e “off” (B).....	69
4.4:	Montagem utilizada nos ensaios de resistência à corrosão dos revestimentos.....	76
4.5:	Curva típica de polarização com as regiões ativa/passiva do metal.....	77
4.6:	Diagrama genérico de Tafel de onde pode ser obtidos seus coeficientes para o cálculo da taxa de corrosão.....	78

5.1: Voltametrias cíclicas realizadas a temperatura ambiente nas velocidades de 10 mV/s e 20 mV/s.....	83
5.2: Comparação entre voltametrias com potenciais aplicados de -1V (1 pico) e -1,1V.....	84
5.3: Voltametrias cíclicas realizadas a -1,3V às temperaturas de 25°C e 60°C.....	86
5.4: Resultado do ensaio de cronoamperometria realizado a temperatura ambiente.....	87
5.5: Gráfico com o ajuste da curva obtido entre o potencial aplicado e a densidade de corrente média resultante.....	88
5.6: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 250°C.....	90
5.7: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 320°C.....	90
5.8: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 400°C.....	90
5.9: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 500°C.....	90
5.10: Morfologia da região da trinca de um codepósito de NiP tratado termicamente à 600°C.....	91
5.11: Detalhe da região sem trincas de uma amostra de NiP tratado termicamente à 600°C....	91
5.12: Detalhamento do interior da trinca presente no codepósito de NiP tratado termicamente à 700°.....	91
5.13: Detalhamento da morfologia observada no codepósito de NiP tratado termicamente à 800°.....	91
5.14: Microanálise química realizada por EDX no codepósito de NiP tratado a 800°C.....	92
5.15: Difractogramas de raios-X realizados em amostras de NiP sem tratamento térmico (5.15a) e com tratamento térmico de 400°C (5.15b) e 500°C (5.15c).....	93
5.16: Diagrama da análise calorimétrica exploratória diferencial realizada em revestimento de NiP.....	95
5.17: Valores de microdureza Vickers obtidos em amostras de NiP com e sem tratamento térmico.....	96
5.18: Curvas de Tafel obtidas para o aço e os revestimentos de NiP com e sem tratamento térmico em solução de H ₂ SO ₄ 0,5N.....	100
5.19: Diagrama de Bode em módulo de impedância realizados em H ₂ SO ₄ 0,5M.....	103

5.20: Diagrama de Bode em ângulo de fase realizados em H ₂ SO ₄ 0,5M.....	104
5.21: Detalhe das trincas iniciadas nas partículas de SiC incorporadas ao codepósito de NiP. Condições de deposição: $\gamma = 80\%$, $i_m = 80 \text{ mA/cm}^2$ e SiC com $20\mu\text{m}$ de $\varnothing$	106
5.22 Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de SiC com aproximadamente $8\mu\text{m}$ de diâmetro ($\gamma = 25\%$ e $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$).....	106
5.23: Morfologia da amostra de NiP com partículas de SiC($\varnothing = 8\mu\text{m}$) incorporadas obtidas na condição 7 da tabela 5.10 sem tratamento térmico.....	107
5.24: Morfologia da amostra de NiP com partículas de SiC($\varnothing = 8\mu\text{m}$) incorporadas obtidas na condição 7 da tabela 5.10 com tratamento térmico.....	107
5.25: Morfologia da amostra de NiP com adição de Al ₂ O ₃ obtida na condição 6 da tabela 5.11 ($\gamma = 67\%$ e $i_m = 67 \text{ mA/cm}^2$).....	109
5.26: Morfologia da amostra de NiP com adição de Al ₂ O ₃ obtida na condição 1 da tabela 5.11 ($\gamma = 50\%$ e $i_m = 50 \text{ mA/cm}^2$).....	109
5.27 Morfologia da amostra de NiP com adição de Al ₂ O ₃ obtida na condição 7 da tabela 5.11 ($\gamma = 25\%$ e $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$).....	109
5.28: Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de terras raras obtida na condição 1 da tabela 5.12 ($\gamma = 80\%$ e $i_m = 80 \text{ mA/cm}^2$).....	111
5.29: Morfologia da amostra de NiP com adição de terras raras obtida na condição 2 da tabela 5.12 ($\gamma = 50\%$ e $i_m = 50 \text{ mA/cm}^2$).....	111
5.30: Morfologia da amostra de NiP com adição de terras raras obtida na condição 6 da tabela 5.12 ($\gamma = 25\%$ e $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$).....	111
5.31: Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de PTFE obtida na condição 6 da tabela 5.13 ($\gamma = 25\%$ e $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$).....	113
5.32: Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de Al ₂ O ₃ e terras raras. Micrografia da seção transversal do revestimento.....	114
5.33: Detalhe da morfologia apresentada pela amostra de NiP com adição de partículas de Al ₂ O ₃ e terras raras.....	114

Lista de tabelas

3.1:	Dureza e coeficiente de atrito do NiP+PTFE.....	42
3.2:	Variação da concentração de P e sua influência na dureza do NiP,com e sem tratamento térmico.....	48
4.1	Composição química dos eletrólitos para obtenção de revestimentos de NiP e NiP com partículas incorporadas.....	62
4.2:	Condições de eletrodeposição dos revestimentos de NiP.....	68
4.3:	Variação do tempo de pulso catódico (“on”) na eletrodeposição do NiP.....	68
4.4:	Variação do tempo de pulso nulo ou “off” na eletrodeposição do NiP.....	69
4.5:	Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de Al ₂ O ₃ .incorporadas.....	70
4.6:	Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de SiC incorporadas	70
4.7:	Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de terras raras incorporadas.....	71
4.8:	Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de PTFE incorporadas.....	71
5.1:	Potenciais de equilíbrio das prováveis reações ocorridas durante o processo de eletrodeposição do NiP.....	85
5.2:	Resultado da microanálise por EDX realizada nas amostras de NiP obtidas na faixa de densidade de corrente de 100 mA/cm ² a 800 mA/cm ²	89
5.3:	Prováveis estruturas cristalinas presentes nos eletrodepósitos antes e após tratamento térmico.....	
5.4:	Comparação de microdureza Vickers de revestimentos de cromo e níquel.....	96
5.5:	Comparação entre o rendimento do banho de NiP (µm/h) desenvolvido no laboratório e banho comercial preparado em duas diluições diferentes.	97

5.6: Teor de fósforo no depósito em função do aumento da corrente de pico.....	98
5.7: Taxa de deposição de NiP a altas correntes.....	99
5.8: Potenciais de corrosão obtidos da extrapolação de Tafel.....	101
5.9: Taxa de corrosão dos revestimentos de NiP e do aço.....	101
5.10: Parâmetro utilizados na codeposição de NiP com adição de partículas de SiC.....	105
5.11: Parâmetro utilizados na codeposição de NiP com adição de partículas de Al ₂ O ₃	108
5.12: Parâmetros utilizados na codeposição de NiP com adição de partículas de terras raras.....	110
5.13: Parâmetros utilizados na codeposição de NiP com adição de PTFE.....	112

Nomenclatura

Letras Latinas

d_{hkl}	[Å]
F – constante de Faraday	[96540 C]
i_a – densidade de corrente de pulso anódico ou nulo	[mA/cm ²]
I_c – densidade de corrente de pulso catódico	[mA/cm ²]
I_m – densidade de corrente média	[mA/cm ²]
I_p – densidade de corrente de pico	[mA/cm ²]
m – massa do depósito	[g]
M – massa molecular	[g]
R _p – resistência à polarização anódica	[ohm]
T – temperatura	[°C]
t - tempo	[min, s, ms, µs]
t _{on} – tempo de pulso	[ms, µs]
t _{off} – tempo entre pulsos	[ms, µs]

Letras gregas

γ- ciclo de trabalho	[%]
η - eficiência de corrente	[%]
λ - comprimento de onda	[Å]

Abreviações

ECS – eletrodo de calomelano saturado

EDX – energia dispersiva de raios-X

HV – número de dureza Vickers

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PDF – Powder diffraction file

Sigla

ASTM – American Society for Testing and Materials

Resumo

AOKI, Claudia Souto Cattani , *Eletrodeposição de NiP e NiP+Partículas por corrente pulsada*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. X p. Dissertação (Mestrado)

A obtenção de revestimento de níquel com alto teor de fósforo através da técnica de deposição por corrente pulsada e seu posterior tratamento térmico foram o objetivo deste estudo. Estes revestimentos foram analisados em suas características estruturais através de difração de raios-X, levantamento da microdureza obtida, características morfológicas através de MEV, quanto a sua composição química por EDS. através de curvas de impedância eletroquímica. Observa-se que com tratamento térmico entre 400°C e 500°C , por uma hora o revestimento atinge elevada dureza e é acompanhada por uma recristalização do depósito e um aumento de sua resistência à corrosão. Posteriormente, foram adicionadas partículas duras (SiC, Al₂O₃ e TR) e partículas autolubrificantes (PTFE), com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e anticorrosivas dos revestimentos.

Palavras-chave

níquel-fósforo, níquel-fósforo-partículas, corrente pulsada, eletrodeposição, dureza, tratamento térmico, resistência à corrosão, morfologia, voltametria cíclica, extrapolação de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Abstract

Aoki, Claudia Souto Cattani, *Electrodeposition of NiP and NiP + Particles for pulsed current*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 180 p. Dissertação (Mestrado)

This study has the purpose of the development of metallic coatings – NiP by pulse plating. The coatings composition and morphology is analyzed by scanning electron microscopy, the structure is determined by X-Ray diffractometry. It is observed that the heat treatment of the samples for 1 hour at 400⁰C and 500⁰C produces an increase of micro-hardness and increase of corrosion resistance caused by a recrystallization of the deposited layer. Moreover, it has been attach hard particles (SiC, Al₂O₃ e TR) and dry selflurificant particles (PTFE), with purpose of to obtain better mechanical and corrosion properties.

Key-words

Nickel-phosphorous, pulsed electroplating, electrodeposition, hardness, heat treatment, corrosion resistance, morphology, cyclic voltametry, Tafel extrapolation, impedance.

Capítulo 1

1.1 Introdução

A força necessária para movimentar um automóvel pode ser produzida de várias maneiras. No passado já foram acionados por vapor ou eletricidade. Atualmente estão sendo movidos, na grande maioria, por motores de combustão interna, que convertem energia térmica em mecânica, produzindo calor com a queima da mistura ar/combustíveis (gasolina, álcool, diesel entre outros).

A maioria dos motores de combustão interna utiliza o princípio do pistão dotado de um movimento que produz "Trabalho" através de uma biela no interior do cilindro, seguindo um ciclo de quatro tempos, pois neste ciclo se observam quatro tempos distintos:

A maioria dos motores de combustão interna realiza trabalho utilizando o princípio do pistão dotado de movimento através de uma biela no interior do cilindro seguindo um ciclo de quatro tempos conforme ilustra a figura 1.1. [RAHDE, 2001]

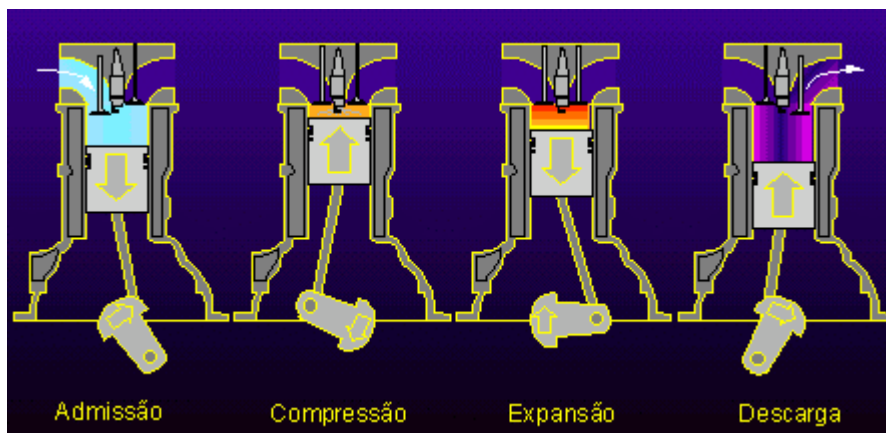


Figura 1.1: Ciclo de quatro tempos do motor de combustão interna.

No primeiro tempo ou admissão, o pistão desce introduzindo a mistura ar-combustível para dentro do cilindro, através da válvula de admissão nos motores de Ciclo Otto, entretanto, no ciclo diesel apenas o ar é introduzido.

O segundo tempo ou compressão, o pistão sobe com as válvulas de admissão e descarga fechadas, comprimindo a mistura.

Na expansão ou terceiro tempo, para os motores movidos a gasolina ou álcool, pouco antes do pistão chegar na parte superior do cilindro (continuando a fase de compressão), o sistema de ignição produz a centelha (faísca) entre os eletrodos da vela inflamando a mistura causando uma explosão e os gases resultantes da combustão forçam o pistão para baixo. Para motores a diesel apenas o ar é comprimido até o ponto morto superior onde se dará a injeção de combustível ocorrendo em seguida a explosão, sem ignição por centelhamento.

Na descarga ou quarto tempo, a válvula de descarga se abre e o pistão sobe forçando os gases queimados a saírem do cilindro.

A diferença básica entre motores de modelo “Ciclo Otto” e “Ciclo Diesel” está na forma de ignição da mistura ar/combustível. Na primeira, a ignição da mistura é feita por centelhamento das velas. Na segunda a ignição é feita através da compressão.

Detalhando o modelo “Ciclo Otto”, o comportamento da pressão em função volume dentro da câmara está representado na figura 1.2, onde há quatro transformações, sendo duas adiabáticas e duas isométricas alternadas.

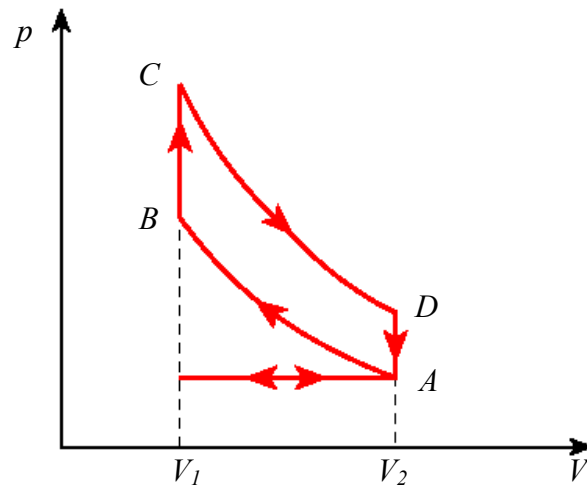


Figura 1.2: Diagrama do ciclo Otto.

A mistura de vapor de gasolina ou álcool e ar é admitida (A) na câmara de combustão e é comprimida adiabaticamente (B). A mistura sofre a ignição (C), começa a expansão adiabática dos gases (D) realizando trabalho. Do ponto (D) para (A) ocorre a descarga com o resfriamento a volume constante completando o ciclo Otto de combustão interna.

Neste modelo V_1 e V_2 são os volumes mínimo e máximo da mistura no cilindro respectivamente.

A relação V_2/V_1 é chamada de taxa de compressão, que é da ordem de 8 para um motor moderno de combustão interna.

A figura 1.3 traz um detalhamento do funcionamento do motor de combustão interna.

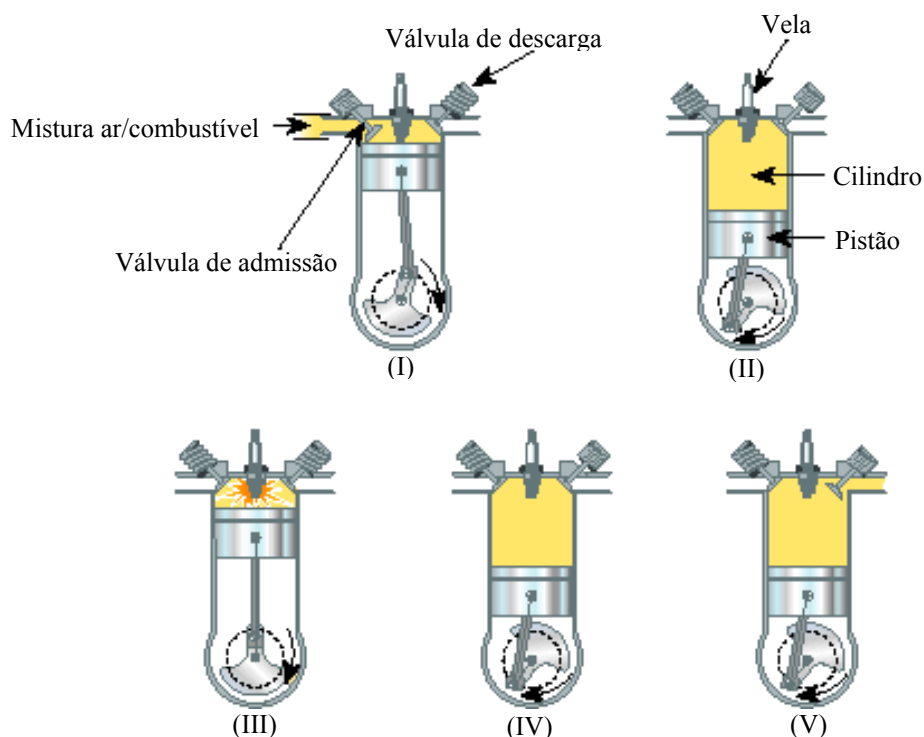


Figura 1.3: Esquemática da taxa de compressão.

- (I) Admissão: com a entrada da mistura de vapor de gasolina e ar na câmara de combustão, o pistão desce e o volume atinge V_2 .
- (II) Compressão: o pistão sobe e reduz o volume da mistura de V_2 para V_1 .
- (III) Ignição: com o volume constante, acontece a ignição da gasolina com o aumento da pressão e da temperatura da mistura.
- (IV) Expansão: o pistão desce, aumentando o volume de V_1 para V_2 e o sistema realiza trabalho do motor.
- (V) Descarga: o pistão sobe e os gases queimados são ejetados da câmara.

O ciclo diesel não necessita da centelha das velas para produzir a ignição do combustível, pois o combustível é injetado na câmara de combustão somente no final da compressão adiabática, quando a temperatura é suficientemente alta para queimá-lo. A combustão, nesse caso, é mais lenta e o trabalho do motor é realizado em duas etapas, tendo uma taxa de compressão entre 15 a 20. Essa maior compressão eleva significativamente a temperatura da câmara e quando o óleo é pulverizado através de pequenos jatos, inicia-se o processo de combustão espontânea.

A figura 1.4 apresenta um diagrama do ciclo diesel que é composto por duas transformações adiabáticas alternadas, uma transformação isobárica e outra isométrica.

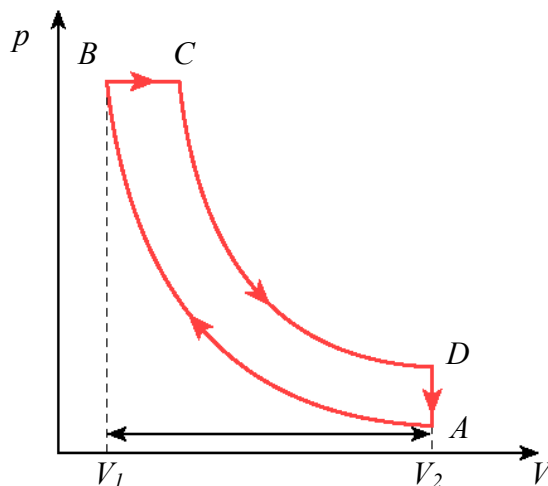


Figura 1.4: Diagrama do ciclo diesel.

- (I) Injeção: o óleo diesel é injetado no final da compressão adiabática (AB), quando a temperatura é suficientemente alta para queimar o combustível sem a necessidade de uma centelha;
- (II) Transformações Isobárica (BC) e adiabática (CD): trabalho do motor.

Os anéis empregados em pistões de motores de combustão interna compensam a folga entre o pistão e o cilindro, dando a vedação necessária para uma boa compressão do motor e um melhor rendimento. Devido a sua localização no motor e ao tipo de esforços a que são submetidos, dentre outros fatores, os anéis do pistão sofrem processos de desgastes bastante acentuados.

A figura 1.5 apresenta um esquema detalhado onde pode ser visto o posicionamento dos anéis no pistão.

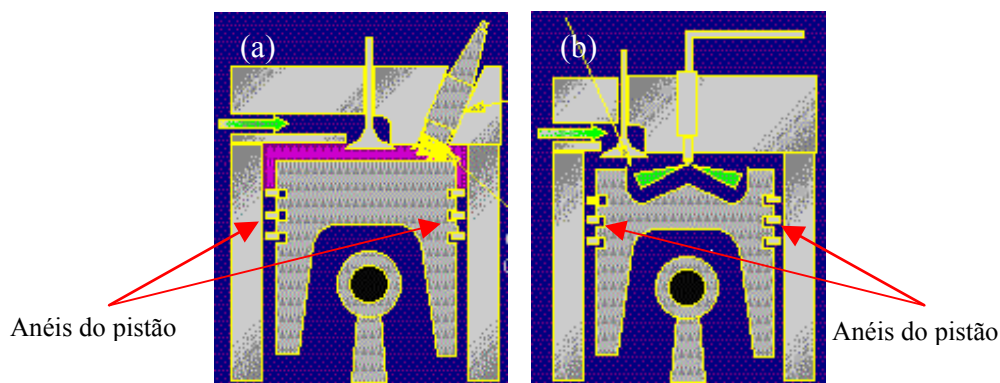


Figura 1.5: Detalhe posicionamento dos anéis no pistão de motores Ciclo Otto (a) e motes Ciclo Diesel (b)

O conjunto pistão/anéis responde por 30% a 70% do atrito total do motor e este é parcela significativa de energia a ser consumida. [TOMANIK, 1994] É possível estimar que uma redução de 10% no atrito dos anéis traria uma economia de combustível da ordem de 2,5% principalmente em percursos urbanos. Aplicada à produção anual de motores ciclo Otto e ciclo diesel no Brasil, que chega a 2 milhões de motores e a um percurso anual médio de 10.000 km por veículos, só esta redução trariam uma economia de combustível de 50 milhões de litros por ano, que além das implicações econômicas traz também vantagens ao meio ambiente diminuindo a emissão de gases poluentes resultantes do processo de combustão para a atmosfera, melhorando a qualidade do ar. [DEMARCHI, 1995]

A figura 1.6 mostra anel de vedação utilizado no pistão, que tem uma aparência à primeira vista simples, porém tem geometria complexa, é flexível e desempenha as funções de vedação dos gases de combustão, controle do consumo de lubrificante e funciona também como elemento de transferência de calor do pistão para o cilindro.

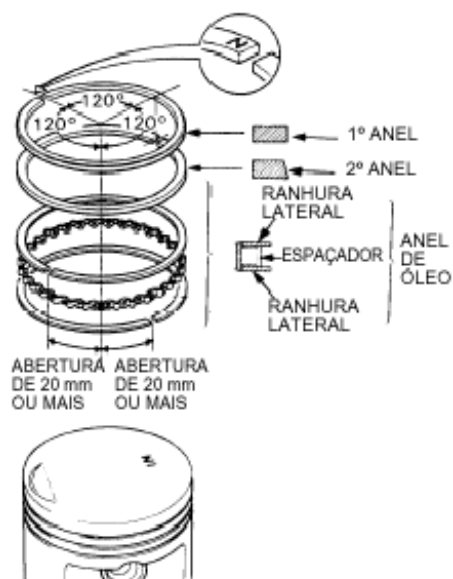


Figura 1.6: Exemplo de anel de vedação utilizado no pistão.

O primeiro anel do pistão fica bastante próximo da câmara de combustão sendo portanto o mais solicitado mecanicamente, e foi escolhido como tema deste trabalho.

Os fabricantes têm buscado desenvolver produtos com maior resistência ao desgaste através do uso de recobrimentos e tratamentos das superfícies dos anéis de pistão.

A maioria dos anéis é feita em ferro fundido nodular, com cobertura na face de contato em cromo duro ou Molibdênio. Tribologicamente é uma peça muito solicitada, suportando cargas da ordem de 100 bar, temperatura acima de 250⁰C e condições marginais de lubrificação. [MIYASAKI, 1995]

Os eletrodepósitos de cromo foram bastante utilizados mas têm a tendência ao fissuramento nas condições de cargas cíclicas mecânicas e térmicas. O processo de cromação requer longo período de deposição para garantir uma boa qualidade de cobertura e muitos cuidados para que não polua os mananciais e o solo. Estes depósitos não apresentam boas propriedades de resistência ao desgaste e resistência ao "scuffing" em temperaturas elevadas e de condição de

lubrificação superficial baixa. "Scuffing" é o micro lascamento do revestimento quando solicitado, comprometendo o desempenho do anel. [MURRAY, 1976]

Devido ao movimento alternado, o anel enfrenta regimes de lubrificação adversos e tem uma expectativa de vida útil de 150.000 km nos motores a gasolina e mais de 1 milhão para motores a diesel modernos.

Por serem peças complexas, os anéis são feitos por não mais de 10 bons fabricantes no mundo todo. [SHUSTER, 1996]

Atualmente, os anéis de pistão são constituídos de aço nitretado para suportar as solicitações mecânicas e durabilidade, sendo este processo dominado pelos japoneses. Entretanto, o contínuo aperfeiçoamento dos motores já permite antever que revestimentos mais desenvolvidos serão necessários em poucos anos, buscando propriedades como aumento da vida útil, aumento da resistência ao "scuffing", maior tenacidade, maior compatibilidade com os novos materiais empregados no pistão e no cilindro, mantendo a forma complexa do anel.

Recentemente, o uso de materiais conjugados em Engenharia de Superfícies baseia-se na adição de materiais cerâmicos a revestimentos à base de níquel. Esse tipo de revestimento vem sendo aplicado pela Honda, BMW, Mercedes-Benz e outros fabricantes em carros de passeio.

1.2 Objetivos

Como o exposto no item anterior, este trabalho tem como objetivos:

- a) Desenvolver um banho base de níquel-fósforo que resulte em revestimentos de alto teor de fósforo codepositado pelo método de eletrodeposição por corrente pulsada;

- b) Estudar o processo de eletrodeposição por corrente pulsada simples da liga NiP visando os seguintes aspectos:
- análise da influência dos parâmetros da codeposição de NiP: tempo “on”, tempo “off”, densidade de corrente catódica, densidade de corrente média, frequência e ciclo de trabalho na qualidade do depósito, bem como o teor de fósforo presente no depósito;
 - obtenção dos depósitos de níquel com alto teor de fósforo codepositado;
 - verificação da temperatura ótima para a realização do tratamento térmico onde a dureza atinja o ponto máximo;
 - caracterização dos revestimentos de NiP obtidos quanto à composição, morfologia, microestrutura, microdureza e resistência à corrosão;
- c) Estudar o processo de eletrodeposição para obtenção de codepósitos por corrente pulsada de NiP com partículas incorporadas tais como: Alumina (Al_2O_3), Carbetto de silício (SiC), Terras Raras (TR) e Teflon[®] (PTFE), visando:
- obtenção de codepósitos de NiP com partículas incorporadas;
 - caracterização dos revestimentos de NiP+Partículas obtidos quanto à composição, morfologia e microestrutura;
- d) Comparar os codepósitos de NiP e NiP+Partículas, obtidos por corrente pulsada e depósitos de níquel químicos quanto à: composição, morfologia e microestrutura.

1.3 Justificativa

A indústria automobilística decidiu há uma década melhorar a qualidade e aumentar a resistência à corrosão de seus veículos devido às pressões do mercado e às exigências dos usuários [DUPRAT, 1997]. Para tanto, vários setores da indústria tem buscado novos revestimentos que ofereçam:

- 1.3.1 melhores propriedades mecânicas, tribológicas e físico-químicas como: aderência, maior resistência ao desgaste, maior resistência à corrosão, entre outras;
- 1.3.2. otimização do processo de obtenção dos revestimentos objetivando melhorar a produtividade e reduzir os custos de produção;
- 1.3.3 processos de obtenção de revestimentos alinhados as novas tendências de produção mais limpa.

Os materiais cerâmicos são usados conjuntamente ao níquel eletrodepositado procurando minimizar sua característica de material frágil e combinar suas propriedades de alta dureza. [FUNATANI, 1994]

Os revestimentos alternativos de níquel incluem nitreto de boro e partículas de teflon[®] (PTFE) com propriedades autolubrificantes; nitreto de silício (SiN), SiC e Al₂O₃ com resistência ao desgaste, por serem duras.

Os revestimentos de níquel contendo fósforo apresentam elevada dureza e um melhor desempenho quanto à resistência ao desgaste em temperaturas elevadas de operação. Com a incorporação de partículas duras, essa característica independentemente do material cerâmico incorporado, tende a ser melhorada.

Os revestimentos de NiP simples e NiP com partículas incorporadas, vêm sendo estudados nestas últimas décadas, [HOVESTAD, 1994] por formar, após o tratamento térmico, um composto intermetálico na forma de precipitado (NiP₃). O NiP₃ é um precipitado com rede cristalina coerente com a matriz de níquel, o que confere ao depósito estabilidade térmica, resultando em dureza considerável sem que se torne frágil. [BONINO, 1996] Atualmente, estes revestimentos têm sido obtidos mais freqüentemente por processo eletrolítico com corrente contínua [POUDEROUX, 1991].

As várias formas de eletrodeposição de metais resultam em depósitos com propriedades físico-químicas especiais e encontram uma infinidade de empregos. A deposição da liga amorfa de NiP é um exemplo. Essa liga pode ser obtida por resfriamento rápido, CVD, deposição

química, por eletrodeposição com corrente contínua, e mais recentemente, por eletrodeposição por corrente pulsada simples e reversa.

Na deposição por corrente contínua é possível variar um único parâmetro que é a densidade de corrente ou o potencial [DEVARAJ, 1990; PUIPPE, 1986]. Enquanto que na deposição por corrente pulsada é possível variar quatro parâmetros importantes: densidade de corrente de pulso catódico, densidade de corrente de pulso anódico ou nulo, duração do pulso catódico e duração do pulso anódico ou nulo [PUIPPE, 1986]. Devido a essa variedade de situações de transporte de massa resultante das combinações entre parâmetros de eletrodeposição, obtêm-se diversas condições de cristalização e de fenômenos de adsorção que podem ocorrer na superfície catódica e que, interferem diretamente sobre as propriedades físico-químicas dos codepósitos.

A eletrodeposição por corrente pulsada influencia beneficemente as propriedades dos depósitos reduzindo a porosidade, baixando o nível de inclusões, melhorando as propriedades físicas e mecânicas [CHIN, 1992; CHENÈ, 1989; PUIPPE, 1986]. A técnica de deposição pulsada fornece depósitos de granulação mais fina quando comparados aos depósitos obtidos por deposição contínua. [DEVARAJ, 1990] A obtenção de grãos mais finos se deve ao aumento da velocidade de formação de novos núcleos devido ao fornecimento de energia ao sistema em tempos bastante curtos, favorecendo a formação e desfavorecendo o crescimento desses núcleos.

A eletrodeposição por corrente pulsada possibilita a modificação da microestrutura e morfologia dos depósitos, que são afetadas por parâmetros como a velocidade de nucleação, reações de adsorção-desorção, recristalização e transporte de massa [BERCOT, 1992, 1 e 2].

A técnica de corrente pulsada permite a obtenção de depósitos de ligas ou metais amorfos. Isto ocorre quando se utilizam densidades de corrente muito altas associadas a uma concentração elevada de átomos adsorvidos no cátodo durante o pulso, não havendo tempo de ordenar estes átomos em retículos cristalinos característicos.

Os revestimentos nanocristalinos obtidos por deposição pulsada têm alcançado melhor resistência à corrosão por diminuir o efeito da corrosão localizada [CHOO, 1995].

Atualmente, existe um grande interesse dos vários setores da indústria em novos revestimentos que conjuguem os benefícios oferecidos pela técnica de corrente pulsada na obtenção de camadas codepositadas que tenham estruturas amorfas e/ou nanocristalinas de metais. Esses revestimentos podem ter incorporado à matriz, através da eletrodeposição pulsada, partículas duras que ofereçam maior resistência ao desgaste ou partículas lubrificantes que reduzam o atrito.

Esta dissertação objetivou o desenvolvimento, através da técnica de corrente pulsada simples, de codepósitos de NiP, NiP + partículas duras como SiC, Al₂O₃ e terras raras, bem como NiP + partículas autolubrificantes como PTFE.

1.4 Referências Bibliográficas

- BERCOT, P. et al., Nickel deposits obtained by pulse plating, in: INTERFINISH'92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo, Anais. São Paulo: ABTS, 1992, v. 1, p. 301-312.
- BERCOT, P., JACQUET, A, PAGETTI, J., Gold-iron deposits obtained by pulse plating, in: INTERFINISH'92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING 1992, São Paulo, Anais, São Paulo: ABTS, 1992, v. 1, p. 205-214.
- BONINO, J-P, et alli, Thermal stability of electrodeposited NiP alloys, *Journal of applied electrochemistry*, vol. 27, p 1193-1197, 1997.
- CHENÈ, O, LANDOLT, D., The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper, *Journal of the applied Electrochemistry*, v. 19, p. 188-194, 1989.
- CHIN, D.T., BALAMURUGAN, D., An experimental study of metal distribution in pulse plating, *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 11, p. 1927-1934, 1992.
- CHOO, R.T.C., et al., Mass transfer and electro crystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 384-403, 1995.
- CROUSIER, J., et alli, A cyclic voltametry study of the NiP electrodeposition, *Electrochimica Acta*, vol. 38, p. 261-266, 1993.
- DEMARCHI, V., TOMANIK, E., SAE 952249, IV CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAIS DE TECNOLOGIA DE MOBILIDADE, São Paulo, outubro, 1995.
- DEVARAJ, G., GURUVIAH, H., SESHARDI, S.K., Pulse plating. *Materials Chemistry and Physics*, v. 25, p. 439-461, 1990.
- DUPRAT, J.J., Requirements evolution in zinc and zinc alloys coatings. In: INTERFINISH'97 LATINO AMERICANO 1997, São Paulo, Anais. São Paulo ABTS, 1997.
- FUNATANI, K., et alli, Improved Engine Performance via use of nickel ceramic composite coatings (NCC Coat), III ELETROLESS NICKEL CONFERENCE, USA, 1994, p.89-96.
- HOVESTAD, A., et al, Electrochemical co deposition of inert particles in a metallic matrix, *Journal of Applied electrochemistry*, v. 25, p. 519-527, 1995.

- LAUGÊNCIO, M., Anéis de pistão, publicação P0103 - COFAP, outubro, 1992.
- MIYASAKI, S., et al, artigo SAE 950936, INTERNATIONAL CONGRESS AND EXPOSITION, Detroit, 1995.
- MURRAY, E.J., Institution of Mechanical Engineers - SCUFFING CONFERENCE, Londres, 1976, p.157-164.
- POUDEROUX, P., et al, Plating of nickel-phosphorus multilayer: current pulse effects on the micro structural and mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, v. 45, p.161-170, 1991.
- PUIPPE, J-C, LEAMAN, F., Theory and practice of pulse plating, 1^a ed. AESF, p. 245, 1996.
- RAHDE, S.B., apostila “Motores de Combustão interna”, Departamento de Engenharia mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, <http://www.pucrs.br/feng/demm/laboratorios/motores/sistemas.htm>.
- SHUSTER, M., et al, artigo SAE 960745, INTERNATIONAL CONGRESS EXPOSITION, Detroit, 1996.
- TOMACHUK, C. R., *Codeposição de ZnCo - estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente modulada e corrente contínua*, Unicamp, 1998, 125 p., Tese de doutorado.
- TOMANIK, E., et al, artigo SAE 942394, III CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAIS DE TECNOLOGIA DE MOBILIDADE, São Paulo, 1994, novembro, p.60-64.
- YAO, S., et alli, A new amorphous alloy deposit with high corrosion resistance, *Corrosion science*, v. 52, p.183-186, 1996.

Capítulo 2

Técnica de eletrodeposição por corrente pulsada

2.1. Introdução

A eletrodeposição por corrente pulsada vem substituindo, em muitos casos, a eletrodeposição por corrente contínua por que através dessa técnica é possível obter redução do consumo principalmente de aditivos, redução do consumo de energia elétrica e produzindo revestimentos de melhor qualidade. Esses fatores vêm de encontro às novas diretrizes das indústrias metal/mecânica no mundo todo, pois geram redução do custo de produção, melhoram a qualidade do produto e contribuem para tornar os processos produtivos ambientalmente mais correta [AOKI, 1998].

A primeira aplicação da técnica de deposição por corrente pulsada datou de 1893 e foi realizado por Cohen, que observou a melhora da aderência dos depósitos de zinco [COEHN, 1893].

A principal vantagem do emprego da corrente pulsada na deposição é obter depósitos e codepósitos com propriedades químicas e físicas melhores que seus respectivos por deposição

por corrente contínua. A corrente pulsada gera mudanças significativas na morfologia, propriedades mecânicas e resistência à corrosão dos depósitos. Isto torna essa técnica de alto interesse industrial.

Os metais depositados por corrente pulsada possuem menor quantidade de hidrogênio adsorvido à superfície, diminuindo a tensão interna dos revestimentos quando comparados, aos obtidos por corrente contínua. [PUIPPE, 1986, 2; PERGER, 1979]

A aderência dos revestimentos obtidos por corrente pulsada sobre metais passivantes como aço inox é bastante satisfatória. [OSERO, 1999].

O fato da corrente aplicada ser pulsada melhora a distribuição dessa corrente, diminuindo as regiões de alta densidade de corrente que provocam a “queima” dos revestimentos. A melhor distribuição da corrente contribui no poder de penetração do banho e na formação de filmes de óxidos sobre o ânodo [OSERO, 1999].

A deposição por corrente pulsada tem sido utilizada para obtenção de vários revestimentos de metais puros ou de ligas metálicas com vantagens sobre os obtidos por corrente contínua. As vantagens são relacionadas a seguir:

- ouro: diminui a porosidade, melhora da uniformidade da camada e aumenta a velocidade de deposição [PERRONE, 1982]; melhora a reprodutibilidade, melhora a resistência à abrasão, reduz a necessidade de aditivação do banho e diminui o consumo de matéria-prima [ZAZULLA, 1998];
- níquel “Watts”: refina os “grãos”, aumenta a compactação da camada e aumenta a dureza [TAI-PING, 1979; DEVARAJ, 1996]; aumenta a taxa de deposição, diminui o consumo de matéria-prima (aditivos), reduz o consumo de energia, melhora a aderência, aumenta a resistência à corrosão, aumenta a receptividade do processo de passivação por cromatização [ZAZULLA, 1998]; aumenta a resistência ao desgaste [ABIBSI, 1998];
- cromo: diminui tensão interna produzindo depósitos sem fissuras [PEARSON, 1989]; melhora o poder de penetração e cobertura dos banhos, aumenta a dureza, melhora a

resistência à corrosão [ABIBSI, 1998]; aumenta a eficiência catódica, melhora a reprodutibilidade dos depósitos [ZAZULLA, 1998];

- cobre: refina os “grãos”, altera a rugosidade da superfície de acordo com parâmetros da deposição, aumenta a dureza, aumenta a eficiência do processo de deposição e diminui a porosidade [ALFANTAZI, 1996]; reduz a utilização de matéria-prima (aditivos) [ZAZULLA, 1998];
- zinco: melhora a resistência à corrosão, refina os “grãos” e aumenta a eficiência catódica [ZAZULLA, 1998];
- Zn-Ni: além de refinar os “grãos”, esses passam a ser constituídos da fase γ [NENOV, 1984]; aumenta a dureza e resistência à corrosão [DEVARAJ, 1988; SHARPLES, 1990];
- Ni-P: reduz a tensão interna [PUIPPE, 1986, 2; PEARSON, 1991; KIM, 1989]; mantém a composição do depósito mais homogênea, aumenta a dureza e resistência ao desgaste [BERCOT, 1992];
- Ni-Cu: eleva a resistência à corrosão, aumenta a eficiência catódica do processo, aumenta a variedade de ligas de composição diferenciadas [BERCOT, 1992];
- Zn-Fe: melhora a resistência à corrosão e melhora a aceitabilidade do revestimento a pintura [FREIRE, 1998];

2.2 Formas de ondas para a técnica de corrente pulsada

Os equipamentos que geram pulsos, os oferecem basicamente em dois tipos: na forma de onda e onda quadrada.

Os sistemas em forma de onda, que são os mais utilizados comercialmente, trabalham numa faixa de frequência de 100 a 120 Hz (fig. 2.1). Sua vantagem, quando comparado ao sistema de onda quadrada é o baixo custo do equipamento e a desvantagem é a baixa frequência de operação.

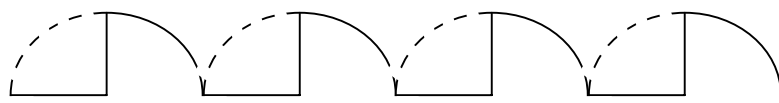


Figura 2.1: Forma de onda gerada em equipamentos comerciais mais comuns. [HORN, 1999]

O gerador de onda quadrada opera em uma faixa de frequência que excede a 10Hz. Este equipamento é empregado com sucesso para eletrodeposição de metais preciosos, e em processos que necessitem maior precisão da camada depositada, como em microeletrônica.

As formas de onda fornecidas por este equipamento podem ser divididas em:

- pulsos unipolares: onde as ondas quadradas formadas têm a mesma direção, isto é, anódica ou catódica;
- pulsos bipolares: onde as ondas formadas intercalam a direção anódica e catódica.

2.2.1 Eletrodeposição por corrente pulsada unipolar

Pulsos simples são ondas quadradas distanciadas entre si, por potenciais de circuito aberto, ou seja, um período sem a passagem de corrente.

A técnica de corrente pulsada unipolar ou simples permite a variação de três parâmetros independentemente. São eles:

- duração de pulso catódico (t_{on});
- duração de pulso nulo (t_{off});
- densidade de corrente catódica (i_c).

Algumas formas típicas de ondas quadradas unipolares são mostradas na figura 2.2.

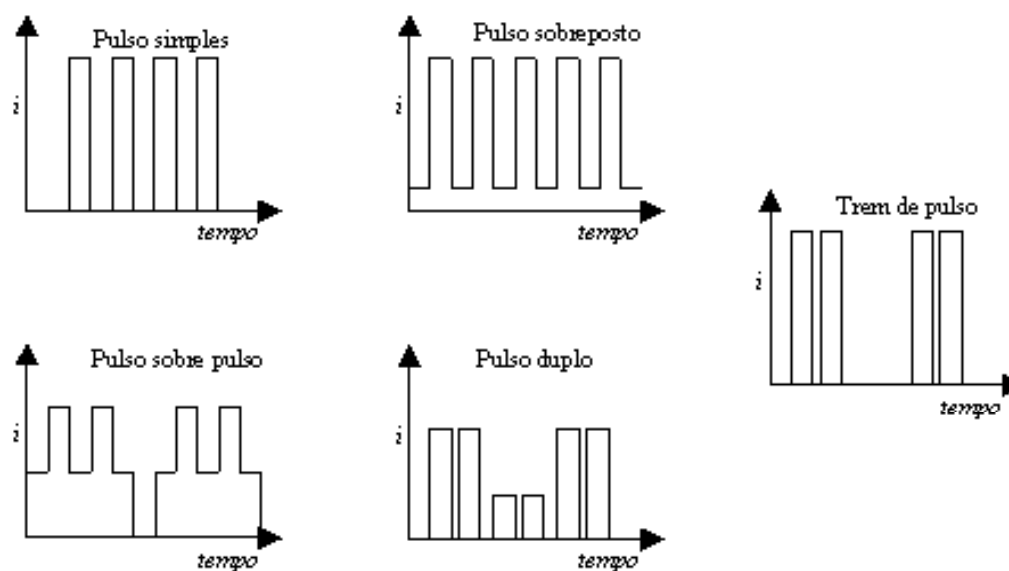


Figura 2.2: Representação esquemática de formas de onda quadradas empregadas à eletrodeposição pulsada simples, onde são observados somente pulsos catódicos para processos de deposição ou pulsos anódicos para o processo de anodização. [ZAZULLA, 1998].

2.2.2. Eletrodeposição por corrente pulsada bipolar

A técnica de corrente pulsada bipolar permite a variação de quatro parâmetros independentemente. São eles:

- duração de pulso catódico (t_{on});
- duração de pulso nulo (t_{off});
- densidade de corrente anódica (i_a);
- densidade de corrente catódica (i_c).

Algumas formas de onda bipolares podem ser observadas na figura 2.3.

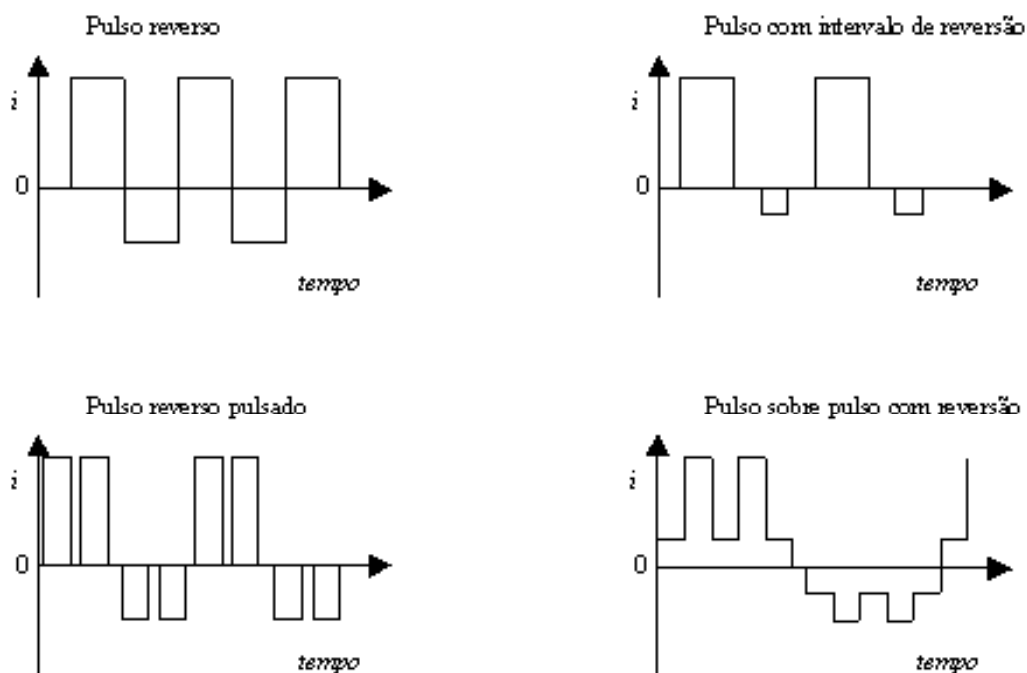


Figura 2.3: Representação esquemática de algumas formas de ondas quadradas empregadas à eletrodeposição pulsada reversa, onde são observados pulsos catódicos com intensidades maiores que os anódicos. Para processos de anodização são observados pulsos anódicos maiores que os catódicos [ZAZULLA, 1988].

As características da corrente de pulso reversa são a alternância de pulsos catódicos e anódicos, sendo a amplitude da corrente catódica maior que a amplitude da corrente anódica para os processos de deposição de metais e vice-versa para os processos de anodização.

A figura 2.4 mostra detalhadamente os parâmetros variáveis aplicados à técnica da corrente pulsada simples.

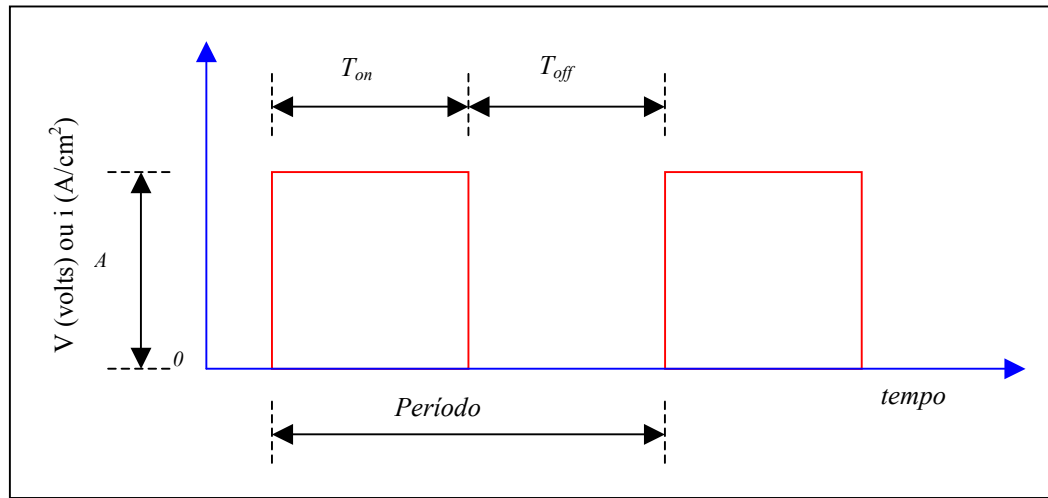


Figura 2.4: Representação esquemática dos parâmetros que podem ser variados num processo de deposição por corrente pulsada simples, onde há somente a imposição de pulsos catódicos. [ZAZULLA, 1998]

Onde:

- t_{on} : tempo durante o qual se aplica corrente catódica. O tempo de imposição do pulso deve ser dimensionado de tal maneira que não simule a corrente contínua [OLSON, 1981; PERRONE, 1982];
- t_{off} : intervalo onde não há a passagem de corrente, ou seja, tempo de relaxação da camada pulsante e recuperação da dupla camada [OLSON, 1981];
- i_c : intensidade de corrente catódica aplicada durante o pulso, podendo chegar a valores muito altos. Valores esses, impossíveis à corrente contínua;
- período ou ciclo de trabalho: é composto pela somatória do tempo “on” e tempo “off” aplicados num processo.

O rendimento de ciclo ou *duty cycle* (γ) é a razão entre o tempo “on” e o período (“on” + “off”) aplicados durante o processo de deposição e esse valor pode ser obtido através da equação 2.1.

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100$$

Equação 2.1

Onde:

γ = ciclo de trabalho

t_{on} = duração do pulso catódico

t_{off} = duração do pulso nulo

Os valores de rendimento de ciclo de trabalho podem variar de 1% a 100%, porém os valores realizados na prática, onde são obtidos os melhores resultados ficam entre 33% e 50% [TOMACHUK, 1998]. Para a deposição de metais nobres, a faixa de rendimento de ciclo de trabalho está entre 10% e 40%, e para deposição de metais como níquel e cobre, o ciclo de trabalho deve ser superior a 50%. [QI-XIA, 1989]

A velocidade de deposição de um metal é definida pela densidade de corrente catódica média utilizada que equivale à densidade de corrente contínua [PEARSON, 1991], [CHEH, 1971]. A corrente média depende do ciclo de trabalho. (equação 2.2)

$$i_m = \frac{i_c \times t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{ou} \quad i_m = \frac{i_c}{\gamma} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde: i_m = densidade de corrente média

i_c = densidade de corrente catódica

t_{on} = duração do pulso catódico

t_{off} = duração do pulso nulo

A técnica de deposição por corrente pulsada oferece uma variedade de situações de transporte de massa, criando muitas condições de cristalização diferenciadas e de fenômeno de adsorção e desorção de espécies químicas sobre a superfície catódica que interferem diretamente nas propriedades finais dos depósitos. [PERGER, 1979; PUIPPE, 1980, 2].

A ciência dos materiais estuda a dependência das características microestruturais e composição química dos materiais diante do desempenho desses materiais quando solicitados por processos físicos e químicos. Tais estudos refletem diretamente na melhoria dos processos

produtivos e dos produtos. Tal conceito também se aplica ao tratamento de superfícies metálicas visando à obtenção de melhoria de propriedades como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, aumento da propriedade magnética ou melhora da aparência óptica (ex: coloração ou refratância especular). Todas as propriedades são dependentes da composição química, da microestrutura do revestimento aplicado e da topografia do metal tratado [LANDOLT, 1994].

A técnica de eletrodeposição pulsada está fundamentada em fenômenos eletroquímicos e, por consequência dois são os fatores limitantes influenciados pelos parâmetros elétricos: o carregamento e descarregamento da dupla camada existente na interface metal/solução, e os fenômenos de transporte de massa. [PUIPPE, 1986, 1 e 2]

2.3. Dupla camada elétrica

A dupla camada é formada na interface entre cátodo e eletrólito. Pode ser representada por um sistema elétrico de circuito equivalente que consiste na resistência de polarização em paralelo com um capacitor, onde a distância entre eles é da ordem de alguns Ângstrons, o que eleva a capacitância. [PUIPPE, 1986,1].

As reações na interface metal/eletrólito podem ser representadas pela equação: [VINCENT,1990]

$$V = I(R_s + \frac{t}{C_D})$$

Equação 2.3

onde: I - corrente total (A),

R_s - resistência da solução em 1 cm^2 de amostra (Ω),

t – tempo (s),

C_D – capacitância da dupla camada (Fm^2)

A corrente aplicada é decomposta em duas componentes. Uma das componentes é a capacitiva (I_C) e corresponde ao carregamento da dupla camada, a outra componente é a faradaica (I_F), que corresponde ao transporte de carga durante a eletrocristalização e é representada pela equação 2.4.

$$I = I_C + I_F \quad \text{Equação 2.4}$$

onde:

- I = corrente total empregada no processo (A),
- I_C = corrente utilizada para carregamento da dupla camada,
- I_F = corrente utilizada para o transporte de carga.

Os fenômenos associados aos pulsos de deposição demonstram que, num primeiro momento a contribuição da componente faradaica é pequena e a corrente capacitiva tem sua contribuição voltada para o carregamento da dupla camada. Após o carregamento da dupla camada, isto é, tempo necessário para que o potencial catódico chegue ao valor da corrente correspondente, a corrente faradaica se iguala a corrente capacitiva. O comportamento das componentes que formam a corrente de deposição pulsada está representados na figura 2.5.

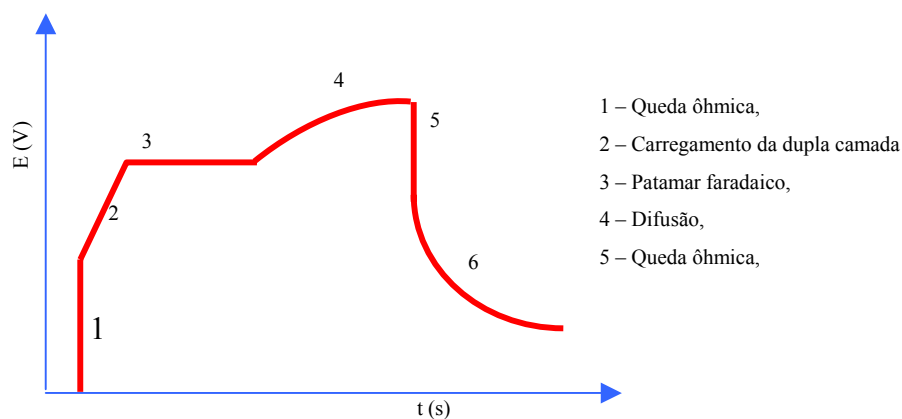


Figura 2.5: Curva esquemática dos fenômenos ocorridos durante a imposição de um dado potencial em função do tempo para um pulso simples [TOMACHUK,1998].

Perger afirmou que o processo de eletrodeposição por corrente pulsada induz a um sobrepotencial catódico onde há a formação de uma fina camada de difusão catódica, e conseqüentemente, há o enriquecimento da região catódica por íons metálicos; observou, ainda, a baixa presença de impureza na interface metal/solução. [PERGER, 1979]

A escolha dos parâmetros para deposição pulsada deve levar em consideração o período de pulso catódico, que deve ser maior que o tempo de carregamento da dupla camada, e o período entre dois pulsos, que deve ser maior que o tempo de descarregamento da dupla camada (equações 3.5 e 3.6). Caso estes tempos não sejam respeitados, o sistema terá um comportamento de deposição por corrente contínua [PUIPPE, 1986, 2]

$$t_c = \frac{17}{i_c} \quad \text{Equação 2.5}$$

$$t_d = \frac{120}{i_c} \quad \text{Equação 2.6}$$

onde: t_c - tempo de carga (μs)

t_d - tempo de descarga (μs)

i_c - densidade de corrente (A/cm^2)

2.4. Transporte de massa e distribuição de corrente

Características como uniformidade da espessura, microestrutura e a concentração dos elementos numa liga eletrodepositada dependem dos fatores cinéticos e termodinâmicos, além das características intrínsecas de cada espécie química para o transporte de massa e carga, além das condições de distribuição de corrente no cátodo.

O estudo que envolve a técnica de deposição por corrente pulsada de metais e ligas metálicas é o desenvolvimento de condições de operação do conjunto equipamento/banho para a obtenção de melhoria microestrutura dos depósitos e também aumentar a variedade de ligas

metálicas. Para isso é importante conhecer os diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem entre o eletrodo e a solução como mostra a figura 2.6.

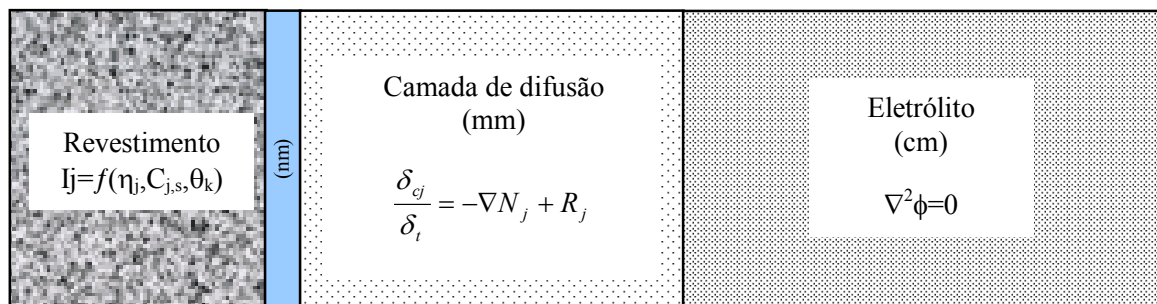


Figura 2.6: Esquemática do fenômeno de difusão através da dupla camada metal/eletrólito e suas dimensões.

As reações de transferência de carga ocorridas na interface metal/eletrólito são responsáveis pela formação dos depósitos metálicos. A espessura da dupla camada está na ordem de 2 a 3 décimos de nanômetros. A densidade de corrente parcial i_j da espécie j é função de seu sobrepotencial η_j e sua concentração na superfície do eletrodo $C_{j,s}$. O valor i_j pode depender da cobertura da superfície θ_k de diferentes espécies eletrolíticas ou reações intermediárias adsorvidas na superfície, como mostra a equação 2.7.

$$f(\eta_j, C_{j,s}, \theta_k) \quad \text{Equação 2.7}$$

Ao aplicar uma determinada corrente, o valor da densidade de corrente local i_j no cátodo pode ser influenciado pelas condições de transporte de massa e pela distribuição do potencial elétrico no “bulk” do eletrólito.

O fenômeno de transporte de massa ocorre em camadas da ordem de alguns micrômetros de espessura. Tal espessura é muito maior do que a espessura da dupla camada e para esta reação, a cinética de transferência de carga entra como uma condição limite em modelos teóricos considerando o fenômeno de transporte de massa próximo ao cátodo. Para um número limitado de sistemas eletroquímicos, como eletrodo rotatório sob condições de fluxo laminar, os problemas de transporte de massa convectiva podem ser resolvidos partindo da equação

hidrodinâmica fundamental. Para outros sistemas, é recomendável o uso do conceito de difusão de camada Nernst que diz que, uma camada de difusão estagnada existe próximo ao eletrodo e o transporte de massa nessa região ocorre somente por difusão e migração. Para cada uma das espécies j , a equação do balanço de massa pode ser modificada para incluir as mudanças de concentração dependente com o tempo e os termos da reação química R_j , conforme mostra a equação 2.8.

$$\frac{\delta_{cj}}{\delta_t} = -\nabla N_j + R_j \quad \text{Equação 2.8}$$

A espessura da camada de difusão estagnada é determinada por convenção. O conceito da camada de difusão de Nernst segue o tratamento conveniente com situação de fluxo turbulento como as encontradas em eletrodos rotatórios, de difícil cálculo. Contudo, a espessura da camada de difusão de Nernst pode variar para todo o comprimento do eletrodo. Para processos controlados por transporte de massa, o fluxo local N_j , que é inversamente proporcional à espessura da camada de difusão, não será uniforme.

Na parte externa da camada de difusão, a concentração do eletrólito é uniforme. A distribuição de potencial no eletrólito, nesse caso, pode ser calculada pela equação (2.9) de *Laplace*:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad \text{Equação 2.9}$$

Para a distribuição de potencial, a densidade de corrente de cada ponto é obtida usando a Lei de Ohm. As dimensões para a distribuição de potencial são da ordem de centímetros, o mesmo da célula eletrolítica. Esta é muito maior do que a espessura da camada de difusão, implicando no cálculo de distribuição de corrente ser baseado na equação de *Laplace* e os efeitos do transporte de massa, juntamente com a cinética do eletrodo serem incluídos nas condições de contorno.

A falta de uniformidade na distribuição do potencial dentro do eletrólito pode levar à distribuição não uniforme da corrente no cátodo. Três condições experimentais podem ser discriminadas, por isso. Primeiro, se a influência da polarização do eletrodo e o transporte de massa não são importantes, então prevalece a distribuição de corrente primária que depende apenas da geometria da cela eletroquímica. Na ausência dos defeitos do transporte de massa, mas em presença da polarização do eletrodo, prevalece a distribuição de corrente secundária. Neste caso, a uniformidade da densidade de corrente no cátodo depende da geometria da cela e do valor do número de *Wagner* (Wa), o qual expressa a relação da resistência à polarização na interface metal/eletrólito sobre a queda ôhmica no eletrólito.

$$Wa = \frac{\frac{d\eta}{d_i}}{\rho_e.L} \quad \text{Equação 2.10}$$

onde: ρ_e = resistividade do eletrólito;

L = comprimento do sistema

Em presença de transporte de massa e polarização, prevalece a distribuição de corrente terciária. Neste caso, a distribuição de corrente no cátodo vai depender do potencial de distribuição e a taxa do transporte de massa. [LANDOLT, 1994]

Na deposição de ligas, vários eletrólitos diferentes são empregados para obtenção da mesma liga, logo a importância relativa do potencial de distribuição de transporte de massa vai diferir para cada um dos componentes.

O emprego de corrente pulsada proporciona um estado não-estacionário devido a constante renovação da dupla camada de crescimento do depósito (camada de difusão). [TOMACHUK, 1998]

Durante o tempo de pulso, verifica-se a formação de duas camadas de difusão catódica [PUIPPE, 1986]. A primeira camada (δ_p) está localizada junto ao cátodo e é chamada camada de difusão pulsante. Essa camada depende do fluxo instantâneo de massa, o qual por sua vez,

depende da frequência dos pulsos. A segunda camada chamada de difusão estacionária (δ_e), é adjacente a primeira, sendo governada pelas condições hidrodinâmicas do sistema. A figura 2.7 apresenta uma relação entre a concentração das espécies presentes em ambas as camadas em função da distância do catodo. [PUIPPE, 1998 e FUVELLE, 1980].

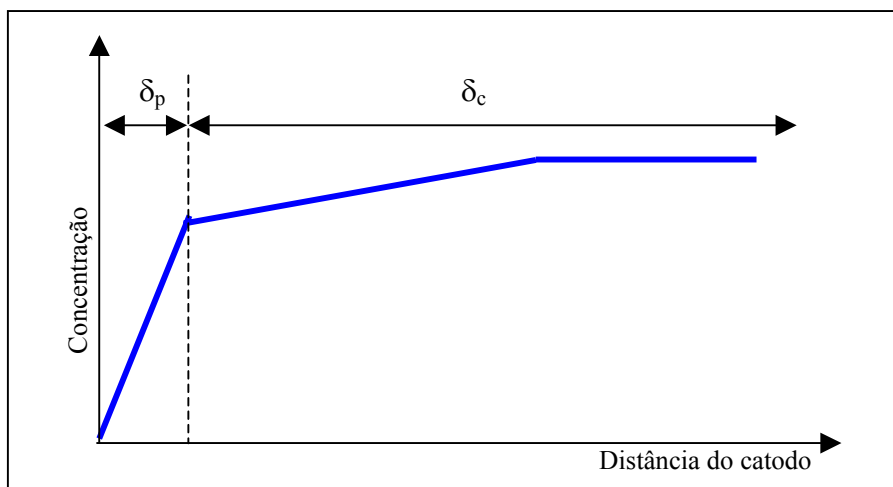


Figura 2.7: Perfil da concentração de espécies químicas em função da espessura das camadas de difusão pulsante (δ_p) e estacionária (δ_e).

A concentração dos íons metálicos na camada de difusão pulsante não depende somente da densidade de corrente catódica, mas também da frequência do pulso. Com o aumento da frequência de pulso há um aumento na velocidade de nucleação e conseqüente redução no tamanho de grãos do revestimento. Analogamente, para densidades de corrente catódicas muito altas são gerados revestimentos de granulação fina, com alta densidade e de dureza elevada [QI-XIA, 1989].

2.5. Cinética das reações

A técnica de deposição por corrente pulsada permite um incremento na taxa de deposição durante o tempo “on” quando comparada com a técnica de deposição por corrente contínua. A escolha dos parâmetros de deposição é bastante importante pois é possível com isso, favorecer algumas reações parciais, resultando numa modificação das concentrações de espécies químicas na dupla camada, bem como suas características físico-químicas dos eletrodepósitos. Segundo *Puippe*, a eficiência da reação parcial de redução metálica num processo onde a reação parcial de

evolução de hidrogênio tem um papel significativo, pode ser bastante melhorada aumentando-se amplitude dos pulsos, [PUIPPE, 1986, 1]

Na deposição por corrente pulsada os processos de adsorção e desorção de espécies químicas sobre o catodo têm um mecanismo de difusão dessas espécies ao longo da dupla camada bastante diferenciada quando comparado ao mecanismo de difusão ocorrido na dupla camada para o processo de deposição por corrente contínua. A utilização de espécies químicas com moléculas grandes, como por exemplo moléculas orgânicas (ex: abrillantadores, surfactantes, tensoativos, etc.), chega a ser prejudicial ao processo de deposição pulsada, uma vez que a colisão entre os cátions e essas moléculas produz uma perda de energia, sendo recomendado portanto, a diminuição ou isenção desses aditivos orgânicos no eletrólito utilizado. [SALMON, 1980].

2.6. Eletrocristalização e morfologia

A eletrocristalização é promovida por migração, convecção e difusão dos íons que chegam a interface cátodo/eletrólito (dupla camada), e por meio de uma reação de troca de carga incorporam-se ao retículo cristalino que está sendo formado no cátodo. Esse processo de eletrocristalização pode seguir dois caminhos: um deles é o crescimento dos cristais já nucleados, outro é a nucleação de vários cristais.

O crescimento cristalino de um depósito é influenciado por vários fatores. Fatores como altas velocidades de difusão superficial, baixa população de átomos adsorvidos e baixos sobrepotenciais levam ao crescimento dos cristais já formados. Fatores que levam à criação de novos núcleos cristalinos são a baixa velocidade de difusão superficial, alta população de átomos adsorvidos e altos sobrepotenciais. [PUIPPE, 1980,2].

A técnica de corrente pulsada trabalha com altas densidades de corrente promovendo um alto sobrepotencial catódico e aumento da concentração catiônica na interface metal/eletrólito durante o tempo “on”, o que resulta na formação de estruturas cristalinas bastante refinadas e com melhor aderência devido ao aumento da taxa de nucleação. Portanto, ao utilizar densidades

de corrente muito altas, eleva-se também a concentração de adátomos na interface durante o tempo “on”, e muitas vezes, não há tempo suficiente para que esses se ordenem corretamente na rede cristalina do cátodo formando então estruturas amorfas à difração de raios-X.

Durante o tempo “off” ocorre o fenômeno de reordenação atômica nos núcleos cristallinos menores por serem termodinamicamente instáveis, o que evidencia que esse período também é ativo mesmo sem a da passagem de corrente [PUIPPE, 1986,1 e 1980,2].

Estes fenômenos de transporte de carga e de massa ocorridos durante os tempos “on” e “off” propiciam melhora nas características morfológicas dos depósitos como: diminuição da porosidade, refinamento do grão, aumento da dureza e diminuição da ductilidade e diminuição das tensões internas.

A utilização da técnica de corrente pulsada gera revestimentos únicos com propriedades físico-químicas próprias e que não são obtidos por corrente contínua. É importante ressaltar que cada revestimento obtido por corrente pulsada, a partir de um determinado eletrólito constitui um novo sistema. Assim sendo, quaisquer modificações, seja no processo catódico, seja na estrutura e propriedades físicas e eletroquímicas dos revestimentos, são problemas bastante delicados quando se dispõe de muitos parâmetros, como na deposição por corrente pulsada.

2.7. Referências bibliográficas

- ABIBSI, A., DENNIS, J.K., SHORT, N.R., The effect of plating variables on Zn-Ni alloy electrodeposition, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v. 69, n.4, p.145-148, 1991.
- ALFANTAZI, A.M., PAGE, J., ERB, U., Pulse plating of Zn-Ni alloys coatings, *Journal of applied Electrochemistry*, v.26, p. 1225-1234, 1996.
- AOKI, C.S.C., FREIRE, C.M.A., BALLESTER, M., Pulsed current Ni-P coatings, *IBEROMAT*, 1998.
- BERCOT, P., CREUSAT, F., MESSIN, G., PAGETTI, J., Nickel deposit obtained by pulse plating, *Interfinishing* 92, p.301-312, 1992.
- CHEH, H.Y., Electrodeposition of gold by pulsed current, *Journal Electrochemical Society*, v. 118, n. 4, p. 551-557, 1971.
- COEHN, A, patente alemã 75482, 1893.
- DEVARAJ, G., GURUVIAH, S., Pulsed electrodeposition of nickel, *Plating and Surface Finishing*, v. 83, p. 62-66, 1996.
- DEVARAJ, G., et al., in PROC. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL METAL FINISHING, 1988, Karaibuki, Índia, Anais, Karaibuki: AESF, 1988.
- FREIRE, C. M. A, BALLESTER, M., Eletrodeposição por corrente pulsada, *Tratamento de Superfícies*, v. set./out., p. 30-36, 1998.
- FUVELLE, C., Dépôts électrolytiques courant pulse, Cetin 12-291, Repport find Senlis, France, 1980.
- HORN, C.V., Pulse plating, <http://dynatronix.com/chuck.htm>, 1999.
- KIM, W., WEIL, R., Pulse plating effects in nickel electrodeposition, *Surface and Coatings Technology*, v. 38, p. 289-298, 1989.
- LANDOLT, D., Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition, *Electrochimica Acta*, vol. 39, n.8/9, p. 1075-1090, 1994.
- NENOV, I., et al, *Galvanotechnology*, v. 75, p. 1107, 1984, in DEVARAJ, 1980.

- OLSON, R., Applications of pulse plating, *Plating and Surface Finishing*, v. 68, p. 38-39, 1981.
- OSERO, N.M., An overview of pulse plating, <http://dynatronix.com/overview.htm>, 1999.
- PEARSON, T., *Plating and Surface Finishing*, v. 16, n. 11, p. 64-69, 1989.
- PEARSON, T., DENNIS, J.K., Facts and fiction about pulse plating, *Transaction of the Institute of Metal Fishing*, v. 69, n.3, p. 75-79, 1991.
- PERGER, G., et al., Pulse plating - retrospect's and prospect, *Metal Finishing*, v. 77, p. 17-19, 1979.
- PERRONE, M.F., L'elettrodeposizione dei metalli preziosi com la corrente pulsante, *La Chimica e l'Industria*, v. 64, n.1, p. 26-29, 1982.
- PUIPPE, J.C., IBL, N., Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 10, p. 775-784, 1980.
- PUIPPE, J.C., Pulse Plating versus d.c. plating, in: 3rd INTERNATIONAL PULSE PALTING SYMPOSIUM, 1986, Wahington, proc., Washington: AESF, p. 1-14, 1986.
- PUIPPE, J.C., LEAMAN, F., Theory and Practice of pulse plating, Orlando: AESF Publication, 1986, 247p.
- QI-XIA, Y., The effect of duty cycle and frequency on the crystal size of pulse-plated gold, *Plating and Surface Finishing*, v. 76, p. 413-420, 1989.
- SALMON, M., Dépôt à impulsions et inversion de polarité, *Galvano Organo*, v.49, n.510,, p.897-902, 1980.
- SHARPLES, T.E., Zn-Co Fighting corrosion in the 90's, *Products Finishing*, v.54, n.6, p.38-44, 1990.
- TAI-PING, S., WAN, C.C., SHY, Y.M., Palting with pulsed and periodic-reverse current, *Metal Finishing*, v. 77, p. 33-38, 1979.
- TOMACHUK, C. R., Codeposição de Zn-Co –estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente modulada e corrente contínua, *Tese de Doutorado*, p. 129, Unicamp, Campinas, 1998.
- VINCENT, B., et al, Gold deposition obtained by pulse plating, *Plating and Surface Finishing*, v.77, p.71-75, 1990.
- ZAZULLA, J. G., Retificador de corrente pulsante de onda quadrada, *Tratamento de Superfície*, v. 91, Set/Out., 18-29, 1998.

Capítulo 3

Revestimentos de NiP e NiPcom partículas incorporadas

3.1 Revestimentos de níquel

O processo de eletrodeposição de metais foi descoberto por Alessandro Volta, em 1799, a partir da observação da geração de corrente elétrica em reações químicas. Atualmente, o campo da eletroquímica passou de um procedimento empírico a uma ciência com profunda fundamentação teórica. [FREIRE, 1997]

Um dos revestimentos mais utilizados é o níquel eletrodepositado devido às suas propriedades físicas e químicas.

Boetger, entre 1842 e 1843, realizou as primeiras deposições de níquel a partir de uma solução contendo sulfato de níquel amoniacal. [*in* BRUGGER, 1973]

Watts, em 1916, desenvolveu um banho de alto rendimento, cujo princípio é válido até hoje. [in BRUGGER, 1973]

A elevada resistência à corrosão do níquel se deve à formação de uma camada passivadora em contato com o ar. Apresenta melhor desempenho em atmosferas oxidantes, tais como: rural, marinha, tropicais e regiões industriais leves. Quando em presença de atmosferas redutoras, tais como: urbana e industriais, seu desempenho frente à corrosão é pouco diminuído. O níquel também apresenta grande resistência ao ataque químico quando em presença de soluções diluídas de ácidos e álcalis, excetuando-se a amoniacal.

As propriedades físicas e mecânicas apresentadas pelos revestimentos de níquel são altamente dependentes da composição do banho, bem como das condições de deposição, tais como: pH, temperatura e densidade de corrente.

Os revestimentos de níquel em geral apresentam alta tensão de tração, o que influencia beneficemente na resistência à corrosão. O aumento da ductilidade é inversamente proporcional ao aumento da tensão de tração dos revestimentos. [MILLS, 1973]

A resistência à tração dos revestimentos de níquel varia entre 35 a 160 kgf/mm². Um dos fatores que contribui para esse aumento é o aumento da dureza. [GRAHAN, 1976], [CROUSIER, 1993]

Brugger afirma que a dureza das camadas de níquel varia entre 200 e 500 HV. Atualmente, sabe-se que a dureza dos revestimentos de níquel está muito mais relacionada ao grau de cristalinidade, bem como ao tamanho de grão morfológico, do que à presença de hidrogênio. [BRUGGER, 1973]

3.2 Revestimentos à base de níquel

A adição de metalóides e partículas melhora as propriedades físico-químicas dos revestimentos metálicos, que passam a ser chamados de codepósitos. No caso do níquel, o codepósito mais conhecido é o de NiP e mais recentemente, NiP com partículas incorporadas.

Os codepósitos de NiP e NiP com partículas incorporadas podem ser obtidos por deposição química, eletrodeposição por corrente contínua, eletrodeposição pulsada simples e reversa.

A codeposição NiP e NiP com partículas incorporadas através das técnicas que utilizam passagem de corrente apresentam maior rendimento do banho quanto a obtenção da espessura da camada em função do tempo quando comparadas à deposição química.

A eletrodeposição de ligas metálicas é uma das técnicas de obtenção de revestimentos de metais puros e ligas metálicas das mais versáteis que amplia as possibilidades de obtenção de revestimentos diferenciados em sua composição e na microestrutura.

A seguir serão apresentados três métodos de obtenção de revestimentos de NiP e NiP com partículas incorporadas. São eles: deposição química, eletrodeposição por corrente contínua e eletrodeposição por corrente pulsada.

A técnica de eletrodeposição por corrente pulsada mereceu maior detalhamento descrito no capítulo 2 por ser alvo deste trabalho.

Os itens a seguir trazem alguns dos mecanismos de obtenção dos revestimentos de NiP e NiP com partículas encorporadas através das técnicas sem a passagem de corrente (autocatalítico), com a passagem de corrente contínua e corrente pulsada.

3.3 Processo de deposição química

A deposição química é caracterizada pela redução seletiva de íons metálicos através de um processo autocatalítico sobre uma superfície metálica ou não.

3.3.1 Revestimentos de NiP

Os revestimentos de NiP obtidos por deposição química são largamente utilizados nas indústrias petroquímicas, automotiva, aeroespacial, entre outras.

Wurtz, em 1844 observou pela primeira vez o fenômeno de redução do níquel pelo ânion hipofosfito através de processo químico que resultava em depósitos pretos. [MALLORY, 1990]

Em 1911, *Breteauce* obteve o primeiro depósito brilhante de NiP químico. [MALLORY, 1990]

A primeira patente de NiP químico foi registrada por *Roux* em 1916, porém a solução de deposição era instável e se decompunha rapidamente, além de depositar em qualquer superfície ao qual estivesse em contato. [MALLORY, 1990]

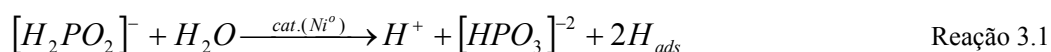
Brenner e Riddle publicaram um artigo em 1946, onde obtiveram a deposição de NiP em condições bem definidas com um bom controle do processo de deposição. [MALLORY, 1990]

A seguir serão descritos os três principais mecanismos de deposição química observados no levantamento bibliográfico, os quais servirão de subsídio para explicar os demais mecanismos que envolvem a eletrodeposição e eletrocristalização do NiP e NiP com partículas incorporadas. [APACHITEI, 1998].

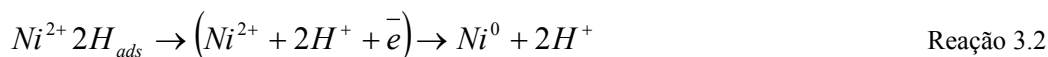
3.3.1.1 Primeiro mecanismo de deposição química do NiP

A deposição do NiP pode ser representada em quatro etapas fundamentais (reações de 3.1 a 3.4):

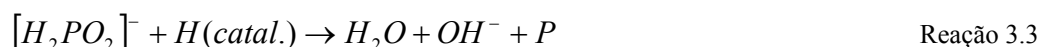
- Difusão dos íons reagentes (Ni^{2+} e H_2PO_2^- sobre a superfície);



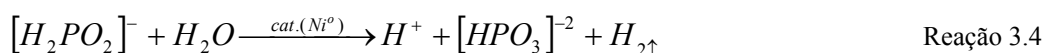
- Adsorção destes íons sobre a superfície;



- Reação química sobre a superfície;



- Desorção dos produtos (HPO_3^{2-} , H_2 e H^+) da superfície para o meio.



Brenner e Riddell descobriram que o redutor do Ni é o hidrogênio atômico, que é gerado pela reação do hipofosfito com a água, como mostra a reação 3.1. [*in* MALLORY, 1990]. O hidrogênio adsorvido sobre a superfície catalítica reduz os íons de níquel nessa superfície, conforme mostrou a reação 3.2.

Gutzeit afirma que a formação do hidrogênio atômico vem da dehidrogenação do hipofosfito durante a formação de metafosfito (reação 3.5): [*in* MALLORY, 1990]



É seguido pela formação de uma molécula de ortofosfito e uma de íon hidrogênio (reação 3.6):



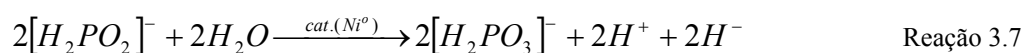
A reação secundária, tanto para *Gutzeit* quanto para *Brenner e Riedel* ocorre entre o hipofosfito e o H_{at} resulta na formação de P elementar, como mostra a reação 3.3.

As reações 3.5 e 3.6 tornam o processo de deposição química do NiP autocatalítico.

Este mecanismo de oxiredução do Ni e P, não explica a não simultaneidade dessas reações, e nem porque o consumo estequiométrico do hipofosfito é sempre menor que 50%.

3.3.1.2 Segundo mecanismo de deposição química do NiP

Hersch in Mallory propõe um segundo mecanismo, onde o hipofosfito é doador de íons H^- . Em soluções ácidas, o primeiro passo do mecanismo envolve a reação da água com o hipofosfito na superfície catalítica, e pode ser descrita como na reação 3.7: [*in MALLORY, 1990*]



A partir da reação 3.7 o mecanismo envolvendo a redução do níquel é equivalente ao anterior (item 3.3.1.1).

As reações de obtenção dos revestimentos de níquel descritas nesse capítulo são as ocorridas em eletrólitos ácidos.

Os íons hidretos também reagem com a água ou com outro íon hidreto, gerando hidrogênio gasoso, como mostra a reação 3.8:



3.3.1.3 Terceiro mecanismo de deposição química do NiP

Lukes in Mallory, acredita que o responsável pela geração do hidreto é o hipofosfito. E com a adição da reação 3.3 a este mecanismo, tem-se também a deposição de P. [*MALLORY, 1990*]

O equilíbrio químico mantido durante a deposição é periódico como se pode notar pelas reações químicas descritas, o que resulta numa estrutura lamelar. Caso o equilíbrio seja

deslocado, por algum motivo, para qualquer das espécies, a deposição cessa. A concentração média de fósforo no depósito varia um pouco para uma mesma formulação de banho.

Os teores de fósforo incorporados aos revestimentos de níquel químico comerciais variam de 5 a 11% e são dependentes da concentração dos compostos químicos adicionados ao banho.

Em sua grande maioria, os banhos químicos para a deposição de NiP são altamente dependentes de um controle eficiente das concentração das espécies presentes, do pH e da temperatura, visto que, qualquer alteração no equilíbrio químico das espécies, como pode ser visto nas reações descritas anteriormente, reações químicas cessam comprometendo o processo de deposição. [TAHERI, 2001]

As vantagens desse processo estão na obtenção de revestimentos microcristalinos, amorfos ou a coexistência de ambas estruturas, que conferem boa resistência à corrosão, alta resistência à tração e alto módulo de elasticidade aos depósitos [APACHITEI-1, 1998]. E com tratamento térmico, esses depósitos apresentam um incremento na dureza e na resistência ao desgaste [CROUSIER, 1993].

Staia observou que o mecanismo de desgaste apresentado pelos revestimentos químicos de NiP sem tratamento térmico é chamado de adesivo, enquanto que o mecanismo apresentado pelo mesmo revestimento tratado termicamente é abrasivo. Isto significa que os revestimentos de NiP com tratamento térmico apresentam um melhor desempenho devido ao baixo coeficiente de atrito [STAIA, 1996].

Quando os revestimentos de NiP são utilizados como superfícies catalíticas para a geração de hidrogênio gasoso, a passagem da estrutura amorfa para cristalina, ocorrida durante o tratamento térmico, acaba por desativar os sítios catalíticos, devido à formação de fases que interferem negativamente na reação de geração de hidrogênio gasoso. [LI, 1998]

3.3.2 Revestimento NiP com partículas incorporadas

O desempenho dos revestimentos de NiP quanto ao desgaste pode ser melhorado com a incorporação de partículas duras (SiC, B₄C, Al₂O₃) ou autolubrificantes (PTFE, MoS₂ e grafite).

Depósitos químicos de NiP com incorporação de partículas de SiC estão sendo bastante empregados nas indústrias aeronáutica e aeroespacial em substituição ao cromo duro, por apresentarem alta dureza e alta resistência ao desgaste. Para a deposição química de NiP com partículas de Al₂O₃ incorporadas é necessário uma etapa a mais no processo produtivo destinada ao pré-tratamento da alumina através da conversão química com zincato, processo esse, denominado de MAZ [APACHITEI-1, 1998].

As partículas inertes são incorporadas mecanicamente à matriz metálica durante o processo de redução dos íons de Ni⁺² e oxidação dos íons hipofosfito de sódio. A concentração das partículas nos depósitos é dependente da composição do banho, das características das partículas (ex.: ρ , tamanho) e das condições de operação do banho, como por exemplo a agitação, a temperatura entre outros. Recentemente, *Rovestad* sugeriu que a incorporação das partículas ao codepósito de NiP pode ser afetada pelo processo de adsorção dessas sobre o catodo, adsorção dos íons metálicos sobre as partículas e também pela estabilidade da suspensão que se forma no eletrólito [APACHITEI-2, 1998], [HOVESTAD, 1995]

Ao se trabalhar com partículas autolubrificantes como PTFE, MoS₂ e grafite, é necessário um balanço entre a dureza e o efeito de lubrificação [HU, 1997]. O revestimento com PTFE numa concentração acima de 25%, resulta num depósito semelhante a uma esponja e quando se aplica uma carga a estrutura sofre um efeito de deformação, como se ficasse esmagado [DUNCAN, 1997].

A dureza Vickers e o coeficiente de atrito em função do tratamento térmico para depósitos de NiP com PTFE incorporado são mostrados na tabela 3.1

Tabela 3.1: Dureza e coeficiente de atrito do NiP-PTFE [ZHANG, 1998].

	Coeficiente de atrito (μ)

		Coeficiente de atrito (μ)			
		500	1000	2000	4000
	Carga (g)	Cargas utilizadas para teste (g)			
		500	1000	2000	4000
Sem t.t.	250	0,16	0,14	0,09	0,17
400°C/1h	500	0,15	0,13	0,09	0,14

A figura 3.1 mostra uma comparação entre o coeficiente de atrito para codepósitos de NiP e codepósitos de NiP com PTFE incorporado.

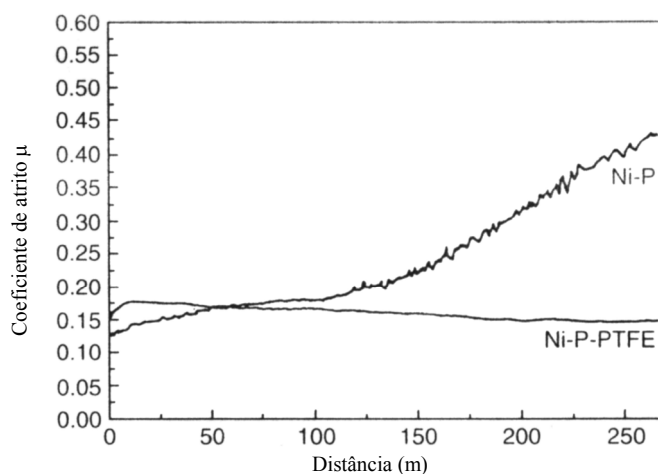


Figura 3.1: Relação entre o coeficiente de atrito e a distância em m para carga de 5N.

O revestimento de NiP com partículas de PTFE incorporadas apresenta uma pequena variação no coeficiente de atrito se mostrando bastante estável quando solicitado mecânicamente, o contrário acontece com o revestimento NiP sem a incorporação de partículas.

3.4 Processo de deposição por corrente contínua

3.4.1 Revestimento de NiP

Dois fatores importantes influenciam o processo de deposição por corrente contínua: o transporte de massa através do eletrólito e a uniformidade da distribuição da corrente no catodo.

A uniformidade da microestrutura dos revestimentos e composição química das ligas metálicas depende de fatores cinéticos e termodinâmicos, além do transporte de massa e da distribuição da corrente sobre o catodo.

A tensão interna presente nos revestimentos de NiP, gerada durante a eletrodeposição está diretamente relacionada à concentração de ácido fosfórico e ao pH do eletrólito por serem promotores de H₂ gasoso. A tensão interna nos depósitos, segundo *Park*, recebe pouca influência de fatores como temperatura e a densidade de corrente. Quanto maior for a concentração de fósforo no depósito maior será a tensão interna gerada.[PARK, 2001]

Brenner definiu para os processo eletroquímicos que a codeposição de ligas pode ser normal e anômala baseada essencialmente em considerações termodinâmicas. A deposição normal apresenta um potencial de equilíbrio médio diante da presença de dois ou mais tipos de íons metálicos em solução. [TOMACHUK, 1998]

A deposição normal subdivide-se em: regular, controlada pela difusão e irregular, controlada pela ativação do eletrólito.

De acordo com *Brenner*, a composição dos eletrodepósitos difere da esperada no equilíbrio eletroquímico, quando se observa um processo anômalo ou induzido de eletrodeposição. [in TOMACHUK, 1998]

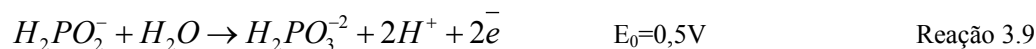
Durante a codeposição anômala, os metais menos nobres se depositam preferencialmente e sua concentração relativa no depósito é maior que no eletrólito.

Na codeposição anômala induzida, um dos elementos da liga se deposita na presença de outros íons na forma de liga, porém não se deposita sozinho. Nesse tipo de codeposição um metal tem ação catalítica sobre a deposição do outro, podendo ser citado com o exemplo da liga NiMo, onde se obtém ligas com 50% de Mo. O molibdênio se deposita a partir de solução aquosa quando sozinho [LANDOLT, 1994].

O processo de eletrodeposição de revestimentos de NiP por corrente contínua é descrito em três mecanismos, que são apresentados nos itens a seguir:

3.4.1.1 Primeiro mecanismo de eletrodeposição de NiP

Brenner e Riddell, propuseram o primeiro mecanismo eletroquímico que explica a deposição do NiP, que mais tarde foi modificado por outros eletroquímicos. A reação anódica, onde os elétrons são gerados pela reação entre a água e o hipofosfito, pode ser observada pela reação 3.9. E as reações que envolvem os processos catódicos de deposição e anódico de geração de hidrogênio e água podem ser observadas nas reações de 3.10 a 3.12 [*in* MALLORY, 1990].

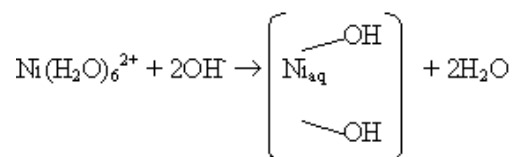


De acordo com este mecanismo, a evolução de hidrogênio gasoso que ocorre durante a redução do níquel é resultado da reação secundária (3.11).

3.4.1.2 Segundo mecanismo de eletrodeposição de NiP:

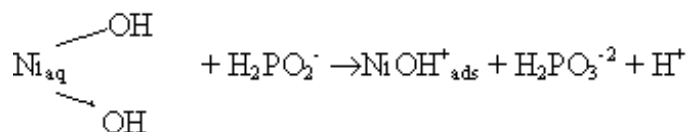
O segundo mecanismo de eletrodeposição do NiP envolve a coordenação dos íons OH⁻ com o “hexaquoníquel” íons. Esse mecanismo foi proposto por *Cavalloti e Salvago* e mais tarde comprovado por estudos de calorimetria realizados por *Randin e Hintermann* [*in* MALLORY, 1990], [CAVALLOTI, 1986]

A coordenação dos íons hidroxila para solvatar o íon de níquel é mostrada pela reação 3.13:

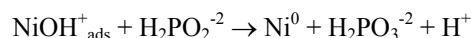


Reação 3.13

A reação do níquel solvatado com o hipofosfito é apresentada pela reação 3.14.



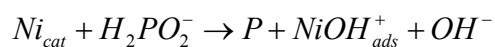
Reação 3.14



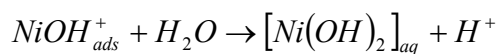
Reação 3.15

Os átomos de hidrogênio formados a partir das reações 3.14 e 3.15 podem seguir dois caminhos: um deles é ligar-se ao fósforo e outra é a produção de hidrogênio gasoso.

Salvago e Cavallotti propuseram uma interação direta do níquel catalítico com a superfície e o hipofosfito que libera fósforo para a codeposição [*in* MALLORY, 1990].



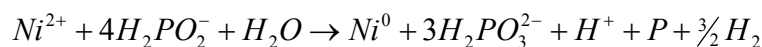
Reação 3.16



Reação 3.17

Portanto, as reações 3.16 e 3.17 são concorrentes e responsáveis pela morfologia lamelar observada nos eletrodepósitos, devido à alternância entre elas.

Pode-se escrever a reação geral da eletrodeposição do NiP da seguinte maneira:



Reação 3.18

Como pode ser observado na reação 3.18, a razão molar entre $\frac{[Ni^{2+}]}{[H_2PO_2^-]}$ é de 0,25 (1/4).

A figura 3.2 mostra o diagrama de Evans com as curvas de polarização anódica e catódica durante o processo de eletrodeposição do NiP e a dependência da concentração do fósforo com corrente aplicada.

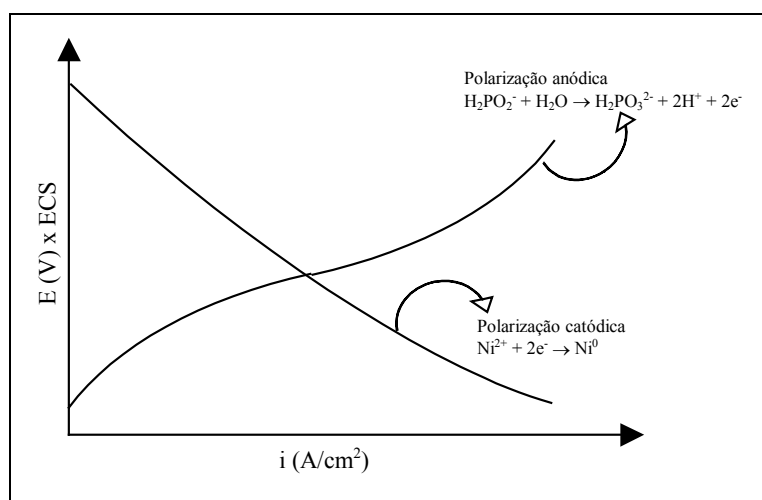


Figura 3.2: Representação esquemática do diagrama de Evans contendo as reações anódicas e catódica para a codeposição de NiP em função da concentração de fósforo no depósito.

Explicando eletroquimicamente uma reação de deposição química, esta pode ser considerada como a combinação de duas reações de eletrodos independentes:

- Reação catódica parcial (redução metálica);
- Reação anódica parcial (oxidação do reagente redutor)

3.4.1.3 Terceiro mecanismo de eletrodeposição de NiP

Os elétrons requeridos para a redução dos íons metálicos são supridos pelo agente redutor. Muitos eletroquímicos interpretam esse fato como sendo potencial misto, e também como parâmetro eletromecânico da reação parcial do eletrodo.

Paunovic foi o primeiro a identificar na eletrodeposição do NiP a teoria de potencial misto. Ele sugeriu que o mecanismo existente poderia ser explicado através das curvas de polarização

parciais de processos anódicos e catódicos. A teoria do potencial misto supõe que a deposição química do níquel pode ser considerada a superposição do potencial da reação anódica e catódica. As taxas das reações anódicas são independentes das catódicas que ocorrem simultaneamente na superfície catalítica. Essas taxas quando consideradas, separadamente dependem somente do potencial sobre o eletrodo. [in MALLORY, 1990]

Para a eletrodeposição de NiP, os banhos mais empregados são à base de fosfatos, cloretos, sulfatos e carbonatos, com ajuste do pH com ácido fosfórico. Soluções nas condições otimizadas de operação, produzem depósitos com porcentagens variadas. Quando a quantidade de fósforo é menor que a composição eutética, como mostra a figura 3.3, o eletrodepósito apresenta um filme de granulação muito fina [NG, 1988].

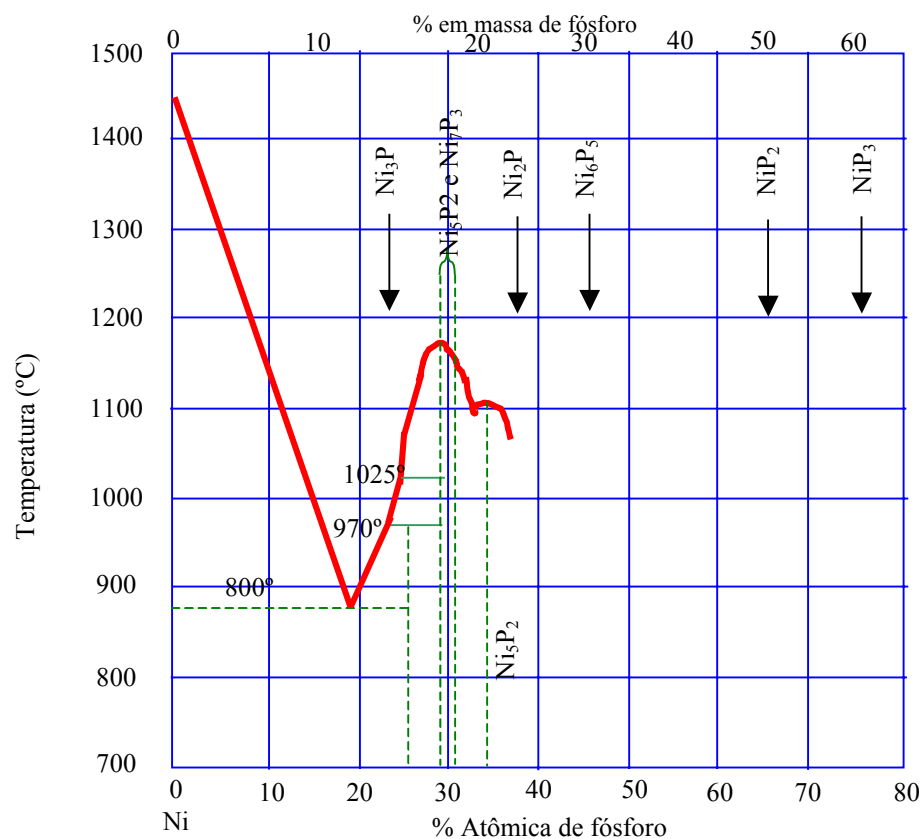


Figura 3.3: Diagrama de fases para liga de NiP.

A uniformidade, microestrutura e composição da liga eletrodepositada depende de fatores cinéticos e termodinâmicos, que são dependentes do transporte de massa e da distribuição de corrente no cátodo.

A eficiência de corrente catódica para a deposição de NiP é de 90 a 92% para eletrólitos ácidos [MARSHALL, 1997].

A tabela 3.2 mostra os valores de dureza obtidos de eletrodepósito com diferentes teores de fósforo tratados termicamente. A partir da tabela 3.2 foi possível construir um gráfico mostrado na figura 3.4, onde pode ser observada a variação da dureza resultante do tratamento térmico e compará-las às amostras sem tratamento térmico para as diferentes ligas de NiP.

Tabela 3.2: Variação da concentração de fósforo e sua influência na dureza do NiP, com e sem tratamento térmico [MARSHALL, 1997].

Concentração de fósforo (% em massa)	Microdureza HV ₂₅	
	Como depositada	Tratamento Térmico
0	189	219
5.5	541	786
6.3	626	920
9.5	365	853
13.1	290	941
14.3	240	819
15,4	256	543

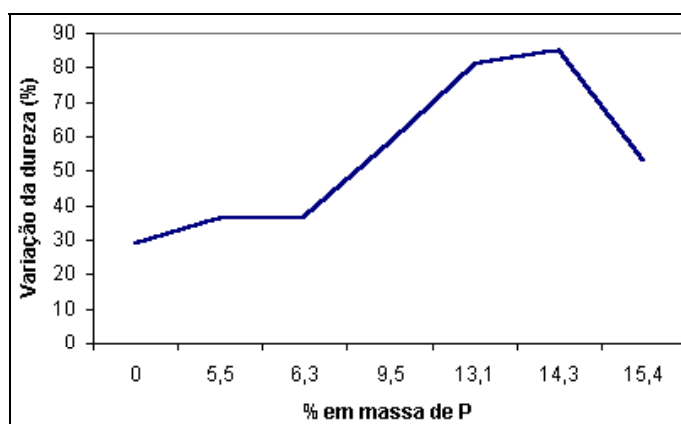


Figura 3.4: Variação da dureza em função da concentração de fósforo nas ligas de NiP.

Cheng observou em seus estudos que a concentração de fósforo nos eletrodepósitos estava diretamente relacionada à densidade de corrente utilizada como mostra a figura 3.5. Para concentrações de fósforo acima de 8%, a estrutura do eletrodepósito é amorfa. Essa condição da estrutura do eletrodepósito muda com o tratamento térmico, onde se formam grãos cristalinos enriquecidos pela fase intermetálica de Ni_3P . [CHENG, 1998].

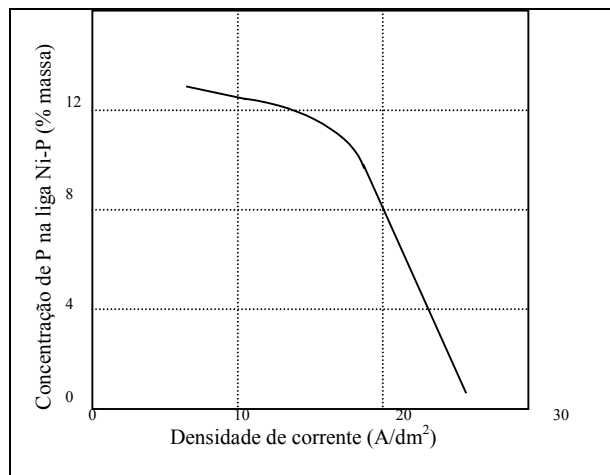


Figura 3.5: Variação da concentração de fósforo no depósito de níquel em função da densidade de corrente [CHENG, 1998; NG, 1988].

O aumento da concentração de fósforo na liga leva a um refinamento dos grãos. Isto é, quanto maior a porcentagem de fósforo presente no depósito menor será o grau de cristalinidade da microestrutura diante da difração de raios-X. A supersaturação da solução sólida de níquel por átomos de fósforo provoca falhas de empilhamento atômico da rede cristalina e transforma a textura ou orientação cristalográfica preferencial do níquel que é cúbico de face centrada (f.c.c). (100) para (111) [BONINO, 1997; BREDDEL, 1994; LEWIS, 1996].

A figura 3.6 apresenta a relação existente entre a concentração de fósforo e a cristalinidade do eletrodepósito, onde a região I apresenta eletrodepósito com estrutura cristalina, a região II apresenta eletrodepósito com estrutura nanocristalina e a região III apresenta eletrodepósito com estrutura amorfa [McMAHON, 1989; BREDDEL, 1994].

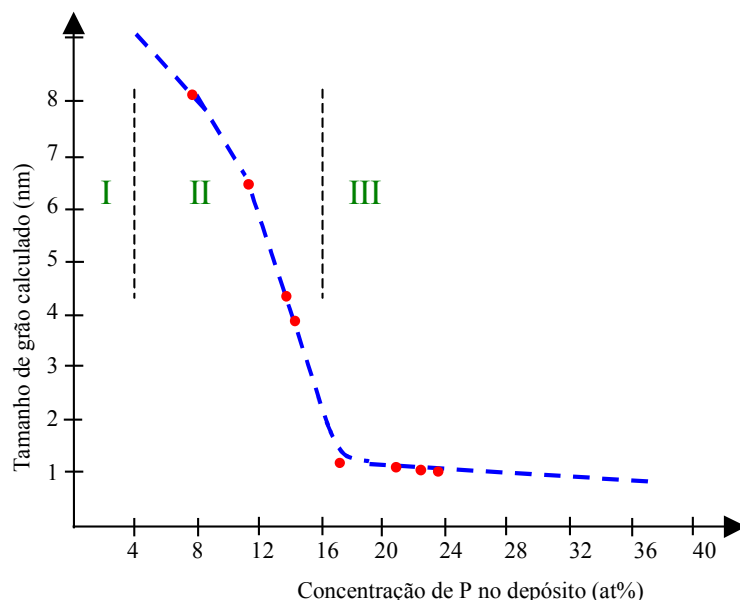
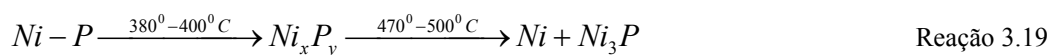


Figura 3.6: Tamanho de grão calculado em função da concentração de fósforo presente no depósito.

O processo de ordenação da rede cristalina nos eletrodepósitos segue dois mecanismos. O primeiro mecanismo de ordenação cristalina dos depósitos de NiP com baixa concentração de fósforo (<14 at%) acontece a uma faixa de temperatura de 280°C a 320°C. Nessa faixa de temperatura há o aparecimento da fase Ni_3P numa única etapa de transformação. Esse fenômeno é observado através por técnicas calorimétricas como, por exemplo, o DSC. O segundo mecanismo de ordenação cristalina ocorre em revestimentos com uma concentração de fósforo acima de 14 at%. A transformação se dá em duas etapas, onde há a formação de Ni_3P primeiramente em seguida há o aparecimento de uma fase meta estável (Ni_xP_y), conforme o representado pela reação 3.19. [NG, 1988].



A análise eletroquímica realizada por Yamashita, mostra que o mecanismo de eletrodeposição do NiP é fortemente governado pela difusão do $H_2PO_2^-$ no eletrólito. Afirma que depósitos obtidos próximos da corrente limite possuem uma concentração de fósforo próximo 20% em átomos e que é possível estimar essa concentração de fósforo no depósito a partir da

equação de Nernst. A reação de codeposição do NiP amorfo é controlada pelo transporte de carga acompanhado do processo de adsorção do H_2PO_2^- [YAMASHITA, 1999].

3.4.2 Revestimento de NiP com partículas incorporadas

A dureza nos depósitos de NiP é elevada pela formação de intermetálicos contendo fósforo na matriz de níquel após tratamento térmico. A adição de partículas duras a esses revestimentos faz com que a sua resistência ao desgaste seja melhorada [MARSHALL, 1997]

Cheng fez um comparativo da dureza e da resistência ao desgaste de revestimentos de NiP em função da concentração de partículas de carbeto de silício (SiC), como mostram as figuras 3.7 e 3.8. Estudou, também, a influência do tratamento térmico na resistência ao desgaste apresentado pelos codepósitos de NiP com partículas de carbeto de silício incorporadas como mostra a figura 3.9. [CHENG, 1998].

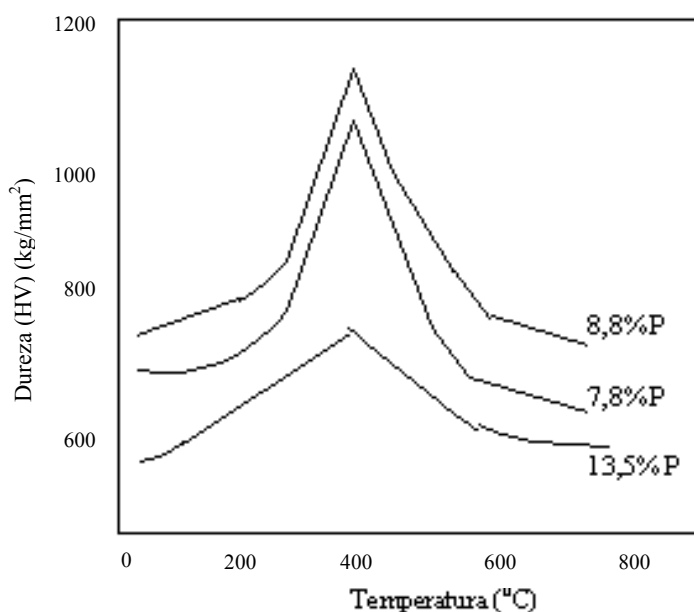


Figura 3.7: Dureza Vickers apresentada pelo codepósito de NiP em função da concentração de carbeto de silício (SiC) [CHENG, 1998].

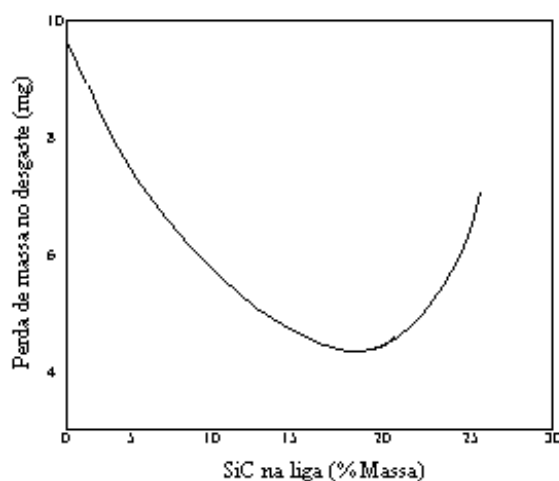


Figura 3.8: Relação entre o desgaste ocorrido nas amostras de NiP em função da concentração de carbeto de silício na liga [CHENG, 1998].

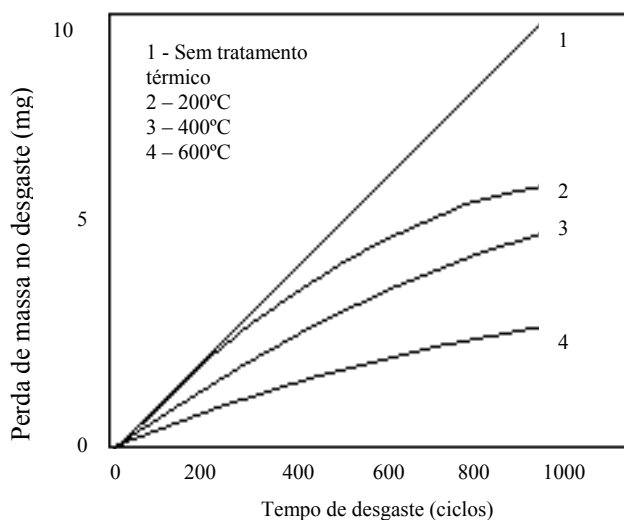


Figura 3.9: Gráfico que apresenta a perda de massa durante o ensaio de desgaste em função do número de vezes de realização dos ciclos para amostras de NiP com partículas de carbeto de silício incorporadas. [CHENG, 1998].

A incorporação das partículas de SiC no eletrodepósito de NiP acontece por dois mecanismos: processo mecânico (agitação da suspensão) e processo químico com o auxílio de surfactantes. A mobilidade dessas partículas no eletrólito aumenta com a diminuição do pH, onde o valor ótimo encontra-se entre 2 e 4 [GROSJEAN, 1997].

Um exemplo interessante sobre as características relacionadas à estrutura e as propriedades funcionais do revestimento de NiP com partículas de SiC incorporadas é que apresentam elevada resistência ao desgaste. Esse revestimento sem tratamento térmico possui uma matriz amorfa de NiP com inclusões de SiC. Quando passa por tratamento térmico há a formação de α -SiC, Ni₃P e Ni₃Si, significando que, durante a recristalização ocorre a difusão do silício do carbeto de silício para a matriz de NiP, resultando no aumento da resistência ao desgaste e alterações no mecanismo de fratura [ROSSET, 1993].

No processo de codeposição de NiP, a incorporação de partículas pode comprometer a quantidade de fósforo presente no depósito, pois concorrem entre si pelos sítios ativos de oxiredução. Esse fato pode diminuir a concentração de fósforo presente no depósito se não for bem controlado. [PERIENE, 1994].

3.5 Processo de deposição por corrente pulsada

A deposição através da modulação da corrente vem se destacando atualmente devido aos avanços eletrônicos que possibilitam a aplicação de corrente ou potencial em função do tempo.

Existe um grande número de formas moduladas de corrente que podem ser utilizadas no processo de eletrodeposição, além de inúmeras combinações de amplitude e frequência de onda, de maneira a se obter uma densidade de corrente média diferenciada. Através das formas de onda é possível dividir os pulsos em unipolar ou corrente pulsada simples, e bipolar ou corrente pulsada reversa.

Na eletrodeposição por corrente contínua, apenas um parâmetro elétrico é variável (densidade de corrente ou potencial), enquanto que na deposição por corrente pulsada simples é possível variar três parâmetros independentemente (pulso catódico, tempo de pulso e densidade de corrente), e na corrente pulsada reversa é possível variar quatro parâmetros independentemente (pulso catódico, tempo de pulso catódico, pulso anódico e densidade de corrente).

Na técnica de deposição por corrente pulsada simples, a possibilidade de variação de três parâmetros (t_{on} , t_{off} , i_p) resulta em muitas vantagens tais como: [AOKI, 1998 –1]

- Melhora da uniformidade de espessura do depósito;
- Aumento na velocidade de deposição;
- Possibilita o emprego de alta densidade de corrente;
- Melhora distribuição da corrente melhorando a uniformidade do depósito;
- Melhora a pureza dos depósitos;
- Reduz das tensões internas;
- Reduz da porosidade;
- Melhora da aderência do depósito ao substrato,
- Melhora as propriedades físicas e químicas como dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão;
- Possibilita a diminuição ou eliminação dos aditivos nos banhos, o que prolonga a vida do eletrólito;
- Obtenção de ligas com composição e microestruturas cristalinas diferenciadas;
- Diminui a formação de hidretos, diminuindo, por consequência, a fragilização por hidrogênio.

3.5.1 Revestimento de NiP

Os eletrodepósitos de NiP, em geral, são obtidos por deposição química. Esse processo requer altas temperaturas de operação do banho, em torno de 80⁰C. E apresentam depósitos com grande quantidade de impurezas.

Na eletrodeposição por corrente contínua de revestimentos de NiP nem sempre é possível obter uma boa reprodutibilidade dos depósitos, onde a composição e a microestrutura desses revestimentos são controladas pela composição do eletrólito e pela densidade de corrente aplicada.

A codeposição dos elementos químicos não-metálicos, de estrutura molecular grande e complexa, é favorecida pela técnica de deposição por corrente pulsada, pois a cada ciclo de corrente há o restabelecimento das concentrações dessas espécies nas adjacências do catodo, ou seja, a cada ciclo de corrente a concentração das espécies presentes no eletrólito é restabelecida na dupla camada.

Os codepósitos de NiP são obtidos na forma amorfa para a difração de raios-X e por tratamento térmico passam à forma cristalina. Esses depósitos são compostos por duas fases cristalográficas onde os cristais de níquel são supersaturados de fósforo e estão dispersos numa matriz de NiP amorfa. Essa composição estrutural das fases confere aos revestimentos de NiP alta resistência ao desgaste, aumento da dureza e melhor desempenho quanto à corrosão [AOKI, 1998-2].

Lashmore e Weinroth observaram em seus estudos que a concentração de fósforo não é afetada pelo tempo “off”. Enquanto que *Pouderox* encontrou que a concentração de fósforo é diretamente afetada pelo tempo “on” na técnica de corrente pulsada como mostra a figura 3.10. [LASHMORE, 1997, POUDEROX, 1991]

A partir da observação da figura 3.10 é possível definir três reações distintas presentes na interface catodo/eletrólito:

- I – região correspondente à troca capacitiva da dupla camada (tempo de troca) e a primeira reação de troca de carga. A baixa corrente faradaica presente nesse fenômeno é responsável pela alta concentração de fósforo no depósito, como mostra a figura 3.10;
- II – região correspondente ao platô faradaico onde existe um equilíbrio entre troca de carga e transporte de massa, induzindo a um potencial constante para qualquer tempo “on” e conseqüentemente não afetando a concentração de fósforo no depósito, como mostra a figura 3.11;
- III – região de difusão onde as reações são governadas pela difusão das espécies na dupla camada. A fração catódica da corrente é utilizada para redução de H^+ , induzindo a um aumento do pH na interface e conseqüente diminuição do fósforo no depósito, como mostra a figura 3.11.

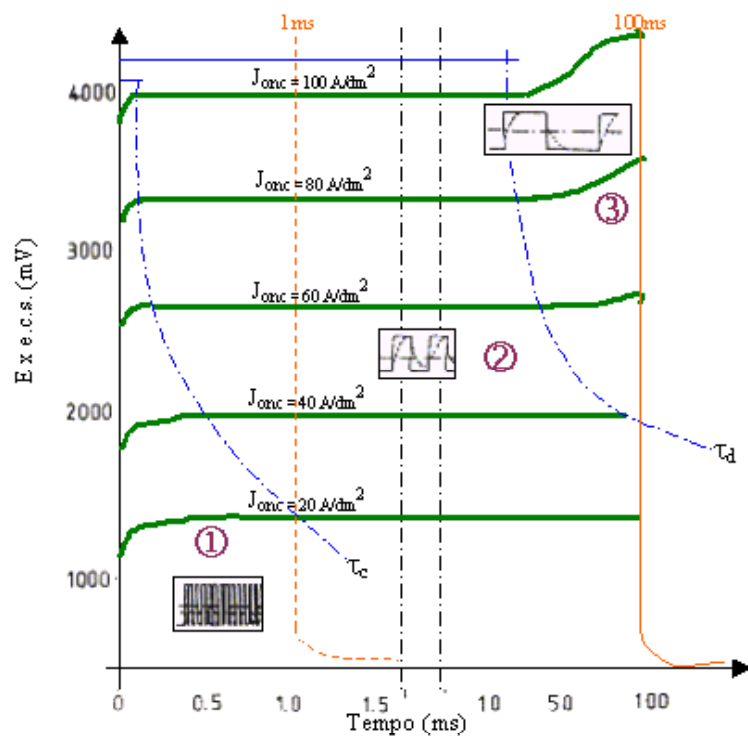
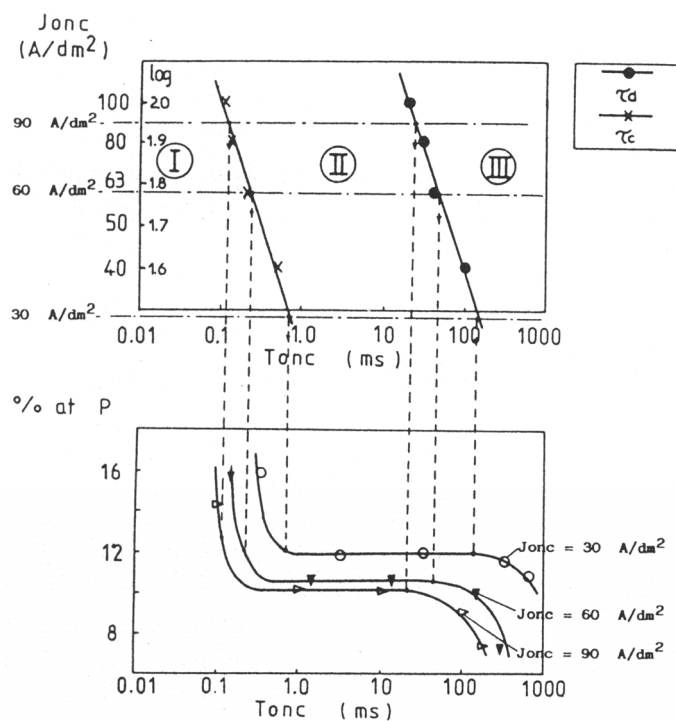


Figura 3.10: Avaliação do potencial em função da densidade de corrente nos pulsos. [POUDEROUX, 1991]


 Figura 3.11: Variação do teor de P e da densidade de corrente aplicada em função do t_{on} .

A concentração do fósforo confere as seguintes características ao depósito:

- Microestrutura: quando a concentração de fósforo é maior que a composição estequiométrica de Ni_3P há a formação de uma fase cristalina complexa de Ni_xP_y com alto conteúdo de metalóides (Ni_5P_2 e Ni_7P_3) juntamente com a fase amorfa. A concentração de fósforo está diretamente relacionada ao tamanho de grão;
- A dureza é bastante elevada (500 a 900 HV) numa faixa de 6 a 12% de fósforo no depósito sem tratamento térmico;
- Resistência à tração: para concentração em torno de 3% de fósforo o revestimento sofre deformação plástica ocorrendo uma ruptura antes da deformação elástica;
- A resistência ao desgaste aumenta com a concentração de fósforo;

Poudroux observou ainda que através da técnica de corrente pulsada é possível obter-se depósitos reprodutíveis quanto à concentração de fósforo. [POUDEROUX, 1991]

3.5.2 Revestimentos de NiP com partículas incorporadas

Gyftou estudou eletrodepósitos por corrente pulsada de NiP+SiC para emprego em máquinas têxteis. Obteve revestimentos com alta dureza, baixa rugosidade superficial, baixo coeficiente de atrito entre o revestimento e os produtos de algodão, o que aumentou a resistência ao desgastes das peças constituintes dessas máquinas. [GYFTOU, 2000]

3.6 Referências bibliográficas

- AOKI, C.S.C., BALLESTER, M., FREIRE, C.M.A., Efeito o tratamento térmico em camadas de NiP obtidas por eletrodeposição com corrente pulsada, visando a substituição do cromo em aplicações técnicas, IBEROMAT, 1988. (1).
- AOKI, C.S.C., BALLESTER, M., FREIRE, C.M.A., Camadas de NiP obtidas por eletrodeposição com corrente pulsada, Micromat, 1998.
- APACHITEI, I. et al, Electroless NiP composite coatings the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating, *Scripta Materialia*, vol. 38, n.9, p. 1347-1353, 1998. (1)
- APACHITEI, I., et al, Particles co-deposition by electroless nickel, *Scripta Materialia*, vol.32, n.9, p. 1383-1389, 1998. (2).
- BONINO, J-P., et al, Thermal stability of electrodeposited NiP alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.27, p. 1193-1197, 1997.
- BREDAEL, E., et al, On the amorphous and crystalline state of electrodeposited nickel-phosphorous coating, *Lournal Electrochemical Society*, vol.141, n.1, p.294-299, 1994.
- BRENNER, A., Electrodeposition of alloys, NY, Academic press, 1963.
- BRUGGER, R., in *Galvanotécnica Prática*, tradução de Peter Albert Földes, São Paulo, Ed. Polígono, 1973. Capítulo 3.1: Níquel, p. 137-204.
- CAVALLOTI, P.L., COLOMBO, D., GALBIATI, E., KRUGER, F., Preferred orientation and morphology of deposits, *Plating and Surface Finishing*, v73, p.36-37, 1986.
- CHENG, D.H., et al, Electrochemical preparation & mechanical properties of amorphous nickel-SiC composites, *Plating and Surface Finishing*, February, p. 61-64, 1998.
- CROUSIER, J., HANANE, Z., CROUSIER, J-P., A cyclic voltametry study of the NiP electrodeposition, *Electrochemica Acta*, vol.38, n.2/3, p. 261-266, 1993
- DUNCAN, R., Hardness and wear resistance of electroless nickel-teflon composite coatings, www.metal-finishing.com/technical/emplate/papers/art2.htm, 1997.
- FREIRE, C.M.A., *Eletrodeposição de liga Zn-Ni*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 107 p. Tese (Livre docência).
- GRAHAN, A.K., *Electroplating Engineering*, 3ª ed., Ed. Van Nostrnad Reinhold Company, 1976.

- GROSJEAN, A, REZRAZI, M., TACHEZ, M., Study of the charge of silicon carbide particles for electroless composite deposits: Nickel-SiC, *Surface and Coatings Technology*, vol.96, p. 300-304, 1997.
- GYFTOY, P., PAVLATOU, E.A., SPYRELLIS, N., HATZILYBERIS, K.S., nickel matrix composite coatings: Application in textile machinery and evaluation of cotton products quality, *transactions of the institute of metal finishing*, p.223-226, November, 2000.
- HU, X., DAÍ, C., LI, J., WANG, D., Zeta potential and codeposition of PTFE particles suspended in electroless nickel solution, *Plating and Surface Finishing*, march, p. 51-53, 1997.
- LASHMOR, E.D.S., WEINROTH, J.F., Pulsed electrodeposition of NiP alloy coatings, *Plating and Surface Finishing*, v.69, p.72-76, 1997.
- LANDOLT, D., Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition, *Electrochimica Acta*, vol. 39, n. 8/9, pp. 1076-1090, 1994.
- LEWIS, D.B., MARSHALL, G.W., Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorus alloy deposits, *Surface and Coatings Technology*, vol.78, p.150156, 1996.
- LI, H., CHEN, H., DONG, S., YANG, J., DENG, J-F, Study on the crystallization process of NiP amorphous alloy, *Applied Surface Science*, 125, p. 115-119, 1998.
- MALLORY, G.O., HADJU, J.B., *Electroless Plating - Fundamentals & Applications*, Ed. Glenn O. Mallory, AESF, 1990.
- MARSHALL, G.W., LEWIS, D.B., CLAYTON, D., BLAKE, K., DODDS, B., The electrodeposition of NiP-Al₂O₃ deposits, *Surface and Coatings Technology*, v. 96, p. 353-358, 1997.
- McMAHON, G., ERB, U., Structural transitions in electroplated NiP alloys, *Journal of Materials Science Letters*, vol.8, p. 865-868, 1989.
- MILLS, E.J., in: *Galvanotécnica Prática*, tradução de Peter Albert Földes, São Paulo, Ed. Polígono, 1973. Capítulo 3.1: Níquel, p. 137-204.
- NG, P.K., et al, Structure and crystallization of nickel-phosphorous alloys prepared by high-rate electrodeposition, *Journal Electrochemical Society*, vol. 135, n.6, p.1376-1381, 1988.
- PARK, H.D., CHANG, D., LEE, K.H., KANG, S.G., Internal stress in NiP electrodeposits, *Plating and surface finishing*, p.64-66, December, 2001.

- PERIENE, N., CESUNIENE, A, MATULIONIS, E., Codeposition of mixture of dispersed particles with nickel-phosphorus electrodeposits, *Plating and Surface Finishing*, oct, p. 68-71, 1994.
- POUDEROUX, P., Plating of nickel-phosphorus multilayer alloys: current pulse effects on the microstructural and mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, vol.45, p. 161-170, 1991.
- ROSSET, E.A., et al, Thin films in tribology, Tribology Series 25, Ed. Elsevier, p. 101, 1993.
- ROVESTAD, A., JANSSEN, L.J.J., Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.25, p.519-527, 1995.
- STAIA, M.H., CASTILO, E.J., PUCHI, E.S., LEWIS, B., HINTERMAN, H.E., /wear performance and mechanism of electroless NiP coating, *Surface and Coatings Technology*, vol.86-87, p. 598-602, 1996.
- TAHERI, R., OGUOCHA, I.N.A., YANNACOPOULOS, S., Effect of heat treatment on age hardening behaviour of electroless nickel-phosphorous coatings, *Materials science and technology*, p.278-284, march, 2001.
- TOMACHUK, C. R., Codeposição de Zn-Co –estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente modulada e corrente contínua, *Tese de Doutorado*, p. 129, Unicamp, Campinas, 1998.
- YAMASHITA, T., KOMIYAMA, T., Deposition process and behavior of nickel-phosphorus alloy, *Metal Finishing*, vol.97, n.1a, 1999.
- ZHANG, Y.Z., WU, Y.Y., SU,K.N., YAO, M., Characterization of electroless NiP-PTFE composite deposits, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17, p. 119-122, 1998.

Capítulo 4

Materiais e métodos

4.1 Introdução

Este capítulo apresenta a metodologia, materiais e equipamentos que foram utilizados na obtenção e caracterização dos revestimentos de NiP e NiP com partículas incorporadas.

As partículas incorporadas aos codepósitos de NiP foram carbeto de silício (SiC), alumina (Al_2O_3), terras raras (TR) e teflon[®] (PTFE).

Chapa de aço 1020 com 2mm de espessura foram utilizadas para confeccionar corpos-de-prova que serviram de substrato para a codepósitos de NiP e NiP com partículas incorporadas. Esses corpos-de-prova foram lixados até grana 600, desengraxados com acetona em ultra-som e secos em ar quente antes de receberem os eletrodepósitos.

Todos os revestimentos de NiP e NiP com partículas incorporadas obtidos neste trabalho foram feitos em triplicata visando observar a reprodutibilidade dos depósitos em cada uma das condições de deposição estudada. Depois de selecionadas as melhores condições de deposição, foram confeccionadas amostras com no mínimo 5µm espessura para caracterização das propriedades físicas e químicas dos revestimentos, tais como: aderência, microdureza, composição química, composição das fases e resistência à corrosão.

4.1.1 Eletrólito

Para a realização do estudo do processo de eletrodeposição de NiP e NiP com partículas incorporadas pela técnica de corrente pulsada foram selecionados alguns banhos encontrados na literatura. Essa seleção foi baseada nas propriedades físicas e químicas de seus revestimentos obtidos. Após várias tentativas e modificações dos eletrólitos pré-selecionados, chegou-se à formulação apresentada na tabela 4.1. Esses eletrólitos desenvolvidos no laboratório, básico e com a adição de partículas, foram usados para obter o codepósito de NiP e NiP com partículas incorporadas.

Tabela 4.1: Composição química dos eletrólitos para obtenção de revestimentos de NiP e NiP com partículas incorporadas

	NiP	NiP + Al ₂ O ₃	NiP + SiC	NiP + TR	NiP + PTFE
NiSO ₄ .7H ₂ O (g/l)	210	210	210	210	210
NiCl ₂ .6H ₂ O (g/l)	60	60	60	60	60
NaHPO ₄ (g/l)	50	50	50	50	50
Al ₂ O _{3(susp.)} (ml/l)	-	10	-	-	-
SiC _(pó) (g/l)	-	-	03	-	-
TR _(pó) (g/l)	-	-	-	0,5	-
PTFE _(susp.) (ml/l)	-	-	-	-	10
Temperatura (°C)	60	60	60	50	70
H ₃ PO ₄	Para ajustar o pH em 2 (± 10ml)				

Os eletrólitos para a deposição de NiP, NiP com partículas de Al₂O₃ e SiC incorporadas tiveram sua temperatura de trabalho mantida em de 60°C. O eletrólito de NiP com partículas de

PTFE incorporadas trabalhou a 70°C e ao eletrólito de NiP com partículas de terras raras incorporadas foi necessário empregar uma temperatura de trabalho de 50 °C. O emprego dessas temperaturas objetivou otimizar o rendimento do banho em termos de espessura do codepósito em função do tempo de deposição.

Estes eletrólitos não receberam nenhum tipo de aditivo como abrillantadores, niveladores entre outros, e foram preparados com reagentes p.a. e água destilada. A preparação dos eletrólitos seguiu as seguintes etapas:

- num béquer, adicionar cerca de 2/3 de água do volume final;
- adicionar a quantidade de sais de níquel, fosfato ácido de sódio pesados em balança analítica e agitar bem até completa dissolução com o auxílio de um agitador magnético;
- completar o volume e acertar o pH para 2 com ácido fosfórico;
- para os eletrólitos modificados, partículas foram adicionadas nas quantidades indicadas pela tabela 4.1 somente instantes antes de iniciar o procedimento de eletrodeposição.

4.1.2 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado nas voltametrias cíclicas foi confeccionado em platina com uma área de 0,54 cm². Esse eletrodo passava por tratamento de limpeza da superfície a cada voltametria. Esse procedimento de limpeza compreendia polimento da superfície da platina até pasta de diamante de 0,25 µm, lavagem em água destilada, desengraxamento em acetona e ultra-som e, por ultimo, secagem em ar quente.

Nas curvas amperométricas, eletrodeposição por corrente contínua e por corrente pulsada, o eletrodo de trabalho utilizado foi confeccionado em aço 1020. Esses corpos-de-prova foram lixados até grana 600, desengraxados em ultra-som com acetona e posteriormente, secos em ar quente. A área depositada foi de 0,54 cm². Após a eletrodeposição, as amostras contendo o

revestimento de NiP eram lavadas e secas em ar quente e guardadas em dessecador para análises posteriores.

4.1.3 Obtenção dos eletrodepósitos

As características desejadas para os codepósitos de NiP foram a aderência ao substrato de aço, a elevação da microdureza após o tratamento térmico e a resistência à corrosão. Para tanto, foram obtidos revestimentos a partir do eletrólito básico numa ampla faixa de densidade de corrente catódica, o que permitiu verificar a influência dessa variação na concentração de fósforo presente no revestimento. Além disso, foi possível relacionar a morfologia apresentada pelos depósitos com sua composição em relação à porcentagem de fósforo presente em função das condições de eletrodeposição utilizadas.

Todos os ensaios de eletrodeposição foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos com capacidade de 250 ml, como mostra a figura 4.1.

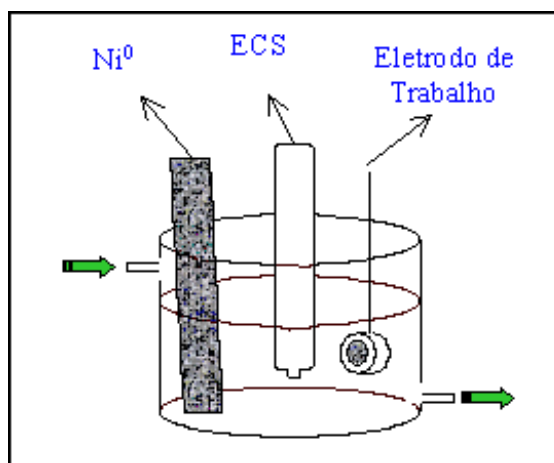


Figura 4.1: Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada para o estudo de eletrodeposição de NiP e NiP com partículas incorporadas.

O contra-eletrodo utilizado nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos foi uma placa de platina com uma área de aproximadamente 5 cm². Para as eletrodeposições por corrente pulsada e corrente contínua foi utilizado um contra-eletrodo (ânodo) de níquel puro com uma área de

aproximadamente 30 cm². E o eletrodo de referência utilizado em todos os ensaios foi o de calomelano saturado.

As temperaturas de eletrodeposição indicadas na tabela 4.1 foram mantidas durante todo o tempo da realização dos ensaios com o auxílio de uma montagem apresentada pela figura 4.2. A agitação dos eletrólitos foi promovida por uma bomba peristáltica como indicada na figura 4.2.

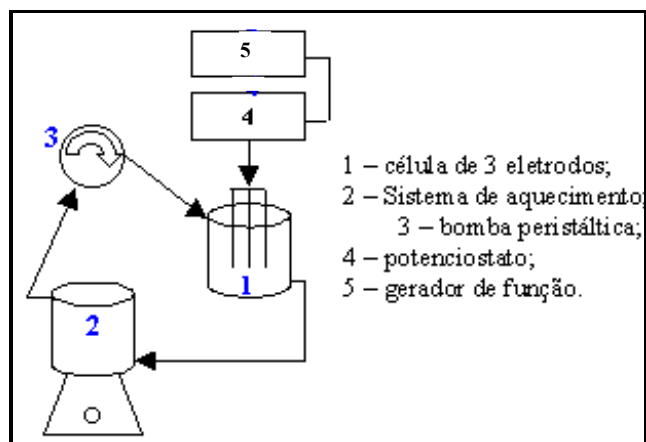


Figura 4.2: Montagem utilizada na obtenção dos revestimentos de NiP e NiP com partículas incorporadas.

A utilização da bomba peristáltica foi necessária para transportar o eletrólito aquecido pela placa de agitação e aquecimento até o recipiente onde foi realizada a eletrodeposição de fato, pois a placa aquecedora causava interferência nas medidas feitas pelo potenciostato.

4.2 Metodologia para de eletrodeposição de NiP

Para conhecer as características do eletrólito básico de NiP desenvolvido no laboratório foram empregadas inicialmente as técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria respectivamente. Esses primeiros estudos foram realizados com o auxílio do *software m270 – Electrochemical analysis software*, da EG&G, versão 3. Os resultados dos voltamogramas foram obtidos na forma de gráficos ($E \times \log i$) e resultados de cronoamperometria formaram gráficos de $E \times t$. Essas técnicas permitiram conhecer o comportamento do eletrólito, os primeiros parâmetros de deposição e visualizar os primeiros eletrodepósitos.

4.2.1 Voltametria

A técnica de voltametria foi utilizada para conhecer valores de potenciais e correntes que deveriam ser empregados na obtenção de depósitos a partir do eletrólito base de NiP. Para esse estudo foram aplicados potenciais catódicos de -600 mV, -700 mV, -800 mV, -1.000 mV, -1.100 mV, -1.200 mV, -1.400 mV, -1.600 mV e -1.800 mV.

Todas as voltametrias cíclicas tiveram o potencial anódico estipulado em 1.800 mV e a velocidade de varredura empregada foi de 10 mV/s.

A voltametria cíclica permitiu conhecer as características do processo da codeposição do NiP, através da qual foi possível obter dados de corrente e potencial característicos da deposição no eletrólito de NiP.

4.2.2 Curvas cronoamperométricas

Cronoamperometria é uma técnica potencioestática onde se aplica um potencial fixo durante um determinado tempo e avalia-se os valores de corrente resultante. O resultado é graficamente representado pela corrente no eixo da ordenada resultante em função do tempo no eixo da abscissa.

Os potenciais catódicos utilizados para obtenção das curvas cronoamperométricas foram os estudados na técnica de voltametria cíclica e o tempo de análise foi fixado em 5 minutos.

4.2.3 Eletrodeposição por corrente pulsada

A deposição pulsada foi realizada através do gerador de função da Amel conectado ao potenciostato da EG&G modelo 273A e as formas de onda geradas durante o processo de deposição foram monitoradas através do osciloscópio da marca Gold Star.

No estudo de eletrodeposição pulsada do codepósito de NiP foram variados os parâmetros como a densidade de corrente de deposição, o tempo "on" e o tempo "off", com o objetivo de identificar o início do patamar Faradaico e, portando, a melhor condição de deposição para cada um dos valores de correntes escolhidos a partir dos resultados obtidos na cronoamperometria.

A densidade de corrente média (i_m), ciclo de trabalho (γ) e a densidade de corrente catódica (i_c) para eletrodeposição por corrente pulsada foram calculados conforme as equações 3.1 e 3.2, baseadas na faixa de densidade de corrente obtidas nas curvas cronoamperométricas.

Na eletrodeposição por corrente pulsada, a microestrutura e a composição dos depósitos são extremamente dependentes da combinação entre os quatro parâmetros variáveis (corrente catódica, corrente anódica, tempo de pulso, tempo de pulso nulo ou anódico).

4.2.3.1 Efeito da variação dos tempos “on” e “off”

Como descrito no capítulo 2, a possibilidade de variar 3 parâmetros (t_{on} , t_{off} e i_p) permite inúmeras condições de transporte de massa, criando diferentes condições de eletrocristalização, atuando também sobre o fenômeno de adsorção e desorção de espécies sobre a superfície catódica que interferem diretamente na morfologia e a concentração de fósforo nos codepósitos de NiP. Para tanto, os ensaios realizados nesta etapa objetivaram obter dados preliminares da cinética de codeposição de NiP e NiP com partículas incorporadas.

As condições de deposição utilizadas para a obtenção dos codepósitos são mostradas na tabela 4.2, sendo que a corrente média empregada foi de 200 mA, com um tempo de deposição de 15 minutos.

Tabela 4.2: Parâmetros para eletrodeposição dos revestimentos de NiP.

N^0	Corrente de pico (i_p – mA)	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	i_m (mA) eq. 3.1	γ (%) eq. 3.2
-------	-----------------------------------	--------------------	---------------------	-----------------------	-------------------------

01	100	100	6	94	94
02	100	25	30	45	45
03	100	30	30	50	50
04	100	2	10	17	17
05	100	3	10	23	23
06	100	1	3	25	25
07	100	0,5	1,5	25	25
08	100	0,2	0,5	80	80
09	100	0,1	1	50	50
10	100	0,2	1	67	67
11	100	0,5	2	20	20
12	150	0,2	10	25,5	17
13	200	100	6	189	94
14	200	1	5	33,3	17
15	200	1,5	6	40	20
16	200	2	10	33	17
17	200	1	3	50	25
18	200	0,5	1,5	50	25
19	250	2m	10	42,5	17
20	300	1	3	75	25
21	300	0,5	1,5	75	25
22	350	1	2	115,5	33
23	400	1	5	67	17
24	400	1,5	6	80	20
25	450	1,5	6	90	20
26	500	1,5	6	100	20
27	550	1,5	6	110	20
28	600	1	5	100	17
29	600	1,5	6	120	20
30	700	1	10	63,6	09
31	700	1	2	233	33
32	700	1	5	117	17
33	700	0,5	5	63,6	09
34	700	0,8	10	51,8	07
35	700	1	6	140	20
36	800	0,5	2	160	20

Todos os eletrodepósitos foram feitos de tal forma que o tempo total de deposição fosse 15 minutos.

Numa próxima etapa, com o objetivo de observar a influência do tempo “on” nos depósitos, fixou-se o tempo “off” e variou-se o tempo “on”, como mostra a tabela 4.3.

Tabela 4.3: Variação do tempo de pulso catódico (“on”) na eletrodeposição do NiP

	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	i_m (mA) eq. 3.1	γ (%) eq. 3.2
01	0,2	2	18	09
02	0,5	2	40	20
03	0,7	2	52	26
04	1	2	66	33
05	2	2	100	50

Com o mesmo objetivo de estudar a influência do parâmetro nos depósitos, variou-se o tempo de pulso nulo ou “off” mantendo-se o tempo de pulso catódico ou “on” fixo, como mostra a tabela 4.4.

Tabela 4.4: Variação do tempo de pulso nulo ou “off” na eletrodeposição do NiP.

	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	i_m (mA) eq. 3.1	γ (%) eq. 3.2
06	0,2	0,2	100	50
07	0,2	0,4	67	33
08	0,2	0,6	50	25
09	0,2	0,8	40	20
10	0,2	2	18	09

A figura 4.3 mostra esquematicamente as formas das ondas geradas durante a eletrodeposição pulsada citadas nas tabelas 4.3 e 4.4 respectivamente.

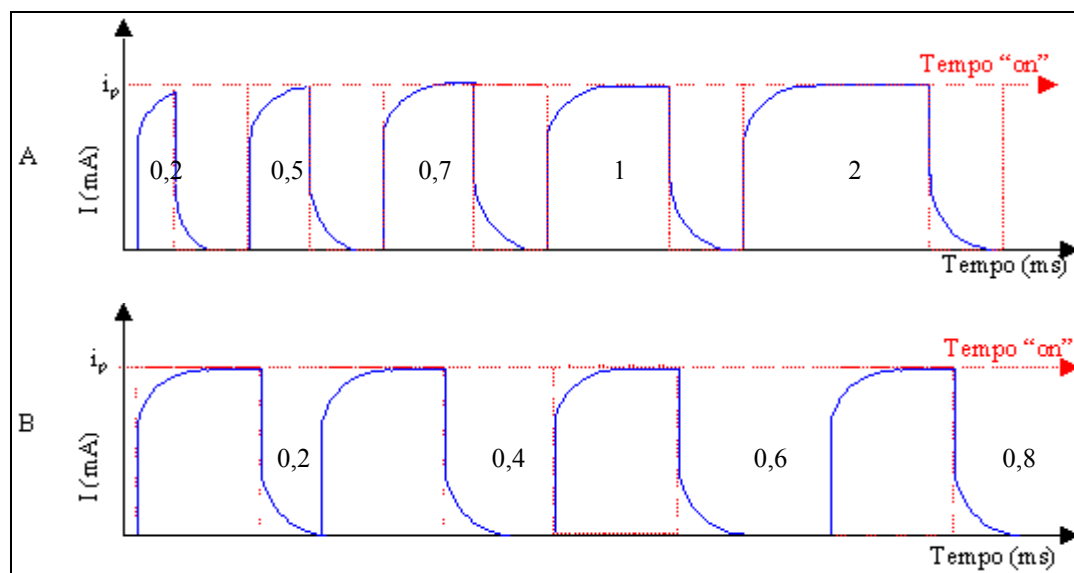


Figura 4.3: Esquema das formas de onda geradas durante a variação dos tempos “on” (A) e “off” (B).

Inicialmente fixou-se o tempo de pulso nulo (“off”) em 2ms e variou-se o tempo de pulso catódico (“on”) em 200 μ s, 500 μ s, 700 μ s, 1ms e 2ms, como mostra a figura 4.3(A). É possível observar que em tempos “on” muito curtos não se atinge o platô faradaico fazendo com que o transporte de massa através da dupla camada seja comprometido, o que resulta em depósitos ultrafinos e pouco aderentes. Posteriormente, foi fixado o tempo de pulso catódico (“on”) de 200 μ s e variou-se o tempo de pulso nulo (“off”) em 200 μ s, 400 μ s, 600 μ s, 800 μ s e 2ms, com o objetivo de

estudar o processo de relaxação da dupla camada. Foi possível observar nessa etapa que os depósitos tiveram seu aspecto modificado até que se igualasse “off” e “on”.

As partículas de SiC, Al₂O₃, PTFE e terras raras foram adicionadas ao eletrólito quando as condições de deposição do NiP já estavam estabelecidas, porém, para o eletrólito com partículas de terras raras houve a necessidade de alterar a temperatura do banho de 60⁰C para 50⁰C para que o rendimento catódico fosse mantido. Os parâmetros de eletrodeposição por corrente pulsada do revestimento de NiP com partículas incorporadas podem ser observados nas tabelas de 4.5 a 4.8.

Tabela 4.5: Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de Al₂O₃ incorporadas

I_p (mA)	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	i_m (mA) eq. 3.1	γ (%) eq. 3.2
100	0,5	1,5E-3	33	33
100	1	1E-3	50	50
100	1,5	500E-6	75	75
100	2	500E-6	80	80
100	2	1E-3	67	67
100	2	10E-3	17	17
150	2	10E-3	25,5	17
200	2	10E-3	33	17
250	2	10e-3	42,5	12
300	0,5	1,5E-3	80	80
300	1	3E-3	75	25

Tabela 4.6: Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de SiC incorporadas

I_p (mA)	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	i_m (mA) eq. 3.1	γ (%) eq. 3.2
100	0,5	2	20	20
100	0,5	1,5	25	25
100	1	1	50	50
100	2	1	67	67
100	2	0,5	80	80

Tabela 4.7: Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de terras raras incorporadas

I_p (mA)	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	i_m (mA) eq. 3.1	γ (%) eq. 3.2
100	0,5	1,5	25	25
	0,5	2	20	20
	1	1	50	50
	2	0,5	80	80
	2	1	67	67
150	0,5	1,5	37	25
200	0,2	1,5	24	12
300	0,5	1,5	75	25

Tabela 4.8: Parâmetros para a eletrodeposição pulsada de NiP com partículas de PTFE incorporadas

I_p (mA)	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	i_m (mA) eq. 3.1	γ (%) eq. 3.2
100	0,5	1,5	25	25
	1	1	50	50
	2	1	67	67
	2	0,5	80	80

4.2.4 Eletrodeposição por corrente contínua

As densidades de corrente aplicadas foram 40 mA/cm² e 60 mA/cm² para os codepósitos NiP por corrente contínua. Os valores de corrente foram aplicados entre o eletrodo de trabalho e o ânodo de níquel, tendo como referência o eletrodo de calomelano saturado (SCE).

Os revestimentos obtidos através da técnica de corrente contínua foram comparados aos obtidos pela técnica de corrente pulsada.

4.2.5 Deposição química do NiP

A deposição química foi realizada neste trabalho em caráter comparativo, por ser o método mais aplicado comercialmente de obtenção de revestimentos de NiP.

Os codepósitos de NiP obtidos por deposição química utilizaram um banho comercial, nas condições indicadas pelo fabricante, com o objetivo de servir de comparativo aos demais codepósitos.

4.3 Tratamento térmico

Amostras de NiP com alto teor de fósforo foram submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 200⁰C, 300⁰C, 400⁰C, 500⁰C, 600⁰C, 700⁰C e 800⁰C por 1 hora. Essas amostras foram acondicionadas em ampolas de quartzo seladas em atmosfera de argônio.

4.4 Caracterização dos codepósitos

Os codepósitos foram caracterizados quanto a sua resistência à corrosão, quanto a sua composição química e propriedade mecânica de acordo com as técnicas descritas nos itens que se seguem.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A imagem do microscópio eletrônico de varredura é gerada a partir de um feixe eletrônico formado pela diferença de potencial entre um filamento de tungstênio e um ânodo. Esse feixe eletrônico incide sobre a amostra gerando diferentes tipos de radiações emitidas, tais como: elétrons primários, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, fótons de R-X entre outros; são captados por detetores específicos e transformados em sinais eletrônicos na tela de um computador na forma de gráfico ou imagem. A qualidade e a quantidade da energia emitida pela amostra quando exposta ao feixe eletrônico é intrínseca a cada material possibilitando a identificação microestrutural e da composição de cada material analisado. [GOMES, 1984; BLACHWOOD, 1997].

Um microscópio eletrônico da marca JEOL modelo 840 JXA com uma microsonda de raios-X da Noram foi utilizado para analisar a microestrutura e a composição química dos codepósitos de NiP e NiP com particular incorporadas.

As amostras foram observadas de topo e na seção transversal com prévia preparação metalográfica.

Neste trabalho, a análise morfológica dos revestimentos foi realizada através da técnica de elétrons secundários. Essa técnica permite observar a topologia da amostra, pois são formadas imagens em tons de cinza devida da interação feixe-amostra com grande resolução. Através da diferença de tons de cinza gerada pela diferença de peso atômico é possível identificar qualitativamente regiões com diferentes fases metálicas existentes na amostra.[GOLDSTEIN, 1975; REINER, 1985]

A determinação da composição química dos codepósitos de NiP e NiP com partículas incorporadas foi realizada através da técnica de EDX com o auxílio de uma microsonda Noran. Essa técnica consiste da captação pelo detector de fótons de raios-X característicos emitidos pela amostra e posterior cálculo realizado com o auxílio de um software dedicado que quantifica os elementos presentes nessa amostra.

O resultado da microanálise química assume um caráter qualitativo e quantitativo, onde a posição do pico na escala de energia em keV identifica o elemento presente na amostra e integral da área do pico quantifica o número de fótons recebidos nesse canal. O software dedicado faz a correção dos valores das integrais segundo o método ZAF que leva em consideração a absorvência, a fluorescência e o número atômico do elemento e apresenta valores percentuais (atômicos ou em massa) para cada um desses elementos presentes na amostra.

4.4.2 Teste de microdureza

As medidas de microdureza Vickers dos revestimentos de NiP foram realizadas em um banco metalográfico Neophot 32 da Carl/Zeiss-Jena com o auxílio do software analisador de imagens da Leica Q500MC em concordância com a norma ASTM E384 [1989].

As amostras destinadas à medida de microdureza necessitaram de preparação metalográfica, que consistiu das seguintes etapas:

- corte da amostra na cortadora Isomet 2000;
- embutimento da amostra no sentido transversal na embutidora Struers com a resina nº4 da Struers;
- lixamento nas granas 220, 320, 400, 600 e 1200;
- limpeza com acetona e ultra-som e secagem;
- polimento em pasta de diâmetro 6 μm ;
- limpeza com acetona em ultra-som e secagem;
- polimento em pasta de diamante 1 μm ;
- limpeza com acetona em ultra-som e secagem.

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas com carga de 50g nos codepósitos de NiP com e sem tratamento.

4.4.3 Difração de raios-X

A análise das fases presentes numa amostras pela técnica de difração de raios-X consiste na exposição dessa amostra ao feixe de raios-X característico que terá seus elétrons excitados e em resposta vibrarão emitindo raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Esses raios-X resultantes da amostras são característico ao espaçamento interplanar do átomo presente em cada fase ou rede cristalina analisada. No fenômeno da difração, o comprimento de onda (λ), seu ângulo de incidência (θ) e a distância interplanar (d) correspondentes aos planos com índice de Miller (hkl), e acontecem quando a resposta do comprimento de onda de raios-X resultante emitido pela amostra for construtiva, ou seja, satisfizer a Lei de Bragg (4.1), formando um pico indicando a presença de um dado elemento ou fase cristalográfica.[CULLITY, 1978]

As fases cristalográficas presentes nas amostras de NiP foram identificadas pela técnica de difração de raios-X. A transformação da condição amorfa para cristalina das amostras, proporcionada pelo tratamento térmico, também pode ser acompanhada por esta técnica.

O difratômetro utilizado foi Rigaku, modelo Geigerflex e a radiação utilizada para esta análise foi de cobre $K\alpha$ com comprimento de onda de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. As condições da difratometria de raios-X foram: tensão de 30 kV, corrente de 15 mA, velocidade de varredura da amostra de $1^\circ/\text{min}$, a partir de 20° a 90° em 2θ .

As posições angulares e as distâncias interplanares correspondentes a cada fase cristalográfica presente nas amostras foram calculadas através da Lei de Bragg (eq. 4.1) e os picos foram analisados e identificados comparativamente às fichas cristalográficas do *Joint Committee on the Diffraction Standards* (JCPDS).

4.4.4 Ensaio de Aderência

As amostras de NiP passaram por teste de aderência segundo o item 9 da norma ASTM B 517(97). Esse teste consiste em sujeitar a amostra de NiP sobre aço ao choque térmico. Para esse caso específico, a amostra tem a temperatura elevada à 250°C e depois é submersa em água à temperatura ambiente.

Para este teste é considerada aceita a amostra que não apresentar empolamento, trincas ou destacamento da camada.

4.4.5 Medida de espessura

As amostras foram embutidas em resina na posição transversal e passaram por preparação metalográfica que consistiu do lixamento até grana 1200 e polimento até $0,25\mu\text{m}$ em pasta de diamante.

As medidas de espessura foram realizadas no banco metalográfico Neophot 32 da Carl Zeiss-Jena com o auxílio do software analisador de imagens da Leica Q500MC.

4.4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e ao material referência, em função da temperatura enquanto a substância e

o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica é utilizada para conhecer propriedades físicas do material como transição vítrea, fusão de cristalização, comportamento de reação, pureza, entre outros.

A análise calorimétrica exploratória diferencial foi realizada num equipamento Netch, com o intuito de se observar quais as transformações de fases presentes em amostras de NiP e em que temperatura elas ocorrem.[BROWN, 1988]

4.4.7 Resistência à corrosão

A resistência à corrosão dos eletrodepósitos de NiP foi analisada através das técnicas eletroquímicas de extrapolação de Tafel (corrente contínua – C.C.) e espectroscopia de impedância eletroquímica (corrente alternada – C.A.)

Os ensaios de polarização (curva de Tafel) e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em célula de três eletrodos com capacidade para 250 ml como mostra a figura 4.4. A solução utilizada foi H_2SO_4 0,5 M. Como contra-eletródo foi utilizado uma placa de platina com aproximadamente $2,5 \text{ cm}^2$ de área e o eletrodo de referência foi de calomelano saturado.

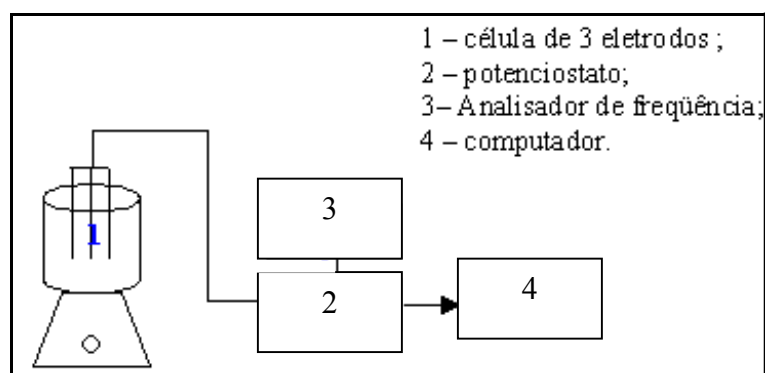


Figura 4.4: Montagem utilizada nos ensaios de resistência à corrosão dos revestimentos.

As extrapolações de Tafel a partir das curvas de polarização foram feitas com o auxílio do software m352- *Corrosion Analysis Software da EG&G*, versão 3.0. E os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com o auxílio do software m398 (EG&E). Os equipamentos

utilizados para a realização desses ensaios foram potenciostato 273A e Lock-in modelo 1025, sendo ambos da EG&G da EG&E.

4.4.7.1 Curva de polarização e extrapolação de Tafel

As curvas de polarização consistem em deslocar o potencial do sistema eletroquímico para regiões anódicas e/ou catódicas passando pelo potencial de corrosão ou de circuito aberto a baixa velocidade de varredura com o objetivo de conhecer o comportamento do material estudado frente ao eletrólito, isto é, conhecer a susceptibilidade a formação de filme passivo, potencial de corrosão, corrente de corrosão, susceptibilidade a formação de pitting, calcular a taxa de corrosão, entre outros. A figura 4.5 mostra a curva genérica de polarização onde pode ser observado como obter potenciais de corrosão, formação de filme passivo e potencial de transpassivação, bem como a corrente de corrosão.

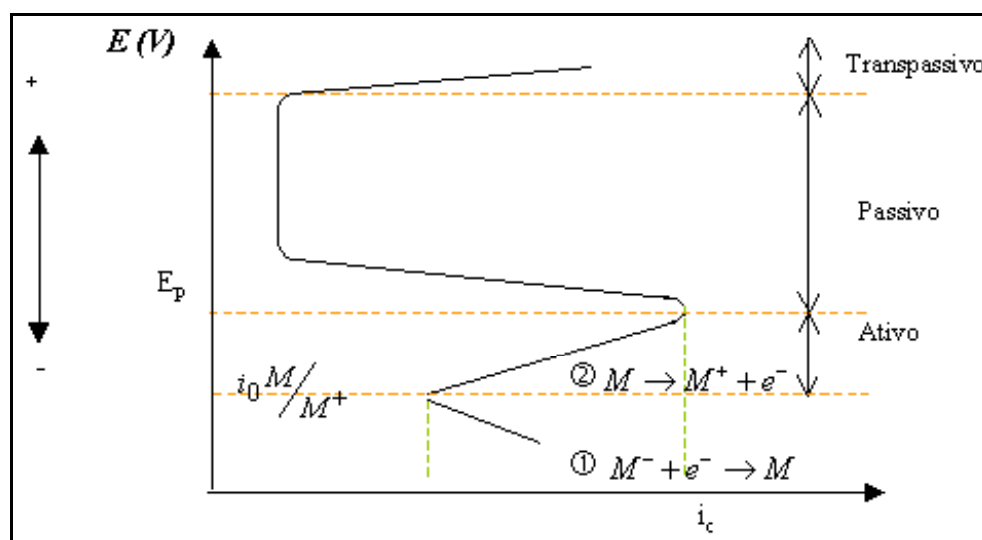


Figura 4.5: Curva típica de polarização com as regiões ativa/passiva do metal.[FONTANA, 1979]

A região de Tafel é uma pequena região linear da curva de polarização representada graficamente em diagramas de potencial do eletrodo (E) versus log da densidade de corrente (i). A vantagem dessa representação gráfica está em que a parte das curvas de polarização em que é válida a equação de Tafel torna-se uma reta. Também é possível obter a partir desse diagrama todos os coeficientes necessários à aplicação da equação de Tafel.

A figura 4.6 apresenta um diagrama de Tafel genérico onde é possível observar os coeficientes necessários para o cálculo da taxa de corrosão, bem como o potencial e corrente de corrosão. [FONTANA, 1979]

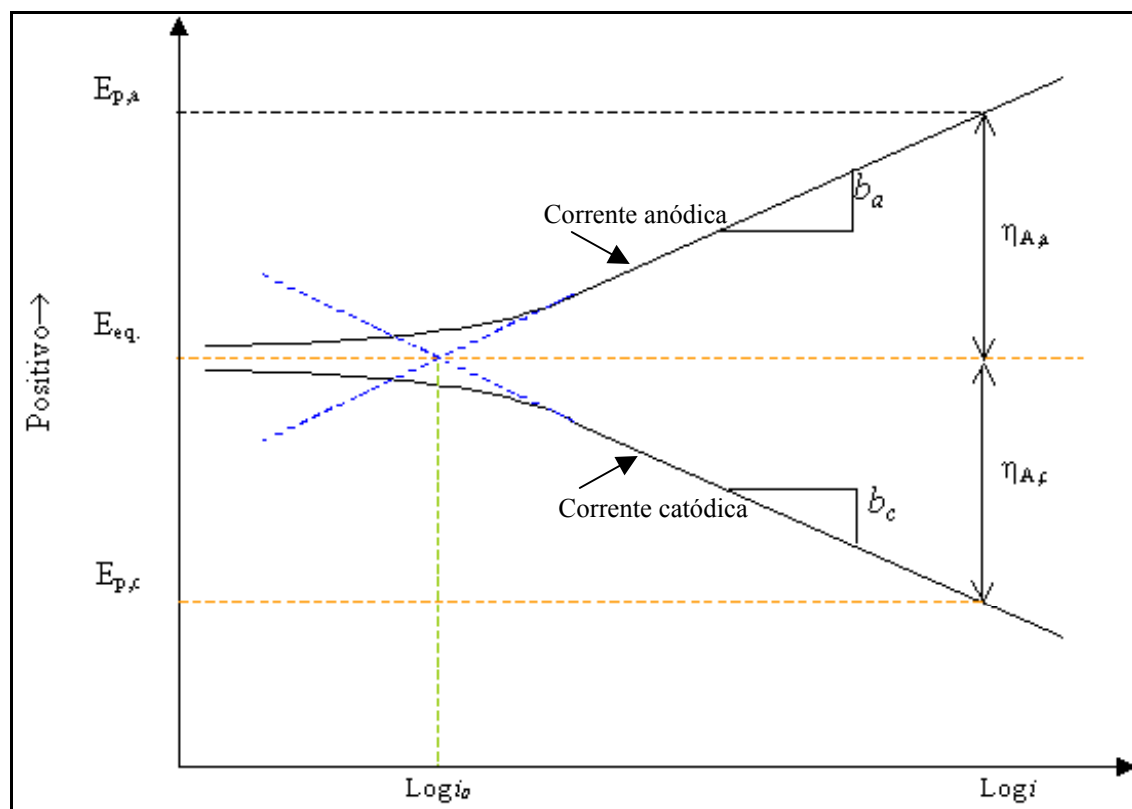


Figura 4.6: Diagrama genérico de Tafel de onde pode ser obtidos seus coeficientes para o cálculo da taxa de corrosão. [SHREIR, 1979]

A extrapolação de um trecho da curva de polarização feita a partir das regiões lineares para os potenciais catódicos e anódicos onde os valores de densidade de corrente próximos de zero (i^*) para um gráfico logaritmo onde ocorre a interseção das duas regiões lineares (anódica e catódica) por e o potencial é denominado potencial de circuito aberto. (fig. 4.6).

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i^*} \quad (4.1)$$

A velocidade de varredura empregada neste ensaio foi de 0,166 mV/s em eletrólito de H₂SO₄ 0,5 N à temperatura ambiente.

4.4.7.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo. Em tais experimentos é utilizado um Analisador de Resposta de Frequência acoplado a uma interface eletroquímica com o objetivo de medir a resposta do sistema eletroquímico à medida que se altera a frequência de um sinal senoidal de entrada [AGARWAL, 1995; BRETT, 1996; MANSFELD, 1993]

A técnica de impedância eletroquímica usa excitações de baixa amplitude (5 a 10 mV) o que causa o mínimo de perturbação no sistema eletroquímico analisado, reduzindo os erros de medidas causados por outras técnicas. É possível obter informações sobre a troca de carga e de transporte de massa envolvidas nos processos anódicos e catódicos do sistema eletroquímico analisado.

Através desta técnica é possível obter resultados qualitativos e quantitativos da resistência à corrosão, pode-se determinar a taxa de corrosão, conhecer características da morfologia da superfície, investigar camadas passivas, entre outros. [EG&G]

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar os revestimentos de NiP quanto sua resistência à corrosão em H₂SO₄ 0,5 N à temperatura ambiente.

4.5 Referências bibliográficas

- AGARWAL, P.; CRISALLE, O. D.; ORAZEM, M. E. Application of measurement models to impedance spectroscopy: II Determination of the stochastic contribution to the error structure. J. Electrochem. Soc., v. 142, n. 12, p. 4149-4158, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, B571, Standard test methods for adhesion of metallic coatings, Philadelphia, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, E-384, Standard test methods for micro hardness of materials, Philadelphia, 1989.
- BLACKWOOD, A.W., Applications of electron microscopy in metal finishing, Metal finishing, v.65, p. 23-26, 1997.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electroquímica, princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Almedina, 1996. 471 p.
- BROWN, M.E., Introduction to thermal analysis: techniques and applications, Ed. Chapman and Hall, London, 211 p., 1988.
- CULLYTI, B.D., Elements of X-ray diffraction, Ed. Addison-Wesley, 555 p., 1978.
- EG&G Princeton Applied Research, Application Note AC-1, Basics of electrochemical impedance spectroscopy, 13 p.
- FONTANA, M.G., GREENE, N.G., Corrosion Engineering, Ed. Magraw-Hill, Book Company, New York, p. 321, 1979.
- GOLDSTEIN, I., HARVEY, Y., *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis*, Ed. Plenum, New York, 582 p., 1975.
- GOMES, C.B., et al., *Técnicas Instrumentais Aplicadas a Geologia*, Ed. Edgar Blucher Ltda, 1984, p. 159-208.
- KAWAKAMI, K., Estudo da corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem depósito de TiO₂, em solução de Hank's através de técnicas eletroquímicas. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992, 70 p., dissertação de mestrado.
- MANSFELD, F.; SHIH, H.; GREENE, H.; TSAI, C. H. Analysis of EIS data for common corrosion processes. In: SCULLY, J. R.; SILVERMAN, D. C.; KENDIG, M. W. Electrochemical impedance: analysis and interpretation. Philadelphia: ASTM, 1993. p. 37-53.

REINER, L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Ed. Springer, 446 p., Berlin, 1985.

SHREIR, L.L, *Corrosion*, V.1, 2^a ed., Newnes-Buter woths, 1:86, 1979.

Capítulo 5

Resultados e discussões

Este capítulo apresenta os resultados e discussões sobre o procedimento de obtenção dos codepósitos de NiP e NiP com partículas incorporadas através da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada.

Compara o rendimento do banho (espessura x tempo) dos revestimentos de NiP obtidos pela eletrodeposição pulsada, por corrente contínua e deposição química.

Os resultados quanto à caracterização eletroquímica, microestrutural, morfológica e de composição das amostras de NiP e dos depósitos de NiP com partículas incorporadas são apresentados e discutidos neste capítulo.

São apresentados ainda os resultados da deposição NiP com partículas incorporadas (SiC, Al₂O₃, TR, PTFE) pelo processo de corrente pulsada.

5.1 Codepósitos de NiP

5.1.1 Voltametria cíclica

O início dos estudos sobre codeposição de níquel e fósforo foi realizado através da técnica potenciodinâmica de voltametria cíclica. As voltametrias cíclicas foram realizadas a partir do eletrólito escolhido e apresentado na tabela 4.1 do capítulo 4 utilizando platina como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo e o potencial foi medido em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado.

As voltametrias cíclicas foram realizadas a potenciais catódicos de -0,9 V, -1,0 V, -1,1 V, -1,2 V, -1,3 V e -1,4 V em função do ECS utilizando velocidades de varredura de 10 mV/s e 20 mV/s. E a varredura reversa até o potencial anódico atingiu 1,8 V em função do ECS para todas as voltametrias. O sistema eletroquímico nessa etapa foi mantido a temperatura ambiente.

A figura 5.1 mostra a um exemplo de voltametrias realizadas nas duas velocidades de varredura estudadas onde o potencial catódico máximo foi de -1,8V e anódico 1,8V.

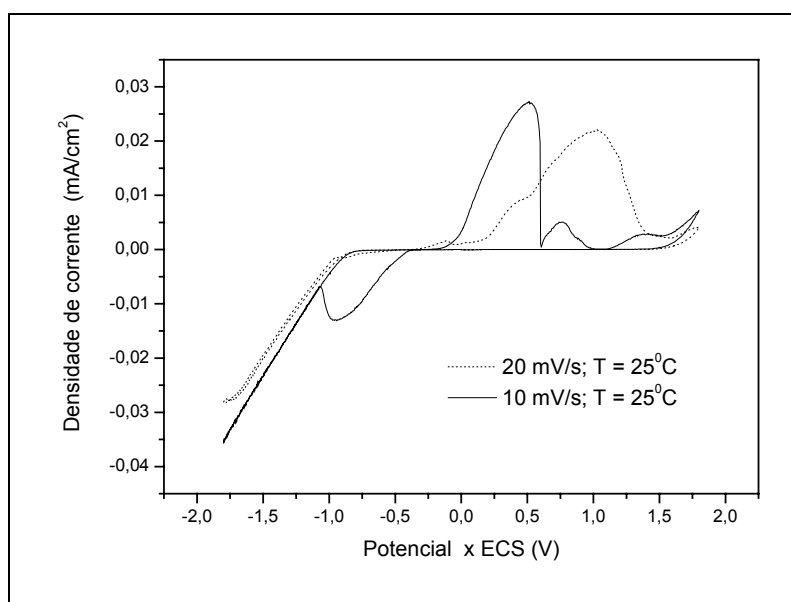


Figura 5.1: Voltametrias cíclicas realizadas a temperatura ambiente nas velocidade de 10 mV/s e 20 mV/s

Para todas as voltametrias realizadas a velocidade de varredura de 10 mV/s proporcionou alcançar os maiores valores de densidades de correntes catódicas se comparadas a velocidade de 20 mV/s para cada um dos potenciais impostos. Outras características das voltametrias realizadas a velocidade de 10 mV/s que podem ser observadas na figura 5.1 foram picos anódicos maiores mais bem definidos.

Voltametrias cíclicas realizadas até potenciais catódicos de -1 V apresentam na sua porção anódica somente um pico, sendo que acima de -1,1 V para potenciais catódicos, as porções anódicas correspondentes apresentaram três picos, como pode ser observado na figura 5.2.

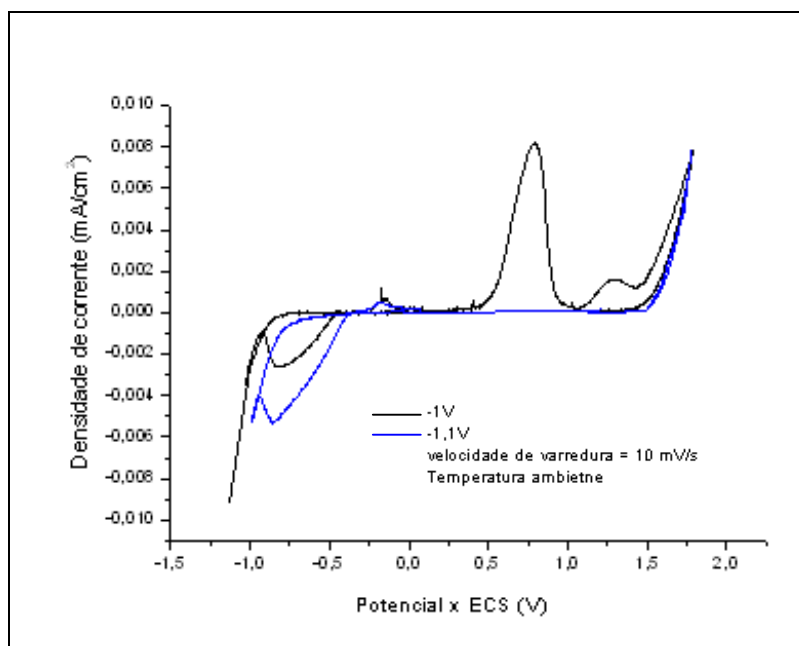


Figura 5.2: Comparação entre voltametrias com potenciais aplicados de -1V (1 pico) e -1,1V (3 picos)

Foi possível observar durante os experimentos que as voltametrias com parte catódica variando os potenciais de -1,1 V até -1,6 V, apresentaram nas suas respectivas partes anódicas três picos de dissolução, sendo o primeiro pico, a potenciais de aproximadamente -0,265 V indicando a dissolução do níquel, e os demais picos acima de 500mV indicando a dissolução de compostos ricos em fósforo. Esse fato é indicativo de que o fósforo, por ser um componente que não se deposita sozinho, necessitam de potenciais mais elevados para que seus complexos sejam levemente polarizados e posteriormente arrastados para a superfície catódica. [KARWAS, 1990]

A tabela 5.1 apresenta valores de potencias de equilíbrio das prováveis reações ocorridas durante a dissolução em relação ao potencial de hidrogênio. [LIDE, 1990]

Tabela 5.1: Potenciais de equilíbrio das prováveis reações ocorridas durante o processo de eletrodeposição do NiP.

Reação + positiva que o hidrogênio	E ⁰ (V)
$\text{NiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^-$	0,490
$\text{NiO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,678
HIDROGÊNIO	
$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	- 0,076
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^*$	- 0,257
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 0,276
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 0,454
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 0,499
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{P} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,508
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ni} + 2 \text{OH}^-$	- 0,72
$\text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + 3 \text{OH}^-$	- 1,05
$\text{HPO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3 \text{OH}^-$	- 1,65
$\text{HPO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{PO} + 5 \text{OH}^-$	- 1,71
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{P} + 2 \text{OH}^-$	- 1,82

A elevação da temperatura de 25°C para 60°C aumentou a densidade de corrente catódica e conseqüentemente a taxa de deposição como mostra a figura 5.3. Para um mesmo potencial aplicado de -1,3V a parte anódica da voltametria cíclica revelou um aumento do pico de dissolução, indicando que o aumento da temperatura interferiu favoravelmente no processo de deposição até a temperatura de 60°C. Para as temperaturas acima de 65°C há a formação de um corpo de fundo esbranquiçado no béquer indicando que a cima dessa temperatura o eletrólito se decompõe.

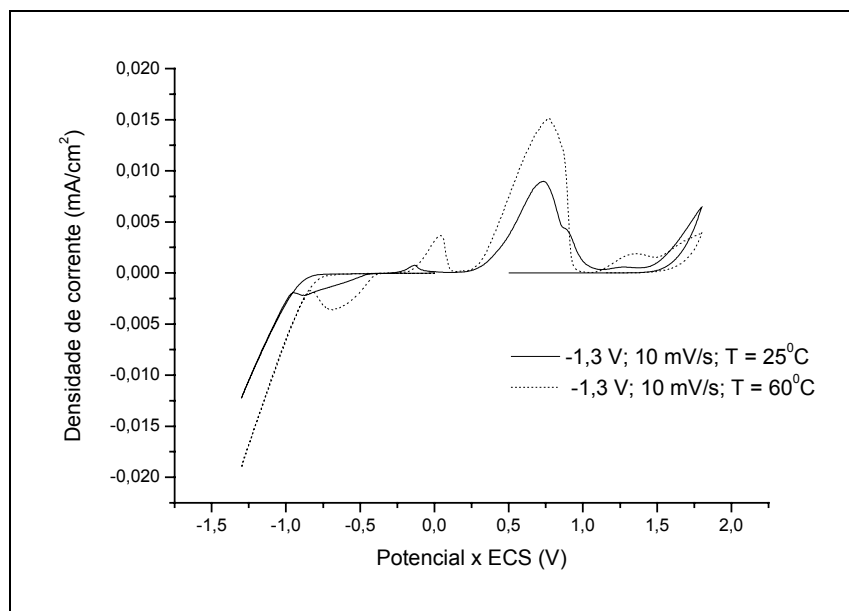


Figura 5. 3: Voltametrias cíclicas realizadas a $-1,3V$ às temperaturas de $25^{\circ}C$ e $60^{\circ}C$.

Os melhores resultados das voltametrias cíclicas foram obtidos a uma velocidade de varredura de 10mV/s e foi possível estabelecer a faixa de temperatura de trabalho para o eletrólito desenvolvido que foi entre $25^{\circ}C$ a $60^{\circ}C$.

5.1.2 Cronoamperometria

A partir da análise das curvas de voltametrias cíclicas foram realizados ensaios cronoamperométricos, que consistiram da aplicação dos potenciais $-0.9V$, $-1V$, $-1.1V$, $-1.2V$, $-1.3V$ e $-1.4V$ durante 10 minutos, resultando numa representação gráfica da variação da corrente em função do tempo, como mostra a figura 5.4.

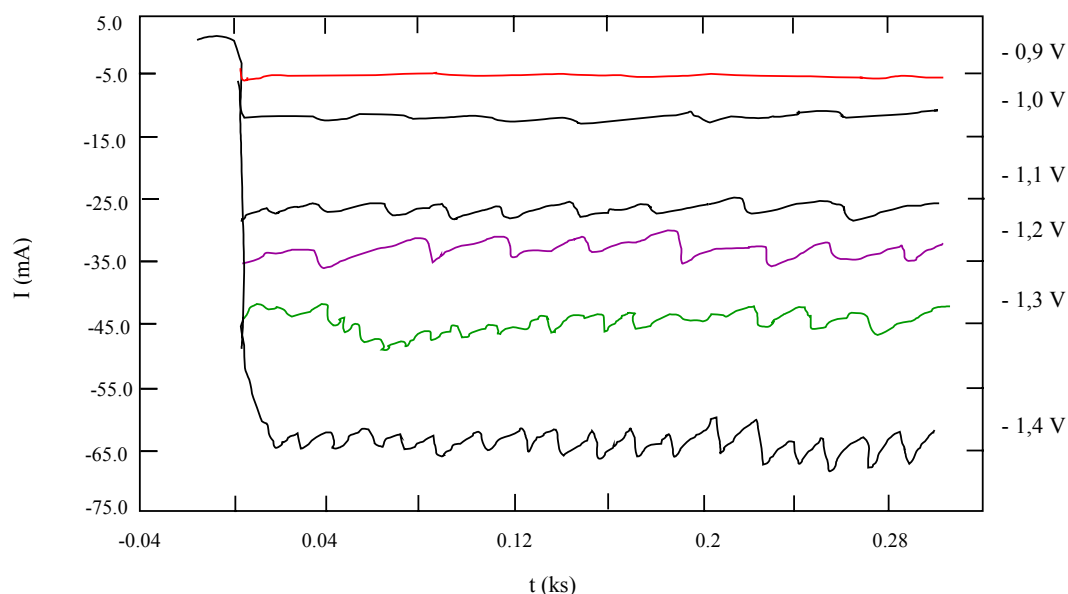


Figura 5.4: Resultado do ensaio de cronoamperometria realizado a temperatura ambiente.

A figura 5.4 mostra que a medida que o potencial aplicado aumenta, a densidade de corrente resultante aumenta. É possível observar também que a variação da densidade de corrente resultante aumenta quanto maior for o potencial aplicado. Essa variação da densidade de corrente está relacionada à presença do fósforo no depósito.

As microanálises realizadas por microsonda de raios-X (EDX) nas amostras de NiP revelaram que a potenciais aplicados menores que -1 V não havia a presença do fósforo no depósito, ou pelo menos a concentração era inferior a 1%. Para potenciais aplicados a cima de $-1,1$ V foi possível observar que a concentração de fósforo aumentou com o aumento do potencial aplicado variando de 1,2% a 9% em massa de fósforo no revestimento.

Uma hipótese para a ocorrência da variação da corrente para os potenciais acima de $-1,1$ V é de que as reações de redução do níquel e do fósforo são concorrentes. A medida em que se eleva o potencial aplicado, a reação de redução do fósforo vai se tornando favorecida e conseqüentemente o revestimento de níquel tem uma maior concentração de fósforo presente.

A figura 5.5 mostra que a variação da corrente resultante segue um regime exponencial enquanto que o potencial aplicado seguiu um regime linear.

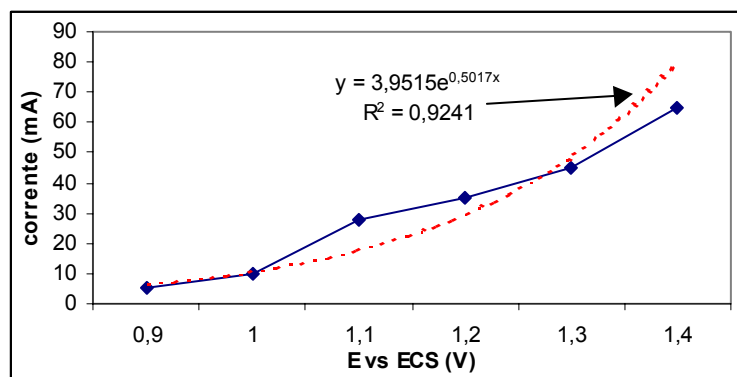


Figura 5.5: Gráfico com o ajuste da curva obtido entre o potencial aplicado e a densidade de corrente média resultante.

Observando as curvas cronoamperométricas escolheu-se a faixa de corrente 25 mA a 65 mA para ser utilizada como corrente de pico nos ensaios iniciais corrente pulsada, devido a confirmação da presença do fósforo no depósito.

5.1.3 Eletrodeposição por corrente pulsada

Os primeiros revestimentos NiP por corrente pulsada foram obtidos aplicando-se uma faixa de densidade de corrente de pico de 25 a 65 mA/cm², onde o tempo “on” foi mantido em 0,5 ms e o tempo “off” em 2ms, com um tempo total de deposição de 20 minutos. Análises visuais desses primeiros codepósitos revelaram um baixo rendimento do eletrólito (espessura x tempo), sendo o depósito bastante delgado possibilitando enxergar o substrato. Esses revestimentos apresentaram uma coloração cinza fosco e a forma de onda observada no osciloscópio era de baixa amplitude.

Para estas condições preliminares de codeposição do NiP, o rendimento de ciclo foi de 20% e os valores de correntes médias resultantes calculadas a partir da equação 3.2 variaram entre 5 e 13 mA/cm².

Devido ao baixo rendimento oferecido pelo eletrólito durante os testes preliminares foi necessário aumentar a densidade de corrente aplicada para uma faixa que variou de 100 mA/cm² a

800 mA/cm², conservando o mesmo rendimento de ciclo de 20%. Esse rendimento de ciclo é utilizado no processo de deposição pulsada comercial [ZAZULLA, 1998]. As correntes médias obtidas para esse caso foram 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 mA/cm².

Os codepósitos que apresentaram maior teor de fósforo foram os obtidos aplicando-se uma densidade de corrente de pico de 800 mA/cm², ou seja, 160 mA/cm² de densidade de corrente média. Apesar de trincados, esses codepósitos eram bastante aderentes ao substrato, não apresentavam destacamento quando submetidos ao teste de aderência segundo a norma ASTM B-571 [1989].

Ao microscópio eletrônico de varredura, estes eletrodepósitos apresentavam uma morfologia bastante plana sem formação de grãos morfológicos aparentes, para a resolução deste equipamento.

A microanálise por EDX realizadas nas amostras NiP obtidas a partir da variação de densidade de corrente entre 100 mA/cm² e 800 mA/cm² apresentou um teor máximo de fósforo de 19% em massa, conforme o descrito na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultado da microanálise por EDX realizada nas amostras de NiP obtidas na faixa de densidade de corrente de 100 mA/cm² a 800 mA/cm²

Densidade de corrente média I _m (mA/cm ²)	Níquel		Fósforo	
	wt%	at%	wt%	at%
20	86	76	14	24
40	85	75	15	25
60	84	74	16	26
80	84	74	16	26
100	84	74	16	26
120	83	72	17	28
140	82	71	18	29
160	81	70	19	30
200	81	70	19	30

Foi possível observar uma certa influência da densidade de corrente de pico aplicada na taxa de codeposição do fósforo, o que corrobora com as curvas cronoamperométricas.

Amostras obtidas a uma densidade de corrente média de 200 mA/cm^2 , tempo “on” de $500 \mu\text{s}$ e tempo “off” de 2 ms , com um tempo total de deposição de 20 minutos foram submetidas a tratamento térmico a atmosfera de argônio nas temperaturas de 250°C , 320°C , 400°C , 500°C , 600°C e 800°C durante 1 hora.

As amostras de NiP tratadas termicamente entre 250°C e 500°C foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura onde foi possível perceber que nenhuma alteração morfológicas ocorreu quanto ao número e o tamanho das trincas presentes nos codepósitos.

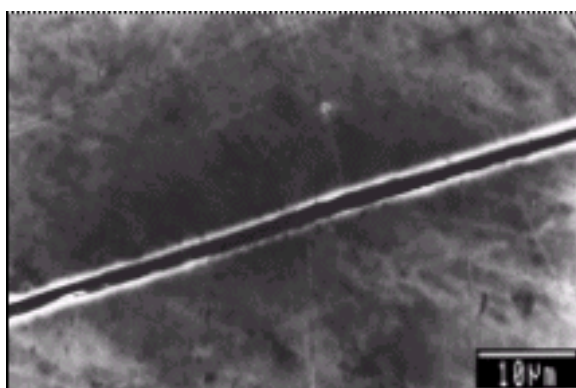


Figura 5.6: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 250°C .

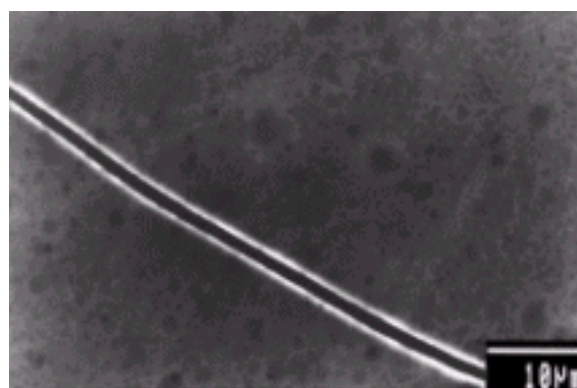


Figura 5.7: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 320°C .



Figura 5.8: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 400°C .

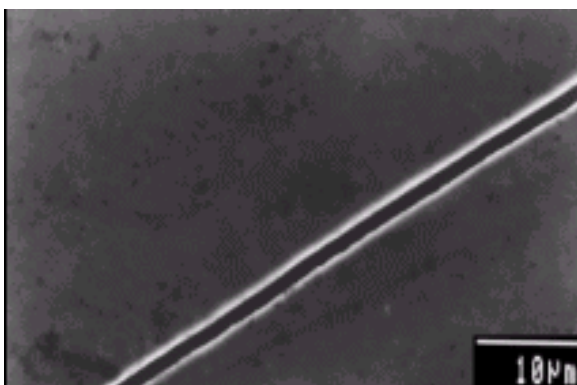


Figura 5.9: Morfologia do codepósito de NiP tratado termicamente à 500°C .

As amostras de NiP tratadas termicamente a 600°C sofreram modificações morfológicas como pode ser observado na sequência de figuras de 5.10 e 5.11.

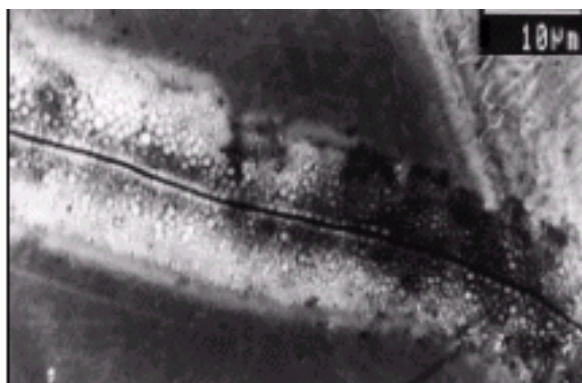


Figura 5.10: Morfologia da região da trinca de um codepósito de NiP tratado termicamente à 600°C.

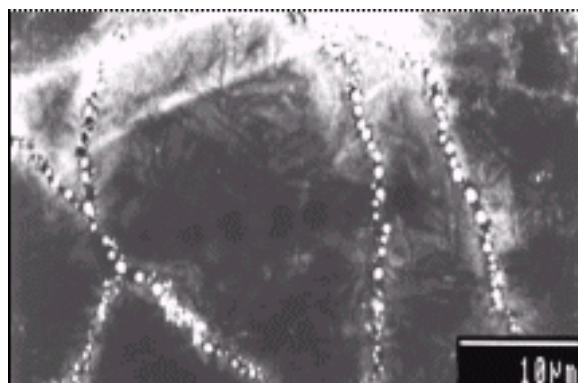


Figura 5.11: Detalhe da região sem trincas de uma amostra de NiP tratado termicamente à 600°C.

As figuras 5.10 e 5.11 evidenciaram a presença de um crescimento granular tanto na região de trinca quanto em regiões onde não havia trincas.

As figuras 5.12 e 5.13 apresentam a morfologia observada no microscópio eletrônico de varredura de amostras tratadas termicamente a 700°C e 800°C respectivamente.

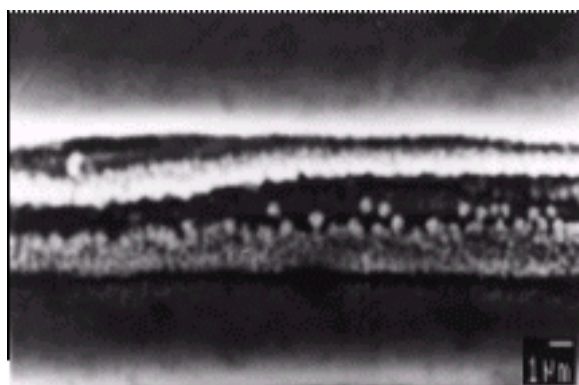


Figura 5.12: Detalhamento do interior da trinca presente no codepósito de NiP tratado termicamente à 700°C.

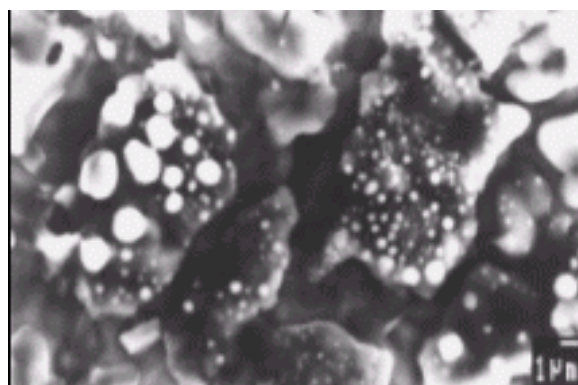


Figura 5.13: Detalhamento da morfologia observada no codepósito de NiP tratado termicamente à 800°C.

A partir do tratamento térmico de 600°C foi possível observar modificações na morfologia dos eletrodepósitos. Nas proximidades das trincas houve a formação de grãos morfológicos em torno de 2 μm , como mostra a figura 5.10. Nas regiões sem trincas foi possível observar a formação de grãos morfológicos com mais de 10 μm e formação de grãos menores no contorno dos grãos maiores, como mostra a figura 5.11. Nessas regiões com a morfologia alterada, com o

aparecimento de grânulos foi possível medir através da microanálise, um teor de fósforo ligeiramente superior as demais regiões do codepósito, que ficou em torno de 20% em massa.

Nas amostras submetidas ao tratamento térmico de 800°C foi possível notar o aparecimento de estruturas circulares menores que 1 μm , de acordo com figura 5.14. Quando submetidas à análise química por EDX mostravam que nesses aglomerados de coloração clara havia um aumento no teor de fósforo em relação às regiões adjacentes chegando a 70% em massa.

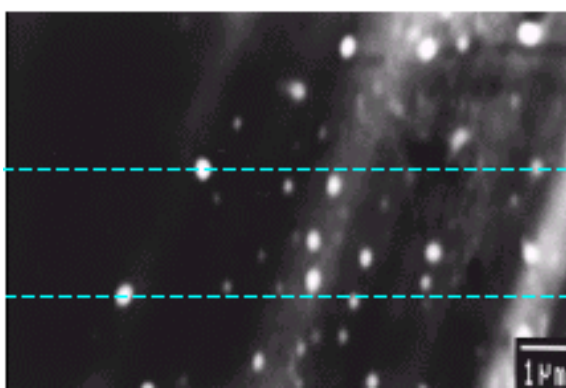


Figura 5.14: Microanálise química realizada por EDX no codepósito de NiP tratado a 800°C.

Além do aspecto morfológico, o tratamento térmico teve efeito sobre os codepósitos de NiP do ponto de vista microestrutural e de propriedade mecânica, que foram analisadas através das técnicas de difração de raios-X e microdureza Vickers respectivamente.

5.1.4 Difração de raios-X

A figura 5.15 apresenta alguns dos difratogramas mais representativos obtidos dos codepósitos de NiP obtidos a uma densidade de corrente de pico de 200 mA/cm^2 sem tratamento térmico e tratados a 400°C e 500°C.

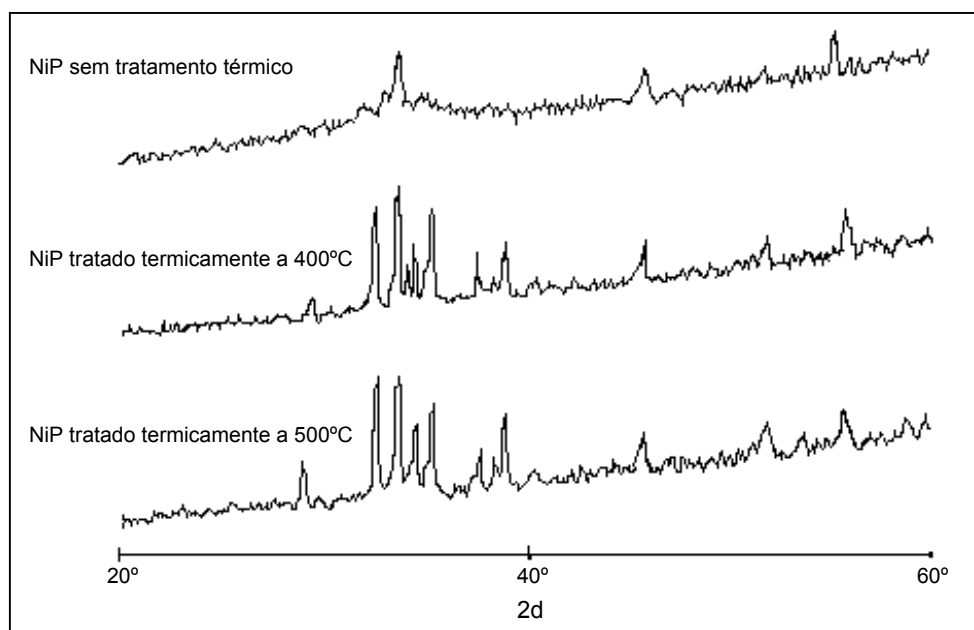


Figura 5.15: Difratomogramas de raios-X realizados em amostras de NiP sem tratamento térmico (5.15a) e com tratamento térmico de 400°C (5.15b) e 500°C (5.15c).¹

O difratograma apresentado na figura 5.15a refere-se a amostra sem tratamento térmico onde pode ser observada a presença de uma região amorfa entre 30° e 40° (2θ), além da presença de três picos.

O tratamento térmico promoveu a reordenação cristalina das fases presentes no codepósito a partir da temperatura de 400°C. Acima de 500°C essas alterações de cristalinidade cessaram, como pode ser observado nas figuras 5.15b e 5.15c respectivamente.

A região amorfa observada nos difratogramas realizados em amostras sem tratamento térmico (exemplo: figura 5.15a) são característicos do fenômeno de transporte de carga e massa proporcionado pelo pequeno tempo entre pulsos aliado à alta densidade de corrente. Essas características da deposição pulsada disponibiliza uma alta concentração de espécies na dupla

¹ O levantamento do fundo de escala observado no difratograma deveu-se a interação entre a radiação característica de cobre e o substrato de aço.

durante o tempo de relaxação (tempo “off”) e alta taxa de redução das espécies durante o tempo “on”, não permitindo uma perfeita ordenação das redes cristalinas.

A tabela 5.3 apresenta os prováveis compostos intermetálicos formados durante o tratamento térmico e observados nos difratogramas da figura 5.15.

Tabela 5.3: Prováveis estruturas cristalinas presentes nos eletrodepósitos antes e após tratamento térmico.

Sem tratamento térmico		Tratado termicamente à 400°C		Tratado termicamente à 500°C	
d(Å)	Compostos	d(Å)	Compostos	d(Å)	Compostos
2,0550	Ni ₅ P ₂ , Ni ₇ P ₃ , NiP, Ni ₅ P ₄ , Ni _{2,55} P	2,5223	Ni ₁₂ P ₅ , Ni ₃ (PO ₄) ₂ , αNi ₂ P ₂ O ₇	2,5223	Ni ₁₂ P ₅ , Ni ₃ (PO ₄) ₂ , αNi ₂ P ₂ O ₇
1,4460	Ni ₁₂ P ₅ , NiP ₂ , Ni ₂ P, Ni ₃ P	2,4111	Ni ₃ (PO ₄) ₂	2,2013	Ni ₃ (PO ₄) ₂
1,1799	NiP ₂ , Ni ₂ P	2,3328	Ni ₃ (PO ₄) ₂	2,1418	Ni ₅ P ₂ , αNi ₂ P ₂ O ₇
		2,2013	Ni ₃ (PO ₄) ₂	2,1132	Ni ₅ P ₂ , Ni ₃ P, Ni ₃ (PO ₄) ₂ , Ni(PO ₃) ₂
		2,1418	Ni ₅ P ₂ , αNi ₂ P ₂ O ₇	2,0672	Ni(PO ₃) ₂ , Ni ₃ P
		2,1132d	Ni ₅ P ₂ , Ni ₃ P, Ni ₃ (PO ₄) ₂ , Ni(PO ₃) ₂	2,0319	Ni, Ni ₁₂ P ₅
		2,0672	Ni(PO ₃) ₂ , Ni ₃ P	2,0064	Ni ₅ P ₂ , Ni(PO ₃) ₂ , Ni ₃ P, Ni ₃ (PO ₄) ₂
		2,0319	Ni, Ni ₁₂ P ₅	1,9815	Ni ₅ P ₂ , Ni ₃ (PO ₄) ₂ , NiP ₂
		2,0064	Ni ₅ P ₂ , Ni(PO ₃) ₂ , Ni ₃ P, Ni ₃ (PO ₄) ₂	1,8278	Ni ₃ (PO ₄) ₂
		1,9815	Ni ₅ P ₂ , Ni ₃ (PO ₄) ₂ , NiP ₂	1,7779	NiP ₄ O ₁₁ , Ni ₃ (PO ₄) ₂
		1,8278	Ni ₃ (PO ₄) ₂	1,7586	NiP ₂ , Ni, Ni ₃ (PO ₄) ₂
		1,7779	NiP ₄ O ₁₁ , Ni ₃ (PO ₄) ₂	1,6811	NiP ₄ O ₁₁ , Ni(PO ₃) ₂
		1,7586	NiP ₂ , Ni, Ni ₃ (PO ₄) ₂	1,4509	Ni ₃ P
		1,4469	Ni ₃ P	1,2694	Ni ₇ P ₃ , Ni ₃ P, NiP ₂ , Ni ₁₂ P ₅ , Ni ₅ P ₂
		1,2694	Ni ₇ P ₃ , Ni ₃ P, NiP ₂ , Ni ₁₂ P ₅ , Ni ₅ P ₂	1,1799	NiP ₂
		1,1799	NiP ₂		

A formação dos intermetálicos e outros compostos contendo alto teor de fósforo confere ao revestimento um aumento da dureza e da resistência ao desgaste. [HOVESTAD, 1994], [BONINO, 1996]

5.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os revestimentos de níquel com 19% de fósforo (Ni19P) passaram pelo ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida entre a substância em análise e um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A partir desse ensaio é possível obter informações como temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão ou temperatura de transição no estado sólido.

A figura 5.16 apresenta o resultado do ensaio de DSC realizado em amostras de NiP onde é possível observar que a maioria das transformações de fase ocorre em torno de 400°C, corroborando com o difratograma de raios-X apresentado na figura 5.15.

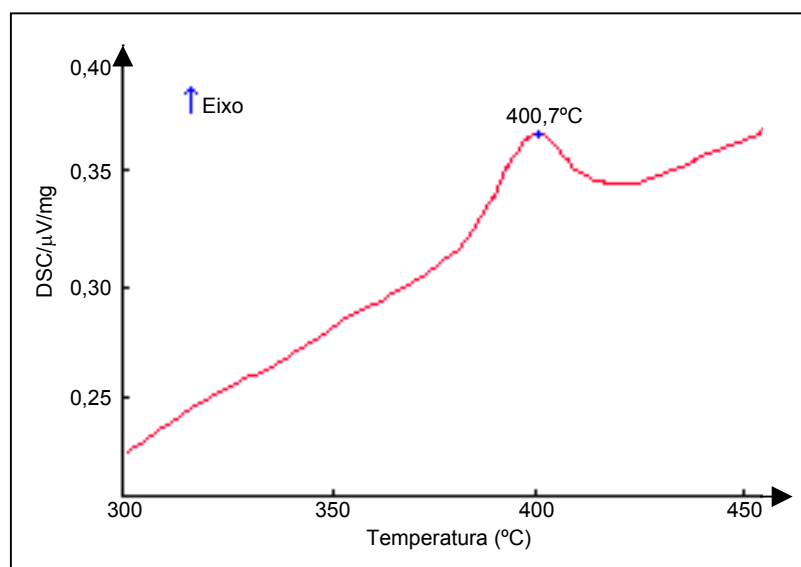


Figura 5.16: Diagrama da análise calorimétrica exploratória diferencial realizada em revestimento de NiP.

5.1.6 Microdureza Vickers

As amostras de níquel contendo 19% de fósforo com e sem tratamento térmico foram preparadas metalograficamente e submetidas ao ensaio de microdureza Vickers com uma carga de 50g.

A figura 5.17 apresenta os valores de microdureza Vickers encontrados nestas amostras.

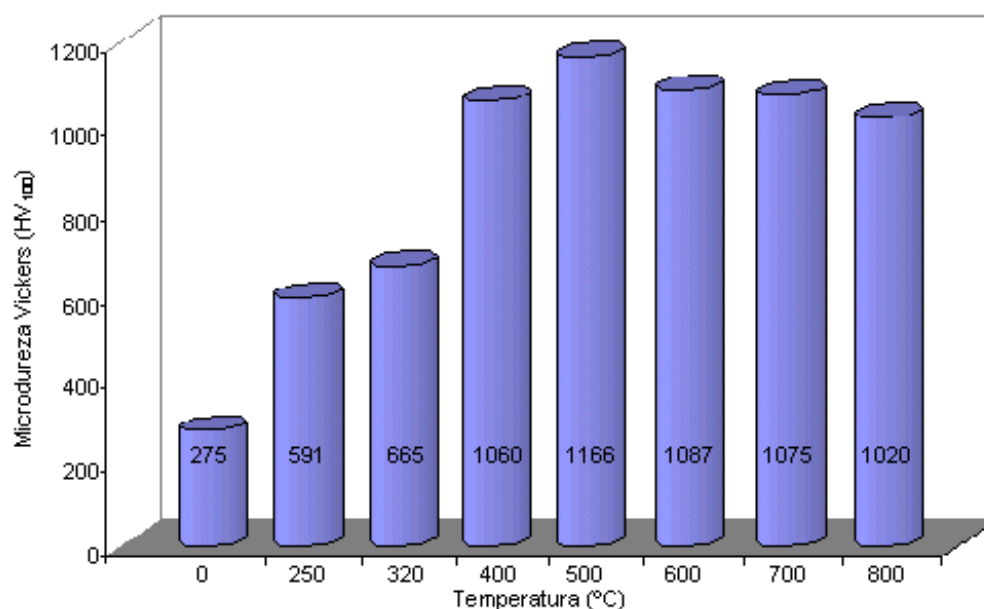


Figura 5.17: Valores de microdureza Vickers obtidos em amostras de NiP com e sem tratamento térmico.

A figura 5.17 mostra o efeito que o tratamento térmico causou sobre a microdureza dos revestimentos de NiP ensaiados. É possível observar que o máximo valor de dureza coincide com o máximo de cristalinidade alcançada pelo depósito de NiP como pode ser visto na figura 5.15

A tabela 5.4 apresenta valores extraídos da bibliografia de dureza Vickers para revestimentos de níquel Watts, níquel semibrilhante, níquel químico e cromo onde é possível observar que o máximo valor de dureza alcançado pelos revestimentos de NiP é comparável a dureza de revestimentos de cromo-carbono eletrodepositado. [AOKI, 1997]

Tabela 5.4: Comparação de microdureza Vickers de revestimentos de cromo e níquel.

	Cromo	Ni Watts	Ni Semibrilhante	Ni químico	NiP
Microdureza Vickers	800 a 1100*	130 a 200	300 a 400	300 a 600	1166

*Eletrodepósito de Cromo-C, [AOKI, 1997]

5.1.7 Rendimento do eletrólito ($\mu\text{m/h}$)

Os revestimentos de NiP obtidos através do eletrólito experimental foram comparados quanto ao seu rendimento em espessura ($\mu\text{m/h}$) a revestimentos obtidos através de banho comercial

utilizado em condições de deposição diferenciada como apresenta a tabela 5.5. Todos os revestimentos tiveram um tempo de deposição total de 15 minutos.

Tabela 5.5: Comparação entre o rendimento do banho de NiP ($\mu\text{m/h}$) desenvolvido no laboratório e banho comercial preparado em duas diluições diferentes.

	i_p (mA/cm ²)	i_m (mA/cm ²)	Tempo “on” (ms)	Tempo “off” (ms)	Espessura ($\mu\text{m/h}$)	γ
NiP*	100	25	0,5	1,5	20,4	25
NiP*	200	50	0,5	1,5	40,8	25
NiP**(com.)	100	25	0,5	1,5	9,0	25
NiP**(com.)	100	87	2,0	0,3	11,9	87
NiP*** (com.)	100	25	0,5	1,5	10,0	25
NiP*** (com.)	100	87	2,0	0,3	18,0	87
NiP*** (com.)	200	174	2,0	0,3	22,0	87
NiP*** (com.)	50	44	2,0	0,3	9,0	87
NiP**** (com.)	40	-	-	-	15,6	-
Ni químico	-	-	-	-	9-12	-

*NiP: banho experimental

**NiP: banho químico comercial preparado na concentração normal indicada pelo fabricante

***NiP: banho químico comercial preparado com a metade da água recomendada pelo fabricante e portanto com o dobro da concentração

****Deposição por corrente contínua do banho químico comercial especificado pelo fabricante do banho.

A tabela 5.5 mostra a comparação realizada entre as espessuras dos revestimentos obtidos a partir do eletrólito desenvolvido no laboratório e um banho comercial preparado em duas diluições diferentes. A primeira diluição foi realizada como recomenda o fabricante, e a segunda, teve adicionado a metade da quantidade de água sugerida pelo fabricante, tornando-o 50% mais concentrado.

A espessura dos revestimentos obtidos a partir do eletrólito desenvolvido no laboratório através da técnica de corrente pulsada, onde o rendimento de ciclo utilizado foi de 25% foi duas vezes maior quando comparado ao banho comercial concentrado e 2,2 vezes para o banho em concentração normal.

Para o banho comercial foi possível observar que os revestimentos obtidos através da técnica de deposição por corrente contínua tiveram maior rendimento ($\mu\text{m/h}$) quando comparado à técnica de corrente pulsada.

O rendimento do eletrólito desenvolvido no laboratório além de apresentar o melhor rendimento em $\mu\text{m/h}$, produz depósitos aderentes e brilhantes.

A análise química realizada por EDX mostrou que o teor de fósforo é mantido para os revestimentos obtidos a partir do eletrólito experimental contra 4% a 9% em massa dos demais depósitos.

A quantidade de fósforo incorporada ao depósito experimental é maior devido à condição de restabelecimento da dupla camada proporcionada pela condição de deposição por corrente pulsada e possivelmente pela ausência de moléculas orgânicas complexas que concorrem juntamente com o fósforo pelos sítios ativos do cátodo.

5.1.8 Influência da corrente de pico

A influência da corrente de pico sobre o teor de fósforo incorporado ao depósito foi estudada através da elevação da corrente mantendo-se o rendimento de ciclo em 20%. A tabela 5.6 mostra os valores de correntes empregados para a deposição do revestimento de NiP e a concentração de fósforo resultante analisada através da técnica de EDX.

Tabela 5.6: Teores de fósforo encontrados nos depósitos em função do aumento da corrente de pico.

Amostra	i (mA/cm^2)	Composição (wt%)	
		Ni	P
1	400	82	18
2	700	85	15
3	800	84	16
4	1200	86	14
5	1600	84	16

A análise visual realizada nos codepósitos produzidos com altas densidades de corrente de pico revelaram o aspecto queimado e a presença de pequenas trincas nas bordas que permitiam o

fácil destacamento do revestimento nessa região. Somente a agitação convencional do banho (fig. 4.2) não foi suficiente para melhorar esse aspecto “craquelado” das amostras, então optou-se pela utilização do eletrodo rotatório a 3000 rpm.

A utilização do eletrodo rotatório permitiu a obtenção de codepósitos brilhantes, com poucas trincas e boa aderência a correntes superiores a 400 mA/cm^2 por melhorar as condições de hidrodinâmicas do sistema eletroquímico.

A elevação da corrente de pico e a utilização do eletrodo rotatório evidenciaram pouca influência sobre o mecanismo de incorporação do fósforo ao depósito, porém mostrou um aumento significativo na taxa de deposição do revestimento ($\mu\text{m/h}$), como mostra a tabela 5.7. Este fato se deve provavelmente a condição intrínseca de formação e restabelecimento da dupla camada nos instantes entre pulsos nesse eletrólito. Essas amostras passaram por tratamento térmico durante 1h à 400°C e apresentaram o mesmo comportamento de dureza, em torno de 1.116 Vickers.

Tabela 5.7: Taxa de deposição de NiP à altas correntes.

i (mA/cm^2)	Taxa de deposição ($\mu\text{m/h}$)
400	45
700	49
800	79
1200	105
1600	116

5.1.9 Resistência à corrosão - Curva de Tafel

A resistência à corrosão dos revestimentos de NiP foi estudada através da técnica de polarização, mais precisamente, através de curvas de Tafel. Os codepósitos submetidos a esse teste continham 19% em massa de fósforo e foram obtidos com rendimento de ciclo de 20% e a uma corrente de pico de 200 mA/cm^2 .

As curvas de Tafel permitem que se determine a corrente de corrosão (i_{corr}) a partir da extrapolação dos trechos lineares das curvas anódicas e catódicas até o potencial de corrosão, onde a velocidade do processo anódico deve ser igual à velocidade do processo catódico. A partir dos

valores de i_{corr} determina-se a perda de espessura (PE), empregando a Lei de Faraday e conversão de unidades pela expressão. Os valores de corrente de corrosão foram obtidos diretamente do aplicativo “352 Sofcorr III”.

$$PE(mm/ano) = \frac{i_{\text{corr}} \cdot E_q \cdot 3.15 \cdot 10^8}{96500 \cdot \rho_{\text{metal}}} \quad \text{Equação 5.1}$$

A figura 5.18 mostra as curvas de Tafel obtidas para o aço 1020 (substrato) e para os revestimentos de NiP com e sem tratamento térmico em solução de H_2SO_4 0,5N.

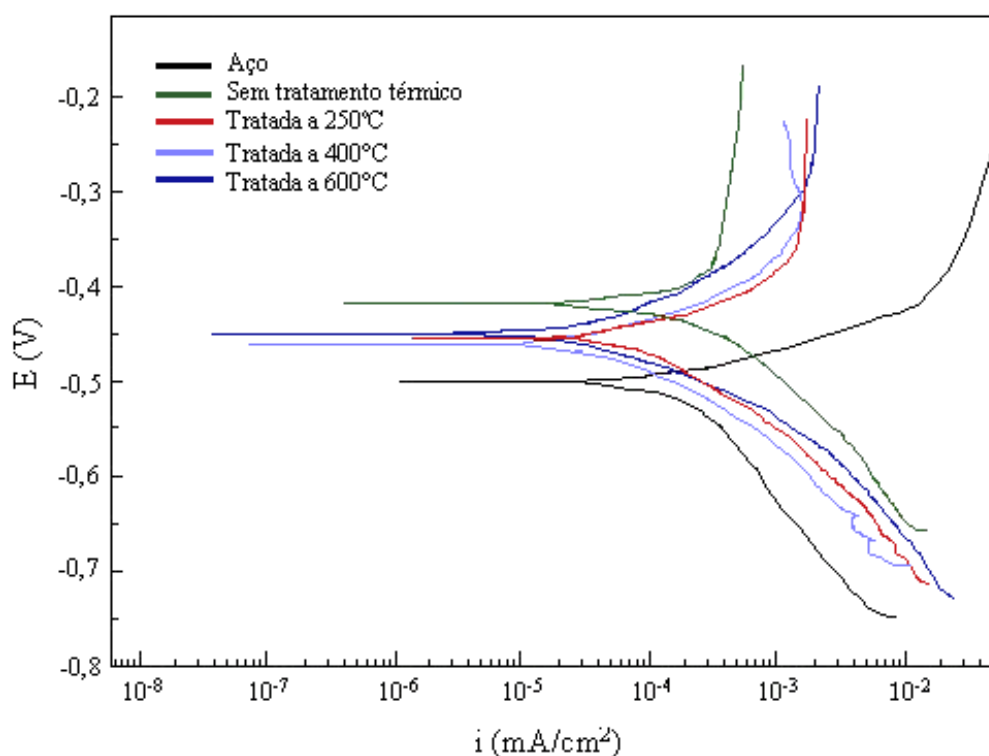


Figura 5.18: Curvas de Tafel obtidas para o aço e os revestimentos de NiP com e sem tratamento térmico em solução de H_2SO_4 0,5N.

Foi possível observar na figura 5.18 que o revestimento de NiP sem o tratamento térmico apresentou o potencial de equilíbrio (E_{corr}) mais nobre quando comparado ao aço, e aos demais revestimentos tratados termicamente. Porém a sua corrente de corrosão é maior que a dos demais

revestimentos de NiP tratados termicamente, sendo menor somente que a corrente de corrosão apresentada pelo aço.

Foi possível observar no diagrama de Tafel que as amostras de NiP sem tratamento térmico e tratada a 250°C apresentaram uma formação de camada passivadora a potenciais menores do que as amostras com tratamento térmico de 400°C e 600°C, o que indica que essas amostras apresentam uma velocidade de corrosão menor que as demais por estarem protegidas pela formação do filme passivo.

A tabela 5.8 apresenta os valores de potenciais de corrosão obtidos das curvas de Tafel com o auxílio do software m352 da E&G.

Tabela 5.8: Potenciais de corrosão obtidos da extrapolação de Tafel.

Amostra	Potencial de corrosão (mV)
Aço	-500
NiP sem tratamento Térmico	-425
NiP tratado à 250 ⁰ C/1h	-440
NiP tratado à 400 ⁰ C/1h	-458
NiP tratado à 600 ⁰ C/1h	-450

A extrapolação realizada a partir das curvas de Tafel permitiu obter valores de taxa de corrosão para cada um dos revestimentos de NiP e também para o substrato de aço 1020, como mostra a tabela 5.9. Esses cálculos foram realizados através do software m352 da EG&G.

Tabela 5.9: Taxa de corrosão dos revestimentos de NiP e do aço.

Amostra	Taxa de corrosão (mm/a)
Aço	16,54
NiP sem tratamento Térmico	0,0734
NiP tratado à 250 ⁰ C/1h	0,0959
NiP tratado à 400 ⁰ C/1h	0,1324
NiP tratado à 600 ⁰ C/1h	0,1919

A incorporação de fósforo ao depósito de níquel eleva substancialmente a resistência à corrosão do revestimento de níquel. [CROUSIER, 1993]

Yao observou em seu trabalho que revestimentos que apresentam estruturas amorfas tem sua resistência à corrosão superior quando comparados a estruturas cristalinas. Esse fenômeno pode ser observado para os revestimentos de NiP sem tratamento térmico que apresentaram uma elevação do potencial de equilíbrio para uma posição mais nobre, devido a sua estrutura amorfa. [YAO, 1996]

5.1.10 Resistência à corrosão - Espectroscopia de impedância eletroquímica

A característica de proteção contra a corrosão oferecida pelo revestimento de NiP com e sem tratamento térmico foi estudada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e comparada ao aço 1020 (substrato). Esse método consiste em aplicar um potencial em corrente alternada a diferentes valores de frequência com baixa amplitude.

Para esse estudo, as amostras de NiP com e sem tratamento térmico e as amostras de aço 1020 foram submergidas em solução de H_2SO_4 0,5N e as condições do ensaio foram: amplitude de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto e a faixa de frequência empregada foi de 10 kHz a 10 mHz.

A figura 5.19 apresenta o diagrama de Bode com a seguinte representação gráfica: de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ para os revestimentos de NiP com e sem tratamento térmico e o substrato de aço 1020. Essa representação gráfica dos resultados permite determinar para os extremos da faixa de frequência os valores de resistência a polarização da solução e resistência a polarização da dupla camada. Em frequências intermediárias é possível determinar a capacitância da dupla camada.

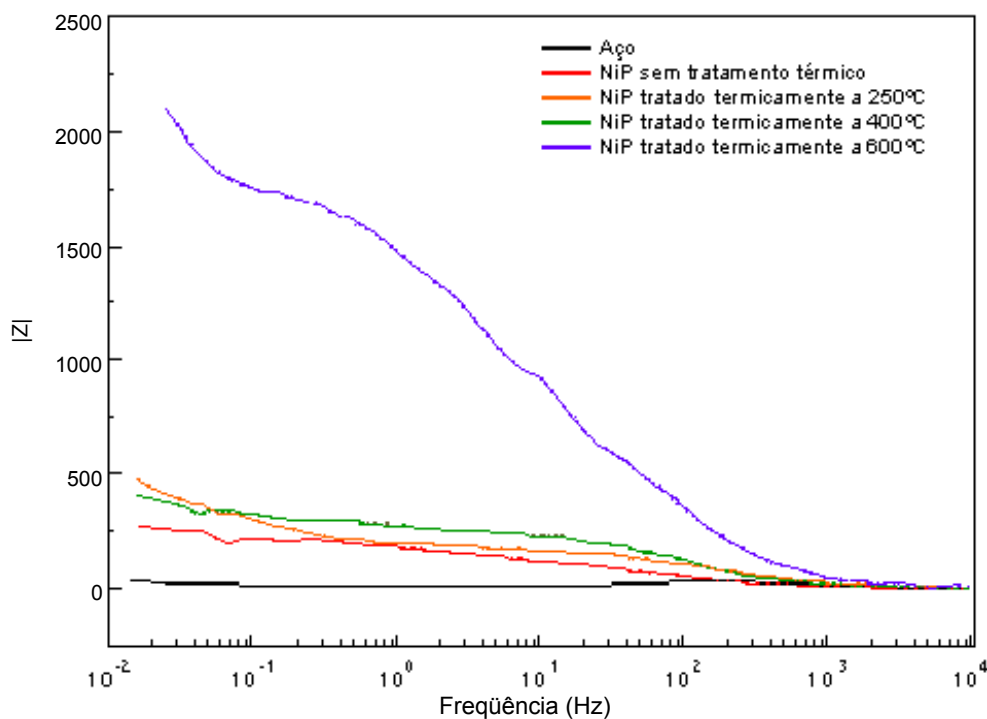


Figura 5.19: Diagrama de Bode em módulo de impedância realizados em H_2SO_4 0,5M.

A partir do diagrama da figura 5.19 é possível observar uma sequência descendente para os módulos de impedância obtidos para as amostras de NiP tratadas termicamente a $600^{\circ}C > 400^{\circ}C > 250^{\circ}C > \text{aço}$. Essa observação dos módulos de impedância indica que a amostra tratada termicamente a $600^{\circ}C$ tem menor susceptibilidade à corrosão quando comparada as demais.

A figura 5.20 apresenta o diagrama de Bode em ângulo de fase para os revestimentos de NiP com e sem tratamento térmico e o substrato de aço 1020.

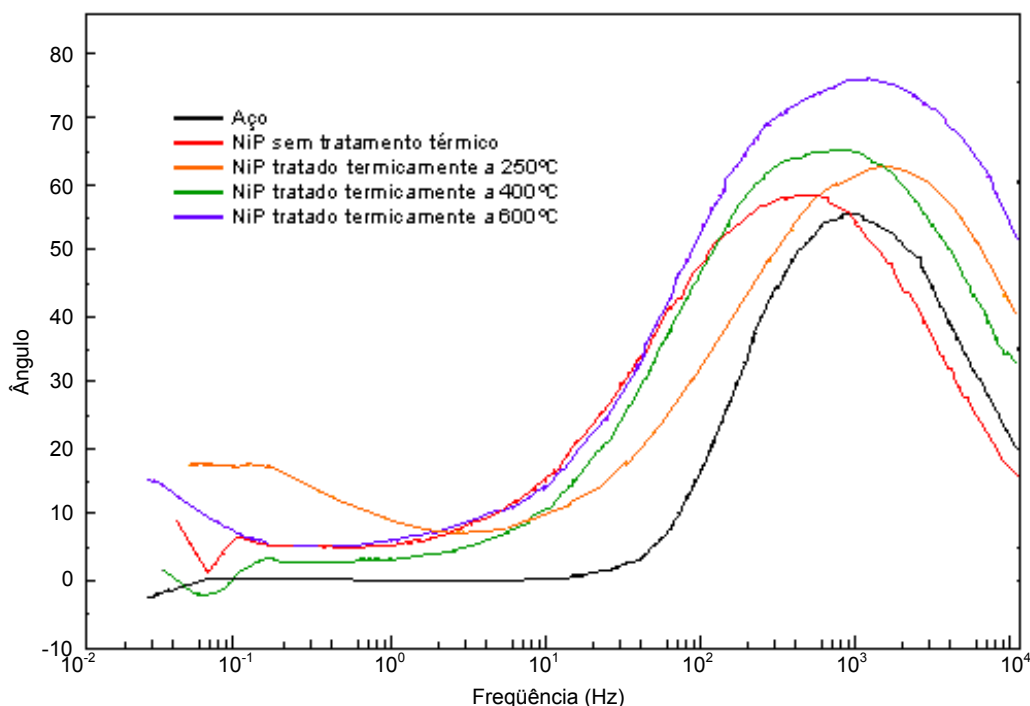


Figura 5.20: Diagrama de Bode em ângulo de fase realizados em H_2SO_4 0,5M.

O diagrama de fase mostrou que o revestimento tratado a $600^{\circ}C$ alcançou maior ângulo de fase, em torno de 75° , isto significa que esse revestimento tem um comportamento mais próximo de um capacitor ideal (90°) indicando que a qualidade da superfície em relação a resistência à corrosão é superior aos demais.

5.2 Codepósitos de NiP com partículas incorporadas

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os codepósitos de NiP com partículas incorporadas.

A adição das partículas de SiC, Al_2O_3 , terras raras e PTFE ao eletrólito base de NiP forçou a um rearranjo dos parâmetros para eletrodeposição por corrente pulsada.

A primeira condição para codepositar NiP com adição de partículas é manter uma agitação constante e bastante forte do eletrólito para garantir que as partículas fiquem em suspensão durante

o processo de obtenção do revestimento. Foi necessário também elevar a temperatura de ambiente para 60°C, para tanto foi utilizado o aparato apresentado na figura 4.3 do capítulo 4.

5.2.1 Codepósitos de NiP com partículas de SiC incorporadas

As partículas de SiC inicialmente empregadas nesse experimento foram da Aldrich com aproximadamente 20 μm de diâmetro. Posteriormente empregou-se partículas de SiC da Densic –Showa Denko com aproximadamente 8 μm de diâmetro. As partículas de SiC empregadas nesse estudo foram cedidas pelo Laboratório de Quartzo/DeMA/FEM/UNICAMP.

A tabela 5.10 apresenta as condições de codeposição por corrente pulsada do NiP com SiC incorporadas. A corrente média aplicada foi de 100 mA/cm² e o tempo de deposição total de 15 minutos.

Tabela 5.10: Parâmetro utilizados na codeposição de NiP com adição de partículas de SiC

Condição de co-deposição	t ^{on} (ms)	t ^{off} (ms)	i _m (mA/cm ²)	γ (%)
1	2	0,5	80	80
2	2	2	50	50
3	1	2	33	33
4	0,75	2	27	27
5	0,5	2	20	20
6	0,2	2	9	9
7	0,5	1,5	25	25

Os revestimentos apresentaram trincas nas condições de codeposição de 1 a 4. A quantidade de trincas nos revestimentos diminuiu a medida que diminuía o rendimento de ciclo (γ). As amostras feitas na condição nº5 não apresentaram trincas. A condição de codeposição 6 da tabela 5.10 apresentou um rendimento de deposição bastante baixo ($\mu\text{m/h}$), pois ao final dos 15 minutos de deposição as amostras ainda apresentavam o brilho proveniente do substrato de aço 1020.

Foi possível observar para as condições de deposição de 1 a 4, que as trincas iniciavam sempre pelas arestas das partículas de SiC, revelando ser esse um local de concentração de tensões, como pode ser observado na figura 5.21.



Figura 5.21: Detalhe das trincas iniciadas nas partículas de SiC incorporadas ao codepósito de NiP. Condições de deposição: $\gamma = 80\%$, $i_m = 80 \text{ mA/cm}^2$ e SiC com $20 \mu\text{m}$ de $\varnothing$.

Alguns rearranjos nos parâmetros de deposição foram necessários quando as partículas de SiC de menor diâmetro foram empregadas. O melhor tempo pulso nulo encontrado para esse caso foi de 1,5 ms para que se mantivessem os revestimentos sem trincas e o teor de fósforo codepositado em 19% em massa. A figura 5.22 apresenta a morfologia das amostras de NiP com partículas de SiC incorporadas obtidas a partir de um rendimento de ciclo de 25% e densidade de corrente média de 25 mA/cm^2 .

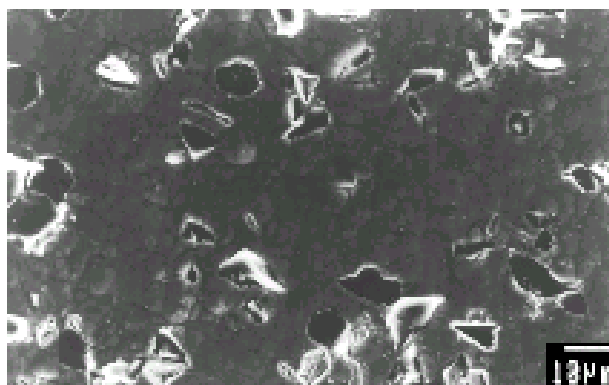


Figura 5.22: Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de SiC com aproximadamente $8 \mu\text{m}$ de diâmetro ($\gamma = 25\%$ e $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$)

As figuras 5.23 e 5.24 mostram em detalhe as morfologias apresentadas pela condição de deposição nº7 da tabela 5.10 antes e após tratamento térmico de 400°C por 1 h em atmosfera de argônio.

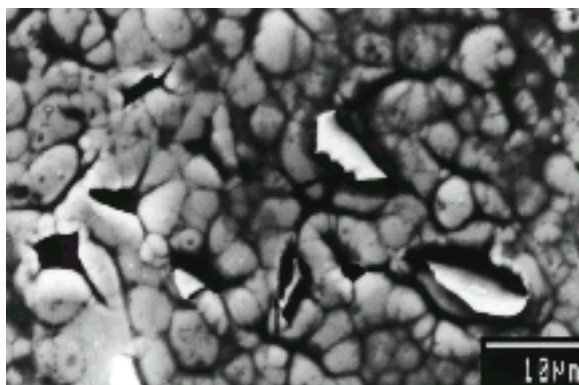


Figura 5.23: Morfologia da amostra de NiP com partículas de SiC($\varnothing = 8\mu\text{m}$) incorporadas obtidas na condição 7 da tabela 5.10 sem tratamento térmico.



Figura 5.24: Morfologia da amostra de NiP com partículas de SiC($\varnothing = 8\mu\text{m}$) incorporadas obtidas na condição 7 da tabela 5.10 com tratamento térmico.

O tratamento térmico além de elevar a dureza para os revestimentos de níquel com alto teor de fósforo, promoveu uma melhor integração das partículas de SiC. Em condições especiais de operação do microscópio eletrônico de varredura foi possível identificar através da microsonda de EDX a presença de silício na matriz de NiP indicando que o tratamento térmico promoveu a difusão átomos desses átomos através do codepósito de NiP.

Ao realizar o ensaio de aderência foi possível observar que as amostras das condições 1 a 4 da tabela 5.10 apresentavam pequenos destacamentos do revestimento. As amostras da condição 7

em alguns casos apresentaram destacamento das partículas de SiC, o que não foi observado nas amostras tratadas termicamente a 400°C.

5.2.2 Codepósitos de NiP com partículas de Al₂O₃ incorporadas

As partículas de Al₂O₃ com 1µm de diâmetro foram adicionadas ao eletrólito base de NiP na forma de suspensão.

As condições de codeposição de NiP com partículas de Al₂O₃ incorporadas estão dispostas na tabela 5.11. A densidade de corrente média utilizada foi de 100 mA/cm² e o tempo total de deposição foi de 15 minutos.

Tabela 5.11: Parâmetros utilizados na codeposição de NiP com adição de partículas de Al₂O₃

Condição de co-deposição	t ^{on} (ms)	t ^{off} (ms)	i _m (mA/cm ²)	γ (%)
1	2	2	50	50
2	1	2	33	33
3	0,75	2	27	27
4	0,5	2	20	20
5	0,2	2	9	9
6	1	1	67	67
7	0,5	1,5	25	25

A morfologia apresentada pelas amostras de NiP com adição de partículas de Al₂O₃ são apresentadas nas figuras de 5.25 a 5.27.

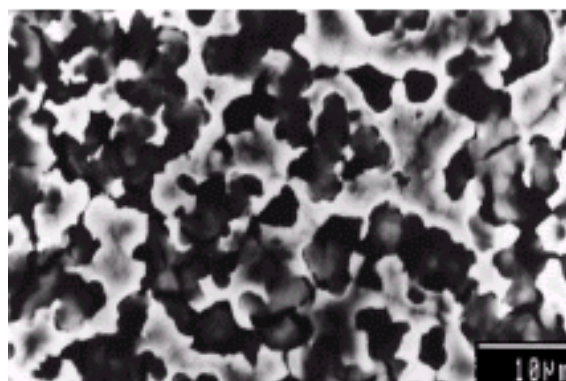


Figura 5.25: Morfologia da amostra de NiP com adição de Al_2O_3 obtida na condição 6 da tabela 5.11 ($\gamma = 67\%$ e $im = 67 \text{ mA/cm}^2$)

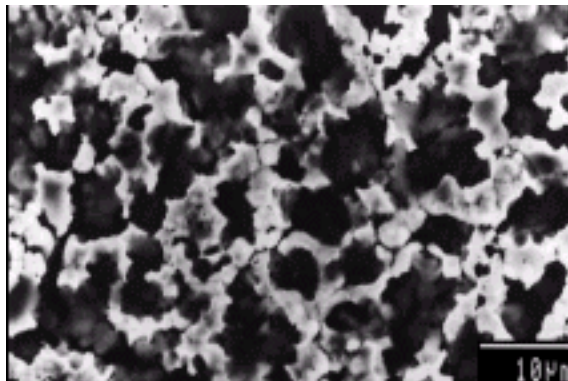


Figura 5.26: Morfologia da amostra de NiP com adição de Al_2O_3 obtida na condição 1 da tabela 5.11 ($\gamma = 50\%$ e $im = 50 \text{ mA/cm}^2$)

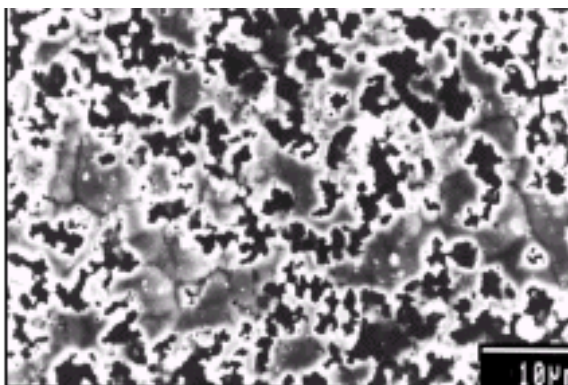


Figura 5.27: Morfologia da amostra de NiP com adição de Al_2O_3 obtida na condição 7 da tabela 5.11 ($\gamma = 25\%$ e $im = 25 \text{ mA/cm}^2$).

As micrografias (figuras de 5.25 a 5.27) mostraram que a incorporação da Al_2O_3 aumenta conforme o rendimento de ciclo diminui.

A microanálise por EDX realizada nos revestimentos mostrou um teor de fósforo de 19% em massa, quando se desconsiderava a presença da Al_2O_3 .

As aderências obtidas para estes codepósitos foram comparáveis aos revestimentos de NiP.

5.2.3 Codepósitos de NiP com partículas de terras raras incorporadas

As partículas de terras raras utilizadas nesse experimento foram cedidas pelo Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física da Unicamp.

A tabela 5.12 apresenta as condições de codeposição de NiP com partículas de terras raras incorporadas. A densidade de corrente média aplicada foi de 100 mA/cm² e o tempo de deposição de 15 minutos.

Tabela 5.12: Parâmetros utilizados na codeposição de NiP com adição de partículas de terras raras

Condição de co-deposição	t ^{on} (ms)	t ^{off} (ms)	im (mA/cm ²)	γ (%)
1	2	0,5	80	80
2	1	1	50	50
3	0,75	2	27	27
4	0,5	2	20	20
5	0,2	2	9	9
6	0,5	1,5	25	25

As figuras de 5.28 a 5.30 apresentam as micrografias de alguns dos revestimentos obtidos pelas condições de codeposição citada na tabela 5.12.

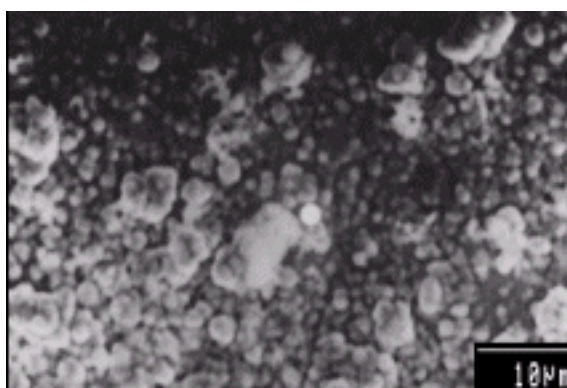


Figura 5.28: Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de terras raras obtida na condição 1 da tabela 5.12 ($\gamma = 80\%$ e $im = 80 \text{ mA/cm}^2$)

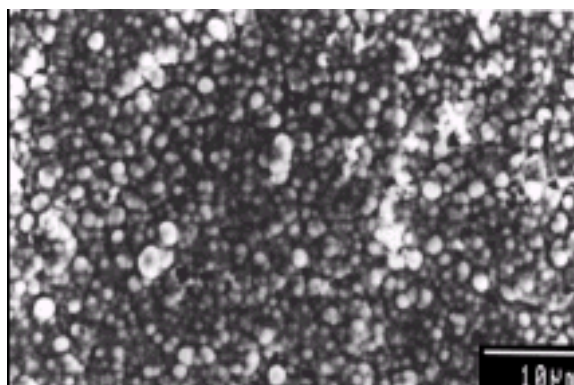


Figura 5.29: Morfologia da amostra de NiP com adição de terras raras obtida na condição 2 da tabela 5.12 ($\gamma = 50\%$ e $i_m = 50 \text{ mA/cm}^2$)

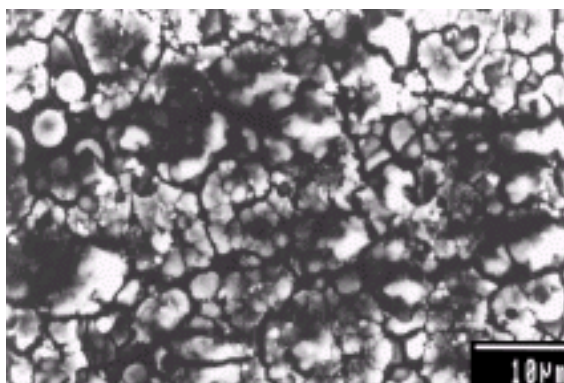


Figura 5.30: Morfologia da amostra de NiP com adição de terras raras obtida na condição 6 da tabela 5.12 ($\gamma = 25\%$ e $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$)

As espessuras dos codepósitos de NiP com adição de partículas de terras raras variaram de 10 a 20 μm , sendo a menor proveniente da condição de deposição 1 e a mais espessa, porém trincada, foi proveniente da condição 6.

A microanálise por EDX das amostras, subtraindo os elementos presentes nas terras raras, mostrou um teor de fósforo em torno de 19 % massa.

Estes depósitos apresentaram problemas no teste de aderência por serem bastante quebradiços.

5.2.4 Codepósitos de NiP com partículas de PTFE incorporadas

A suspensão contendo partículas de PTFE empregada nesse experimento foi cedida pelo Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física da Unicamp.

A tabela 5.13 apresenta as condições de codeposição pulsada do NiP com adição de PTFE, onde a densidade de corrente média aplicada foi de 100 mA/cm² e o tempo de deposição de 15 minutos.

Tabela 5.13: Parâmetros utilizados na codeposição de NiP com adição de PTFE.

Condição de co-deposição	t"on" (ms)	t"off" (ms)	im (mA/cm ²)	γ (%)
1	2	2	50	50
2	1	2	33	33
3	0,75	2	27	27
4	0,5	2	20	20
5	0,2	2	9	9
6	0,5	1,5	25	25

Para a obtenção destes revestimentos foi necessário um incremento na temperatura de operação do eletrólito que passou de 60°C para 70°C. A condição 6 foi a que apresentou a morfologia mais homogeneia e espessura em torno de 10 μ m como mostra a figura 5.31.

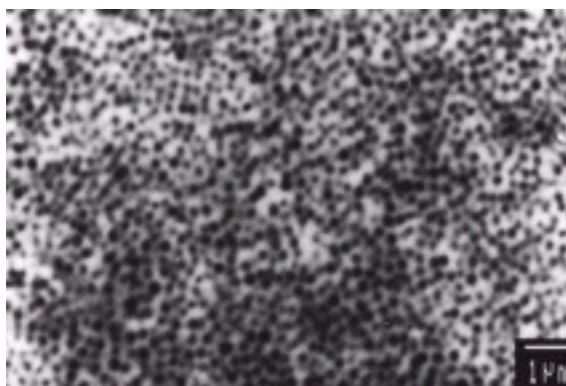


Figura 5.31: Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de PTFE obtida na condição 6 da tabela 5.13 (γ = 25% e im = 25 mA/cm²)

A micrografia apresenta a fase metálica de NiP envolvendo cada esferinha de PTFE. E a microanálise mostrou que o teor de NiP ficou próximo de 19% em massa.

As amostras de NiP+PTFE quando submetidas ao ensaio de aderência apresentaram um bom resultado sendo comparável ao resultado do NiP.

5.2.5 Codepósitos de NiP com partículas de Al_2O_3 e terras raras incorporadas

O eletrólito para esse experimento foi formado a partir mistura de partes iguais dos eletrólitos de NiP com partículas de Al_2O_3 e eletrólito com partículas de terras raras. A densidade de corrente média empregada foi de 100 mA/cm^2 , o tempo “on” de 0,5 ms e o tempo “off” de 1,5 ms. O banho foi mantido a 60°C com forte agitação durante a deposição. O tempo de eletrodeposição foi de 30 minutos.

A característica morfológica deste revestimento pode ser observada na figura 5.32 e em detalhe na figura 5.33.



Figura 5.32: Morfologia da amostra de NiP com adição de partículas de Al_2O_3 e terras raras. Micrografia da seção transversal do revestimento

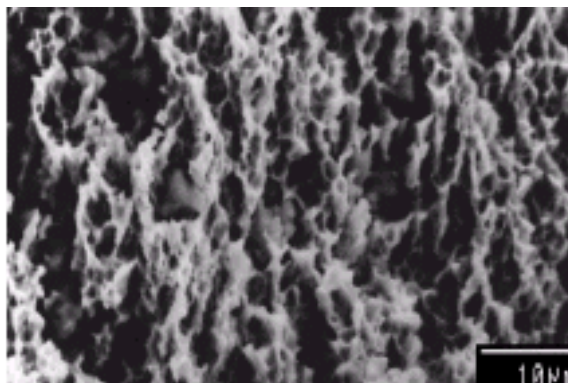


Figura 5.33: Detalhe da morfologia apresentada pela amostra de NiP com adição de partículas de Al_2O_3 e terras raras

Este revestimento apresentou uma espessura de aproximadamente 400 μm , significando um rendimento bastante alto ($\mu m/h$), e a figura 5.33 mostra em detalhe a microporosidade característica desse revestimento.

As microanálises realizadas nestes revestimentos apresentaram um teor de Al_2O_3 de 10% em massa, de terras raras em torno de 5%. Quando esses dois compostos eram retirados dos cálculos, o NiP mantinha a proporção de 19% em massa de fósforo.

Quando submetido ao ensaio de aderência, o revestimento apresentou trincas, mesmo assim continuava apresentando uma certa aderência das camadas remanescentes.

O tratamento térmico à 400°C por 1h não alterou aspecto visual das amostras e tão pouco as características de trincamento e aderência do revestimento.

5.3 Referências bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, B571, Standard test methods for adhesion of metallic coatings, Philadelphia, 1989.
- BONINO, J-P, et alli, Thermal stability of electrodeposited NiP alloys, *Journal of applied electrochemistry*, vol. 27, p 1193-1197, 1997.
- HOVESTAD, A., et al, Electrochemical co deposition of inert particles in a metallic matrix, *Journal of Applied electrochemistry*, v. 25, p. 519-527, 1995.
- KARWAS, C.P., *Refinement and alteration of electrode surfaces: Electrodeposition of nickel and cobalt based alloys*. Clarkson University, 1990, 220p., Thesis.
- LIDE, D. R., Handbook of chemistry and physics, 71st edition, CRC Press, 1990.
- ZAZULLA, J. G., Retificador de corrente pulsante de onda quadrada, *Tratamento de Superfície*, v. 91, Set/Out., 18-29, 1998.
- YAO, S., ZHAO, S., GUO, H., KOWAKA, M., A new amorphous alloy deposit with high corrosion resistance, *Corrosion Science*, vol 52, nº3, p.183-186, 1996.

Capítulo 6

Conclusões

6.1 Eletrodeposição de NiP por corrente pulsada

A aplicação da técnica de eletrodeposição pulsada a partir do eletrólito desenvolvido no laboratório permitiu alcançar rendimento catódico três vezes maior que conhecidos em outros processos de obtenção de revestimentos de NiP, além de propiciar uma alta taxa de codeposição de fósforo.

Através da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada foi possível observar sobre a codeposição do fósforo e níquel que o tempo de pulso nulo ou “off” promoveu o restabelecimento das concentrações das espécies iônicas de níquel e fósforo na dupla camada. O restabelecimento da concentração das espécies de interesse na dupla camada aliada a altas densidades de correntes possíveis por essa técnica permitiram a incorporação de altos teores de fósforo ao depósito.

O restabelecimento das espécies químicas na dupla camada a cada ciclo, as altas densidades de correntes aplicadas durante pequeno espaço de tempo permitiu revestimentos com estrutura cristalina bastante refinada e homogênea, sendo que esse revestimento obtido de maneira convencional apresenta estrutura lamelar devido às reações químicas e eletroquímicas concorrentes de redução do fósforo e do níquel.

A concentração de fósforo no depósito alcançou 19% em massa ou 30% em átomos através da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada, que se comparado aos banhos químicos e eletroquímicos convencionais, alcançam a teores de fósforo em torno de 10% em átomos.

O aumento na concentração de fósforo no depósito permite que dureza Vickers seja superior a 1000 HV₅₀ após o tratamento térmico, contra uma faixa de 400 a 600 Vickers provenientes dos banhos comerciais.

O alto teor de fósforo no depósito permite a formação de maior quantidade de intermetálicos como Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_7P_3 no depósito, formados após tratamento térmico e que conferem ao depósito maior dureza e segundo a literatura, melhora substancialmente a resistência ao desgaste.

Os depósitos sem tratamento térmico também foi possível observar a presença de picos de intermetálicos de Ni_2P como mostrou os difratogramas de raios-X (fig. 5.15). Tal intermetálico, segundo o diagrama de fase (fig.2.2), é formado a temperaturas superiores a 1100°C. A formação de intermetálicos em revestimentos a baixas temperaturas apresenta uma interferência positiva em propriedades mecânicas e químicas tais como a resistência ao desgaste e resistência à corrosão a um baixo custo operacional de processo.

6.2 Eletrodeposição de NiP com partículas incorporadas

A incorporação de partículas não interferiu na taxa de incorporação de fósforo ao depósito, desde que observados novos parâmetros de deposição. E o rendimento em espessura (µm/h) foi similar ao codepósito NiP por corrente pulsada.

Na busca por parâmetros de codeposição de NiP com partículas de SiC incorporadas foi possível observar a influência do rendimento de ciclo (γ) nas características dos depósitos. Para rendimentos de ciclos superiores a 27% os depósitos apresentaram tensão interna alta, o que fez com que as arestas das partículas de SiC se tornassem iniciadoras das trincas. Para rendimentos de ciclos entre 20% e 25%, os depósitos obtidos deixaram de apresentavam trincas.

Durante os estudos de incorporação de Al_2O_3 ao codepósito de NiP foi possível observar que a medida que se diminuía o rendimento de ciclo (γ), aumentava a quantidade de partículas incorporadas.

No estudo de incorporação de partículas de terras raras ao codepósito de NiP foi possível observar que a medida que se diminuía a rendimento de ciclo (γ) do processo, os revestimentos apresentavam trincas e baixa aderência, o que indicava um aumento na tensão interna desses codepósitos, ao contrário do observado nos codepósitos de NiP com partículas de SiC incorporada.

Os revestimentos de NiP com partículas de PTFE apresentaram melhor homogeneidade em ciclos com rendimento em torno de 25%.

A mistura de partículas de Al_2O_3 e terras raras resultou em depósitos porosos e muito espessos, que apresentaram boa aderência para num rendimento de ciclo (γ) de 25%.

6.3 Comparação entre eletrodeposição por corrente contínua e corrente pulsada

Os revestimentos de NiP obtidos durante o desenvolvimento desse trabalho apresentaram um rendimento em termos de espessura por tempo bastante superior aos rendimentos conhecidos comercialmente através de outras técnicas, além de permitirem codeposição de altas taxas de incorporação de fósforo. O simples fato de mudar a técnica de eletrodeposição de NiP de corrente contínua para corrente pulsada, a partir de eletrólitos comerciais, obtém-se um ganho substancial no rendimento de eletrólito em termos de espessura x tempo ($\mu\text{m/h}$), porém o teor de fósforo codepositado não se altera.

Os depósitos, de um modo geral, apresentaram microestrutura bastante refinada e homogênea com alto teor de fósforo resultando num ganho das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, como pode ser observado pelo aumento da dureza Vickers e através das curvas de extrapolação de Tafel, respectivamente.

6.4 Artigos publicados

- [1] *Efeito do tratamento térmico em camadas de NiP obtidas por eletrodeposição pulsada, visando substituição do cromo em aplicações técnicas*, In: NACE, 1998, Cancun. Proceedings. 1998.
- [2] *Eletrodeposição por corrente pulsada*. In: IBEROMAT, 1998, Rosário, V IBEROMAT, 1998.
- [3] *Nickel and rare earth electrodeposits: morphological and chemical characterization*. In: Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica, 1998, Águas de São Pedro. SBMM, 1998.
- [4] *Revestimentos de NiP+TR obtidos por corrente pulsada*. In: NACE, 1988, Cancun. NACE, 1988.

6.5 Sugestões para trabalhos futuros

Realizar os ensaios de desgastes nos codepósitos de NiP e NiP com partículas incorporadas e compara-los entre si.

Aprofundar o estudo sobre os fenômenos de codeposição do fósforo aos depósitos de níquel por corrente pulsada.