

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Tratamento Superficial de Peças Estruturais Sinterizadas à Base de Ferro

Autor: **Carlos Alberto Siviero Filho**
Orientador: **Profa. Dra. Maria Clara F. Ierardi**

18/2007

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Tratamento Superficial de Peças Estruturais Sinterizadas à Base de Ferro

Autor: **Carlos Alberto Siviero Filho**

Orientador: **Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2007
SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si94t Siviero Filho, Carlos Alberto
Tratamento superficial de peças estruturais sinterizadas à
base de ferro / Carlos Alberto Siviero Filho.--Campinas, SP:
[s.n.], 2007.

Orientador: Maria Clara Filippini Ierardi.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Metalurgia do pó. 2. Eletrodeposição. 3. Deposição
química. 4. Porosidade. I. Ierardi, Maria Clara Filippini.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Surface treatment of structural ferrous P/M parts.

Palavras-chave em Inglês: Powder metallurgy, Electroless plating, Electroplating,
Secondary operation, Total porosity level.

Área de concentração: Materiais e processos de fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Cecília Amélia de Carvalho
Zavaglia, Gilmar Ferreira Batalha, Francisco Ambrozio Filho

Data da defesa: 26/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

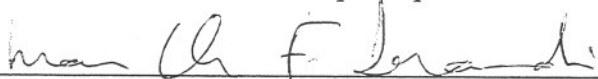
TESE DE DOUTORADO

Tratamento Superficial de Peças Estruturais
Sinterizadas à Base de Ferro

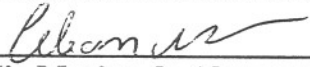
Autor: Carlos Alberto Siviero Filho

Orientador: Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

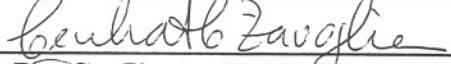
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



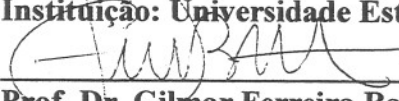
Prof. Dr. Maria Clara Filippini Ierardi, Presidente
Instituição: Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire
Instituição: Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Instituição: Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Gilmar Ferreira Batalha
Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho
Instituição: Centro Universitário da FEI

Campinas, 26 de fevereiro de 2007.

Para Lorena e Sabrina Siviero

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus.

À Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi, minha estimada orientadora, pelo acolhimento, confiança e dedicação.

Ao Prof. Domingos Theodoro de Andrade Figueira Filho pela amizade e tempo despendido para a compreensão da Técnica de Metalurgia do Pó. Sua colaboração foi indispensável para a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade de apresentar esta tese de doutorado. Sinto-me profundamente honrado por apresentar este trabalho através desta admirável instituição pública.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

***“L’amore non si ferma mai perché lui muove il mondo
è un onda inarrestabile, dentro di noi
la sola possibilità, l’eterno movimento
è la risposta che non c’è
l’amore...l’amore...
vive dentro di noi”***

G.Fulcheri

RESUMO

Siviero Filho, Carlos Alberto. *Tratamento Superficial de Peças Estruturais Sinterizadas à Base de Ferro*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 98p. Tese (Doutorado).

Os processos de tratamento superficial, incluindo a eletrodeposição e a deposição química, podem ser aplicados em peças estruturais de ferro produzidas através da técnica de metalurgia do pó para melhorar as propriedades superficiais de aparência e resistência à corrosão. Estes processos, classificados como operações secundárias, são essenciais para a qualidade e desempenho do produto. A eletrodeposição e a deposição química são usualmente realizadas sobre os materiais sinterizados da mesma forma com que são aplicadas aos materiais convencionais. Diferenças ocorrem porque os componentes sinterizados são porosos. Desenvolveram-se rotas para a aplicação dos revestimentos eletrolíticos de zinco e zinco-níquel, assim como para os revestimentos de níquel químico, sobre amostras sinterizadas com densidade entre 5,4 e 6,6 g/cm³ (índice de porosidade total entre 31,39 e 16,14%). Para tanto, foram utilizadas, como ponto de partida, seqüências “clássicas” aplicadas aos materiais convencionais. Buscou-se, desta forma, a selagem eletrolítica da porosidade com o intuito de evitar a exudação de eletrólitos responsáveis pela formação de manchas e ataques corrosivos. Os resultados mostraram que, dentre os processos estudados, os depósitos de níquel químico apresentaram maior uniformidade de camada e capacidade de recobrir poros com grandes diâmetros promovendo, portanto, a melhor condição de resistência à corrosão em atmosfera salina.

Palavras Chave: Metalurgia do Pó, Deposição Química, Eletrodeposição, Operações Secundárias, Índice de Porosidade.

ABSTRACT

Siviero Filho, Carlos Alberto. *Surface Treatment of Structural Ferrous P/M Parts*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 98p. Tese (Doutorado).

Surface treatment processes, including electroless plating and electroplating, can be applied to structural ferrous P/M parts to obtain better surface properties such as appearance and corrosion resistance. These finishing processes carried out as a secondary operation are essential for the quality and performance of the product. Electroplating and electroless plating are usually realized on P/M parts as well as on conventional materials. Differences arise because the metal component is porous. New routes were designed for zinc and zinc-nickel electroplating, and also for electroless nickel plating, on sintered samples with density between 5,4 and 6,6 g/cm³ (total porosity level between 31,39 and 16,14%). In order to achieve such results, there were used “classical” sequences applied for conventional materials. The electrolytical sealing was investigated in order to avoid plating solutions responsible for spots and corrosive attacks of P/M compacts to exude. Results showed that, among all the studied processes, electroless nickel deposits appeared to have a greater uniformity layer and a greater capacity to recover longer pores, allowing a higher resistance to corrosion in salt atmosphere.

Key Words: Powder Metallurgy, Electroless Plating, Electroplating, Secondary Operation, Total Porosity Level.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
NOMENCLATURA	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. <i>Histórico</i>	04
2.2. <i>A produção de pós-metálicos</i>	05
2.3. <i>Características dos pós de ferro e aço</i>	08
2.4. <i>O processo de metalurgia do pó – confecção de peças estruturais</i>	09
2.5. <i>Caracterização do componente sinterizado</i>	16
2.6. <i>Aplicações dos materiais sinterizados</i>	19
2.7. <i>O futuro das peças estruturais sinterizadas à base de ferro</i>	19
2.8. <i>Operações secundárias: o tratamento superficial de peças estruturais concebidas via metalurgia do pó</i>	20
2.9. <i>Eletrodeposição</i>	21
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1. <i>Técnica de metalurgia do pó – materiais</i>	55

3.2. Método de obtenção das amostras sinterizadas	57
3.3. Peça sinterizada final	60
3.4. Caracterização do sinterizado.....	60
3.5. Tratamento superficial galvânico – materiais.....	64
3.6. Tratamento superficial galvânico – métodos	67
3.7. Análise do tratamento superficial galvânico e ensaios	68
 CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 70
4.1. Caracterização das amostras sinterizadas	71
4.2. Análise do tratamento superficial químico e eletrolítico	75
 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	 88
 CAPÍTULO 6 – TRABALHOS FUTUROS	 90
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 91

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Processo Höganäs ferro-esponja (Höganäs, 1997)	06
Figura 2.2. Representação esquemática do processo de atomização em água (Chiaverini, 1992)	07
Figura 2.3. Representação esquemática do processo de metalurgia do pó (MPIF, 1993)	10
Figura 2.4 (a). Misturador de duplo cone (carga ideal: 50% de material em relação ao volume total) (Chiaverini, 1992).....	11
Figura 2.4 (b). Misturador em “V” (carga ideal: 60% de material em relação ao volume total) (Cortesia da Forjisinter Ind. e Com. Ltda)	11
Figura 2.5. Mecanismos de mistura de pós-metálicos: a) mistura difusiva; b) mistura convectiva; c)mistura por cisalhamento (German, 1994).....	12
Figura 2.6. Incremento da homogeneidade de misturas: a) estratificado; b) aglomerado, c)disperso (German, 1994)	13
Figura 2.7. Ciclo de compactação para uma única peça (MPIF, 1993)	14
Figura 2.8. Distribuição de corrente no processo de eletrodeposição (Di Bari, 2002)	23
Figura 2.9. Evolução dos níveis totais de Cr(VI) e Cr(III) nas camadas de conversão sobre zinco para a indústria automobilística (Raulin, 2006)	30
Figura 2.10 (a). Mudança de tempo para aparecimento de corrosão branca em função do conteúdo de níquel (Sohi e Jalali, 2003) Figura 2.10 (b). Mudança de tempo para aparecimento de corrosão vermelha em função do conteúdo de níquel (Sohi e Jalali, 2003)	33
Figura 2.11 (a) Efeito da temperatura do eletrólito na porcentagem de níquel depositado. Figura 2.11 (b) Efeito da temperatura do eletrólito na dureza do depósito (Sorkhabi et al, 2001)	33
Figura 2.12. Diagrama de fase para os depósitos de níquel químico (Duncan, 1996).....	44
Figura 2.13. Etapas do processo de impregnação com resina acrílica (Impregna do Brasil, 2006)	51
Figura 3.1. Fluxograma para a técnica de metalurgia do pó	53

Figura 3.2. Fluxograma para as operações secundárias de tratamento superficial galvânico.....	54
Figura 3.3. Partícula de ferro Höganäs atomizado (AHC100.29) produzida pelo Höganäs (Höganäs, 1998)	55
Figura 3.4. Prensa mecânica utilizada para a consolidação do pó metálico (Cortesia da Forjisinter Ind. e Com. Ltda.)	58
Figura 3.5 (a). Componentes do ferramental de compactação. Figura 3.5 (b). Conjunto montado (Forjisinter, 2005)	58
Figura 3.6. Forno contínuo (entrada) utilizado para promover a ligação das partículas metálicas (Cortesia da Forjisinter Ind. e Com. Ltda.)	59
Figura 3.7. Dimensões nominais da bucha cilíndrica estrutural sinterizada à base de ferro	60
Figura 3.8 (a). Equipamento servo-hidráulico para ensaios mecânicos. (b) Disposição da amostra durante o ensaio de resistência à ruptura radial	63
Figura 4.1. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 5,4 g/cm ³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior	71
Figura 4.2. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 5,6 g/cm ³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior	71
Figura 4.3. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 5,8 g/cm ³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior	71
Figura 4.4. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 6,0 g/cm ³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior	72
Figura 4.5. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 6,2 g/cm ³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior	72
Figura 4.6. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 6,4 g/cm ³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior	72

Figura 4.7. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 6,6 g/cm ³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior	73
Figura 4.8. Gráfico da densidade [g/cm ³] do corpo de prova sinterizado <i>versus</i> constante de resistência (K) [MPa]	75
Figura 4.9. Gráfico da densidade [g/cm ³] do corpo de prova sinterizado <i>versus</i> dureza HV5	75
Figura 4.10 (a). Zinco eletrodepositado, através da rota de desenvolvimento n° 4, para as densidades 5,4 e (b) 6,0 g/cm ³	76
Figura 4.10. Zinco eletrodepositado, através da rota de desenvolvimento n° 4, para a densidade 6,6 g/cm ³	77
Figura 4.11. Zinco-níquel eletrodepositado, através da rota de desenvolvimento n°7, para as densidades 5,4 g/cm ³ (a), 6,0 g/cm ³ (b) e 6,6 g/cm ³ (c)	81
Figura 4.12 (a). Depósito autocatalítico de níquel, através da rota de desenvolvimento n°10, para as densidades 5,4 g/cm ³ (a), 6,0 g/cm ³ (b) e 6,6 g/cm ³ (c)	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Temperaturas e tempos de sinterização (Chiaverini, 1992)	15
Tabela 2.2. Aplicações dos pós-metálicos (Adabbo, 1996)	18
Tabela 2.3. Classificação pelo método de tratamento (Itoh, 1993).....	20
Tabela 2.4. Características desejadas e tratamentos aplicados (Itoh, 1993)	20
Tabela 2.5. Espessuras mínimas para eletrodeposição de zinco (Bresciani Filho, 1997).....	26
Tabela 2.6. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco ácido (Surtec do Brasil, 2003)	26
Tabela 2.7. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco alcalino sem cianeto (Surtec do Brasil, 2003)	27
Tabela 2.8. Principais parâmetros e constituintes o processo de zinco alcalino cianídrico-médio cianeto (Surtec do Brasil, 2003).....	27
Tabela 2.9. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco-níquel ácido (Sizelove, 2002).....	32
Tabela 2.10. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco-níquel alcalino (Surtec do Brasil, 2003)	32
Tabela 2.11. Principais parâmetros e constituintes para o processo de cobre alcalino (Alpha Galvano-Quimica, 1996).....	35
Tabela 2.12. Principais parâmetros e constituintes o processo de cobre ácido (Surtec do Brasil, 2003).....	35
Tabela 2.13. Principais parâmetros e constituintes para o processo de estanho ácido brilhante (Surtec do Brasil, 2003)	37

Tabela 2.14. Principais parâmetros e constituintes para o processo de níquel <i>Watts</i> (Di Bari, 1997).....	39
Tabela 2.15. Principais parâmetros e constituintes o processo convencional de sulfamato de níquel (Di Bari, 2002)	39
Tabela 2.16. Propriedades físicas do níquel eletrodepositado em função do tipo de solução utilizada (Such e Dennis, 1986)	39
Tabela 2.17. Comparação das taxas de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$) do revestimento de níquel autocatalítico pela ação de diversos agentes corrosivos (Chuba et al, 1986)	46
Tabela 2.18. Propriedades mecânicas das ligas níquel-fósforo (Kim et al, 1989)	47
Tabela 2.19. Propriedades de resistência à corrosão das ligas níquel-fósforo (Kim et al, 1989)	47
Tabela 3.1. Propriedades do pó de ferro Höganäs AHC100.29 (Höganäs, 2006)	56
Tabela 3.2. Propriedades do pó de cobre Termosinter TMM (Termosinter, 2006)	56
Tabela 3.3. Propriedades do pó de grafita Nacional de Grafite Micrograf 9925MP (Nacional de Grafite, 2004)	56
Tabela 3.4. Propriedades do lubrificante sólido (Comarplast, 2006).....	57
Tabela 3.5. Principais parâmetros e constituintes para o processo Coventya Niplat Millennium [®] (Coventya, 2006).....	66
Tabela 3.6. Condições operacionais para o processo Surtec 830B [®] (Surtec do Brasil, 2000).....	66
Tabela 3.7. Condições operacionais para o processo Surtec 662 [®] (Surtec do Brasil, 2003)	67
Tabela 4.1. Densidade <i>versus</i> porosidade total para o ferro puro	74
Tabela 4.2. Densidade <i>versus</i> constante de resistência (K)	74
Tabela 4.3. Desenvolvimento do processo de eletrodeposição de zinco das amostras sinterizadas	76
Tabela 4.4. Tempos envolvidos no processo de eletrodeposição de zinco (rota 4)	78
Tabela 4.5. Espessura média dos depósitos de zinco para a rota de desenvolvimento n° 4	79

Tabela 4.6. Desenvolvimento do processo de eletrodeposição de zinco-níquel nas amostras sinterizadas.....	80
Tabela 4.7. Tempos envolvidos no processo de eletrodeposição de zinco-níquel (rota 7).....	80
Tabela 4.8. Espessura média dos depósitos de zinco-níquel para a rota de desenvolvimento nº 7	80
Tabela 4.9. Desenvolvimento do processo de deposição química nas amostras sinterizadas.....	82
Tabela 4.10. Tempos envolvidos no processo de deposição química de níquel (rota 10)	83
Tabela 4.11. Espessura média dos depósitos de níquel químico para a rota de desenvolvimento nº 10	85
Tabela 4.11. Tempo para o aparecimento de corrosão branca e vermelha nas amostras sinterizadas recobertas com zinco eletrolítico em função da densidade	86
Tabela 4.12. Tempo para o aparecimento de corrosão branca e vermelha nas amostras sinterizadas recobertas com zinco-níquel eletrolítico em função da densidade.....	86
Tabela 4.13. Tempo para o aparecimento de pontos isolados de corrosão (“pits”) nas amostras sinterizadas recobertas com níquel autocatalítico em função da densidade	86

NOMENCLATURA

Letras Latinas

d – densidade do corpo metálico sinterizado	[g/cm ³]
D – diâmetro externo da bucha	[mm]
m – massa do corpo sinterizado pesado ao ar	[g]
m_{sub} – massa do corpo sinterizado pesado imerso em água	[g]
K – constante de resistência à compressão radial	[MPa]
L – altura da bucha	[mm]
P – força de ruptura	[N]
T – espessura da parede da bucha	[mm]
V – volume do corpo sinterizado	[cm ³]

.....

Letras Gregas

α - fase das ligas
β - fase das ligas
γ - fase das ligas
η - fase das ligas
ρ - fator de correção da densidade da água em função da temperatura

Abreviações

EDS – espectroscopia por energia dispersiva

EN – níquel autocatalítico

EP – níquel eletrolítico

CCC – camada de conversão de cromato

HV5 – escala de dureza Vickers

MP – metalurgia do pó

MPIF – Metal Powder Industries Federation

MEV – microscópio eletrônico de varredura

PC – corrente pulsada

PVC – Poli (Cloroeto de Vinila)

STM – microscopia de varredura por tunelamento

XRD – difração de raios-X

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó, também referida como sinterização, é o processo realizado através da mistura de elementos ou ligas pulverizadas, os quais são compactados em um molde, resultando na forma desejada e, então, sinterizados ou aquecidos em fornos de atmosfera controlada com o objetivo de promover a ligação entre as partículas (MPIF, 1983).

A metalurgia do pó se distingue dos processos convencionais de produção (fundição, forjamento, usinagem, conformação, entre outros) pela economia, uma vez que é uma tecnologia “near net shape”, envolvendo maior produtividade, automação, possibilidade de execução de peças complexas com estreita faixa dimensional; por permitir processo de junção não convencional, possibilitando montagem de vários componentes em uma só etapa de fabricação; pela obtenção de propriedades previsíveis e controláveis em função da composição do material, teor de impurezas, densidade e controle do processo e pela conservação de energia e material (Figueira Filho, 1993).

Estima-se que 6 bilhões de unidades de peças sinterizadas sejam consumidas anualmente no mundo, o que corresponde a mais de 300.000 toneladas/ano. O metal predominante é o ferro e suas ligas, seguido pelo cobre. A indústria automotiva é o principal consumidor de componentes sinterizados (cerca de 75% do total produzido), acompanhada pela indústria de eletrodomésticos e mecânica, sendo particularmente crescente o consumo de sinterizados pelos segmentos da eletrônica e informática (Ambrozio Filho, 2000).

Uma das principais características do projeto de peças estruturais sinterizadas é o fato de que grandes variações de comportamento mecânico e eletroquímico podem ser alcançadas através da mudança de composição dos materiais particulados. Neste contexto, o custo de produção e dificuldades de aplicação por parte dos usuários finais limita o uso de um determinado material. Em especial, o ferro e suas ligas vêm sendo utilizados para peças estruturais sinterizadas em função da versatilidade e vantagens econômicas, porém a proteção superficial por deposição química e eletrolítica de revestimentos à base de zinco, cromo, níquel, estanho e cobre assume papel importante na prevenção contra a corrosão, resistência ao desgaste e aspecto visual destes componentes mecânicos.

Na Conferência Internacional de Metalurgia do Pó de 1993, realizada em Kioto – Japão, este tema foi abordado e indicava que menos de 3% das peças sinterizadas à base de ferro eram revestidas por eletrodeposição. A principal dificuldade para a produção de revestimentos com boas propriedades mecânicas estaria na presença de porosidade, inerente à técnica de sinterização. A porosidade atua de forma negativa, seja pelo acúmulo de eletrólitos (os quais na presença do oxigênio geram a conhecida exudação corrosiva), seja pela aderência destes revestimentos (Metal Progress, 2002).

Assim, este trabalho tem como objetivos principais:

a) estudar o tratamento superficial de peças estruturais sinterizadas à base de ferro, sobretudo quanto à questão da sua porosidade inerente, buscando soluções viáveis do ponto de vista técnico e econômico;

b) viabilizar a utilização de peças estruturais sinterizadas à base de ferro de baixa densidade, as quais apresentam baixo custo de produção, boas propriedades de resistência mecânica, porém problemas de resistência à corrosão.

Para se atingir tais objetivos, foram executadas as seguintes etapas:

- produção dos corpos sinterizados de densidades conhecidas, os quais serviram de substrato nas rotas de desenvolvimento dos revestimentos galvânicos e químico;
- caracterização dos substratos através de análise metalográfica e análise físico-mecânica (densidade hidrostática, resistência à ruptura radial e dureza aparente);
- caracterização das amostras revestidas através de análise metalográfica (análise qualitativa da interação entre o revestimento e substrato) e teste de névoa salina.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Histórico

O principal atrativo da metalurgia do pó (M/P) é a habilidade de produzir peças de alta qualidade, com geometrias complexas, em tolerâncias estreitas, de uma forma relativamente econômica. A M/P parte de um pó metálico com atributos específicos tais como tamanho e forma e os converte em um componente de alto desempenho, precisão e resistência mecânica. O processo se baseia em operações automatizadas com baixo consumo relativo de energia, aliado ao grande aproveitamento de material. Estas características fazem a técnica de metalurgia do pó estar alinhada com conceitos modernos de produtividade, energia e economia de materiais. Conseqüentemente, observa-se um crescimento desta técnica perante os métodos tradicionais de conformação de metais. Ademais, a M/P é um processo de produção flexível, capaz de absorver uma ampla gama de novos materiais, microestruturas e propriedades, criando muitos nichos únicos de aplicação para a técnica (German, 1994).

Originalmente, a metalurgia do pó é um processo muito antigo, datando do início da nossa civilização. Porém, permaneceu por muitos séculos esquecida, enquanto a metalurgia convencional continuou a desenvolver processos para o refino e fusão dos metais e, também, para a produção de artefatos através da deformação plástica (forjamento e usinagem). O método ficou significativamente omitido durante o rápido desenvolvimento industrial do século XIX embora, no mesmo período, testemunhou-se um grande número de idéias e patentes, cujos valores perderam-se entre seus contemporâneos.

Apenas na década de 20 do século passado apareceram aplicações importantes, mas as bases tecno-científicas não estavam consolidadas. Nos anos 60 e 70 do século XX, devido ao crescente número de aplicações, buscou-se compensar o tempo perdido (Mosca, 1984).

Os componentes produzidos pela metalurgia do pó são utilizados em uma grande variedade de mercados, sendo a indústria automotiva o principal deles. Este ramo industrial responde por, aproximadamente, 70% do consumo de peças estruturais à base de ferro. Um automóvel moderno contém, em média, dez quilos de componentes sinterizados, comumente encontrados nos motores e no sistema de transmissão. Esta quantia depende diretamente da origem dos automóveis: carros norte-americanos tendem a possuir muito mais peças sinterizadas que aqueles produzidos na Ásia. Outros importantes mercados incluem recreação, ferramentas manuais, eletrodomésticos e aplicações biomédicas (MPIF, 2006).

2.2. A produção de pós-metálicos

Existem várias técnicas de produção dos pós-metálicos, as quais estão intimamente relacionadas com as propriedades físico-químicas do material a ser processado, além daquelas propriedades a serem adquiridas pelas partículas de pó: tamanho, forma, distribuição de tamanho, densidade e superfície específica. Desta forma, o controle sistemático da técnica de produção do pó é um fator extremamente importante, uma vez que, em última instância, influencia as propriedades do sinterizado, além de também poder ser empregado como meio de caracterização do mesmo. As técnicas de produção dos pós podem ser englobadas em três grandes áreas: processos químicos, processos físicos e processos mecânicos.

Os processos químicos são aqueles em que o pó é produzido por decomposição química de um composto do metal, envolvendo uma série de reações de redução. Já os processos físicos e mecânicos estão muito inter-relacionados e, dentre esses processos, a atomização do metal líquido (processo físico) e quebra (processo mecânico) são largamente empregados tanto na produção industrial quanto à nível laboratorial (Gomes, 1993).

2.2.1. Processo Högånäs ferro-esponja

O processo desenvolvido pela empresa sueca Högånäs AB é essencialmente um processo químico no qual o minério de ferro, previamente dividido, é reduzido por uma mistura de coque e calcário, produzindo uma massa esponjosa de ferro metálico sólido, o qual passa por um processo de cominuição para obter a forma de pó de ferro. A técnica emprega a magnetita pura (Fe_3O_4) obtida por uma mineração seletiva no norte da Suécia e Noruega, sendo que o minério triturado apresenta, naturalmente, baixíssimos teores de enxofre e fósforo. A figura 2.1 apresenta o fluxograma do processo.

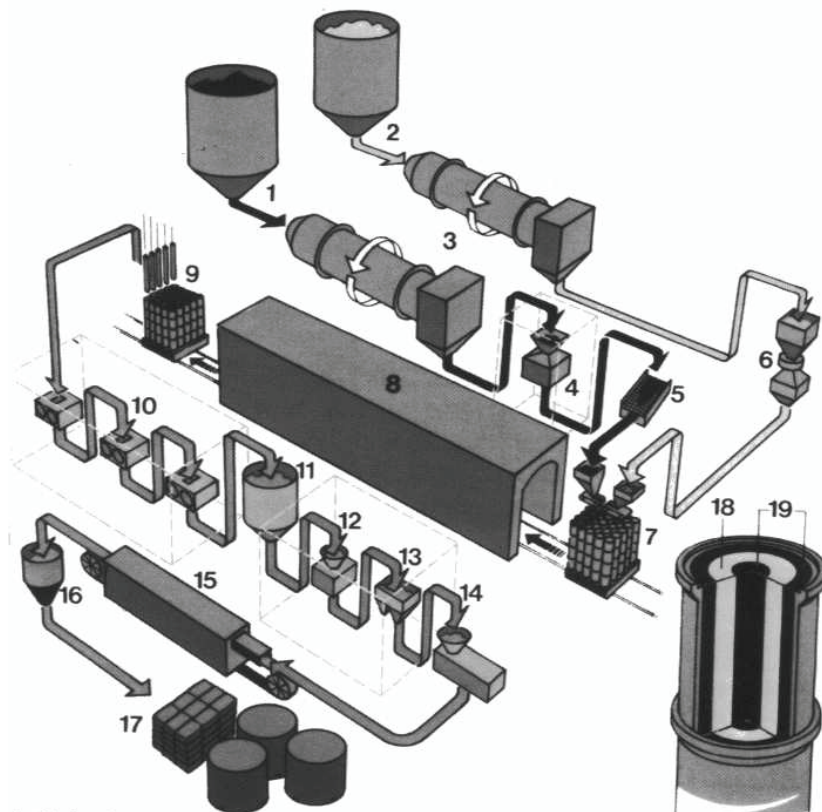


Figura 2.1. Processo Högånäs ferro-esponja. (1) agente redutor: mistura de coque e calcário; (2) minério de ferro; (3) secagem; (4) moagem; (5) peneiramento; (6) separação magnética; (7) carregamento em tubos cerâmicos; (8) redução em forno túnel a, aproximadamente, 1200°C; (9) descarregamento; (10) moagem grosseira; (11) armazenagem em silos; (12) moagem; (13) separação magnética; (14) trituração e peneiramento; (15) recozimento em forno de correia transportadora a, aproximadamente, 800-900°C; (16) equalização; (17) empacotamento automático; (18) minério de ferro; (19) mistura redutora (Högånäs, 1997).

2.2.2. Atomização em água

O processo de atomização pode ser considerado o mais importante atualmente, pois está sendo empregado na produção do pó de ferro (pó de maior consumo), além de permitir a fabricação de pós de praticamente qualquer metal ou liga metálica. O emprego dos pós atomizados, aliado as novas técnicas de consolidação, tem possibilitado a fabricação de peças sinterizadas com propriedades comparáveis às obtidas pelos processos metalúrgicos convencionais.

No caso da atomização em água, o metal líquido é levado a um reservatório que atua de modo a suprir um fluxo uniforme, contínuo e controlado de metal à válvula de vazamento, localizada na parte inferior do reservatório, conforme ilustra a figura 2.2. Esta válvula, que pode apresentar diferentes formatos, controla a forma e o tamanho da corrente de metal líquido. A corrente, por sua vez, é atingida pelo meio desintegrador através de um sistema de válvulas de atomização e é desintegrada, formando-se, em função da alta velocidade do meio atomizante, diminutas gotas de metal, as quais se resfriam rapidamente, solidificando e se depositando no fundo da câmara de atomização, a qual pode ser protegida com um gás inerte para evitar a oxidação do pó (Chiaverini, 1992).

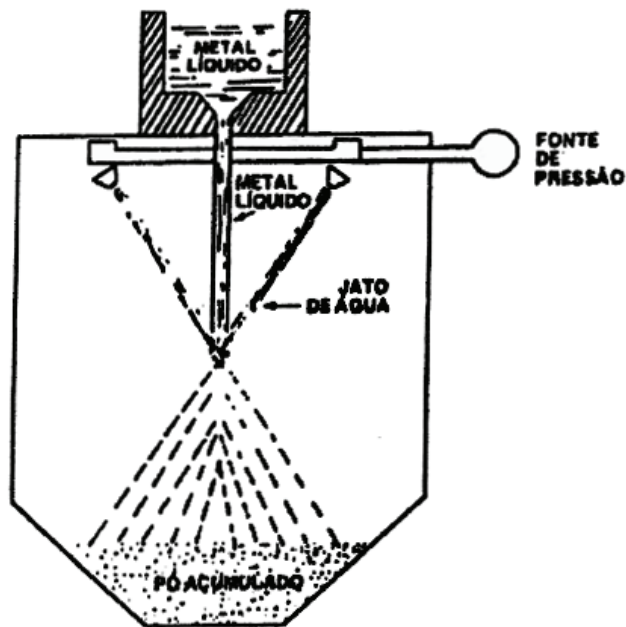


Figura 2.2. Representação esquemática do processo de atomização em água (Chiaverini, 1992).

2.3. Características dos pós de ferro e aço

O pré-requisito mais importante para a produção em massa de peças sinterizadas com sucesso é a alta e consistente qualidade do pó utilizado, pois suas características determinam o comportamento das etapas de compactação e sinterização e, conseqüentemente, as propriedades do produto acabado. Os pós de ferro e aço, bem como os outros pós-metálicos usados na produção de peças sinterizadas, podem ser assim caracterizados (Höganäs, 1997):

1. características metalúrgicas:

- composição química e impurezas
- microestrutura
- microdureza

As características metalúrgicas são determinadas por análises químicas e procedimentos metalográficos. A composição química de um pó ferroso tem uma grande influência nas propriedades de resistência e dureza finais de uma peça sinterizada. As impurezas não metálicas prejudicam a propriedade de compressibilidade e até mesmo a vida útil das ferramentas de compactação.

2. características geométricas:

- tamanho da partícula e respectiva distribuição
- forma externa da partícula
- estrutura interna da partícula (porosidade)

As características geométricas determinam a superfície específica do pó, sendo esta a força motriz do processo de sinterização. São determinadas através de microscopia eletrônica de varredura e analisadas, basicamente, através de técnicas metalográficas.

3. propriedades resultantes de 1 e 2:

- *velocidade de escoamento*: define-se como o tempo, em segundos, para uma amostra de 50g de pó seco para passar pela abertura de um funil padronizado. Esta propriedade é responsável por determinar o tempo de compactação e, portanto, a velocidade do processo.

- *densidade aparente*: é a relação entre o peso e o volume padronizado (25 cm³) ocupado pelo pó simplesmente solto, sendo expressa em g/cm³. Esta propriedade é responsável por determinar a profundidade da cavidade da matriz de compactação e o comprimento do curso da prensa;

- *compressibilidade*: resulta da curva obtida pela gráfico da densidade de uma série de pequenos cilindros de pó compactados (diâmetro de 25 mm) *versus* pressões aplicadas. A compressibilidade determina quão alta deve ser a pressão de compactação para que se possa atingir o grau de compactação desejado;

- *resistência à verde*: resulta da curva de resistência de uma barra de teste retangular, a qual foi compactada, porém não sinterizada. A resistência à verde deve ser suficiente para prevenir quebras durante a ejeção da ferramenta de compactação e injúrias causadas as peças durante o transporte entre a prensa e o forno de sinterização;

- *elasticidade*: trata-se da expansão elástica de um cilindro de pó compactado (diâmetro 25 mm) após ejeção de um molde de compactação. É um importante instrumento para o cálculo das dimensões exatas das ferramentas de compactação em relação às dimensões esperadas do compactado. A elasticidade é influenciada pelo tipo e quantidade de lubrificante adicionado ao pó.

As propriedades acima são herdadas do processo pelo qual o pó foi produzido, sendo que algumas estão inter-relacionadas: microestrutura e microdureza são dependentes da composição química; compressibilidade decresce com o aumento da microdureza e o aumento da porosidade da partícula; pós grossos e pós de forma regular escoam melhor que os pós finos e pós de forma irregular; pós de partículas irregulares têm melhor resistência à verde após a compactação do que pós de partículas de forma regular (Höganäs, 1997).

2.4. O processo de metalurgia do pó – confecção de peças estruturais

A figura 2.3 sintetiza as diversas etapas do processo de metalurgia do pó, partindo-se dos materiais brutos, passando pelas etapas básicas de mistura, compactação e sinterização e culminando no produto final.

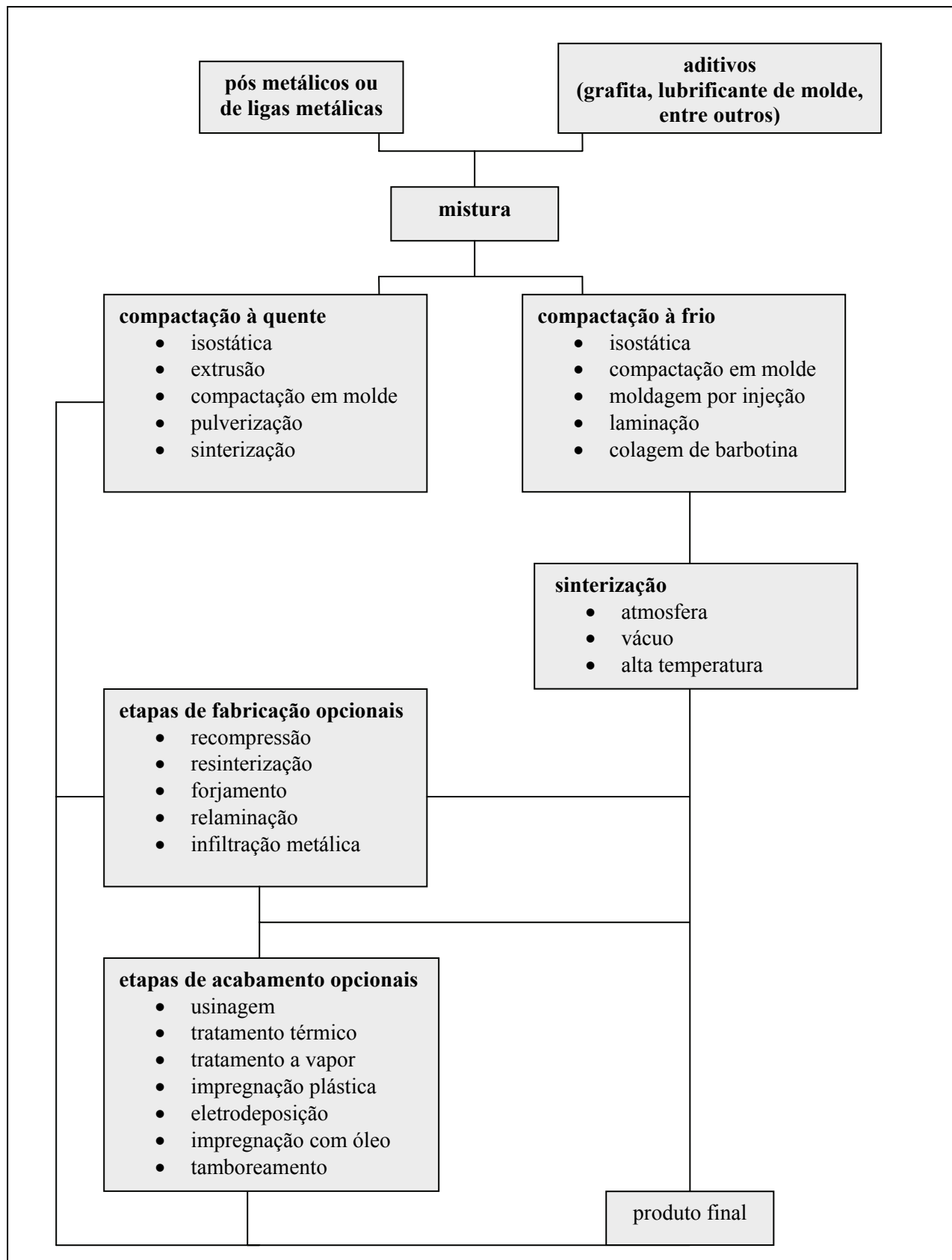


Figura 2.3. Representação esquemática do processo de metalurgia do pó (MPIF, 1993).

2.4.1. Mistura

Os pós-metálicos, em seu estado elementar ou pré-ligados, são primeiramente misturados com lubrificantes ou outras ligas adicionais no intuito de promover uma homogênea mistura de ingredientes (Chiaverini, 1992). Para tanto, podem ser utilizados equipamentos como o misturador de duplo cone e o misturador em “V”, representados pelas figuras 2.4 (a) e 2.4 (b), respectivamente.

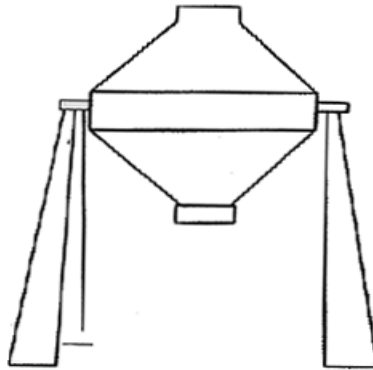


Figura 2.4 (a). Misturador de duplo cone (carga ideal: 50% de material em relação ao volume total) (Chiaverini, 1992).

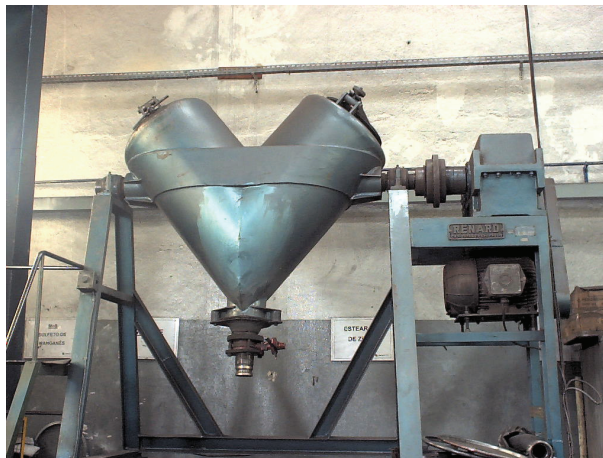


Figura 2.4 (b). Misturador em “V” (carga ideal: 60% de material em relação ao volume total) (Cortesia da Forjisinter Ind. e Com. Ltda).

Segundo German (1994), existem basicamente três mecanismos de mistura (mistura difusiva, mistura convectiva e mistura por cisalhamento) ilustrados pela figura 2.5:

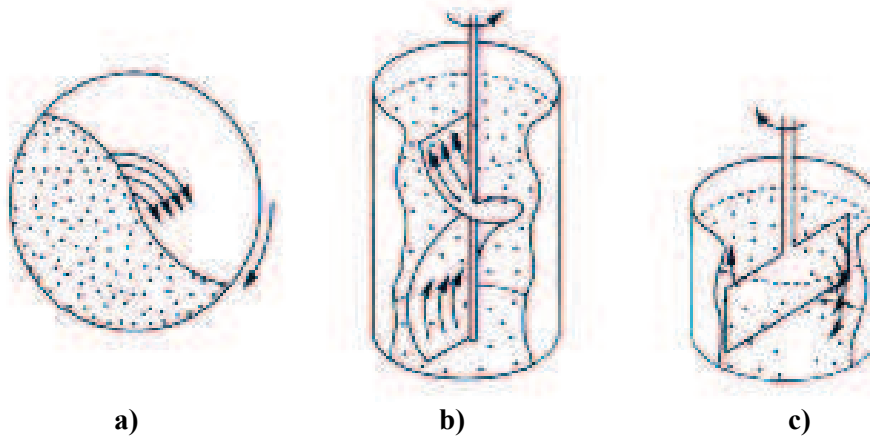


Figura 2.5. Mecanismos de mistura de pós-metálicos: a) mistura difusiva; b) mistura convectiva; c) mistura por cisalhamento (German, 1994).

Na mistura difusiva, ocorre o movimento de partículas individuais sobre superfícies da massa de pó, enquanto que na mistura convectiva observa-se o movimento de grupo de partículas de uma região para outra. Já no caso da mistura por cisalhamento, têm-se a formação de planos de escorregamento dentro da massa de pó.

A homogeneidade de misturas de pós é avaliada a partir da ausência de segregação e da existência de uniformidade de propriedades. A segregação pode ser detectada pela determinação da distribuição granulométrica em diferentes regiões da massa de pó metálico. Diferenças entre o tamanho de partículas, assim como o formato das mesmas, favorecem a segregação de pós. A uniformidade, por sua vez, pode ser baseada na determinação de certas propriedades, tais como: densidade aparente, capacidade de aquecimento, condutividade elétrica e exame por microscopia. Normalmente, apenas a densidade aparente é avaliada na prática industrial. A figura 2.6 representa o sentido de incremento da homogeneidade.

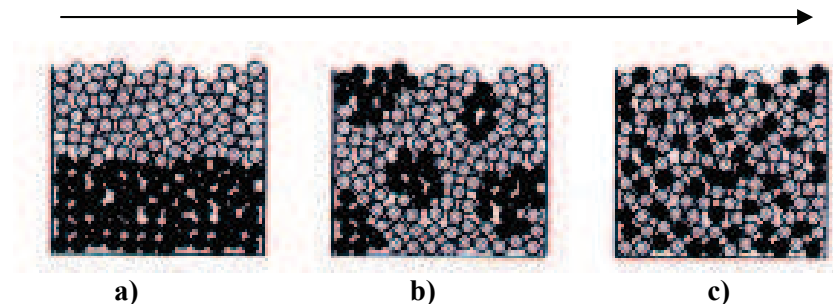


Figura 2.6. Incremento da homogeneidade de misturas: a) estratificado; b) aglomerado, c) disperso (German, 1994).

2.4.2. Compactação ou prensagem

Trata-se da primeira operação de conformação (consolidação) do processo de metalurgia do pó. Nesta operação, uma quantidade controlada de mistura, através de um alimentador gravitacional, enche o molde (matriz) de conformação de precisão, sendo então a mistura compactada, geralmente a temperatura ambiente e com pressões variando de 138 a 827 MPa (10 a 60 ton/pol²), dependendo das necessidades de densificação da peça. Normalmente, as pressões de compactação se situam na faixa de 414 a 690 MPa (30 a 50 ton/pol²), pois pressões muito elevadas podem comprometer a vida útil das prensas (MPIF, 1993).

Ao promover a compactação, tem-se a constituição do “compactado verde”, o qual, através de técnicas de consolidação conhecidas, tem a forma e o tamanho da peça final quando ejetado de um molde e, somado a isso, forças internas suficientes para não se desintegrar durante o manuseio e transporte até o forno de sinterização. As técnicas de compactação usuais utilizam moldes rígidos presentes em prensas mecânicas e hidráulicas especiais. O ferramental é composto de aço endurecido ou carbonetos, sobretudo matriz, punção e núcleo do equipamento. O ciclo de compactação pode ser visualizado pela figura 2.7.

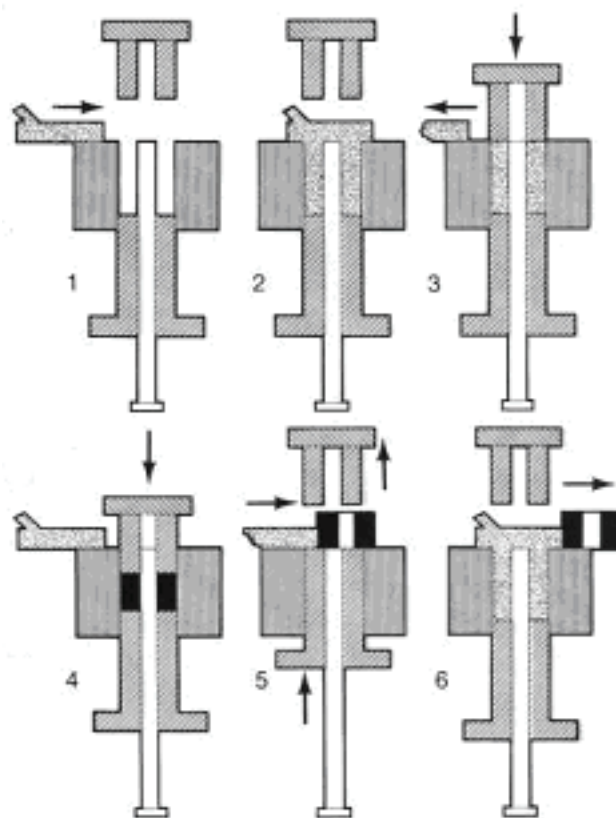


Figura 2.7. Ciclo de compactação para uma única peça. (1) início do ciclo; (2) preenchimento do molde com o pó previamente misturado; (3) início da compactação pela movimentação das punções superior e inferior; (4) processo de compactação finalizado; (5) ejeção da peça; (6) recarregamento do molde (MPIF, 1993).

2.4.3. Sinterização

A sinterização se caracteriza por ser a fase final do ciclo de consolidação dos pós-metálicos, o qual se iniciou com a compactação ou prensagem. Após a sinterização, as peças estão prontas para o uso ou são destinadas às operações secundárias.

Nesta fase, o compactado verde é colocado sobre amplas malhas que se movimentam vagarosamente através de um forno de atmosfera controlada. De forma geral, os fornos são do tipo contínuo e são compostos por três secções (Mosca, 1984).

a) secção primeira: responsável pela eliminação do lubrificante. O aumento de temperatura faz com que o lubrificante seja expelido das peças por liquefação e conseqüente evaporação;

b) secção de sinterização: neste ponto, as peças são aquecidas abaixo da temperatura de fusão do metal base e mantidas na temperatura de sinterização. Basicamente, a sinterização é um processo de difusão no estado sólido, transformando ligações mecânicas provenientes da prensagem em ligações metalúrgicas e promovendo, desta forma, as propriedades funcionais primárias das peças produzidas através da técnica de metalurgia do pó;

c) secção de resfriamento: a temperatura das peças é reduzida a valores que se aproximam da temperatura ambiente para que o metal não se oxide ao deixar o forno, além de facilitar o manuseio.

A operação de sinterização deve ser levada a efeito em ambiente adequado para evitar que fenômenos indesejáveis aconteçam durante o processo. Para tanto, empregam-se as chamadas atmosferas protetoras, cujos objetivos são: evitar ou minimizar qualquer reação química (oxidação) entre o compactado verde e o ambiente; remover impurezas presentes, principalmente películas de óxidos existentes não só na superfície como também no interior do compactado; fornecer, eventualmente, um ou mais elementos químicos para se ligarem com o metal compactado. A tabela 2.1. apresenta temperaturas e tempos de sinterização para os principais materiais utilizados pelo processo da metalurgia do pó.

Tabela 2.1. Temperaturas e tempos de sinterização (Chiaverini, 1992).

<i>material</i>	<i>temperatura [°C]</i>	<i>tempo [min]</i>
<i>bronze</i>	760-860	10-20
<i>cobre</i>	845-900	12-45
<i>latão</i>	845-900	10-45
<i>ferro, ferro-grafita</i>	1010-1150	8-45
<i>níquel</i>	1010-1150	30-45
<i>aço inoxidável</i>	1095-1290	30-60
<i>ímãs alnico</i>	1205-1300	120-150
<i>ferrites</i>	1205-1480	10-600
<i>90W-6Ni-4Cu</i>	1345-1595	10-120
<i>carboneto de tungstênio</i>	1425-1480	20-30
<i>molibdênio</i>	2055	120 aprox.
<i>tungstênio</i>	2345	480 aprox.
<i>tântalo</i>	2400 aprox.	480 aprox.

Torna-se importante salientar que, a partir da análise da tabela 2.1, para a seleção de um determinado material em escala comercial, além das propriedades mecânicas esperadas da peça, deve-se considerar os altos custos de fornos necessários para a manutenção de elevadas temperaturas de sinterização.

2.5. Caracterização do componente sinterizado

2.5.1. Análise metalográfica

A presença de poros afeta significativamente o processo de preparação metalográfica dos materiais sinterizados. Avaliam-se, pelo uso da microscopia, características e propriedades exclusivas destes materiais: porosidade; distribuição da porosidade; grau de sinterização; tipo de pó; laminações; homogeneidade da amostra de pós; grau de difusão dos elementos de liga e presença de contornos de partículas. Torna-se importante ressaltar que, para uma avaliação adequada dos corpos sinterizados, deve-se atentar para algumas particularidades:

- os pós utilizados comercialmente não são absolutamente uniformes quanto ao tamanho, forma e composição;
- sob compressão e sinterização, vários graus de “caldeamento por difusão” estão presentes;
- ocorrência de difusão de elementos de liga, tais como cobre, carbono, níquel, entre outros;
- como a observação se dá em duas dimensões, é natural que algumas partículas sejam seccionadas em sua maior dimensão e, outras, nas suas extremidades.

Portanto, as análises qualitativas são complexas, exigindo que as conclusões sejam baseadas em diversas áreas de observação, considerando-se uma média das estruturas observadas. De forma geral, as amostras devem ser preparadas de forma a salientar detalhes estruturais e distribuição de densidade na secção a ser examinada. O tempo de preparação, em especial, deve ser o mais curto possível, na tentativa de minimizar efeitos negativos de deformação e alteração do tamanho real dos poros (Sinterconsult Tecnologia, 2006).

2.5.2. Comportamento dimensional

O dimensionamento da matriz de compactação, necessário para que se atinja as medidas nominais de projeto do componente sinterizado, é determinado através do comportamento dimensional do compactado verde ao ser extraído da matriz de compactação e do comportamento dimensional do compacto após sinterização. Este comportamento, definido em porcentagem, pode ser de expansão (+) ou compressão (-) (Figueira Filho, 2006).

2.5.3. Densidade hidrostática

A presença de poros provoca grandes modificações no comportamento do material sinterizado. Assumindo-se composição, estrutura metalúrgica e homogeneidade idêntica aos componentes produzidos por processo convencional, as propriedades mecânicas dos sinterizados são função direta de sua densidade. A densidade de corpos metálicos sinterizados vem a ser o seu peso por unidade de volume expresso em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3), de acordo com a expressão (2.1). Uma maneira prática de se determinar o volume do corpo é empregar o princípio de Arquimedes, ou seja, usar a relação entre pesagem da amostra ao ar e imersa em água (Figueira Filho, 2006).

$$d = \frac{m}{V} = \left(\frac{m}{m - m_{sub}} \right) \cdot \rho \quad (2.1)$$

Onde:

d =densidade do corpo metálico sinterizado [g/cm^3];

m =massa do corpo sinterizado pesado ao ar [g];

V =volume do corpo sinterizado [cm^3];

m_{sub} =massa do corpo sinterizado pesado imerso em água [g];

ρ =fator de correção da densidade da água em função da temperatura [adimensional].

2.5.4. Resistência à ruptura radial

Este ensaio trata é utilizado na determinação da resistência à ruptura radial de corpos cilíndricos ocos (MPIF STD 35-00), tais como as buchas de material sinterizado. Comprime-se amostra entre duas superfícies planas e paralelas, medindo-se a carga máxima suportada antes do aparecimento da primeira trinca (P). Determina-se a constante de resistência à compressão radial (K), expressa em MPa, através da equação (2.2).

$$K = \frac{P(D-T)}{LT^2} \quad (2.2)$$

Onde:

K = constante de resistência do material [MPa];

P = força de ruptura [N];

D = diâmetro externo da bucha [mm];

T = espessura da parede da bucha [mm];

L = altura da bucha [mm].

2.5.5. Dureza Aparente

Como os corpos sinterizados são compostos de regiões sólidas e poros, os valores de dureza determinados pelos métodos convencionais Brinell, Rockwell ou Vickers, são geralmente menores do que aqueles encontrados para os materiais sólidos, com a mesma composição e condição metalúrgica. Portanto, o penetrador encontrará uma resistência muito menor no sinterizado. A presença aleatória dos poros faz com que a diferença entre os valores mínimo e máximo da dureza seja muito maior do que aqueles obtidos para o material inteiramente sólido.

Os valores de dureza aparente obtidos não devem ser associados à resistência ao desgaste, em particular com a abrasão. Comumente, pode-se chegar a conclusões errôneas caso a dureza medida seja afetada, por exemplo, pela ação da abrasão superficial na aplicação da carga de ensaio. Os valores mais baixos de dureza aparente não significam que as propriedades funcionais

do material sinterizado sejam sempre afetadas negativamente; conforme recomendações normativas, a dureza isoladamente não deve ser motivo de impedimento ou rejeição de lotes sinterizados (Figueira Filho, 2006).

2.6. Aplicações dos materiais sinterizados

A indústria de metalurgia do pó vem a dezenas de anos produzindo competitivos produtos industriais. A tabela 2.2 apresenta os principais campos de aplicação dos pós-metálicos.

Tabela 2.2. Aplicações dos pós-metálicos (Adabbo, 1996).

<i>materiais</i>	<i>aplicação</i>
metais com alto ponto de fusão	ferramentas de corte, biomateriais
ligas de ferro, cobre, molibdênio e níquel	peças de formas complexas
metais porosos (bronze, ligas de ferro, aços, ligas de cobre, titânio e alumínio)	filtros, engrenagens
materiais anti-fricção (ligas de cobre-estanho, cobre-zinco)	componentes que convertem energia mecânica em energia térmica
carbonetos (titânio, tântalo)	ferramentas de corte, matrizes
ferro puro, ALNICO, ligas Ni-Fe-Mo, ligas Ni-Fe	aplicações magnéticas
cobre reforçado com óxido de alumínio, compostos cobre-materiais refratários, prata-níquel, cobre-grafita, prata-óxido de cromo	eletrodos de solda, contatos elétricos (aplicações elétricas)

2.7. O futuro das peças estruturais sinterizadas à base de ferro

Segundo Lindskog (2004), o aperfeiçoamento contínuo da técnica da metalurgia do pó irá abrir novos campos de aplicação, permitindo que as propriedades mecânicas, assim como as dimensões dos componentes, sejam especificadas com muito mais precisão que atualmente. Neste contexto, a economia de escala deverá reduzir o custo dos pós de ferro e aço, tornando a metalurgia do pó um processo muito mais competitivo quando comparado a outras técnicas de conformação. Portanto, o crescimento da competição entre os produtores de pó de ferro será benéfico para a indústria de sinterizados, aumentando as taxas de crescimento das mesmas. De forma complementar, a Europa Oriental deverá concentrar os produtos de alta tecnologia, os quais apresentam elevado valor agregado, em função da grande reserva de mão de obra qualificada e legislação de proteção ambiental menos severa.

2.8. Operações secundárias: o tratamento superficial de peças estruturais concebidas via metalurgia do pó

A metalurgia do pó é essencialmente um processo de conformação que permite a fabricação de componentes com as mais complicadas formas e restritas tolerâncias. Entretanto, as peças podem não se apresentar prontas para o uso no final da etapa de sinterização, embora tenham adquirido um determinado nível de propriedades mecânicas. As chamadas operações secundárias, onde está inserido o tratamento superficial galvânico, são ferramentas tecnológicas vantajosas para melhorar a forma ou a exatidão dimensional, assim como estender os limites de aplicação (Mosca, 1984).

De acordo com Itoh (1993), os tratamentos superficiais podem ser classificados de duas formas distintas: classificação pelo método de tratamento e classificação pelas características a serem atingidas. A tabela 2.2 mostra categorias e exemplos de classificação pelo método de tratamento, enquanto que a tabela 2.3 apresenta as características desejadas e exemplos de tratamentos utilizados para obtê-las.

Tabela 2.3. Classificação pelo método de tratamento (Itoh, 1993).

<i>categoria do tratamento superficial</i>	<i>exemplos de tratamento superficial</i>
<i>alteração superficial</i>	endurecimento por indução, “shot peening”
<i>infiltração/ difusão</i>	endurecimento por carbonitretação, nitretação, sulfurização
<i>revestimento superficial</i>	tratamento a vapor, fosfatização, eletrodeposição, revestimento plástico, pintura, esmaltação

Tabela 2.4. Características desejadas e tratamentos aplicados (Itoh, 1993).

<i>características desejadas</i>	<i>exemplos de tratamentos superficiais</i>
<i>proteção contra à corrosão</i>	tratamento a vapor*, revestimento plástico, eletrodeposição, pintura, cromatização
<i>fricção e deslizamento</i>	sulfurização, fosfatização, revestimento plástico, pintura (lubrificante de cobertura seco)
<i>resistência à abrasão</i>	endurecimento por carbo-nitretação, endurecimento por indução, nitretação, eletrodeposição, tratamento a vapor
<i>resistência à fadiga</i>	endurecimento por carbo-nitretação, endurecimento por indução, “shot peening”, tratamento a vapor
<i>aparência</i>	esmaltação, pintura, eletrodeposição

* Tratamento específico para ligas de ferro

2.9. Eletrodeposição

Os revestimentos metálicos são aplicados sobre peças metálicas ou não metálicas por finalidade estética, elevar a resistência ao desgaste, conferir condutibilidade térmica elevada e dar características de reflexão de luz. Contudo, a principal razão do uso de depósitos é para a proteção contra a corrosão de peças metálicas, particularmente aquelas constituídas de aços-carbono comuns e ferros fundidos, ligas de zinco fundidas sob pressão e de algumas ligas de cobre menos resistentes à corrosão. Com maior frequência, as peças protegidas são as de materiais ferrosos, pois assim consegue-se obter produtos de elevada resistência mecânica e à corrosão a um custo relativamente menor do que uma peça constituída por inteiro de um material resistente à corrosão e com as propriedades mecânicas especificadas (Bresciani Filho, 1997).

Do ponto de vista do mecanismo de proteção, Burakowski e Wierzchoú (1998) classificam os revestimentos provenientes da eletrodeposição em anódicos e catódicos. Os revestimentos anódicos são constituídos de metal que, em um dado ambiente, exibem um potencial inferior ao substrato, ou seja, eles são constituídos de um material menos nobre que o substrato a ser protegido. Isto significa que quando a camada é danificada mecanicamente, apresenta porosidade ou ainda na presença de um eletrólito (quando uma célula eletroquímica é formada) é o substrato metálico, e não a camada, que estará sujeita à corrosão. Os revestimentos anódicos protegem o substrato eletroquimicamente, sendo exemplos o zinco, alumínio e cádmio depositados sobre ferro e aços. Os revestimentos catódicos, em contraposição, são constituídos de um metal mais nobre que o substrato. Conseqüentemente, protegem o substrato quando estão bem aderidos e não apresentam fendas causadas pela porosidade. Caso o substrato metálico seja exposto, forma-se uma célula galvânica na presença de um eletrólito: o depósito se comporta como catodo e o substrato como anodo. Assim, a reação eletroquímica causa um processo de corrosão intensificado: o substrato se dissolve abaixo do revestimento a uma taxa de destruição que pode ser superior ao substrato metálico não revestido. Por esta razão, os depósitos catódicos não devem apresentar espessuras reduzidas. São exemplos as camadas de níquel, cobre, prata, estanho e ouro depositadas sobre ferro e aço.

Juvenois (1996) afirma que a eletrodeposição deve promover depósitos metálicos que se aderem de forma ideal a um substrato, apresentando uma série de propriedades físicas, químicas ou mecânicas pré-determinadas. Estes revestimentos são obtidos a partir da redução dos correspondentes íons metálicos, a qual é realizada com o auxílio de energia elétrica. Trata-se, portanto, de um sistema experimental, denominado sistema eletroquímico, no qual se transforma, de forma controlada, energia elétrica em energia química. Os componentes básicos deste sistema são:

- a) banho eletrolítico (eletrólito): solução que atua como condutor iônico, contendo um sal condutor, o metal a ser depositado em forma solúvel, reguladores de pH, aditivos, entre outros componentes. É importante que o banho eletrolítico seja estável em um amplo período de tempo para assegurar a reprodutibilidade do depósito. As condições de trabalho devem ser escolhidas de forma que se obtenha uma resposta de qualidade em um amplo intervalo de condições experimentais, com a finalidade de assegurar um depósito adequado em substratos de geometria complexa;
- b) catodo: condutor elétrico a ser recoberto. Geralmente, pode-se trabalhar com uma grande variedade de substratos, em condições que serão escolhidas em função das propriedades e características que previamente foram fixadas para o revestimento;
- c) anodo: também condutor elétrico, que pode ser solúvel (anodo de sacrifício) ou insolúvel (anodo inerte);
- d) tanque: recipiente inerte que contém os elementos descritos anteriormente;
- e) retificador/transformador: fonte de corrente contínua.

Ao realizar o processo de eletrodeposição, deseja-se aplicar camadas uniformes de níquel sobre toda superfície significativa da peça com o intuito de alcançar uma vida em serviço previsível e atender as especificações que definem espessuras mínimas em determinados pontos da superfície. A quantidade de metal que deposita sobre qualquer objeto submetido à eletrodeposição é proporcional à corrente que alcança a superfície; áreas rebaixadas recebem menos corrente. A densidade de corrente e, conseqüentemente, a taxa de metal depositado nas

áreas rebaixadas é menor do que nos pontos que estão no plano da superfície do objeto. Portanto, o revestimento eletrodepositado é relativamente mais fino nas áreas rebaixadas do que nas áreas que estão no mesmo plano da superfície, como mostra a figura 2.8.

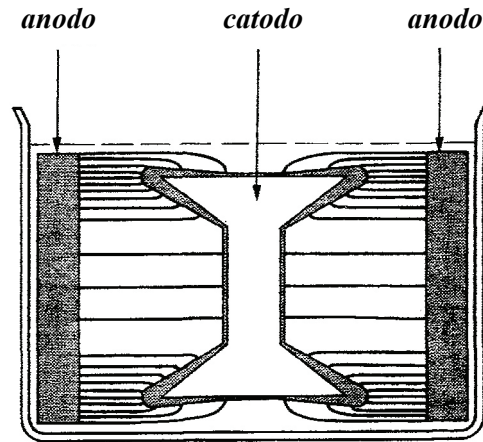


Figura 2.8. Distribuição de corrente no processo de eletrodeposição (Di Bari, 2002).

Em contrapartida, a espessura e a distribuição do depósito no catodo podem ser controladas através da forma com que as peças são dispostas no eletrólito, pelo uso de dispersores de corrente, blindagem e anodos auxiliares. Em um projeto, deve-se atentar para o tratamento superficial pelo qual a peça será submetida, pois a geometria da mesma irá influenciar o cumprimento dos requisitos mínimos de espessura de camada para um determinado artigo (Di Bari, 2002).

As peças sinterizadas, por sua vez, podem receber tratamento superficial por eletrodeposição com o objetivo de aumentar a resistência à abrasão, resistência à corrosão, condutividade, melhorar as propriedades friccionais e a aparência, pois a aplicação das peças obtidas via metalurgia do pó tem, comumente, se encontrado restrita aos ambientes não corrosivos e isentos de desgaste. Conseqüentemente, os tratamentos superficiais e, em especial, a eletrodeposição, são importantes ferramentas para incrementar as aplicações industriais da metalurgia do pó. De maneira geral, as técnicas para o revestimento de peças estruturais fabricadas pelo processo de metalurgia do pó são similares àquelas aplicadas a componentes fabricados por outras técnicas. Porém, o processo de deposição sempre precisa ser modificado em função da estrutura porosa do substrato (Leisner et al. 1997).

Caso as peças sejam projetadas para apresentar características autolubrificantes, a deposição eletrolítica pode vir a selar os poros e, conseqüentemente, reduzir ou até mesmo eliminar a habilidade autolubrificante das mesmas.

A porosidade de uma peça sinterizada é importante na determinação do desempenho de um determinado revestimento. Peças com elevada densidade (superior a 7 g/cm^3) são prontamente revestidas usando técnicas convencionais. Peças à base de ferro com densidade média ($5,8$ a $6,8 \text{ g/cm}^3$) são problemáticas. Os poros forçam a solução de revestimento para o interior ou exterior do componente, sendo o sentido definido pela diferença de temperatura entre o eletrólito e a peça. Geralmente, as soluções de revestimento se decompõem no interior da peça, deixando depósitos indesejáveis. Esta decomposição química pode prejudicar a durabilidade e o desempenho do banho. Por fim, em situações onde o revestimento é mais nobre que o substrato, torna-se muito importante que a camada seja isenta de poros. Caso isso não ocorra, pode-se estabelecer uma severa corrosão galvânica localizada, cuja intensidade de ataque pode ser maior do que aquela observada quando o substrato está desprovido de tratamento superficial. A porosidade do depósito tem uma importância menor quando o revestimento é menos nobre que o substrato; nesta situação a camada atuará como um anodo de sacrifício e, portanto, protegerá o substrato (Leisner et al, 1997).

Para aumentar a resistência à corrosão e à abrasão de peças de aço sinterizado são utilizados revestimentos de níquel e cromo. Os revestimentos de zinco e cádmio são mais baratos, porém não atendem às necessidades de microdureza exigidas em muitas aplicações. Já os revestimentos com metal nobre (ouro e prata) são utilizados em aplicações eletrônicas para aumentar a condutividade elétrica. O estanho, por sua vez, tem sido usado para melhorar as propriedades friccionais do material, como no caso da indústria automotiva, onde este revestimento é aplicado em pistões (ASM, 1995).

Trabalhos recentes têm mostrado ser possível recobrir peças porosas não impregnadas com níquel autocatalítico ou químico, pois o processo também realiza depósitos na superfície de qualquer poro em que a solução de revestimento penetre (EPMA, 2003). O níquel químico vem sendo amplamente utilizado na galvanoplastia devido às suas características únicas de depósito,

tais como, uniformidade do revestimento, resistência à corrosão, soldabilidade, blindagem eletromagnética, dureza e resistência à abrasão (Baudrand, 1998).

Bolarín et al (2003) estudaram a deposição de níquel autocatalítico em compactados de ferro esponja e compactados de ferro atomizado. Primeiramente, conclui-se que, para as amostras produzidas através da metalurgia do pó, não é aconselhável aplicar qualquer tipo de revestimento, pois a porosidade (tipo e nível) dos compactados de ferro limita a qualidade dos revestimentos a serem obtidos. Entretanto, a porosidade não é um problema quando revestimentos de alta qualidade são produzidos. A deposição química (autocatalítica) é melhor que o método eletrolítico, devido à formação de uma camada mais uniforme e homogênea. O níquel químico aplicado sobre peças sinterizadas de ferro tem mostrado ser um importante tratamento quando se deseja elevada resistência à corrosão aliada a um bom acabamento dimensional. Entretanto, para prevenir corrosão por “*pits*”, a porosidade deveria ser menor que 11% para o ferro atomizado e menor que 12% para o ferro esponja. Poros no substrato afetam a taxa de deposição por restringir a eliminação dos produtos oriundos da reação química, mas aumentam a superfície disponível para que a reação ocorra. O tipo de poro (regular ou irregular) tem um efeito menor nas propriedades da camada quando comparado ao nível de porosidade. Para ambos os tipos de pó, um nível de porosidade superior a 12% promove revestimento com propriedades deficientes: baixa resistência à corrosão, dispersão na microdureza e baixa espessura de camada. Entretanto, os revestimentos obtidos com peças fabricadas com pó atomizado apresentam propriedades superiores aos revestimentos produzidos em peças fabricadas com pó do tipo ferro-esponja.

2.9.1. Deposição eletrolítica de zinco

A deposição eletrolítica de zinco, denominada zincagem é, provavelmente, o processo mais comum utilizado para aumentar a resistência à corrosão de componentes de aço, já que apresenta um custo inferior aos revestimentos obtidos por outros processos de eletrodeposição.

O zinco, para condições atmosféricas normais, com chuvas e umidade variável, apresenta produtos insolúveis de corrosão (hidróxido, carbonato e sulfato de zinco). Estes produtos não são condutores quando a superfície está seca e protegem o substrato e o próprio metal na região de descontinuidade; com a superfície molhada a corrente galvânica é muito pequena. Em função das

condições operacionais, Bresciani Filho (1997) cita espessuras mínimas para a eletrodeposição de zinco, como mostra a tabela 2.5.

Tabela 2.5. Espessuras mínimas para eletrodeposição de zinco (Bresciani Filho, 1997).

condições operacionais	espessura do revestimento (μm)
suaves (ambientes internos)	5
moderadas (ambientes internos ocasionalmente úmidos)	8
severas (ambiente externo)	13
muito severas (ambiente externo com ação mecânica)	25

Atualmente, a eletrodeposição de zinco se utiliza basicamente de três tipos de solução: a) eletrólitos ácidos de zinco; b) eletrólitos de zinco alcalinos não cianídricos; c) eletrólitos cianídricos. O material utilizado para a construção dos tanques é função do tipo de solução a ser acondicionada, ou seja, para os eletrólitos de zinco ácido recomenda-se o uso de fibra de vidro, poli (cloreto de vinila) ou polipropileno. Para os eletrólitos alcalinos não cianídricos pode-se aplicar fibra de vidro, PVC, compósito (fibra de vidro e PVC), polipropileno ou aço. Os eletrólitos cianídricos podem ser contidos em tanques construídos de aço, fibra de vidro, PVC ou polipropileno (Marzano et al, 2002). As tabelas 2.6, 2.7 e 2.8 apresentam, nesta ordem, os principais parâmetros, constituintes e respectivos valores/concentrações para o processo zinco ácido, processo de zinco alcalino sem cianeto e processo cianídrico.

Tabela 2.6. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco ácido (Surtec do Brasil, 2003).

constituintes	concentração (g/l)
zinco metal	25-50
cloreto de zinco	50-100
cloreto de potássio	200-210
cloreto total	125-155
ácido bórico	20-25
pH	5,4-5,7
temperatura	20-25°C
densidade de corrente catódica	1-4 A/dm ²

Tabela 2.7. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco alcalino sem cianeto (Surtec do Brasil, 2003).

constituintes	concentração (g/l)
zinco metal	8-15
soda cáustica	100-150
carbonato de sódio	20-40
temperatura	20-30°C
densidade de corrente catódica	1,5-6,0 A/dm ²

Tabela 2.8. Principais parâmetros e constituintes o processo de zinco alcalino cianídrico-médio cianeto (Surtec do Brasil, 2003).

constituintes	concentração (g/l)
zinco metal	15-25
cianeto de sódio	30-65
soda cáustica	60-80
carbonato de sódio	máx. 85g/l
relação NaCN:Zn	2,0
temperatura	20-40°C
densidade de corrente catódica	0,2 –4,0 A/dm ²

Os depósitos provenientes de eletrólitos cianídricos se caracterizam por apresentarem um brilho inferior quando comparados aos depósitos produzidos por eletrólitos ácidos. As soluções cianídricas apresentam boa aceitação pelos prestadores de serviço devido à capacidade de produzirem camadas uniformes e por possuírem desempenho estável em função da composição; portanto, são de fácil controle. Entretanto, faz-se necessário tratar os efluentes cianídricos, os quais são extremamente tóxicos (carcinogênicos). O elevado custo do tratamento leva muitas empresas a optarem por outros tipos de banhos. Já os depósitos provenientes de eletrólitos alcalinos não cianídricos são relativamente brilhantes. Em contrapartida, alguns sistemas apresentam uma faixa ótima de operação de composição química muito estreita (especialmente a concentração de zinco); portanto, são de difícil controle. De forma complementar, os depósitos provenientes de eletrólitos ácidos são os mais uniformes e brilhantes de todos os processos de deposição de zinco. Porém, a principal desvantagem dos banhos ácidos está na elevada corrosibilidade que os mesmos apresentam, tornando necessária a utilização de materiais especiais para as construções dos tanques de acondicionamento (Tencer, 2005).

O fator de maior importância para o sucesso do sistema de deposição de zinco é a seleção do banho estar de acordo com as características do substrato. Os aços comuns e os aços contendo ligas de chumbo são recomendados para os sistemas de deposição alcalino e cianídrico. A zincagem ácida é mais flexível em termos de compatibilidade com outros substratos. Este sistema tem sido usado com sucesso em substratos dúcteis, contendo alto teor de carbono e tratado termicamente (Marzano et al, 2002).

Um sério problema durante o processo de zincagem em aços é o aumento na suscetibilidade do substrato de se tornar quebradiço sob esforço pela absorção de hidrogênio. Soto et al (1996) estudaram os mecanismos de absorção de hidrogênio durante a deposição eletrolítica de zinco sobre aços, sendo que duas hipóteses foram propostas para explicar este fenômeno. A primeira hipótese se baseava na absorção do hidrogênio pelo aço descoberto antes da formação dos primeiros cristais de zinco; a segunda hipótese se baseava na captura de hidrogênio durante o processo de deposição e subsequente difusão do hidrogênio no aço. Os resultados mostraram que a evolução de hidrogênio sobre o aço descoberto era sensivelmente retardada por um potencial de deposição sob zinco, fato este que anula a primeira hipótese. Durante a zincagem, a corrente de permeação de hidrogênio decresce progressivamente com o aumento da espessura do depósito, concedendo um efeito de barreira superficial. Após 24 minutos, a corrente de permeação alcançava 80% do máximo, e continuou decrescendo por 100 minutos. Por esta razão, conclui-se que a camada de zinco atua como um reservatório de hidrogênio, sendo que o efeito de barreira não impede que o hidrogênio capturado no depósito se difunda diretamente para o substrato de aço.

De acordo com Johnston (1999), o teste de névoa salina, descrito pela norma ASTM B117, é o mais amplamente aceito para a determinação do comportamento de uma superfície contra a corrosão. Aços zincados formarão sais brancos em menos de uma hora e corrosão vermelha em atmosfera salina em menos de 24 horas, dependendo da espessura da camada de zinco. Porém, a resistência à corrosão das camadas eletrodepositadas de zinco ou zinco-liga, assim como a aderência de tintas e vernizes, pode ser elevada pela aplicação das camadas de conversão de cromatos.

A cromatização ou passivação tem sido usado desde 1936 quando a *New Jersey Company* desenvolveu um produto para ser usado em tubulações zincadas de água em circuito fechado que inibia a corrosão através da adição de pequenas quantidades de compostos de cromo (Bertazolli, 1990).

As camadas de conversão de cromatos (CCCs) são muito eficientes, porém o mecanismo de inibição de corrosão das mesmas não é totalmente compreendido. Muitos esquemas complexos de reação têm sido propostos, porém a formação de uma CCC é geralmente descrita como uma reação redox entre íons de cromo hexavalente e a superfície metálica. A formação de uma CCC ocorre em dois estágios: o primeiro envolve a dissolução do zinco numa solução de tratamento ácida e o segundo estágio envolve a formação de um precipitado aderente de cromo trivalente. Esta precipitação de compostos insolúveis de cromo trivalente é acompanhada por um aumento de pH local que ocorre quando íons de hidrogênio são consumidos na redução do cromo hexavalente (Tachez et al, 1997).

Outro benefício das camadas de conversão é a possibilidade de conferir cor à peça. Há uma gama popular de cores: branco/azul, amarelo, verde oliva e preto. As camadas de conversão branco-azuladas podem aumentar o desempenho de uma superfície de zinco no teste de névoa salina entre 8 e 96 horas; as amarelas podem alcançar de 96 a 300 h; a verdes entre 100 e 200 h. As camadas de conversão negras, que incluem íons de prata para alcançar a cor, apresentam resultados entre 24 e 150 horas em atmosfera salina; as que não apresentam íons de prata podem apresentar excelente longevidade no teste de névoa salina, variando de 500 a 1500 horas (Johnson, 1999).

Devido à toxicidade, as camadas de conversão baseadas em cromo hexavalente estão sendo substituídas, gradativamente, pelas baseadas em cromo trivalente. Wit et al (2005) compararam o comportamento de resistência à corrosão de ambas. Os resultados deste estudo indicaram que os revestimentos gerados em banhos de tratamento contendo Cr(VI) e Cr(III) podem inibir a corrosão em soluções diluídas de cloreto de sódio pela obstrução do transporte de oxigênio para o substrato metálico. Embora as camadas formadas em Cr(III) sejam mais finas, a impedância eletroquímica das superfícies tratadas em soluções baseadas em Cr(III) é muitas vezes maior do que a impedância das camadas de zinco sem tratamento posterior. A figura 2.9 ilustra a evolução

dos níveis totais de Cr(VI) e Cr(III) nas camadas de conversão (passivação) sobre zinco, assim como o aumento do grau de exigência da indústria automobilística no que diz respeito a resistência à corrosão dos revestimentos de zinco.

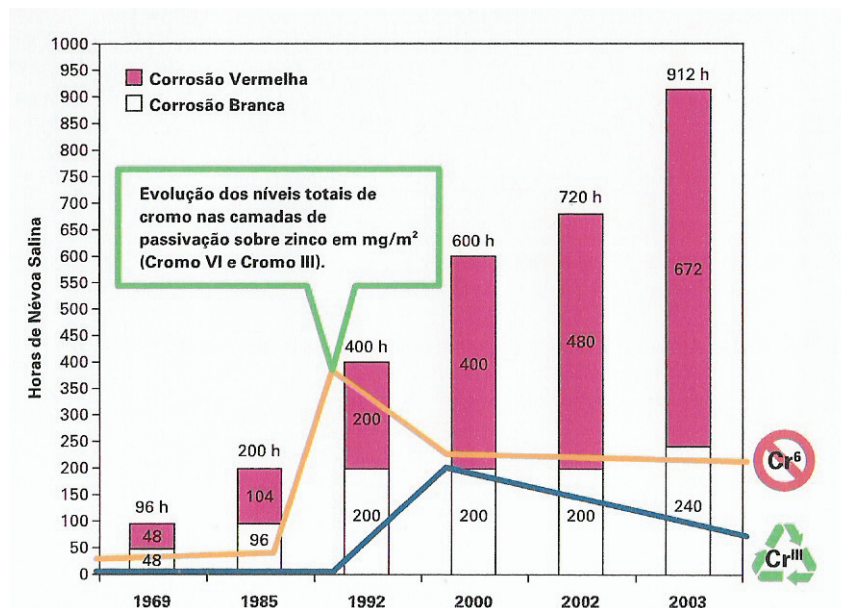


Figura 2.9. Evolução dos níveis totais de Cr(VI) e Cr(III) nas camadas de conversão sobre zinco para a indústria automobilística (Raulin, 2006).

A figura 2.9 demonstra que o nível de exigência dos fabricantes de automóveis foi, no que se diz respeito à resistência à corrosão, aproximadamente multiplicada por 10 em apenas 30 anos. Em 1970, os requisitos estabelecidos foram de 96 horas de névoa salina para o aparecimento de corrosão vermelha e 48 horas para a corrosão branca. Todos os veículos, até meados dos anos 80, foram elaborados com base nestas especificações. Sob pressão da indústria automotiva, elaboraram-se estudos para definir o estado atual da proteção anticorrosiva. Este estudo, que incidiu essencialmente sobre parafusos e porcas, levou a indústria automobilística francesa, fortemente criticada por problemas de corrosão nos carros, a introduzirem especificações de choques térmicos a 120°C, durante 1 hora, nos testes de corrosão. Em meados da década de 90 começou a redução da quantidade de Cr(VI) nos revestimentos por pressão da escandinava *Volvo*; em 1995 iniciou-se o uso do cromo trivalente em camadas de conversão pela *General Motors Company*. A evolução incessante das exigências conduziu, no final dos anos 90, ao desenvolvimento de revestimentos zinco-liga, sobretudo ferro e níquel. O zinco-níquel se tornou rapidamente a liga preferida pelos técnicos, devido às suas propriedades excepcionais de

resistência à corrosão, especialmente em condições de utilizações severas como elevada temperatura, abrasão e acoplamento galvânico com alumínio (Raulin, 2006).

Torna-se importante salientar que, para aplicações não visíveis, a completa remoção de todos os acabamentos cromatizados pode ser prevista. A principal e clara vantagem dos acabamentos livres de cromo é a garantia de eliminação futura do Cr(VI). Formulações baseadas em sais de elevado estado de oxidação (titânio, zircônio, molibdênio) podem produzir filmes de conversão sobre superfícies zincadas. Em termos de proteção aos agentes corrosivos, estes filmes não apresentam o desempenho dos acabamentos contendo cromo hexavalente, porém podem ser aplicados com segurança em ambientes menos corrosivos (Wing et al, 2002).

2.9.2. Deposição eletrolítica de zinco-níquel

A aplicação de revestimentos de sacrifício sobre aços e outros substratos ferrosos está consolidada como um efetivo e confiável padrão industrial para a proteção contra a corrosão. É fato que, devido ao baixo custo, o zinco tem sido o revestimento predominante, embora o cádmio ainda seja aplicado em condições especiais onde o zinco não tenha um desempenho satisfatório. Exemplo desta aplicação ocorre na indústria petrolífera, onde anéis de vedação ainda são protegidos contra a corrosão com revestimentos de cádmio (Sarret et al, 2000).

Demandas recentes por depósitos de elevada qualidade e, principalmente, acabamentos mais duradouros, têm promovido uma mudança: a crescente utilização de revestimentos zinco-liga. Isto é uma verdade, sobretudo, para a indústria automotiva, aeroespacial e elétrica. Muitos trabalhos sobre a deposição eletrolítica de zinco-liga são desenvolvidos na Europa e no Japão, locais em que o uso do cádmio foi prescrito durante os anos 70 do século XX. Os elementos de liga que têm sido aplicados com sucesso ao zinco são: ferro, níquel, cobalto e estanho. Exceto para o caso do estanho, o zinco compõe de 85 a 99% do depósito liga. Para todas essas composições, o revestimento mantém um potencial anódico em relação ao aço, no entanto permanece menos ativo em relação ao zinco puro. De forma análoga ao zinco convencional, cada uma destas ligas requer uma camada de conversão para aumentar a resistência à corrosão (Sizelove et al, 2002). Adicionalmente, os cromatos são mais eficazes nos depósitos-liga do que no metal puro, devido à melhor ancoragem no metal liga: estanho, níquel, ferro e cobalto não dissolvem nos cromatos.

Quando se compara o desempenho dos revestimentos zinco-liga, deve-se atentar para as condições operacionais de cada processo: o conteúdo de liga obtido depende essencialmente da concentração de metal-liga no eletrólito, mas também é influenciado por parâmetros como temperatura e concentração de aditivos. Deve-se salientar que cada liga tem propriedades especiais que a tornam adequada para uma determinada aplicação. Exemplificando, o zinco-ferro com cromatizante preto (sem prata) é um revestimento muito difundido, pois se trata de uma alternativa econômica ao zinco com mesmo selante. Porém, uma camada de zinco-ferro não deve ser aplicada em condições de elevada temperatura, onde é comumente substituída pelo zinco-cobalto. O zinco-níquel, por sua vez, promove a melhor resistência à corrosão e estabilidade em condições severas de temperatura (Crotty, 1996).

A eletrodeposição de zinco-níquel se utiliza basicamente de dois tipos de solução: a) eletrólitos ácidos de zinco-níquel; b) eletrólitos de zinco-níquel alcalinos não cianídricos. As tabelas 2.9 e 2.10 apresentam, nesta ordem, os principais parâmetros, constituintes e respectivos valores/concentrações para o processo zinco-níquel ácido e processo de zinco-níquel alcalino não cianídrico.

Tabela 2.9. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco-níquel ácido (Sizelove, 2002).

parâmetros/constituintes	concentração (g/l)/valor
cloreto de zinco	130
cloreto de níquel	130
cloreto de potássio	230
pH	5,0-6,0
temperatura	24-30°C
densidade de corrente catódica	0,1 –4,0 A/dm ²

Tabela 2.10. Principais parâmetros e constituintes para o processo de zinco-níquel alcalino (Surtec do Brasil, 2003).

parâmetros/constituintes	concentração (g/l)/valor
zinco metal	8-12
níquel metal	1,8-2,2
soda cáustica	100-160
temperatura	22-27°C
densidade de corrente catódica	0,5-8,0 A/dm ²

Atualmente, a coexistência de eletrólitos ácidos e alcalinos se deve ao fato de que cada processo possui suas vantagens. Os processos ácidos são altamente eficientes, apresentando uma maior taxa de deposição, sendo mais facilmente aplicados aos aços endurecidos por tratamento térmico e em peças de ferro fundido. Já os processos alcalinos são menos eficientes, porém produzem uma melhor distribuição de camada em uma ampla densidade de corrente (Wing et al, 2002).

Sohi e Jalali (2003) estudaram os efeitos do conteúdo de níquel e da cromatização sobre as propriedades de corrosão dos depósitos de zinco-níquel. A resistência à corrosão foi mensurada através do teste de névoa salina sendo que, através das figuras 2.10 (a) e 2.10 (b), é possível visualizar a mudança de tempo para o aparecimento de corrosão branca e vermelha em função do conteúdo de níquel da camada, respectivamente.

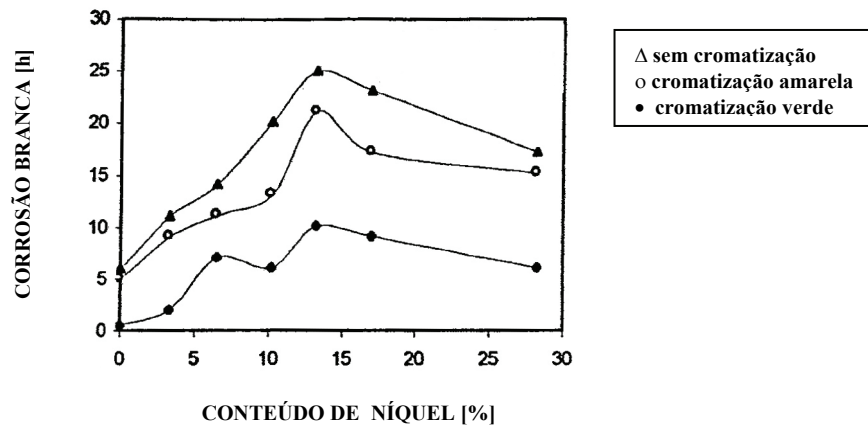


Figura 2.10 (a). Mudança de tempo para aparecimento de corrosão branca em função do conteúdo de níquel (Sohi e Jalali, 2003).

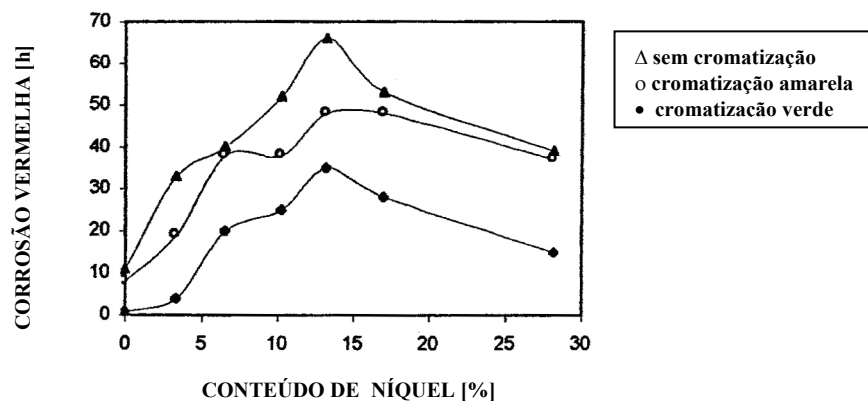


Figura 2.10 (b). Mudança de tempo para aparecimento de corrosão vermelha em função do conteúdo de níquel (Sohi e Jalali, 2003).

Os resultados mostraram que a resistência à corrosão dos depósitos de zinco-níquel é superior ao depósito de zinco puro, o que pode ser explicado pelo mecanismo de proteção por barreira: durante a corrosão, o zinco dissolve preferencialmente, deixando uma camada superior rica em níquel. A liga contendo 13% de níquel promove a melhor proteção, quando comparada às ligas contendo 10,2 e 28% de níquel, devido à ausência de porosidade do depósito e pela existência de uma única fase estrutural γ . A existência de duas fases, como ocorre nos depósitos contendo 10,2% de níquel (fases η e γ), compromete a resistência à corrosão pela presença de células locais entre diferentes fases estruturais. Os revestimentos contendo até 9% de níquel são constituídos de fase η apresentando, portanto, estrutura hexagonal tal qual o zinco puro; os revestimentos contendo mais de 19% de níquel são constituídos de fase γ , apresentando estrutura granular com relativa porosidade. Quanto as CCCs, os estudos mostraram que a resistência à corrosão dos revestimentos é incrementada de três a quatro vezes. A melhor condição é alcançada pela cromatização verde do depósito de zinco contendo 13% de níquel (Sohi e Jalali, 2003).

Sorkhabi et al (2001) acrescentam que a porcentagem de níquel depositado cresce com o aumento da temperatura do eletrólito, como mostra a figura 2.11 (a). Este comportamento foi atribuído ao decréscimo na polarização catódica e aumento da temperatura; parâmetros cinéticos dependentes. A melhor condição de resistência à corrosão é reportada para um conteúdo de níquel na faixa de 12 a 14% de níquel, sendo que esta porcentagem é obtida a 40°C. A figura 2.11 (b) mostra que a dureza do revestimento também aumenta com o incremento da temperatura do eletrólito. Isto ocorre porque a dureza do níquel é maior que a do zinco e, pelo incremento da temperatura, eleva-se o conteúdo de níquel do depósito.

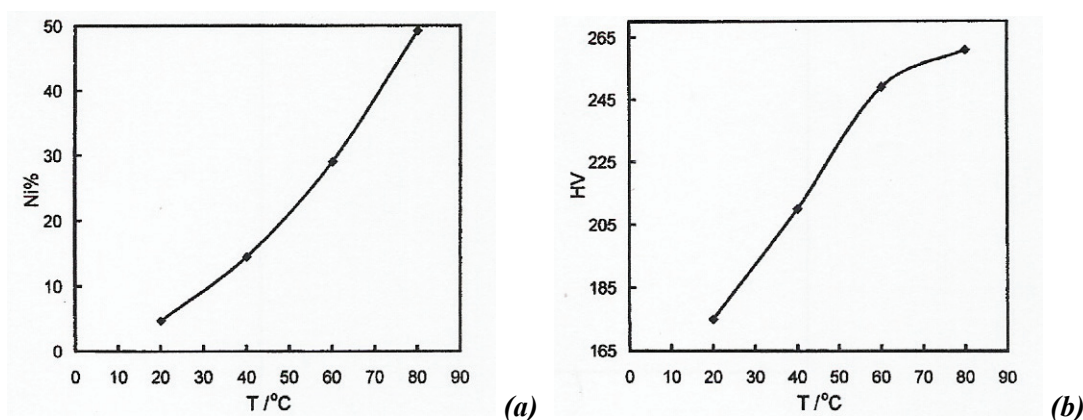


Figura 2.11 (a) efeito da temperatura do eletrólito na porcentagem de níquel depositado. Figura 2.11 (b) efeito da temperatura do eletrólito na dureza do depósito (Sorkhabi et al, 2001).

2.9.3. Deposição eletrolítica de cobre

A eletrodeposição de cobre é um dos mais antigos processos para conferir beleza e proteção aos substratos metálicos, especialmente para o aço. Atualmente, diversos processos vêm sendo estudados para que atendam adequadamente a uma vasta gama de aplicações. Utiliza-se cobre protegido por resinas para fins decorativos, para promover condutibilidade elétrica em circuitos impressos e recobrimento de cilindros gráficos e têxteis.

A relação custo/resistência à corrosão dificilmente justifica a utilização do cobre como tratamento superficial final. O cobre eletrodepositado muda rapidamente de aparência por oxidação e resiste muito pouco a soluções salinas e ácidas arejadas. Entretanto, este metal é indispensável como pré-tratamento à eletrodeposição de outros metais, pelo excelente poder de nivelamento da superfície. Casos clássicos são as seqüências cobre/níquel/cromo ou cobre/níquel/ouro (Bertazolli, 1990). A eletrodeposição de cobre se utiliza basicamente de dois tipos de solução: a) eletrólitos alcalinos de cobre; b) eletrólitos ácidos de cobre. As tabelas 2.11 e 2.12 apresentam, nesta ordem, os principais parâmetros, constituintes e respectivos valores/concentrações para o processo de cobre alcalino e processo de cobre ácido.

Tabela 2.11. Principais parâmetros e constituintes para o processo de cobre alcalino (Alpha Galvano-Química, 1996).

constituintes	concentração (g/l)
cobre metal	30
cianeto de cobre	42
cianeto de sódio	8-10
soda cáustica	8-10
temperatura	20-35°C
densidade de corrente catódica	1-2 A/dm ²

Tabela 2.12. Principais parâmetros e constituintes o processo de cobre ácido (Surtec do Brasil, 2003).

constituintes	concentração (g/l)
cobre metal	50-60
ácido sulfúrico	50-65
ácido clorídrico	0,2
temperatura	20-35°C
densidade de corrente catódica	3-6 A/dm ²

Sayyah et al (2000) estudaram uma alternativa econômica e de toxicidade inferior aos eletrólitos alcalinos cianídricos. O processo apresenta uma acidez média, contendo o agente complexante “*gluconate*”, o qual permite a eletrodeposição do cobre em substratos de aço com boa adesão. O banho proposto é interessante tanto para a deposição de finas camadas em aços (“*striking layer*”), as quais serão posteriormente revestidas com níquel e cromo, tanto como depósito adicional àqueles obtidos pelos banhos ácidos de alta velocidade.

Segundo Pritzker e Tantavichet (2005) existem duas formas de melhorar a qualidade dos depósitos provenientes de soluções ácidas: o uso de corrente pulsada ou a inclusão de aditivos na solução de revestimento. A corrente pulsada (PC) melhora a morfologia e as propriedades do depósito. Na ausência de aditivos, a corrente pulsada promove uma estrutura mais compacta que a corrente contínua, resultando numa superfície mais lisa e brilhante; aumenta a nucleação metálica e reduz as limitações de transporte de massa. As propriedades do depósito, tais como brilho, lisura e microdureza, também podem ser incrementadas pela inclusão de aditivos nos banhos ácidos. A tiouréia é um importante e conhecido aditivo usado como abrillantador nos eletrólitos de cobre. Este aditivo atua pela forte interação com a superfície do eletrodo, alterando o modo de deposição no sentido de produzir revestimentos que são microscopicamente lisos e, portanto, brilhantes.

2.9.4. Deposição eletrolítica de estanho

O estanho é um metal comumente utilizado para a proteção contra a corrosão de metais menos nobres. Aplica-se estanho (camadas de 10-20 μ m) para proteger o aço contra a corrosão atmosférica; para promover soldabilidade sobre revestimentos de cobre, bronze ou latão (camadas de 5 μ m). Porém, a principal aplicação deste metal é para proteger o substrato da ação corrosiva dos alimentos: o estanho é um dos poucos metais não tóxicos que apresenta boa resistência à corrosão. Seu uso não é mais amplo devido ao aumento de custo relativo aos outros metais nos últimos anos e pelo uso cada vez maior do alumínio e do plástico na embalagem de alimentos, substituindo as tradicionais latas revestidas de estanho (Ross, 1988).

Os eletrólitos de estanho são desenvolvidos para atender os propósitos acima mencionados. De forma geral, os processos são de difícil controle, sobretudo àqueles com elevada taxa de deposição, quando se torna necessário o controle restrito dos parâmetros em laboratório. A tabela 2.13 apresenta os principais parâmetros, constituintes e respectivos valores/concentrações para o processo de estanho ácido.

Tabela 2.13. Principais parâmetros e constituintes para o processo de estanho ácido brilhante (Surtec do Brasil, 2003).

constituintes	concentração (g/l)
estanho metal	7,5-22,5
sulfato estanoso	15-45
ácido sulfúrico	80-120 ml/l
temperatura	13-29°C
densidade de corrente catódica	0,1-3,0 A/dm ²

No ano de 2005, a *Cookson Eletronics Company* introduziu o Stannostar 1045[®], um processo de estanho brilhante de alta velocidade de deposição. Este processo permite trabalhar em uma faixa mais ampla de temperatura e densidade de corrente, produzindo depósitos livres de chumbo e, praticamente, isentos de contaminação orgânica (Metal Finishing, 2005).

O estanho pode ser eletrodepositado na forma de revestimento-liga. Para tanto, utiliza-se como elementos liga o cobre, em aplicações na indústria eletrônica, e o zinco, o qual é geralmente aplicado para melhorar a resistência à corrosão de componentes de aço. Dentre os revestimentos liga, destaca-se a eletrodeposição de estanho-níquel. Estes depósitos têm a habilidade de não reter óleo sobre sua superfície (resistência ao contato e à fricção); não provocar alergia em contato com a pele, podendo substituir o níquel na indústria de semi-jóias; apresentar microdureza intermediária entre o níquel e o cromo, o que permite a substituição deste último em aplicações decorativas e protetivas na indústria automobilística, elétrica, “*hardware*” e acessórios eletrônicos (Jalota, 2000).

No contexto de proteção ao meio-ambiente, as ligas de estanho podem ser depositadas de uma maneira econômica e eficiente. Utiliza-se para tal fim uma célula eletroquímica, a qual contém um compartimento anódico e um compartimento catódico separados por uma membrana seletiva. Esta membrana impede que os íons metálicos migrem do compartimento catódico para o

compartimento anódico. Um duto deve ser empregado à célula para permitir um fluxo de via única do compartimento anódico para o compartimento catódico, preenchendo o estanho do compartimento catódico (Bakira, 2005).

2.9.5. Deposição eletrolítica de níquel

A deposição eletrolítica de níquel é um dos mais versáteis processos de tratamento superficial, apresentando um amplo espectro de aplicações decorativas, de engenharia e eletroformação. Aplica-se níquel para conferir proteção contra a corrosão e danos mecânicos leves a substratos de aço, cobre e zinco, assim como suas ligas. Comumente, esta proteção é assegurada por subseqüentes camadas de níquel, cobre-níquel ou, ainda, cobre-níquel-cromo (Burakowski e Wierzchoń, 1998). De acordo com Spina (2005), 10% do níquel consumido no mundo (59×10^9 kg) são utilizados em tratamentos superficiais. Deste total, os Estados Unidos correspondem ao consumo de 16%, seguidos pela Europa com 5,3%.

O processo de deposição de níquel envolve a dissolução de um eletrodo (anodo) e a deposição de níquel metálico sobre outro eletrodo (catodo). Para tanto, aplica-se corrente contínua entre o anodo e o catodo, sendo que a condutividade é dada por uma solução aquosa contendo sais de níquel (eletrólito). Quando os sais de níquel estão dissolvidos em água, estes apresentam íons positivamente carregados na forma de Ni^{+2} . Quando a corrente é aplicada, os íons de níquel reagem com dois elétrons ($2e^-$) e são convertidos a níquel metálico (Ni^0) no catodo. A reação inversa ocorre no anodo, onde os íons metálicos dissociam-se para a forma Ni^{+2} . Assim, as reações eletroquímicas anódica (r1) e catódica (r2) são (Spina, 2005):



Os processos de níquel usados para fins decorativos, eletroformação ou de engenharia apresentam a mesma reação eletroquímica. A massa de níquel depositado no catodo é controlada por leis naturais que permitem estimar a espessura do depósito. Esta estimativa leva em consideração a eficiência catódica de cada processo, a qual está entre 93 e 97% (Di Bari, 2002).

A eletrodeposição de níquel se utiliza basicamente de três tipos de solução, designadas de acordo com o sal que as compõe: a) formulação “*Watts*”; b) eletrólitos contendo sulfamato de níquel; c) eletrólitos contendo fluoborato de níquel. As tabelas 2.14 e 2.15 apresentam, nesta ordem, os principais parâmetros, constituintes e respectivos valores/concentrações para a formulação “*Watts*” e para os eletrólitos contendo sulfamato de níquel.

Tabela 2.14. Principais parâmetros e constituintes para o processo de níquel *Watts* (Di Bari, 1997).

constituintes	concentração (g/l)
sulfato de níquel	225-300
cloreto de níquel	37-53
ácido bórico	30-45
pH	3,0-4,2
temperatura	44-66°C
densidade de corrente catódica	3-11 A/dm ²

Tabela 2.15. Principais parâmetros e constituintes o processo convencional de sulfamato de níquel (Di Bari, 2002).

constituintes	concentração (g/l)
sulfamato de níquel	315-450
cloreto de níquel	0-22
ácido bórico	30-45
pH	3,5-4,5
temperatura	32-60°C
densidade de corrente catódica	0,5-32 A/dm ²

A nomenclatura “*Watts*” é utilizada atualmente para designar uma gama de eletrólitos cuja composição varia em torno dos parâmetros e constituintes apresentados na tabela 2.14. Originalmente, a formulação apresentava 240 g/l de sulfato de níquel, 20 g/l de cloreto de níquel e 20 g/l de ácido bórico. Os banhos “*Watts*” são os mais populares comercialmente, sendo aplicados para a deposição de camadas espessas de níquel. Quando propriedades específicas são desejadas, podem-se utilizar outros eletrólitos à base de sulfamato ou fluoborato de níquel. Quando comparada à formulação “*Watts*”, a solução padrão contendo sulfamato apresenta uma maior taxa de deposição, além de produzir depósitos com tensão interna mais baixa. Estas propriedades são indicadas especialmente para a utilização desta solução em eletroformação. Os eletrólitos à base de fluoborato, por sua vez, apresentam uma importância comercial significativa. Em adição ao fluoborato de níquel (300-450 g/l), esta solução contém ácido bórico (22-37 g/l) e íons cloreto. São eletrólitos de fácil operação, apresentando elevada condutividade, boas

características de corrosão anódica e toleram, relativamente, alta contaminação metálica; porém, são muito mais caras que as soluções “*Watts*”. O banho de fluoborato de níquel é utilizado, principalmente, pela indústria gráfica e de eletroformação (Such e Dennis, 1986). A tabela 2.16 apresenta as principais propriedades físicas dos depósitos obtidos pelas soluções “*Watts*” e para as soluções contendo sulfamato e fluoborato de níquel.

Tabela 2.16. Propriedades físicas do níquel eletrodepositado em função do tipo de solução utilizada (Such e Dennis, 1986).

eletrólito de níquel	limite de resistência à tração (N/mm²)	tensão de escoamento (N/mm²)	alongamento (%)	dureza (HV)	tensão interna (N/mm²)
“<i>Watts</i>”	380-450	220-280	20-30	150-200	140-170
sulfamato padrão	500-800	500	10-20	160-240	7-70
fluoborato	380-550	-	17-30	170-220	100-170

Do ponto de vista ambiental, quantidades significativas de níquel são introduzidas nos corpos d’água provenientes da indústria de galvanoplastia, das refinarias de prata, das indústrias de moldes e de baterias. O limite de tolerância de níquel na água potável é de 0,01mg/l. Altas concentrações de níquel são responsáveis pelo desenvolvimento de cânceres de pulmão, nariz e ossos. O níquel pode causar dermatite de contato através de moedas e bijuterias. Envenenamentos severos com Ni(II) podem causar vertigem, dor de cabeça, náusea, vômito, cianose, respiração acelerada, fraqueza extrema, entre outros; portanto, o Ni(II) deve ser removido dos efluentes industriais. Para tanto, utilizam-se técnicas tradicionais tais como precipitação química, coagulação/floculação, operações eletroquímicas, tratamento biológico, adsorção em carvão ativado. Periasamy e Namasivayan (1995) estudaram o uso de casca de amendoim (resíduo agrícola) para a remoção do Ni(II) dos efluentes galvânicos. A técnica mostrou ser mais eficiente que o carbono ativado na forma granular, no que diz respeito à capacidade de adsorção, apresentando baixíssimo custo. Além do Ni(II), restrições ambientais têm sido impostas ao descarte de boro nos efluentes industriais. Em substituição os eletrólitos tradicionais, os quais utilizam o ácido bórico para controle do pH e promover depósitos dúcteis, soluções contendo citrato de níquel vem sendo estudadas (Yamashita et al, 2004).

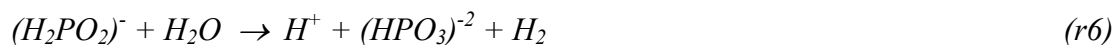
2.9.6. Deposição autocatalítica de níquel

O banho autocatalítico (químico) é composto por uma solução aquosa de íons metálicos, um ou mais agentes redutores, agentes complexantes e estabilizadores de banho, operando em uma específica concentração de íon metálico, temperatura e pH. Ao contrário do processo convencional de eletrodeposição, a corrente elétrica não é necessária para que a deposição ocorra neste tipo de banho. Ele produz um revestimento que segue exatamente todos os contornos do substrato, sem incrementos nas extremidades, devido à uniformidade do depósito.

Segundo Henry (1999), na deposição química os íons metálicos são reduzidos a metal pela ação dos agentes redutores químicos, os quais são simplesmente doadores de elétrons. Os íons metálicos, receptores de elétrons, reagem com os doadores de elétrons. O catalisador é a peça de trabalho ou a superfície metálica, a qual acelera a reação química permitindo a oxidação do agente redutor. Durante a deposição, subprodutos da redução, ortofosfito ou borato e íons hidrogênio, assim como metais dissolvidos do substrato, acumulam-se na solução, podendo afetar o desempenho da mesma. Os agentes complexantes mantêm sob controle os íons metálicos livres disponíveis na solução, permitindo, desta forma, que a solução se mantenha estável. Já os estabilizadores atuam como inibidores catalíticos, retardando uma potencial decomposição espontânea do banho químico. Os agentes complexantes e estabilizadores determinam a composição e o brilho do depósito. O uso excessivo de materiais estabilizadores pode resultar em uma redução na taxa de deposição e vida do banho, além de um depósito com pobres propriedades metalúrgicas.

A forma de deposição sem o uso de corrente elétrica mais amplamente utilizada na engenharia é o níquel químico, o qual pode ser aplicado sobre diferentes substratos, destacando-se os aços (incluindo os inoxidáveis), ferro fundido, alumínio, cobre, bronze e latão; materiais não condutores (plásticos e cerâmicas); metais em pó ou sinterizados; magnésio, berílio e titânio.

Os eletrólitos utilizados para deposição de níquel-fósforo utilizam, em sua maioria, o hipofosfito de sódio como agente redutor (NaH_2PO_2) e o sulfato de níquel (NiSO_4) como fonte do metal. As reações típicas do processo (*r3 a r6*) são as seguintes (Henry, 1999):



Ao analisar as equações acima, Ett (1995) descreve que, na presença de uma superfície catalítica e energia suficiente, os íons hipofosfito são oxidados a ortofosfito. Além, uma porção de hidrogênio liberado é absorvida na superfície a revestir (r3). O níquel, na superfície catalítica, é reduzido pelo hidrogênio ativo absorvido (r4). Simultaneamente, parte do hidrogênio absorvido reduz uma pequena quantidade de hipofosfito, na superfície catalítica, à água, íon hidroxila e fósforo (r5). Grande parte do hipofosfito é oxidado à ortofosfito e gás hidrogênio, independentemente da deposição do níquel e do fósforo (r6). Esta é a causa da baixa eficiência das soluções de níquel químico, já que são necessários, em geral, 5 kg de hipofosfito de sódio para reduzir 1 kg de níquel, para uma eficiência média de 37%. Entretanto, a eficiência catódica para a eletrodeposição de níquel a partir de um eletrólito *Watts* é de aproximadamente 95% (Such e Dennis, 1986).

Os tanques utilizados para acondicionar as soluções de revestimento de níquel químico são feitos, em geral, de polipropileno de alta temperatura ou aço inoxidável. Se a opção for pelo aço inoxidável, é importante que o tanque seja tratado com 50% de ácido nítrico por muitas horas, com o intuito de promover um filme passivo sobre a superfície. É também muito importante prover suficiente capacidade de aquecimento para manter a solução na temperatura de trabalho. Os tanques de aço inoxidável permitem aquecimento indireto por meio de uma jaqueta de água e, conseqüentemente, permitem um maior espaço para trabalho que o tanque de polipropileno, sendo que o último requer aquecimento direto por meio de aquecedores elétricos (Burgess, 2000).

O processo de níquel autocatalítico é controlado por alguns parâmetros de deposição: temperatura, concentração do íon metálico e pH da solução de revestimento. Modificações impostas aos parâmetros de deposição mostraram que, ao se estudar a flexibilidade do processo de produção e a qualidade dos revestimentos de níquel químico brilhante, o parâmetro temperatura é o mais crítico, provocando alterações significativas nas propriedades da camada.

Estas propriedades estão representadas pela espessura, conteúdo de fósforo, microdureza e potencial de corrosão. Portanto, o uso de controladores digitais e o aquecimento prévio das peças são extremamente recomendáveis (Siviero Filho, 2003).

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

Dentre as variáveis que afetam diretamente o processo de deposição do níquel, ainda podem ser citados o pré-tratamento, tipo de sal de níquel utilizado e agitação.

Os processos de pré-tratamento para a niquelação química incluem a limpeza (desengraxe) mecânica, química e eletrolítica e ativação da superfície pelo uso de ácidos. Procedimentos impróprios podem criar manchas passivas, capazes de impedir o início da deposição ou produzir revestimentos não uniformes, causando porosidade. Em sendo o níquel químico um revestimento de barreira, a ausência de porosidade se torna fundamental para uma boa proteção à corrosão (Deng e Møller, 1994). A niquelação química é um processo que começa e termina antes do início da deposição; quando a peça é apropriadamente limpa e ativada, a deposição é simples (Jeanmenne, 1994).

Parker (1996), ao estudar o desempenho de vários sais de níquel (cloreto, fluoreto, brometo, iodeto, formiato, acetato, sulfamato, fluoborato, borato e sulfato) em um eletrólito ácido, concluiu que o sal de sulfato de níquel é a melhor escolha quando a relação taxa de deposição/custo está envolvida.

A agitação, por sua vez, é uma variável importante para a manutenção do pH, temperatura e concentração das espécies ativas do eletrólito a um nível constante. Manisankar et al (1993) investigaram o efeito da agitação mecânica, a ar e por meio de ultrassom, num banho de níquel químico operado a baixa temperatura (70°C), sobre a taxa de deposição e o conteúdo de fósforo do depósito. De forma geral, a agitação aumenta a taxa de deposição e reduz o conteúdo de fósforo do depósito. Isto pode ser explicado pelo fato que, durante o processo de deposição

química, forma-se um filme sobre o eletrodo. A espessura deste filme varia, dependendo das variáveis de operação. A agitação do eletrólito reduz a espessura do filme e traz mais níquel, hidrogênio e íons hipofosfito para a região do eletrodo, conduzindo a um aumento da taxa de deposição, pois esta condição favorece a difusão destes íons, provenientes do volume do eletrólito, através do filme para a superfície do eletrodo, onde serão descarregados, reduzidos ou oxidados.

Para compreender os revestimentos de níquel químico e suas propriedades, Duncan (1996) desenvolveu um diagrama de fase específico, o qual está representado pela figura 2.12.

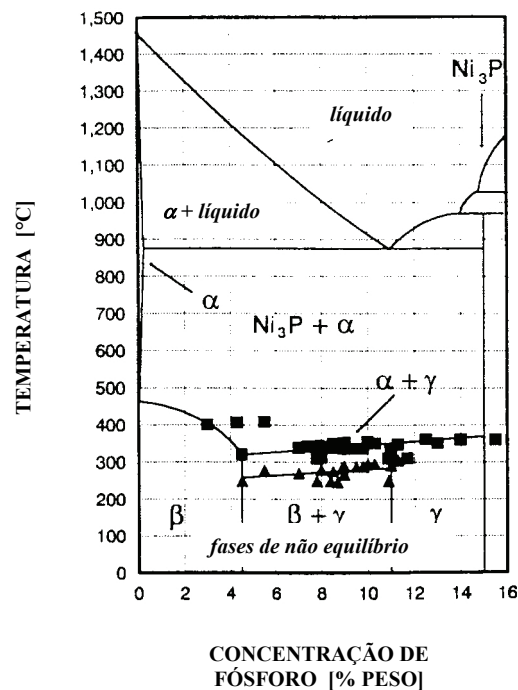


Figura 2.12. Diagrama de fase para os depósitos de níquel químico (Duncan, 1996).

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

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

Harrison et al (1993) caracterizaram revestimentos de níquel químico, com variado conteúdo de fósforo, usando microscopia eletrônica (MEV), microscopia de varredura por tunelamento (STM) e difração de raios-X (XRD). Os pesquisadores observaram que os revestimentos contendo baixo teor de fósforo (1 a 3%) são cristalinos e exibiram montículos arredondados cercados por cavidades profundas. Já os revestimentos contendo médio (4 a 7%) e alto conteúdo de fósforo (acima de 9%) são geralmente amorfos e contínuos. A configuração estrutural e a profundidade das cavidades têm grande importância em termos de proteção à corrosão e brilho dos depósitos.

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

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

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

Tabela 2.17. Comparação das taxas de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$) do revestimento de níquel autocatalítico pela ação de diversos agentes corrosivos (Chuba et al, 1986).

agente corrosivo	revestimentos de níquel autocatalítico		
	baixo fósforo	médio fósforo	alto fósforo
cloreto de tionilo	900,0	1,8	2,5
cloreto de ortoclorobenzila	5,3	13,5	9,4
ácido fosfórico	900,0	193,0	19,3
oxiclreto de fósforo	28,4	1,5	2,5
benzotricloreto	2,5	5,6	6,1
cloreto de benzoíla	1,0	0,8	0,5

Através da análise das taxas de corrosão, pode-se concluir que os depósitos contendo alto teor de fósforo mostraram ser mais resistentes aos agentes corrosivos ácidos, enquanto que os depósitos contendo baixo teor de fósforo apresentaram melhor desempenho nos ambientes fortemente alcalinos.

Kim et al (1989) compararam algumas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas de níquel-fósforo eletrodepositadas (EP) e sem o uso de corrente elétrica (EN). A tabela 2.18 apresenta a comparação entre as propriedades mecânicas; enquanto que a tabela 2.19, a comparação das propriedades de resistência à corrosão.

Tabela 2.18. Propriedades mecânicas das ligas níquel-fósforo (Kim et al, 1989).

propriedade	1-3% P	4-7% P	7-9% P	10-12% P
módulo de Young (GPa)				
EN	50-52	62-66	50-60	50-70
EP	---	90-95	70-80	67-72
limite de resistência à tração (MPa)				
EN	150-200	420-700	800-1100	650-900
EP	---	760-780	1000-1150	610-720
dureza (HV)				
EN	---	600	485	455
EP	---	665	475	560

Tabela 2.19. Propriedades de resistência à corrosão das ligas níquel-fósforo (Kim et al, 1989).

conteúdo de P*	“Pits”**		Potencial de Corrosão (-mV vs SCE)		Densidade de Corrente de Corrosão (μA/cm²)	
	<i>EN</i>	<i>EP</i>	<i>EN</i>	<i>EP</i>	<i>EN</i>	<i>EP</i>
baixo	4/4	2/2	0,44	0,55	1,55	0,66
médio	1/1	2/2	0,57	0,50	0,19	1,2
alto	1/2	2/2	0,50	0,73	0,62	0,07
médio + baixo	1/2	1/1	0,58	0,41	0,28	0,37
alto + baixo	2/2	0/1	0,46	0,27	1,42	0,12
alto + médio	0/1	2/2	0,42	0,54	0,66	0,43
* O conteúdo de P após a soma corresponde a uma segunda camada						
**o 1º numero indica o número de “pits” que penetraram no substrato de aço; o 2º número indica o número total de “pits”						

A tabela 2.18 mostra que os depósitos eletrolíticos de níquel-fósforo, com 4 a 7% de fósforo, possuem os mais elevados módulos de Young. Estes valores estão relacionados às estruturas em parte amorfas e em parte cristalinas. Da mesma forma, a tensão causando fratura, a qual é o limite de resistência à tração neste caso, apresenta um valor máximo quando a estrutura muda de cristalina para amorfa. Quanto à dureza, os depósitos eletrolíticos com 5 a 7% de fósforo apresentam o valor mais elevado quando comparados com os depósitos de níquel químico para o

mesmo conteúdo de fósforo. Esta diferença é atribuída a variações na distribuição dos constituintes amorfos e cristalinos, fato que parece ser mais importante do que as quantidades relativas. Pela análise da tabela 2.19, verifica-se que a resistência à corrosão tende a crescer com o aumento do conteúdo de fósforo. Já a resistência ao desenvolvimento de “*pits*”, que penetram no substrato, pode ser melhorada através de depósitos constituídos por duas camadas, tendo a camada superior menor conteúdo de fósforo em relação à camada inferior, funcionando, portanto, como um anodo de sacrifício (Kim et al, 1989).

Além da propriedade de elevada resistência à corrosão, os depósitos autocatalíticos de níquel têm sido extensivamente utilizados na atividade industrial pela característica de resistência ao desgaste (Riedel, 1991).

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

Castillo et al (1996) estudaram o desgaste do revestimento de níquel químico, aplicado sobre o aço carbono AISI 1020. No teste utilizado, operado em condições não lubrificadas, um pino de 6 mm de diâmetro, fabricado em aço AISI 52100, foi carregado com uma força de 2N contra as amostras em formas de disco, as quais apresentavam 22mm de diâmetro e 10mm de espessura. Esta pesquisa mostra que a mais elevada microdureza e resistência ao desgaste foram obtidas para as amostras tratadas termicamente a 400°C por 1 hora.

O níquel autocatalítico tem se mostrado uma alternativa ambiental satisfatória ao revestimento de cromo hexavalente e cádmio em algumas aplicações, principalmente pelas propriedades de uniformidade de camada, elevada dureza e boa resistência à corrosão. Yao e Zhang (1999) desenvolveram uma tecnologia útil para a deposição de revestimentos de níquel autocatalítico contendo 1,5% de fósforo. No final da década de 70 e por toda década de 80 do século XX, grande ênfase foi dada ao crescente uso de revestimentos de níquel químico com alto

teor de fósforo, com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão, tensão compressiva, ampliar a vida em fadiga e por suas propriedades não magnéticas. O recente desenvolvimento do níquel químico com baixo teor de fósforo tem produzido uma nova e excitante tecnologia de revestimento, a qual apresenta vantajosas características de deposição e processo sobre os revestimentos convencionais com médio e elevado conteúdo de fósforo. Os revestimentos com baixo teor de fósforo proporcionam uma importante alternativa à liga de níquel-boro e ao cromo duro, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e eletroquímicas.

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

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

O uso do níquel químico como proteção de metais leves (alumínio, magnésio) para conectores e telefonia celular deverá crescer. As indústrias tradicionais, como as de óleo, mineração e química, não representam maiores oportunidades para o processo, devido à própria natureza estática das mesmas. O campo mais dinâmico, em termos de aplicações para os processos de níquel químico, é o automotivo, pois está continuamente em confronto com as oscilações econômicas e usa este revestimento para melhorar as propriedades de vários componentes. O níquel químico está competindo com outros revestimentos, como o cromo duro, por suas características de elevada dureza e resistência ao desgaste, tal como ocorre nos pistões de freio, onde está sendo especificado no lugar de uma dupla camada de níquel eletrolítico e

cromo. Acrescentando, a indústria automotiva é o maior consumidor de plásticos eletrodepositados; um processo que usa, principalmente, níquel químico em etapa preliminar à eletrodeposição (Hadju e Zabrocky, 2000).

No que diz respeito à tecnologia de co-deposição de partículas duras e lubrificantes no processo de níquel-fósforo, esta vem sendo desenvolvida muito vagarosamente e, após mais de vinte anos de uso industrial, o volume de deposição composta é bastante pequeno e limitado a alguns nichos de aplicações. Potencialmente, a co-deposição pode vir a ter um futuro brilhante. A co-deposição de partículas nos revestimentos de níquel autocatalítico pode valorizar características existentes, próprias do depósito, ou até adicionar propriedades totalmente novas. Os co-depósitos são vantajosos, pois facilitam o uso de novos materiais de substrato, tais como titânio, ligas de aço de baixo custo, cerâmicas e plásticos (materiais leves, mais baratos e duráveis); substituem revestimentos ambientalmente problemáticos, tal como o cromo eletrodepositado; permitem maior produtividade dos equipamentos de produção pela maior velocidade de trabalho, menor desgaste e, conseqüentemente, menor manutenção (Berçot, 2000).

2.9.7. Selagem de poros não eletrolítica: a impregnação com resinas acrílicas

A impregnação com resinas acrílicas é um processo comumente aplicado em peças fundidas de alumínio, magnésio e ferro com o objetivo de selar poros e, portanto, evitar vazamentos. São exemplos de aplicação: blocos de motor, cabeçotes, caixas de transmissão, elementos hidráulicos e pneumáticos. Além da aplicação tradicional em peças fundidas, peças sinterizadas, as quais apresentam porosidade inerente ao processo de fabricação, utilizam-se deste recurso para prevenir a exudação de eletrólitos e, portanto, evitar o aparecimento de manchas em peças revestidas por processos galvânicos (Impregna do Brasil, 2006).

O sistema de impregnação se constitui de cinco etapas. Primeiramente, as peças são introduzidas em uma cuba, sendo então submetidas a um elevado nível de vácuo, por tempo determinado, com o intuito de se extrair dos poros o ar e a umidade (etapa 1). Posteriormente, a resina é aspirada de um reservatório devido ao vácuo criado na cuba, preenchendo parcialmente os poros das peças (etapa 2). Ao retornar-se à pressão atmosférica, completa-se o preenchimento dos poros, sendo então as peças retiradas da cuba (etapa 3). Lavam-se as peças em temperatura ambiente com agitação, para que seja eliminado o excesso de resina sobre a superfície das peças

(etapa 4). A resina que preencheu os poros por efeito do vácuo é líquida em temperatura ambiente, porém, quando as peças são mergulhadas em água a temperatura de 90°C, polimeriza-se, finalizando o processo (etapa 5). A figura 2.13 representa o sistema de impregnação.

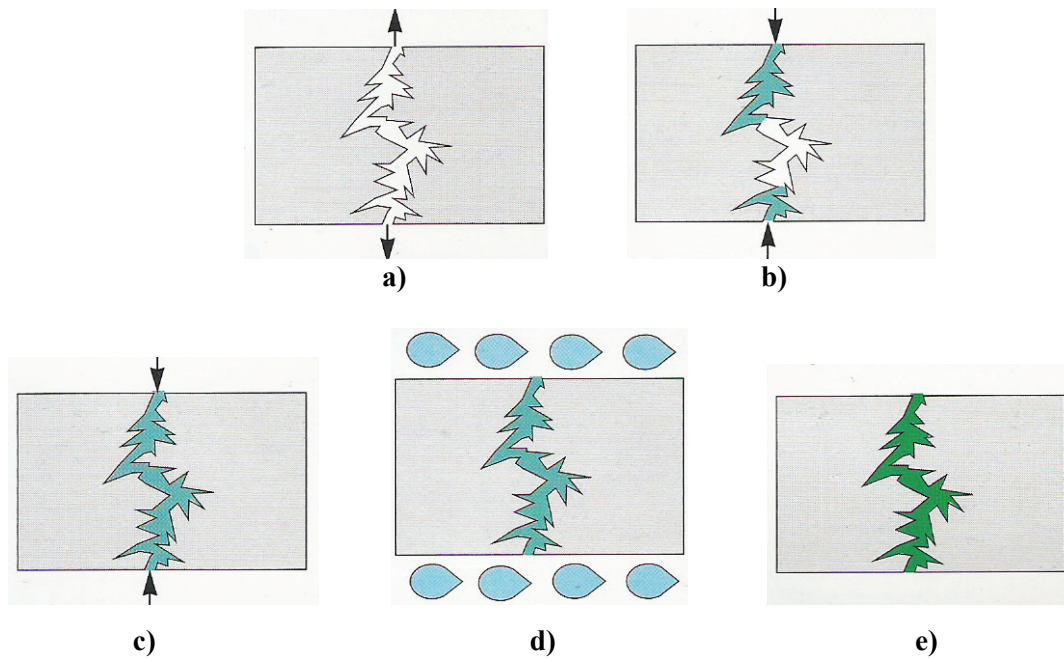


Figura 2.13. Etapas do processo de impregnação com resina acrílica. a) etapa 1: vácuo seco; b) etapa 2: vácuo úmido; c) etapa 3: retorno à pressão atmosférica, d) etapa 4: lavagem em água fria; e) etapa 5: polimerização (Impregna do Brasil, 2006).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho foram divididos em dois blocos, caracterizados pela obtenção das amostras sinterizadas e pelo tratamento superficial químico e eletrolítico das mesmas. O fluxograma para a técnica de metalurgia do pó e a caracterização dos componentes sinterizados, através de análise metalográfica, comportamento dimensional e análise físico-mecânica (densidade hidrostática, resistência radial e dureza aparente) está representado pela figura 3.1. O final da etapa de obtenção das amostras com vários índices de porosidade, traduzidos neste trabalho pela densidade final do compactado, marca o início dos tratamentos superficiais galvânicos. As amostras com densidades entre 5,4 e 6,6 g/cm³, produzidas no intervalo de 0,2 g/cm³, atuam como substratos para as denominadas operações secundárias de revestimento. O fluxograma dos tratamentos superficiais e caracterização das amostras revestidas através de análise metalográfica, análise qualitativa e quantitativa da interação revestimento/substrato e ensaio de névoa salina está representado pela figura 3.2. Desenvolveram-se rotas para a aplicação dos depósitos eletrolíticos (zinco e zinco-níquel) e químico (níquel autocatalítico) sobre os componentes sinterizados. Para se atingir as denominadas rotas ótimas para cada tipo de revestimento aplicado, partiram-se das rotas convencionais para cada tratamento. As demais rotas são resultados das dificuldades encontradas no estágio anterior somado ao incremento de conhecimento técnico e prático aplicados para a obtenção de uma camada com as propriedades desejadas.

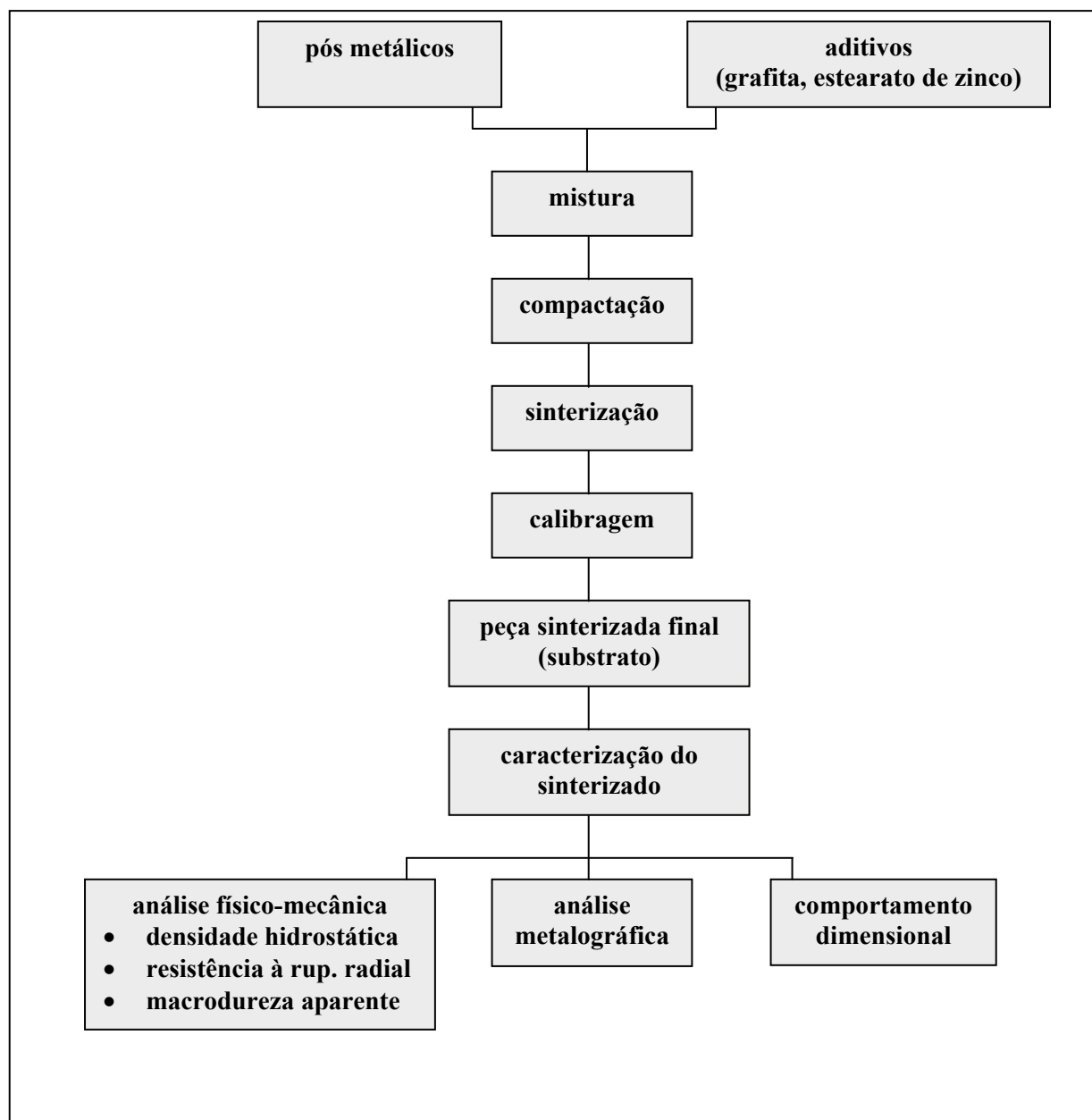


Figura 3.1. Fluxograma para a técnica de metalurgia do pó.

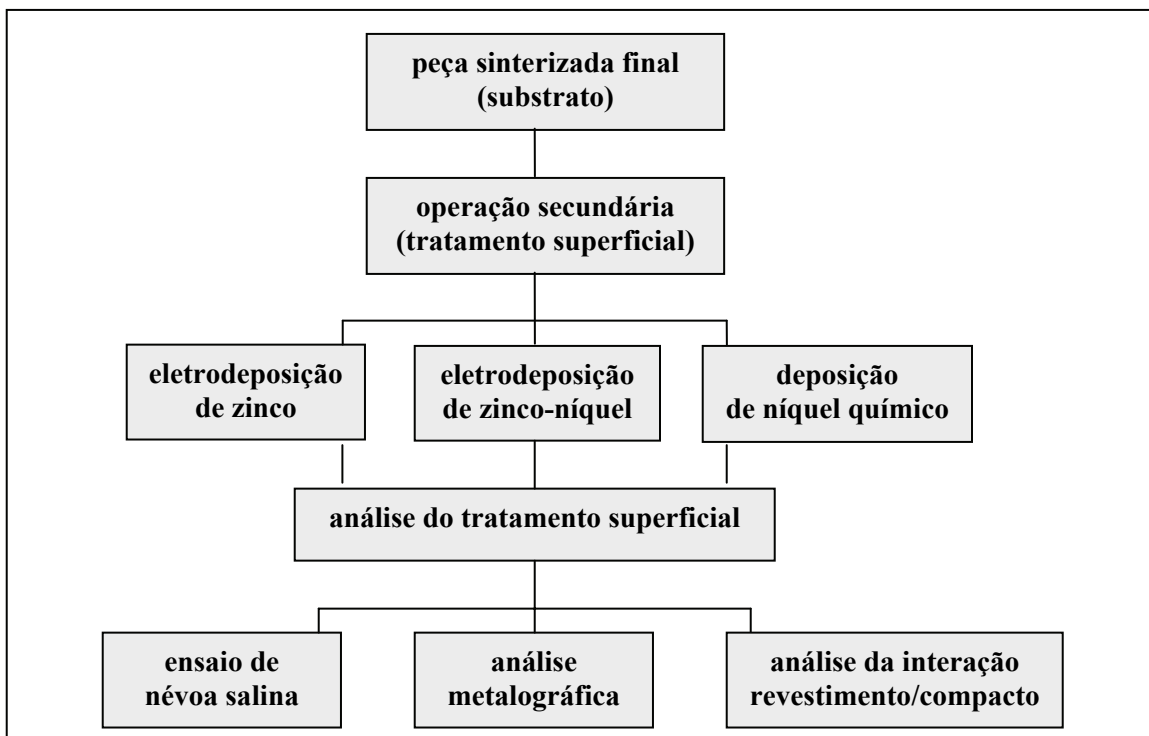


Figura 3.2. Fluxograma para as operações secundárias de tratamento superficial galvânico.

3.1. Técnica de metalurgia do pó - materiais

O material utilizado para a fabricação das buchas cilíndricas está baseado em um pó de ferro atomizado contendo 4% de cobre, 0,8% de grafita e 0,8% de estearato de zinco (código de designação do material: FC-0208-K40 - MPIF STD 35-00).

3.1.1. Pó de ferro

Trata-se de um pó comercial de procedência da Höganäs do Brasil (Jacareí-SP), tipo AHC100.29, de elevada pureza e muito boa compressibilidade, sendo manufaturado pelo processo de atomização em água. Ele é, preferencialmente, usado para componentes sinterizados de média a alta densidade. Por compactação simples, seguida de sinterização, é possível fabricar componentes com densidade até $7,1 \text{ g/cm}^3$ em produção em massa. Devido ao formato irregular das partículas, a resistência à verde é alta, o que permite a compactação de peças com geometria complexa. A figura 3.3 ilustra a partícula de ferro atomizado AHC100.29, enquanto que a tabela 3.1 apresenta as propriedades típicas deste material.

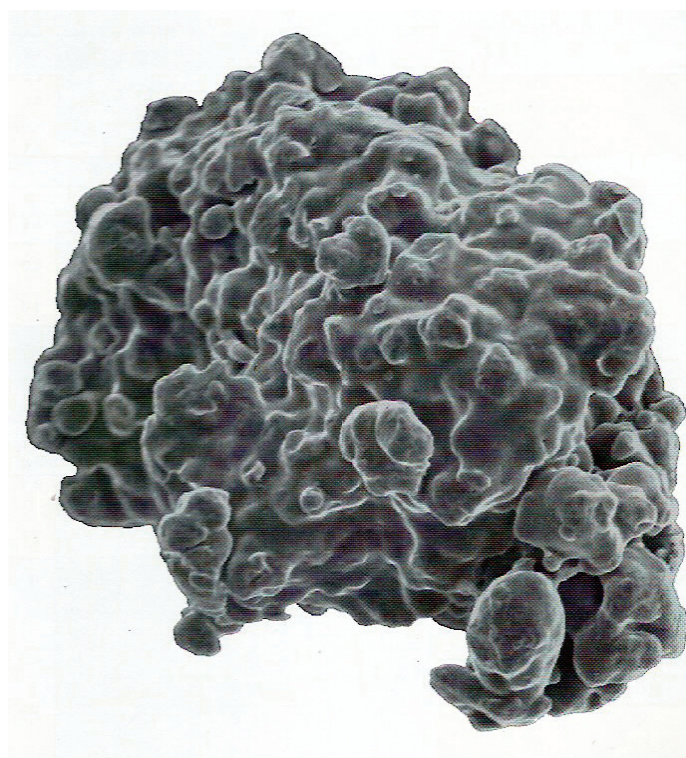


Figura 3.3. Partícula de ferro atomizado (AHC100.29) produzida pela Höganäs (Höganäs, 1998).

Tabela 3.1. Propriedades do pó de ferro Höganäs AHC100.29 (Höganäs, 2006).

propriedade	valor
densidade aparente	2,99 g/cm ³
escoabilidade	24 s/50g
composição química	C – menor que 0,01%
ensaio de perda de hidrogênio	0,08%

3.1.2. Pó de cobre

Trata-se de um pó comercial de procedência da Termosinter (Guaratinguetá-SP), tipo TMM, obtido pelo processo de atomização em água. A tabela 3.2 apresenta as propriedades típicas deste material.

Tabela 3.2. Propriedades do pó de cobre Termosinter TMM (Termosinter, 2006).

propriedade	valor
densidade aparente	2,4-2,8 g/cm ³
escoabilidade	30-50 s/50g
composição química	Cu – 99,5% mínimo

3.1.3. Grafita

Trata-se de um pó comercial de procedência da Nacional de Grafite (São Paulo-SP), tipo Micrograf 9925MP. A tabela 3.3 apresenta as propriedades típicas deste material.

Tabela 3.3. Propriedades do pó de grafita Nacional de Grafite Micrograf 9925MP (Nacional de Grafite, 2004).

propriedade	valor
carbono	99%-min.
cinzas	1%-máx.
umidade	0,3%

3.1.4. Estearato de zinco

Trata-se de um lubrificante sólido à base de ácido esteárico contendo zinco de procedência da Comarplast Indústria e Comércio Ltda (São Paulo-SP). Além da metalurgia do pó, este material é comumente aplicado em tintas e vernizes, borrachas, compostos de PVC, polietileno e polipropileno e no processo de trefilação. A tabela 3.4 apresenta as propriedades típicas deste material.

Tabela 3.4. Propriedades do lubrificante sólido (Comarplast, 2006).

propriedade	valor
acidez livre	2,0%-máx.
ponto de fusão	120-130 °C
umidade	1,0%-máx
cinzas	12,5-16,5%

3.2. Método de obtenção das amostras sinterizadas

3.2.1. Mistura

Esta etapa seguiu o roteiro da ordem de processo de mistura da liga 864 (Forjisinter, 2006) quando, uma massa de pó metálico de 400 kg na porcentagem anteriormente descrita, foi colocada em um misturador tipo Y de 3000 kg de capacidade. O misturador foi acionado em duas etapas com distintas velocidades: etapa 1 (4-5 rpm) e etapa 2 (5-6 rpm). A etapa 1 consumiu 10 minutos, sendo que o tempo total para a obtenção de uma mistura homogênea foi de 60 minutos.

3.2.2. Compactação

No processo de compactação unidirecional das buchas cilíndricas foi utilizado uma prensa mecânica de 60t, com dupla ação e mesa flutuante, conforme a figura 3.4. O ferramental tem como componentes principais a matriz, punção superior, punção inferior e macho, conforme mostra a figura 3.5 (a). A figura 3.5 (b) apresenta o ferramental montado através do corte AA. A matriz de compactação, por sua vez, é composta por um núcleo de metal duro inserido sobre interferência em uma carcaça de aço de construção mecânica (VM40).

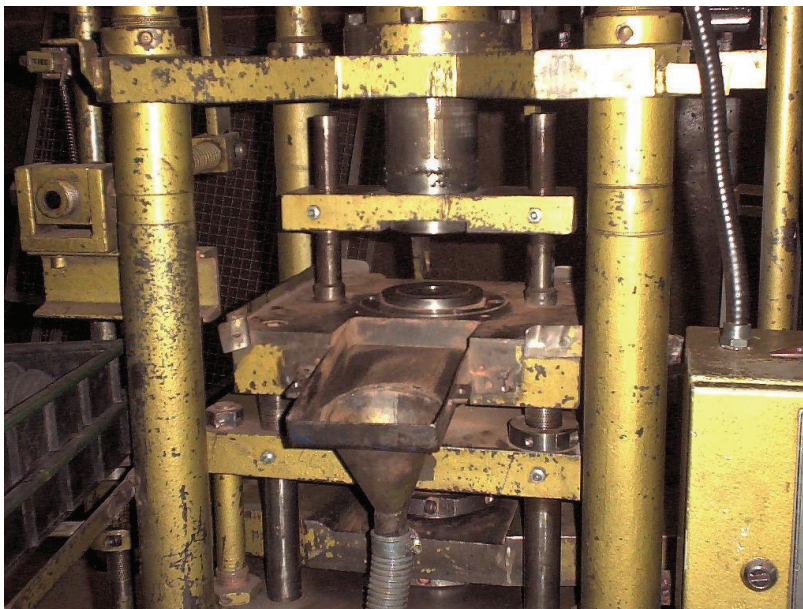


Figura 3.4. Prensa mecânica utilizada para a consolidação do pó metálico (Cortesia da Forjisinter Ind. e Com. Ltda.).

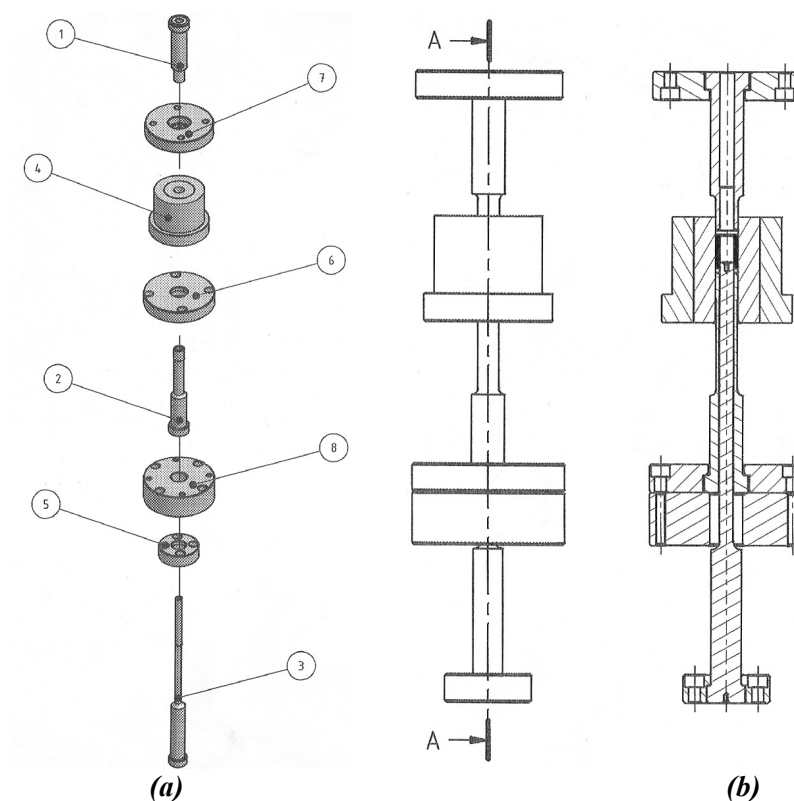


Figura 3.5 (a). Componentes do ferramental de compactação. (1) punção superior; (2) punção inferior; (3) macho; (4) matriz; (5) adaptador do macho; (6) adaptador do punção inferior; (7) adaptador do punção superior; (8) placa de choque. Figura 3.5 (b). Conjunto montado (Forjisinter, 2005).

3.2.3. Sinterização

As amostras foram sinterizadas, na temperatura de 1090°C, em um forno contínuo de portas abertas com atmosfera controlada de nitrogênio/hidrogênio (90N₂10H₂), conforme a figura 3.6. O forno é alimentado através de uma esteira de aço inoxidável, sendo o mesmo aquecido através de resistências elétricas nas duas primeiras zonas e resfriamento controlado por água circulante na terceira zona. Nesta etapa do processo, pode-se avaliar o nível de sinterização das amostras (relação temperatura/tempo), o qual está relacionado com o tipo de poro formado: os poros irregulares resultam da baixa temperatura e baixo tempo de sinterização, enquanto que a presença de poros redondos revela que a etapa de sinterização foi realizada de forma adequada. Tempos muito prolongados levam à formação de poros com diâmetros elevados, devido à incorporação de poros com menores diâmetros.



Figura 3.6. Forno contínuo (entrada) utilizado para promover a ligação das partículas metálicas (Cortesia da Forjisinter Ind. e Com. Ltda.).

3.2.4. Calibragem

Devido à possibilidade de existirem pequenas variações dimensionais e geométricas (ovalização dos diâmetros interno e externo da bucha) após a sinterização, as amostras foram calibradas em uma prensa mecânica comum, tipo C, com alimentação automática por sistema de prato vibratório. A taxa de deformação envolvida foi inferior a 1%.

3.3. Peça sinterizada final

Em condições comerciais, a bucha cilíndrica autolubrificante, cujas dimensões nominais estão apresentadas na figura 3.7, apresenta aplicação automotiva, sendo destinada ao sistema da coluna de direção de veículos automotores. Escolheu-se esta peça não devido ao seu propósito de uso, mas sim por apresentar um grande volume de poros (interconectados), os quais representam um desafio ao tratamento superficial galvânico. Portanto, buscou-se de forma exaustiva a selagem dos poros através das sucessivas etapas de pré-tratamento e deposição eletrolítica e química, sem a aplicação de resinas ou ceras. Para esta finalidade, produziram-se 252 amostras com índices de porosidade conhecidos, traduzidos pela densidade do compactado no intervalo de 5,4 a 6,6 g/cm³, variando-se em 0,2 g/cm³. Isto representa um lote de 36 peças para cada valor de densidade. Estes componentes foram cuidadosamente armazenados em lotes de 12 peças embaladas à vacuo, para que fossem minimizados os efeitos de oxidação.

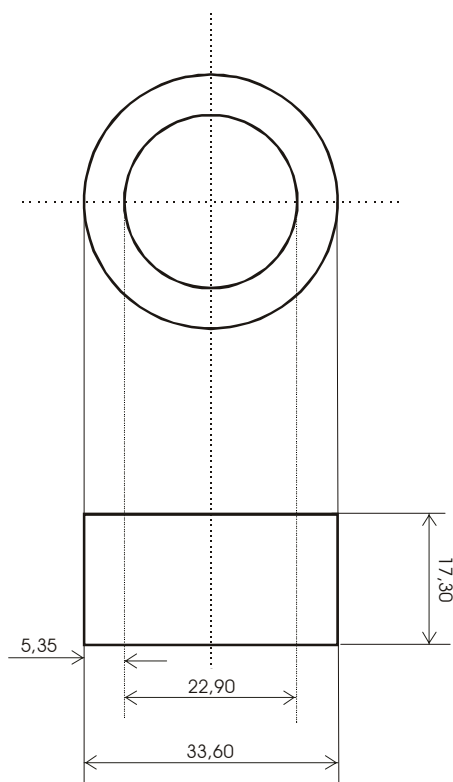


Figura 3.7. Dimensões nominais da bucha cilíndrica estrutural sinterizada à base de ferro.

3.4. Caracterização do sinterizado

3.4.1. Análise metalográfica

As amostras utilizadas neste trabalho foram cortadas com disco abrasivo adequado mediante o uso de líquido refrigerante à base de água com inibidor de corrosão. Após o corte, as amostras foram cuidadosamente limpas em ultrassom para a eliminação de resíduos abrasivos, lascas de material e impurezas presentes nos poros. Posteriormente, as amostras foram embutidas à quente em baquelite, com a secção transversal exposta na face a ser trabalhada. Deve-se observar que a secção transversal considerada é aquela que representa a direção de compactação da amostra. Desta forma, as amostras foram lixadas segundo a seguinte sequência granulométrica: 180, 320, 400, 600, 800 e 1200. Com o objetivo de deixar as amostras em boas condições de visualização ao microscópio, foram polidas em feltro com pasta de diamante, na seguinte ordem granulométrica decrescente: 6 μm , 1 μm e 0,25 μm (ASTM E3-80).

Após a preparação metalográfica, as amostras foram caracterizadas pelo programa de aquisição de imagens Q500MC Leica acoplado ao microscópio óptico Zeiss Neophot 32. Fez-se uma macro-análise de cada amostra (ampliação de 10x) através da divisão da secção transversal em três regiões de análise, com o intuito de se estudar o processo de compactação e a distribuição da porosidade.

3.4.2. Comportamento dimensional

O comportamento dimensional do compactado verde ao ser extraído da matriz de compactação é de expansão (+0,25%), sendo este fenômeno denominado efeito de recuperação elástica (*"spring back"*), confirmando o Manual Höganäs Iron and Steel Powders for Sintered Components (1998). Adicionalmente, o comportamento dimensional da peça após sinterização também foi de expansão (+0,30%). Isto significa que, para se atingir as medidas nominais de projeto, a matriz de compactação à verde, neste caso, deve ser 0,55% menor.

3.4.3. Densidade hidrostática (ASTM B311-02)

Na determinação da densidade hidrostática dos componentes sinterizados, utilizou-se a equação (2.1). A determinação do volume do corpo sinterizado, resultado da diferença entre a massa do corpo sinterizado pesado ao ar e imerso em água, foi obtida através da montagem de aparato descrito pela norma ASTM B311-02.

Durante o processo de produção de cada conjunto de amostras de mesma densidade (5,4, 5,6, 5,8, 6,0, 6,2, 6,4, 6,6 g/cm³), adotou-se o seguinte procedimento:

- a) compactação da primeira peça;
- b) determinação da massa da primeira peça;
- c) medição da densidade através do método hidrostático;
- d) ajuste da densidade: de acordo com o resultado obtido, a densidade desejada foi alcançada pelo incremento ou redução da quantidade de pó metálico;
- e) produção dos demais corpos de prova de mesma densidade.

Torna-se importante salientar que a massa de pó é composta por partículas de tamanho não uniforme, seguindo uma distribuição Gaussiana. Portanto, não se pode garantir um preenchimento com massas exatamente iguais a cada ciclo de produção. Esta constatação leva, na prática comercial, a existência de uma faixa de tolerância de densidade relativamente ampla, ou seja, são considerados normais quatro décimos ($\pm 0,2$) para a densidade medida em gramas por centímetro cúbico.

3.4.4. Resistência à ruptura radial (MPIF STD 35-00)

Como aparato de ensaio, utilizou-se um equipamento servo-hidráulico para ensaios mecânicos, marca MTS, modelo Test Stan II, conforme ilustra a figura 3.8 (a). O corpo sinterizado é colocado entre as bases planas da máquina de modo que a carga seja aplicada na direção normal ao eixo longitudinal da peça, como mostra a figura 3.8 (b). O procedimento de carga deve ocorrer com aplicação de velocidade uniforme (0,05 mm/s) até a ocorrência da primeira trinca.



(a)



(b)

Figura 3.8 (a). Equipamento servo-hidráulico para ensaios mecânicos. (b) Disposição da amostra durante o ensaio de resistência à ruptura radial.

3.4.5. Dureza Aparente (ASTM E92-03 / ISO 4498-05)

O procedimento de ensaio de dureza aparente é aplicável à peças cuja dureza de sinterização seja praticamente uniforme até uma profundidade de 5 mm abaixo da superfície. A este grupo pertencem peças no estado sinterizado, com ou sem calibração e sem nenhum tratamento posterior, ou peças com tratamento térmico posterior.

O aparelho de ensaio utilizado foi um durômetro escala Vickers/Brinell, marca Veb Werkstoffprüfmaschinen, conforme especificações constantes na norma ASTM E92-03. De acordo com a norma ISO 4498-05, escolheu-se a escala HV5. Após a determinação da escala, foram realizadas 5 impressões equidistantes na face superior da amostra, sendo o teste aplicado a três amostras de mesma densidade.

3.5. Tratamento superficial galvânico-materiais

3.5.1. Substrato

Recobriram-se, química e eletroliticamente, as peças estruturais sinterizadas à base de ferro com densidades 5,4, 5,6, 5,8, 6,0, 6,2, 6,4 e 6,6 g/cm³. Durante a fase de pré-tratamento, as peças foram submetidas ao jateamento com microesferas de vidro para a remoção dos óxidos superficiais presentes. Posteriormente, foram lavadas em ultrassom e desengraxadas eletroliticamente. O equipamento de ultrassom tem a capacidade de expulsar os eletrólitos retidos no interior dos poros durante as etapas de recobrimento. O desengraxante eletrolítico, fornecido pela empresa Surtec do Brasil Ltda., remove graxas e deixa um filme fino de cobre sobre o substrato, preparando-o para o receber as demais camadas metálicas. Torna-se fundamental que, após o desengraxe eletrolítico, as peças sejam rapidamente encaminhadas ao processo subsequente, pois o fino filme de cobre se oxida rapidamente, o que pode prejudicar a aderência das demais camadas.

3.5.2. Eletrólitos de zinco

Os revestimentos de zinco foram obtidos pela utilização dos processos Surtec ZinConium 2000[®] (processo de zinco alcalino sem cianeto) e Surtec 758-B[®], cujas condições operacionais e principais constituintes estão descritos nas tabelas 2.6 e 2.7 deste trabalho.

3.5.3. Eletrólito de zinco-níquel

Os revestimentos de zinco-níquel foram obtidos pela utilização do processo Surtec 715-B[®], cujas condições operacionais e principais constituintes estão descritos na tabela 2.10 deste trabalho.

3.5.4. Eletrólitos de cobre

Os revestimentos de cobre foram obtidos pela utilização do processo Surtec Intercobre 715-B[®] (eletrólito de cobre ácido) e pelo eletrólito alcalino formulado segundo fórmula da Alfa Galvano-Química Ltda. As condições operacionais e principais constituintes destes banhos estão descritos nas tabelas 2.11 e 2.12 deste trabalho.

3.5.5. Eletrólito de estanho

Os revestimentos de estanho foram obtidos pela utilização do processo Surtec 821-B[®], cujas condições operacionais e principais constituintes estão descritos na tabela 2.13 deste trabalho.

3.5.6. Eletrólito de níquel

Os revestimentos de níquel foram obtidos pela utilização dos processos Coventia Niplat Millennium[®], cujas condições operacionais e principais constituintes estão descritos na tabela 3.5.

Tabela 3.5. Principais parâmetros e constituintes para o processo Coventya Niplat Millennium® (Coventya, 2006).

constituintes	concentração (g/l)
sulfato de níquel	250-270
cloreto de níquel	50-70
ácido bórico	40-45
pH	4,2-4,8
temperatura	50-60°C
densidade de corrente catódica	2-10 A/dm ²

3.5.7. Eletrólito de níquel autocatalítico

Os revestimentos de níquel autocatalítico foram obtidos pela utilização do processo de níquel químico brilhante Surtec 830B®, cujas condições operacionais estão descritas nas tabela 3.6.

Tabela 3.6. Condições operacionais para o processo Surtec 830B® (Surtec do Brasil, 2000).

parâmetro	valor
temperatura	85-95°C
pH	4,6-4,9
concentração de níquel metálico	5-6 g/l
teor de fósforo	6-8 %at

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

3.5.8. Passivação trivalente azul

Os revestimentos de zinco e zinco-níquel foram submetidos à cromatização azul trivalente de alta resistência à corrosão descrita pelo processo Surtec 662®, cujas condições operacionais estão descritas na tabela 3.7.

Tabela 3.7. Condições operacionais para o processo Surtec 662[®] (Surtec do Brasil, 2003).

parâmetro	valor
temperatura	15-30°C
pH	1,7-2,2
tempo de imersão	15-60 s
agitação	movimento da gancheira/agitação a ar

3.6. Tratamento superficial galvânico-métodos

Os revestimentos eletrolíticos de zinco e zinco-níquel, assim como a deposição autocatalítica de níquel, foram obtidos através de eletrólitos e técnicas utilizadas para os materiais classificados como convencionais. Com esse intuito, utilizou-se das linhas galvânicas da empresa Supercromo Beneficiamento de Metais Ltda., sediada na cidade de Campinas, Estado de São Paulo. Ao se realizar o tratamento em uma linha de produção pré-existente, dá-se um caráter de aplicação prática aos resultados deste trabalho, desde que sejam respeitadas as condições operacionais de cada eletrólito. Portanto, antes de cada deposição química ou eletrolítica, amostras das soluções de revestimentos foram enviadas aos respectivos fornecedores para que fosse assegurada o equilíbrio das mesmas.

Para a deposição química e eletrolítica foram estudados métodos, descritos neste trabalho como rotas de desenvolvimento, com o objetivo de se obter depósitos com boa cobertura e aparência (análise qualitativa), livres de produtos de migração oriundos dos eletrólitos, características que garantiriam uma prolongada resistência à corrosão. Buscou-se a selagem eletrolítica da porosidade, dispensando-se a impregnação com resinas acrílicas e ceras. Justifica-se a selagem eletrolítica pelo conceito de que todo o processo fique restrito ao ambiente do tratamento superficial galvânico, garantindo, desta maneira, redução no custo de produção, além dos inconvenientes (injúrias) causados pelo armazenamento e transporte destes materiais em outros estabelecimentos industriais.

3.7. Análise do tratamento superficial galvânico e ensaios

3.7.1. Análise metalográfica

A técnica metalográfica foi realizada de acordo com a norma ASTM E3-80, segundo descrição presente no item 3.3.1 deste trabalho.

3.7.2. Determinação da espessura do revestimento

Para a determinação da espessura do revestimento e análise qualitativa da interação revestimento/substrato, fez-se uso do software de aquisição Q500MC Leica, acoplado ao microscópio óptico Zeiss Neophot 32, através de uma ampliação de 200x (micro-análise). Quando aplicável, foram realizadas 10 medidas de espessura para cada amostra, atentando-se sempre para que a medição ocorresse nas regiões em que o depósito estivesse plenamente aderido ao substrato. O software fornece o estudo estatístico do conjunto de medidas, composto pela média e desvio padrão da média.

3.7.3. Determinação do conteúdo dos elementos níquel e fósforo

O conteúdo de níquel das amostras revestidas com zinco-liga, assim como o conteúdo de fósforo das amostras revestidas com níquel químico, foi determinado através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Jeol, modelo JXA-840A. Foram escolhidos três pontos distintos, próximos ao centro da amostra, na tentativa de se evitar a influência das bordas. O sistema de micro-análise por EDS, acoplado ao MEV, através dos picos de emissão de energia, permite a quantificação dos elementos constituintes em termos de porcentagem atômica ou porcentagem em peso.

3.7.4. Ensaio de névoa salina (ASTM B117-03)

Os denominados ensaios de corrosão são realizados com o objetivo de caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão. A corrosão dos materiais metálicos é influenciada por vários fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não havendo, portanto, um único método de ensaio de corrosão.

Os ensaios de laboratório, por sua vez, são utilizados para a obtenção mais rápida de resultados quando comparados aos ensaios de campo, porém estes meios corrosivos geralmente não produzem condições reais da prática, sendo desaconselhável aplicar diretamente seus resultados sem que haja uma adequada análise dos mesmos (Gentil, 1996).

Os corpos de prova, resultantes das rotas ótimas de desenvolvimento dos depósitos eletrolíticos (zinco e zinco-níquel) e químico (níquel autocatalítico), foram caracterizados através do ensaio de névoa salina (“*salt spray*”), de acordo com a norma ASTM B117-03, o qual é amplamente aceito no ambiente acadêmico e industrial. O ensaio foi realizado no laboratório da empresa Galtron Química Indústria e Comércio Ltda. (Campinas-SP), sendo as amostras submetidas à exposição contínua à solução de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 5%; temperatura no interior da câmara de $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$; pH de 6,5 a 7,2 e quantidade de névoa pulverizada de 1 a 2 ml/h, sendo que o coletor apresenta área de 10 cm². O intervalo de abertura do aparato de ensaio foi de 8 horas.

Para a descrição dos resultados, gerou-se o relatório de ensaio nº SS071206. Observou-se o tempo para o aparecimento de corrosão branca (depósitos eletrolíticos) e corrosão vermelha (depósitos eletrolíticos e autocatalítico), assim como o local de surgimento e distribuição dos ataques corrosivos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho estão divididos em dois temas, caracterizados pela obtenção das amostras produzidas via metalurgia do pó e pelo tratamento superficial químico e eletrolítico. As figuras 4.1 a 4.7 representam as macrografias ópticas da secção transversal das amostras sinterizadas, divididas em três regiões de análise: (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior. A tabela 4.1 apresenta a relação entre densidade das amostras e o índice de porosidade total das mesmas. As figuras 4.8 e 4.9 demonstram, nesta ordem, o comportamento dos corpos de prova quanto à resistência mecânica, traduzida pelos ensaios de resistência à ruptura radial e dureza aparente. Caracterizados os corpos sinterizados (substrato para as operações secundárias), inicia-se a análise do tratamento superficial galvânico. As tabelas 4.3, 4.6 e 4.9 apresentam, respectivamente, as rotas desenvolvidas para a obtenção dos revestimentos de zinco, zinco-níquel e níquel químico, enquanto que as tabelas 4.4, 4.7 e 4.10 apresentam os tempos de cada processo envolvido na deposição destes metais. As figuras 4.10 a 4.12, por sua vez, apresentam as micrografias para as rotas ótimas de desenvolvimento dos revestimentos de zinco, zinco-liga e níquel químico. Quando aplicável, determinou-se a espessura dos depósitos, assim como os conteúdos de níquel (revestimentos zinco-liga) e fósforo (revestimentos de níquel químico), sendo estes valores encontrados nas tabelas 4.5, 4.8 e 4.11. Finalmente, avaliou-se a interação do revestimento/substrato, além do comportamento das amostras revestidas no ensaio de névoa salina (tabelas 4.11, 4.12 e 4.13).

4.1. Caracterização das amostras sinterizadas

4.1.1. Perfil de distribuição de porosidade dos substratos sinterizados.

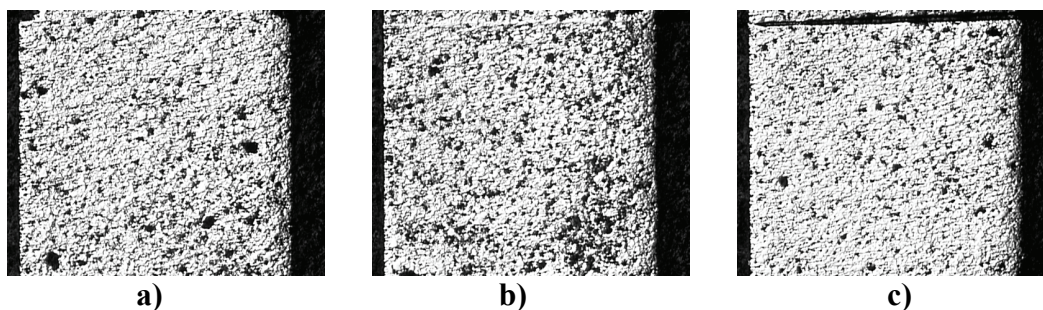


Figura 4.1. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 5,4 g/cm³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior.

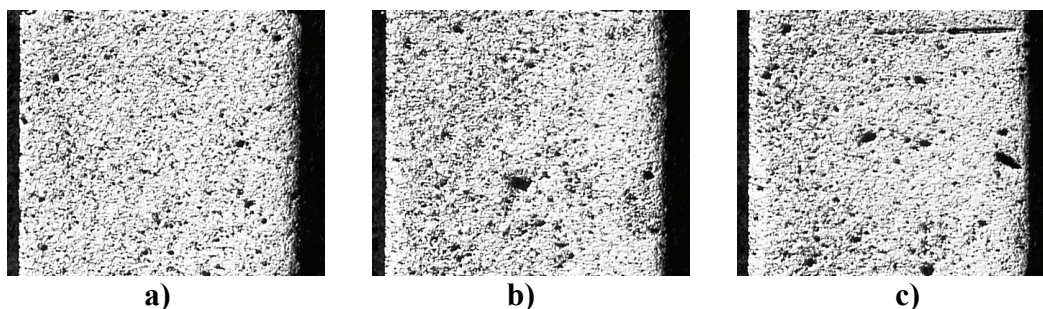


Figura 4.2. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 5,6 g/cm³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior.

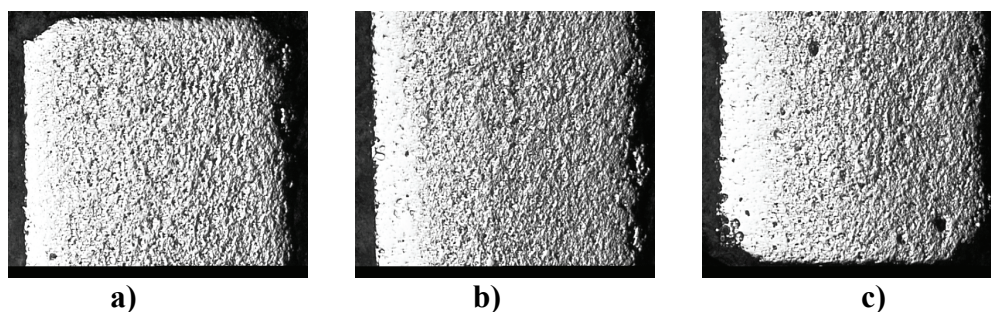


Figura 4.3. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade 5,8 g/cm³ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior.

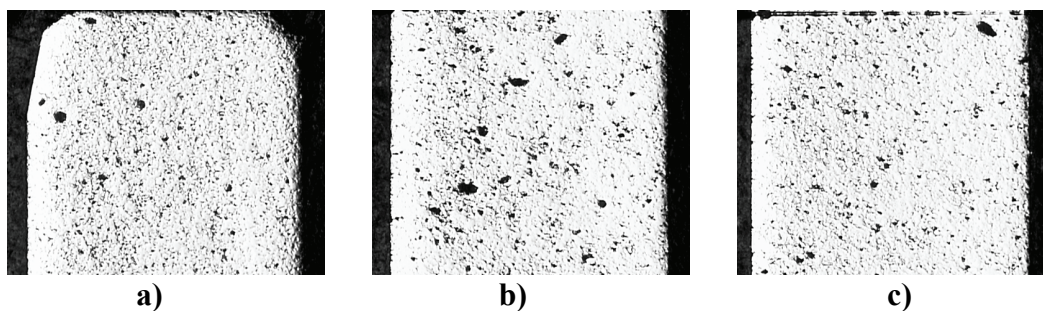


Figura 4.4. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade $6,0 \text{ g/cm}^3$ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior.

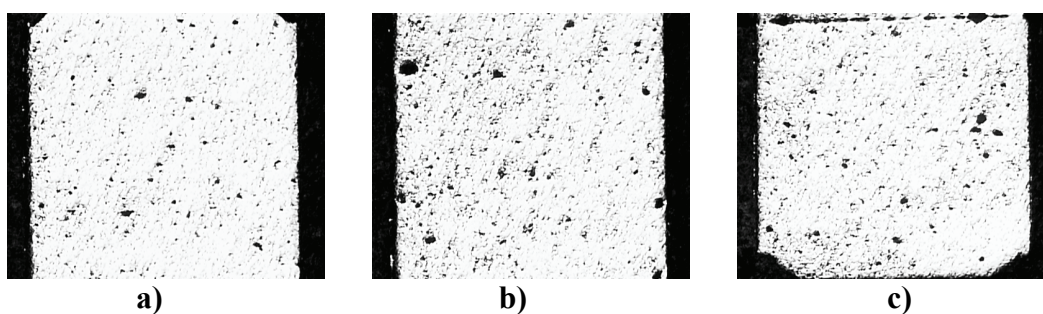


Figura 4.5. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade $6,2 \text{ g/cm}^3$ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior.

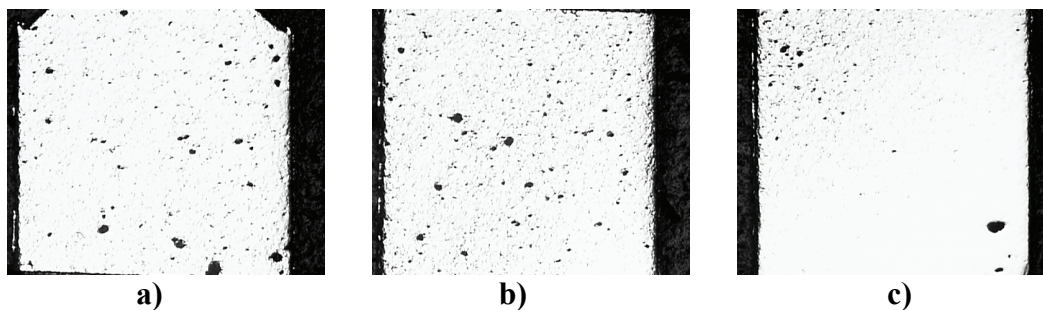


Figura 4.6. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade $6,4 \text{ g/cm}^3$ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior.

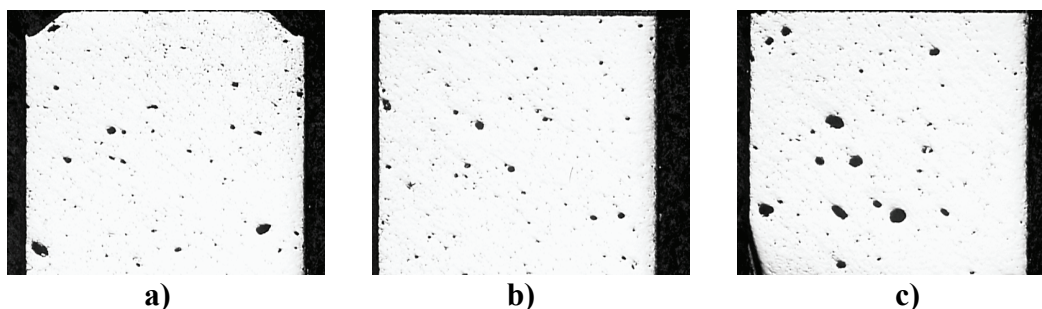


Figura 4.7. Macrografias ópticas da secção transversal pertencente à amostra sinterizada de densidade $6,6 \text{ g/cm}^3$ (ampliação de 10x, sem ataque químico). (a) extremo superior; (b) centro e (c) extremo inferior.

Analisando-se as figuras 4.1 a 4.7, pode-se afirmar que a distribuição de porosidade é considerada aceitável, havendo redução nas extremidades da peça em função da ação da ferramenta de compactação uniaxial de dupla ação e, conseqüente, elevação da densidade. Na região central (b), nota-se um maior número de poros e uma diminuição da densidade (zona neutra). Quanto ao nível de sinterização, observa-se a presença de poros arredondados uniformemente distribuídos, indicando que a etapa de sinterização foi realizada de forma adequada. A presença de grandes poros, mesmo nas densidades mais elevadas, pode estar relacionada ao espaço vazio deixado pela sublimação do lubrificante sólido à base de ácido esteárico contendo zinco ou, ainda, pela difusão do cobre na matriz de ferro.

4.1.2. Determinação da porosidade total

A porosidade total (somatória da porosidade interconectada + porosidade fechada) é o inverso da densidade do corpo sinterizado. Levando-se em consideração que a densidade do ferro puro é $7,87 \text{ g/cm}^3$, a tabela 4.1 apresenta os valores desta propriedade para as respectivas densidades dos compactados à base de ferro.

Tabela 4.1. Densidade *versus* porosidade total para o ferro puro.

densidade (g/cm³)	porosidade total (%)
5,4	31,39
5,6	28,84
5,8	26,30
6,0	23,76
6,2	21,22
6,4	18,68
6,6	16,14

Para os limites de densidade aplicados neste trabalho (5,4 a 6,6 g/cm³), o nível de porosidade total, definido pela somatória de poros abertos, interconectados e conectados com a superfície, está restrito ao intervalo de 31,39 a 16,14%. Diferenças resultantes da inclusão dos elementos de liga (cobre e grafita), nas concentrações em estudo, podem afetar os valores de porosidade total tabelados na segunda ou terceira casa decimal. Os elevados índices de porosidade total favorecem a retenção de eletrólitos, afetando diretamente a deposição eletrolítica e química subsequente.

4.1.3. Propriedades de resistência mecânica

a) resistência à ruptura radial

A tabela 4.2 apresenta as cargas médias encontradas em ensaios para o aparecimento da primeira trinca, assim como os valores calculados da constante de resistência do material (K).

Tabela 4.2. Densidade *versus* constante de resistência (K).

densidade	carga média (N)	K calculado (MPa)
5,4	3142 ± 38	179 ± 2
5,6	4172 ± 98	238 ± 6
5,8	5012 ± 73	285 ± 4
6,0	6048 ± 116	345 ± 7
6,2	6577 ± 63	375 ± 4
6,4	8408 ± 83	479 ± 5
6,6	9327 ± 99	532 ± 6

Já a figura 4.8 mostra o comportamento dos corpos de prova sinterizados quando submetidos ao ensaio de resistência à ruptura radial.

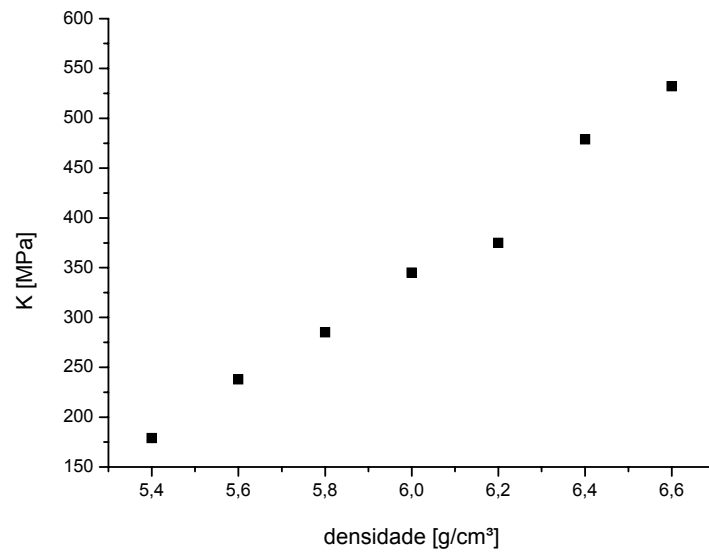


Figura 4.8. Gráfico da densidade [g/cm³] do corpo de prova sinterizado *versus* constante de resistência do material (K) [N/mm²].

b) dureza aparente

A figura 4.9 mostra o comportamento dos corpos de prova sinterizados quando submetidos ao ensaio de dureza aparente.

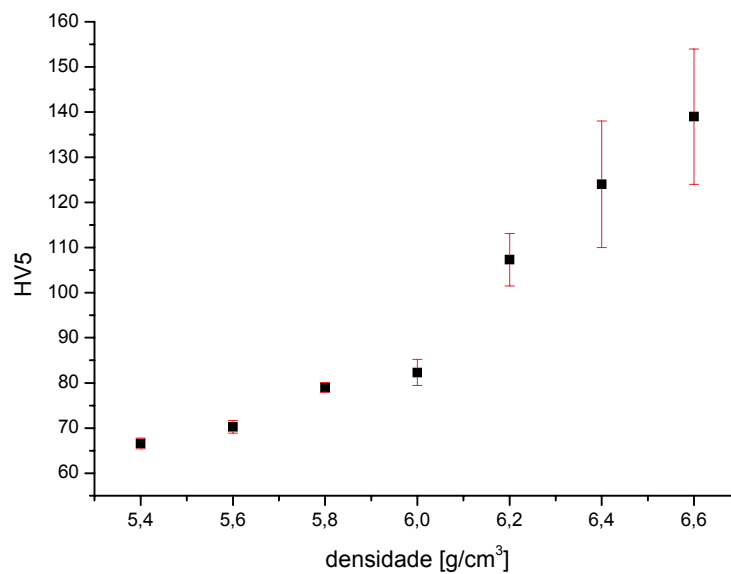


Figura 4.9. Gráfico da densidade [g/cm³] do corpo de prova sinterizado *versus* dureza HV5.

As figuras 4.8 e 4.9 mostram que as propriedades de resistência mecânica são diretamente proporcionais à faixa de densidade considerada. Assim sendo, elevando-se a densidade, elevam-se também as propriedades de resistência mecânica. Considerando-se a normalização de referência (MPIF STD 35-00), o material em estudo possui especificação da constante de resistência à compressão radial (K) mínima de 280 MPa para a densidade entre 6,0 e 6,4 g/cm³. O valor de K calculado, em função da carga média encontrada em ensaio, foi de 345 MPa para a mesma faixa de densidade. Portanto, as amostras atendem as especificações técnicas de resistência à ruptura radial mínimas previstas em norma. Em relação ao ensaio de dureza aparente, a dispersão encontrada para os valores de dureza acima de 6,4 g/cm³ é função da utilização da escala preliminar HV5 para todas as condições de densidade.

4.2. Análise do tratamento superficial químico e eletrolítico

4.2.1. Eletrodeposição de zinco

Para a eletrodeposição de zinco foram executadas cinco rotas de desenvolvimento, as quais estão resumidas na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Desenvolvimento da eletrodeposição de zinco nas amostras sinterizadas.

processo	rota 1	rota 2	rota 3	rota 4	rota 5
jateamento	X	X	X	X	X
desengraxe eletrolítico	X	X	X	X	X
cobre alcalino		X	X	X	
estanho ácido				X	X
zinco alcalino	X	X	X	X	X
zinco ácido			X	X	X
passivação trivalente	X	X	X	X	X

A rota nº1 é uma sequência “clássica” utilizada na galvanoplastia para a deposição de zinco. Quando submetidas a este procedimento, as amostras sinterizadas apresentaram oxidação imediatamente após a passivação trivalente, pois a espessura da camada de zinco foi insuficiente para o recebimento da camada de conversão de cromato.

Já a rota nº2 é resultado da rota nº 1 mais a inclusão do depósito de cobre alcalino. O revestimento de cobre alcalino possui a habilidade de promover um nivelamento da superfície a ser tratada, além de proteger contra a corrosão (Bertazzoli, 1990). A camada de zinco alcalino posterior se mostrou insuficiente em todas as condições de densidade em estudo, não oferecendo condições de receber o filme de passivação. Até este momento, somente eletrólitos alcalinos haviam sido selecionados, já que os eletrólitos ácidos são agressivos ao substrato caso fiquem retidos no interior dos poros.

A rota nº3, por sua vez, é resultado da rota nº2 mais a inclusão do depósito de zinco ácido. Os depósitos provenientes deste tipo de eletrólito são mais uniformes e de melhor aspecto visual, quando comparados aos depósitos provenientes de soluções cianídricas (Tencer, 2005). Além disso, a zincagem ácida é mais flexível em termos de compatibilidade com outros substratos (Marzano et al, 2002). Verificou-se que as camadas resultantes desta rota apresentaram boa cobertura e aparência após a passivação. Porém, quando armazenadas ao ar livre, as amostras apresentaram corrosão branca e vermelha limitada à zona neutra. A intensidade dos ataques corrosivos é maior nas amostras de menor densidade.

Para a rota nº4, agregou-se a eletrodeposição de estanho ácido à rota nº3, o qual possibilitou camadas de zinco com boa cobertura, isentas de manchas causadas pela exudação dos eletrólitos. Comumente, deposita-se estanho para proteger o aço contra a corrosão atmosférica e sobre revestimentos de cobre para promover brasagem (Ross, 1988). Neste caso, somado à proteção contra a corrosão, buscou-se utilizar deste metal para auxiliar o cobre como agente selante eletrolítico da porosidade superficial. Esta aplicação provém da experiência prática dos técnicos da área galvânica. Definiu-se a rota nº4 como a rota ótima para a deposição de zinco sobre corpos sinterizados com os índices de porosidade em estudo.

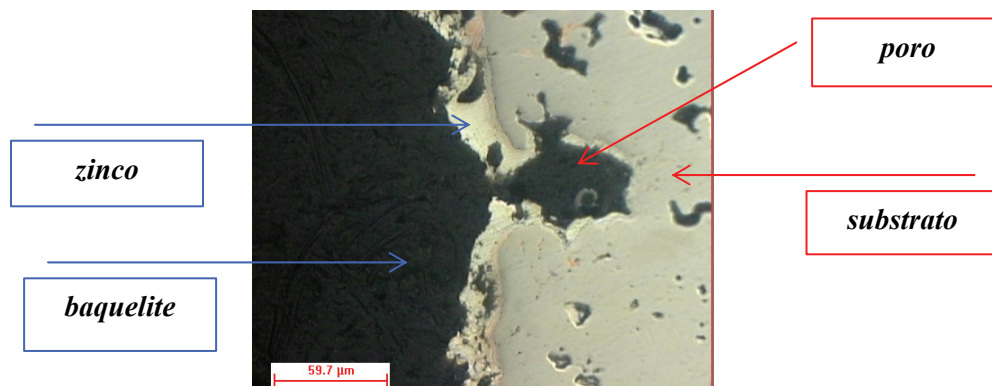
Finalmente, a rota nº5 é a rota de nº4 subtraída a eletrodeposição de cobre através de eletrólito alcalino, o que revela uma tentativa de simplificação do desenvolvimento do processo de zincagem sobre os compactados. Porém, o depósito de zinco subsequente apresentou manchas características da exudação de eletrólitos. Assim, conclui-se que o processo de estanho ácido deve somado ao processo de cobre alcalino, sendo este último indispensável para a selagem e preparação da superfície do corpo sinterizado a ser revestido. Em função dos resultados obtidos,

pode afirmar que a zincagem de amostras sinterizadas com densidades entre 5,4 e 6,6 g/cm³ é um tratamento superficial complexo e dispendioso, pois envolve um tempo elevado de preparação e processos intermediários de maior custo relativo (cobre e estanho). A tabela 4.4 apresenta os tempos aplicados à deposição de zinco para a rota ótima de desenvolvimento.

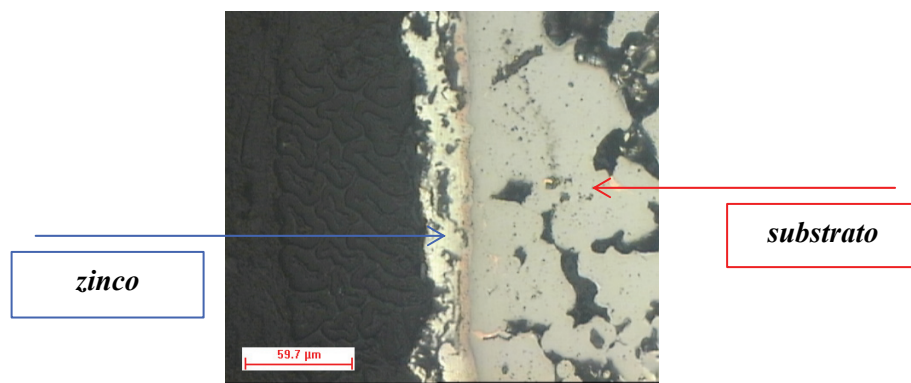
Tabela 4.4. Tempos envolvidos na eletrodeposição de zinco (rota 4).

processo	tempo (min)
desengraxe eletrolítico	0,5
cobre alcalino	1,5
estanho ácido	10
zinco alcalino	2,5
zinco ácido	15
passivação trivalente	0,5

As figuras 4.10(a), 4.10(b) e 4.10(c) mostram os revestimentos de zinco segundo a rota n°4 para as densidades 5,4, 6,0 (intermediária) e 6,6 g/cm³.



(a)



(b)

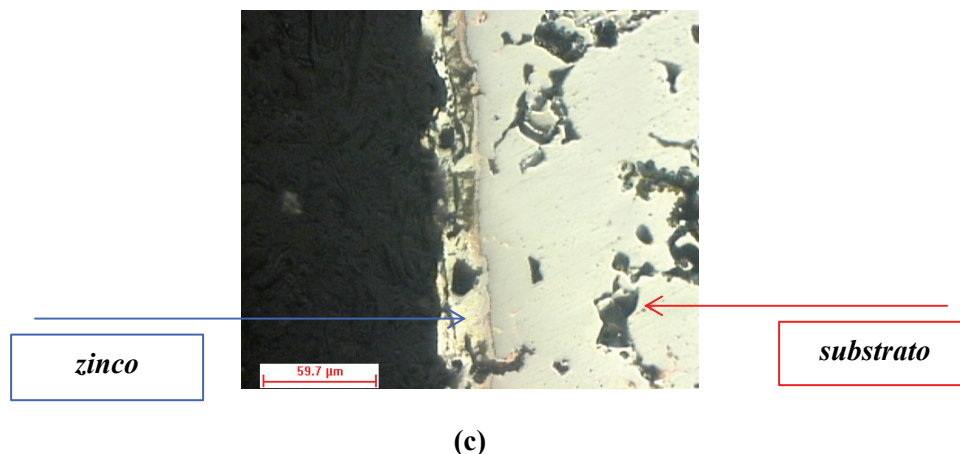


Figura 4.10. Zinco eletrodepositado, através da rota de desenvolvimento nº4, para as densidades 5,4 (a), 6,0 (b) e 6,6 g/cm³ (c).

Através da figura 4.10(a), pode-se visualizar que o depósito de zinco é poroso e apresenta dificuldade de penetração em cavidades de elevados diâmetros, as quais são comuns em amostras sinterizadas de baixa densidade. Este comportamento favorece a comunicação entre o ambiente externo e a porosidade aberta, assim como a migração de produtos de corrosão. Para densidades mais elevadas, como ilustram as figuras 4.10(a) e 4.10(b), o revestimento de zinco se apresentou mais espesso e uniforme apresentando, portanto, as melhores condições de proteger o substrato ferroso contra a corrosão. Os depósitos de cobre alcalino e estanho foram indispensáveis para a selagem dos poros e preparação das camadas posteriores, acompanhando as irregularidades do substrato, sobretudo para as condições de densidade mais elevadas. A tabela 4.5. apresenta a espessura média dos depósitos de zinco para a rota ótima de desenvolvimento. Nota-se que a espessura da camada de zinco é diretamente proporcional ao aumento da densidade, sendo que o valor encontrado para a densidade 6,6 g/cm³ é, aproximadamente, o dobro daquele encontrado para a densidade 5,4g/cm³.

Tabela 4.5. Espessura média dos depósitos de zinco para a rota de desenvolvimento nº 4.

densidade (g/cm ³)	camada (μm)
5,4	15,27 ± 1,43
6,0	24,80 ± 2,97
6,6	30,79 ± 3,83

4.2.2. Eletrodeposição de zinco-níquel

Para a eletrodeposição de zinco-níquel foram executadas duas rotas de desenvolvimento, as quais estão resumidas na tabela 4.6.

Tabela 4.6. Desenvolvimento da eletrodeposição de zinco-níquel nas amostras sinterizadas.

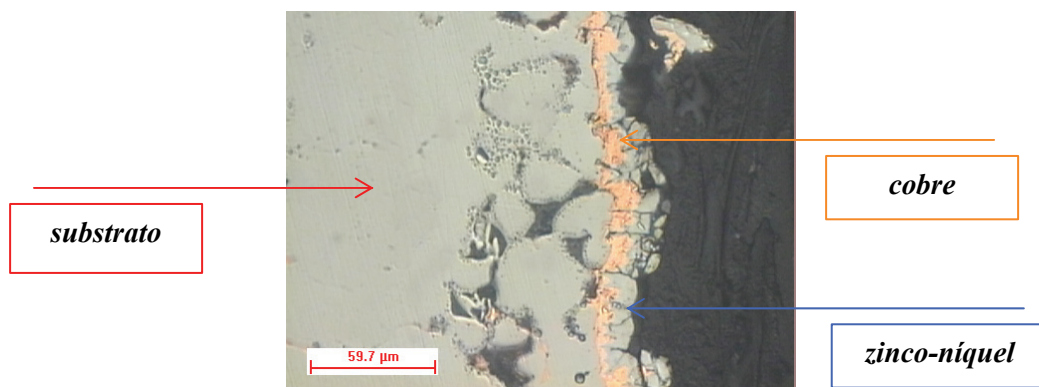
processo	rota 6	rota 7
jateamento	X	X
desengraxe eletrolítico	X	X
cobre alcalino		X
zinco-níquel	X	X
passivação trivalente	X	X

As rotas acima se diferenciam pela inclusão do processo de cobre alcalino à sequência “clássica” para a deposição de zinco-níquel, a qual está representada pela rota nº6. A adição de cobre alcalino permitiu o desenvolvimento de camadas mais espessas, uniformes e com melhor aparência. O tempo total despendido para os depósitos de zinco-níquel foi reduzido em 11 minutos quando comparados aos revestimentos de zinco puro. A tabela 4.7 apresenta os tempos aplicados à deposição de zinco para a rota ótima de desenvolvimento.

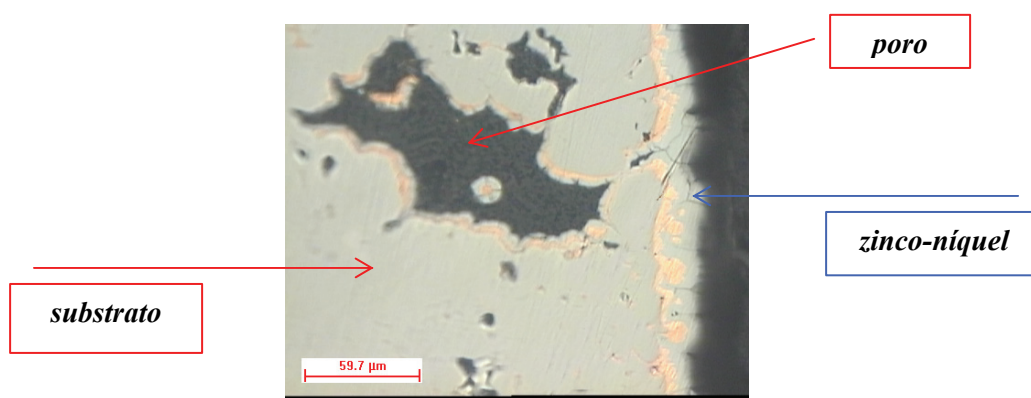
Tabela 4.7. Tempos envolvidos na eletrodeposição de zinco-níquel (rota 7).

processo	tempo (min)
desengraxe eletrolítico	0,5
cobre alcalino	3,0
zinco-níquel	15
passivação trivalente	0,5

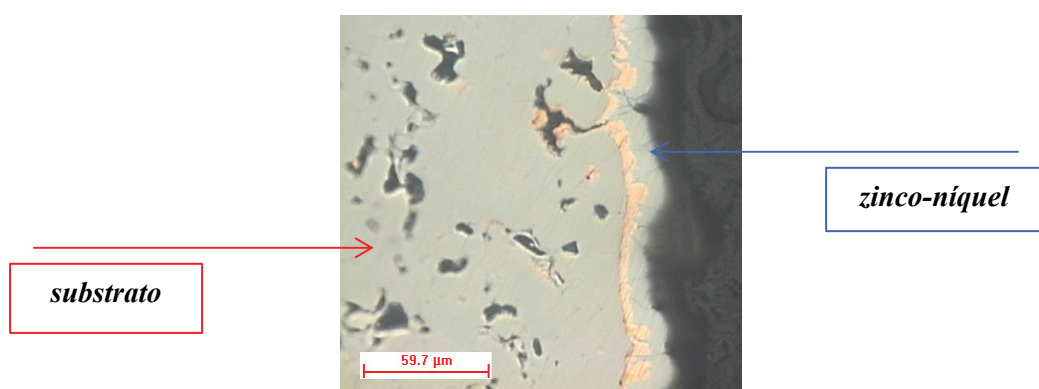
As figuras 4.11(a), 4.11(b) e 4.11(c) mostram os revestimentos de zinco-níquel segundo a rota nº7 para as densidades 5,4, 6,0 (intermediária) e 6,6 g/cm³.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11. Zinco-níquel eletrodepositado, através da rota de desenvolvimento nº7, para as densidades 5,4 (a), 6,0 (b) e 6,6 g/cm³ (c).

Analisando-se as figuras 4.11(a), 4.11(b) e 4.11(c), pode-se afirmar que, quando comparados aos revestimentos de zinco puro, os revestimentos de zinco contendo níquel mostraram melhor cobertura, isenta de poros (apenas microfissuras podem ser observadas), embora apresentem menor espessura de camada para a mesma condição de densidade. Portanto, obtiveram-se revestimentos de melhor qualidade, em menos tempo, através de procedimentos mais simples.

Em particular, a figura 4.11(a) apresenta que, mesmo para uma condição adversa de porosidade, o depósito de zinco-níquel mostrou capacidade de cobrir irregularidades da superfície do substrato. Já a figura 4.11(b) ilustra um grande poro, recoberto internamente com cobre, apesar da estreita comunicação com a superfície, mostrando a notável habilidade de penetração deste processo. Através da figura 4.11(c), pode-se observar o depósito de zinco-níquel em sua melhor condição de cobertura e aparência, a qual coincide com a densidade mais elevada ($6,6 \text{ g/cm}^3$). A tabela 4.8 apresenta a espessura média dos depósitos de zinco-níquel para a rota ótima de desenvolvimento. A espessura da camada de zinco-liga, assim como o conteúdo de níquel, é diretamente proporcional ao aumento da densidade.

Tabela 4.8. Espessura média dos depósitos de zinco-níquel para a rota de desenvolvimento nº 7.

densidade (g/cm^3)	conteúdo de Ni (at%)	camada (μm)
5,4	$7,97 \pm 0,38$	$7,88 \pm 1,64$
6,0	$8,05 \pm 0,26$	$9,81 \pm 1,61$
6,6	$9,30 \pm 0,29$	$12,32 \pm 2,14$

4.2.3. Deposição química de níquel

Para a deposição autocatalítica de zinco foram executadas três rotas de desenvolvimento, as quais estão sintetizadas na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Desenvolvimento da deposição química das amostras sinterizadas.

processo	rota 8	rota 9	rota 10
jateamento	X	X	X
desengraxe eletrolítico	X	X	X
cobre alcalino		X	X
níquel eletrolítico			X
níquel químico	X	X	X

A rota nº8 é a sequência “clássica” para o recobrimento de níquel químico em substratos ferrosos. Os depósitos provenientes desta rota apresentaram manchas resultantes da exudação de eletrólitos. A niquelação química, diferentemente dos processos de zinco e zinco-níquel, é realizada em elevada faixa de temperatura 85 a 95°C. Assim, caso o material não esteja completamente limpo através do desengraxe eletrolítico ou, ainda, haja eletrólitos retidos no substrato, manchas aparecerão durante o processo de deposição autocatalítica de níquel, pois a elevada temperatura de trabalho acelera a eliminação destas impurezas.

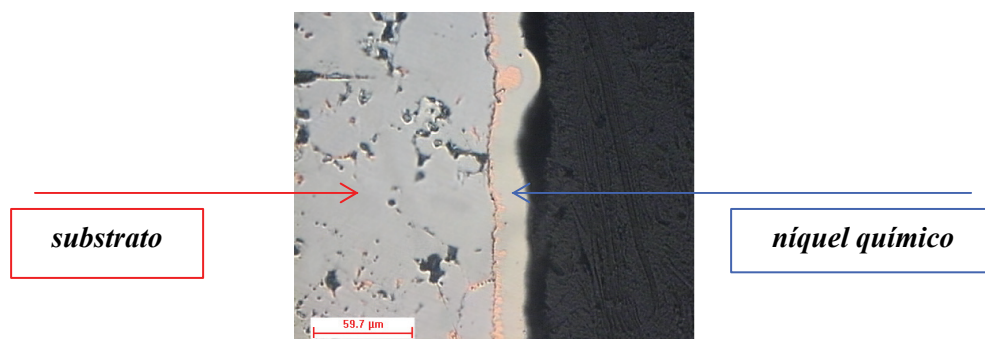
Para a rota nº9, inclui-se o depósito de cobre alcalino para a selagem da porosidade e ancoragem do revestimento subsequente de níquel químico. Os depósitos resultantes desta rota apresentaram boa cobertura e aparência, porém, quando submetidas à preparação metalográfica, as camadas se desprenderam facilmente do substrato durante as etapas de corte e polimento das amostras. Este problema pode estar relacionado à oxidação da camada de cobre alcalino sobre a qual foram depositadas camadas de reduzida espessura de níquel.

Na rota nº10 foram alcançadas camadas mais espessas de níquel químico pela adição de níquel eletrolítico ao processo. O uso do níquel eletrolítico é uma ferramenta utilizada pelas indústrias de galvanoplastia para acelerar a taxa de deposição de níquel químico devido à afinidade química entre os mesmos. O níquel eletrolítico também apresenta boa ancoragem sobre o cobre, sendo que a sua utilização superou os problemas de aderência encontrados na rota anterior. A tabela 4.10 apresenta os tempos aplicados à deposição autocatalítica de níquel para a rota ótima de desenvolvimento.

Tabela 4.10. Tempos envolvidos na deposição química de níquel (rota 10).

processo	tempo (min)
desengraxe eletrolítico	0,5
cobre alcalino	1,5
níquel eletrolítico	10
níquel químico	30

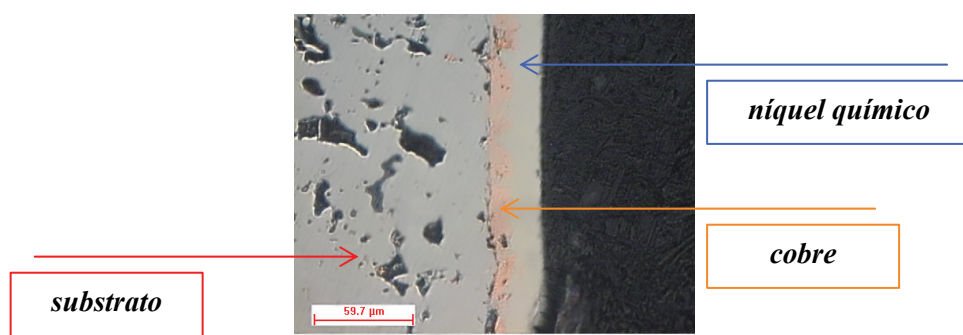
As figuras 4.12(a), 4.12(b) e 4.12(c) mostram os revestimentos de níquel autocatalítico segundo a rota nº10 para as densidades 5,4, 6,0 (intermediária) e 6,6 g/cm³.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12. Depósito autocatalítico de níquel, através da rota de desenvolvimento nº10, para as densidades 5,4 (a), 6,0 (b) e 6,6 g/cm³ (c).

Analisando-se a figura 4.12(a), verifica-se que a rota ótima de desenvolvimento (nº10) foi capaz de apresentar bom recobrimento do substrato ferroso, através de um depósito contínuo e uniforme, mesmo sendo esta a pior condição em termos de porosidade. Já a figura 4.12(b) demonstra a habilidade única deste revestimento em acompanhar superfícies irregulares e de geometria complexa, aqui traduzida por poros que apresentam comunicação com o ambiente externo. Esta é uma vantagem indiscutível dos revestimentos químicos perante os revestimentos eletrolíticos. A figura 4.12(c), por sua vez, evidencia a importância do processo de cobre alcalino na selagem dos poros e ancoragem das demais camadas, mesmo quando depósitos com maior qualidade técnica estão envolvidos. Quando comparado aos depósitos de zinco e zinco-liga, o revestimento de níquel químico, desenvolvido pela rota nº10, foi o que apresentou melhor cobertura do substrato, sendo esta uma condição necessária para este tipo de revestimento, pois o mesmo apresenta mecanismo de proteção contra a corrosão por barreira. A tabela 4.11 apresenta a espessura média dos depósitos de níquel autocatalítico para a rota “ótima” de desenvolvimento. A espessura da camada de níquel químico, assim como o conteúdo de fósforo, é diretamente proporcional ao aumento da densidade.

Tabela 4.11. Espessura média dos depósitos de níquel químico para a rota de desenvolvimento nº 10.

densidade (g/cm³)	conteúdo de P (at%)	camada (µm)
5,4	6,23 ± 0,35	17,19 ± 1,29
6,0	8,57 ± 0,27	23,72 ± 1,52
6,6	9,13 ± 0,23	30,75 ± 1,43

A diferença de espessura de camada em função da densidade do compactado encontrada para os revestimentos de zinco, zinco-níquel e níquel químico poderia ser explicada pela dificuldade que os revestimentos encontram para recobrir poros com grandes diâmetros, criando possíveis descontinuidades durante o processo de formação das camadas. Alguns pesquisadores como Bolarín (2003), estabelecem diâmetros máximos para o recobrimento químico e eletrolítico. Além disso, para os revestimentos eletrolíticos, a taxa de deposição é proporcional à corrente que alcança a superfície. Assim sendo, a taxa de metal depositado nas áreas rebaixadas é menor do que nos pontos que estão no plano da superfície da amostra (Juvenois, 1996).

4.2.4. Ensaio acelerado de corrosão (“salt spray”)

As tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam, nesta ordem, os resultados encontrados para as amostras revestidas com zinco, zinco-níquel e níquel químico submetidas ao ensaio de névoa salina em função da densidade das mesmas.

Tabela 4.12. Tempo para o aparecimento de corrosão branca e vermelha nas amostras sinterizadas recobertas com zinco eletrolítico em função da densidade.

densidade (g/cm ³)	tempo para o aparecimento de corrosão branca (h)	tempo para o aparecimento de corrosão vermelha (h)
5,4-5,8	16	24
6,0-6,2	32	48
6,4-6,6	64	80

Tabela 4.13. Tempo para o aparecimento de corrosão branca e vermelha nas amostras sinterizadas recobertas com zinco-níquel eletrolítico em função da densidade.

densidade (g/cm ³)	tempo para o aparecimento de corrosão branca (h)	tempo para o aparecimento de corrosão vermelha (h)
5,4-5,8	88	96
6,0-6,2	120	136
6,4-6,6	168	184

Tabela 4.14. Tempo para o aparecimento de pontos isolados de corrosão (“pits”) nas amostras sinterizadas recobertas com níquel autocatalítico em função da densidade.

densidade (g/cm ³)	tempo para o aparecimento de pontos isolados de corrosão (h)
5,4-6,0	320
6,2-6,4	376
6,6	512

A análise dos valores apresentados pelas tabelas acima mostra que, para todos os revestimentos em estudo, quanto maior a densidade do corpo sinterizado (o que caracteriza um menor índice de porosidade), maior é a resistência contra a corrosão. Para este trabalho, o incremento de densidade está relacionado com o aumento de espessura de camada dos depósitos.

Todas as amostras recobertas com zinco apresentaram um processo corrosivo uniforme com início na zona neutra (região de menor adensamento das partículas). As amostras sinterizadas com densidade entre 5,4 e 5,8 g/cm³ formaram sais brancos em atmosfera salina em

16 horas de exposição e corrosão vermelha em 24 horas. Entretanto, para as densidades 6,0 e 6,2 g/cm³, estes tempos foram multiplicados por dois. A corrosão branca indica que a camada de conversão de cromato foi superada, ou seja, o zinco está sendo consumido e, a corrosão vermelha, por sua vez, é um indício que o substrato foi atingido. As densidades 6,4 e 6,6 g/cm³ apresentaram o melhor desempenho de resistência à corrosão, pois o tempo para o aparecimento de corrosão vermelha foi de 80 horas. Este valor está abaixo, porém não distante, das 96 horas estabelecidas pela Coventya S.A.S. (2004) para materiais convencionais (aços comuns) revestidos com zinco puro mais a aplicação de cromatizantes brancos.

As amostras revestidas com zinco-níquel também falharam no teste de névoa salina por um decréscimo uniforme de espessura de camada, o qual se iniciou na zona neutra. Os resultados mostraram que a resistência à corrosão dos depósitos de zinco-níquel é superior aos depósitos de zinco puro, fato que está consistente com os estudos de Sohi e Jalali (2003). A prova disto é que a pior condição de porosidade, traduzida pela faixa de densidade entre 5,4 e 5,8 g/cm³, apresentou resistência à corrosão superior aos depósitos de zinco puro para as densidades mais elevadas (6,4 e 6,6 g/cm³). O aparecimento de corrosão vermelha em 184 horas, para as amostras sinterizadas com densidade 6,4 e 6,6 g/cm³ recobertas com zinco-níquel, está abaixo das 216 horas estabelecidas pela Coventya S.A.S. (2004) para materiais convencionais (aços comuns) revestidos com zinco-níquel mais a aplicação de cromatizantes brancos.

Diferentemente dos processos eletrolíticos anteriores, os revestimentos de níquel químico falharam em pontos isolados por “*pitting*”, os quais iniciaram na zona neutra. Estes resultados condizem com os estudos de Parker (1992). As propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos estão relacionadas com a estrutura dos mesmos: os depósitos de níquel químico, para os conteúdos de fósforo encontrados, são amorfos e contínuos (Harrison, 1993), enquanto que os depósitos de zinco-liga (contendo até 9% de níquel) e zinco puro apresentam estrutura hexagonal (Sohi e Jalali, 2003). A camada de níquel químico se mostrou isenta de poros, o que é muito importante para esta situação em que o revestimento é mais nobre que o substrato (revestimento de barreira). Este resultado está de acordo com estudos de Leisner et al (1997).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Este estudo investigou rotas de desenvolvimento para a deposição química e eletrolítica de metais sobre substratos sinterizados, a partir da implantação de procedimentos padrão para as várias densidades estudadas, as quais podem ser traduzidas por índices de porosidade conhecidos. Em função da análise dos resultados experimentais somada às informações técnicas contidas na literatura de referência, extraíram-se as seguintes conclusões:

5.1. A utilização de ultrassom nas etapas de lavagem foi indispensável para a obtenção de revestimentos com boas propriedades de cobertura, aparência e resistência à corrosão, através da eliminação dos eletrólitos presentes no interior dos poros. A inclusão do sistema de limpeza por ultrassom permitiu que processos ácidos, os quais são agressivos ao substrato ferroso, fossem incluídos nas rotas de desenvolvimento.

5.2. A utilização de desengraxante eletrolítico, o qual deixa um filme fino de cobre após a remoção de óleos e graxas, auxiliou os depósitos posteriores de cobre e estanho, substituindo uma ocasional impregnação por resina acrílica permitindo, desta forma, que todas as etapas de preparação das amostras sinterizadas ficassem restritas ao ambiente de tratamento superficial galvânico.

5.3. Os processos de cobre alcalino e estanho apresentaram importante capacidade de selagem da porosidade, ajustando-se à superfície da amostra, quando aplicados sobre o filme fino de cobre.

5.4. A deposição eletrolítica de zinco puro foi a que apresentou maior complexidade, incluindo o maior número de rotas de desenvolvimento. Este resultado contraria as expectativas iniciais, quando se acreditava que, por se tratar de um revestimento comumente aplicado, procedimentos convencionais poderiam ser diretamente aplicados para a obtenção de camadas de qualidade. Portanto, embora a zincagem de aços comuns seja um tratamento relativamente barato, para as amostras com índices de porosidade total entre 31,39 e 16,14% se apresentou dispendioso, seja pelo número de processos envolvidos, seja pelo tempo gasto para a obtenção destes revestimentos.

5.5. As amostras sinterizadas revestidas através do processo de zinco-níquel apresentaram maior resistência à corrosão em atmosfera salina quando comparadas às amostras revestidas com zinco puro. Além disso, camadas mais uniformes e homogêneas foram observadas.

5.6. Dos revestimentos aplicados, os depósitos de níquel químico apresentaram maior uniformidade de camada e capacidade de recobrir poros com grandes diâmetros promovendo, portanto, a melhor condição de resistência à corrosão em atmosfera salina. De fato, os componentes sinterizados devem ser recobertos através de depósitos que agregam maior qualidade técnica.

CAPÍTULO 6

TRABALHOS FUTUROS

6.1. Estudar a resistência ao desgaste de corpos de prova sinterizados, através da comparação entre o comportamento das amostras antes e após a aplicação de revestimentos químicos e eletrolíticos.

6.2. Estudar os parâmetros de utilização do equipamento de ultrassom para limpeza de corpos sinterizados submetidos ao tratamento superficial galvânico.

6.3. Estudar a aplicação de retificadores de corrente pulsada para a produção de revestimentos galvânicos com maior capacidade de penetração em corpos sinterizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adabbo, H.; Ruano, O.A. Materiales Pulvimetalúrgicos, in: Segundo Curso de Ciência e Ingeniería de la Superfície de los Materiales Metálicos. 1ª ed. Espanha: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1996.

Alpha Gavano-Química Ltda. Boletins Técnicos. São Paulo, 1996.

Ambrosio Filho, F. Metalurgia do pó- Perspectivas para a Indústria Automotiva. São Paulo, 2000.

American Society for Testing & Materials. *ASTM B117-03: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*, vol. 03.02. Philadelphia, 2003.

American Society for Testing & Materials. *ASTM B311-02: Test Method for Density Determination for Powder Metallurgy (P/M)*, vol. 02.05. Philadelphia, 2002.

American Society for Testing & Materials. *ASTM E3-80: Methods of Preparation of Metallographic Specimens*, vol. 03.03. Philadelphia, 1980.

American Society for Testing & Materials. *ASTM E92-03: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*, vol. 03.01. Philadelphia, 2003.

ASM Cleaning, Finishing And Coating Division. Finishing P/M Parts. USA, 1995.

Bakira, G.S. Special Report. *Metal Finishing*, v.103, n.6, pp.71, 2005.

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

- Berçot, P.; Grosjean, A.; Rezrazi, M. Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into electroless nickel deposits. *Surface and Coatings Technology*, v.130, n.2-3, pp.252-256, 2000.
- Bertazzoli, R. Tratamento Superficial dos Metais- Galvanoplastia e Ensaio de Revestimentos. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- Bolarín, A.M.; Sánchez, F.; Barba, A.; Coreno, O.; Coreno, J. Electroless nickel plating of atomised an sponge iron compacts. *Surface Engineering*, v.19, n.5, 2003.
- Bresciani Filho, E. Seleção de Materiais não Ferrosos. 2ª ed. São Paulo: Editora da Unicamp, 1997.
- Burakowski, T; Wierzchoń, T. Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment and Technologies. USA: CRC Press, 1998.
- Burgess, J. Electroless plating. *Finishing*, v.24, n.12, pp.18-19, 2000.
- Castillo, E.J.; Hintermann, H.E.; Lewis, B.; Puchi, E.S.; Staia, M.H. Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating. *Surface and Coatings Technology*, v.86-87, n.1-3, pp.598-602, 1996.
- Chiaverini, V. Metalurgia do Pó: Técnica e Produtos. 3ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1992.
- Chuba, B.R.; Colaruotolo, J.; Misercola, A.; Traçy, R.P. Corrosion and economics of electroless nickel coatings in chemical process environments. *Materials Performance*, v.25, n.8, pp.21-29, 1986.
- Comarplast Ind. e Com. Ltda. Boletim Técnico do Produto Estearato de Zinco. São Paulo, 2006.
- Coventya S.A.S. Resistência à corrosão dos revestimentos de zinco e zinco-liga. França: Seminário Técnico Internacional, 2004.
- Coventya Ltda. Boletim Técnico do processo Niplat Millennium®. São Paulo, 2006.

- Crotty, D. Zinc alloy plating for the automotive industry. *Metal Finishing*, v.94, pp.57, 54-58, 1996.
- Deng, H., Møller, P. Effects of pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings. *Plating and Surface Finishing*, v.81, n.3, pp.73-77, 1994.
- Di Bari, G. Nickel Plating. *Metal Finishing*, v.100, pp.257-258, 257-274, 2002.
- Duncan, R.N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties. *Plating and Surface Finishing*, v.83, n.11, pp.65-69, 1996.
- Ett, R.H. Deposição de Metais para Fins Técnicos. Apostila do curso de Galvanoplastia. 9ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, 1995.
- European Powder Metallurgy Association (EPMA). Designing with Powder Metallurgy. Europe, 2003.
- Figueira Filho, D.T.A; Salgado, L. Notas do curso Sinterconsult Tecnologia S/C e Associação Brasileira de Metais-ABM. São Paulo, 1993.
- Figueira Filho, D.T.A. Apostila do curso ML-083 – Procedimentos para ensaios e caracterização de sinterizados. São Bernardo do Campo: Faculdade de Engenharia Industrial, 2006.
- Forjisinter Ind. e Com. Ltda. Desenho Técnico dos Componentes do Ferramental de Compactação. São Paulo, 2005.
- Forjisinter Ind. e Com. Ltda. OPM – Ordem de Processo de Mistura. São Paulo, 2006.
- German, R.M. Powder Metallurgy Science. 2ª ed. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- Gomes, U.U. Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1993.
- Gonçalves, W.G. Tratamento de efluentes. *Tratamento de Superfície*, nº95, p.3, 1999.

- Hadju, J.; Zabrocky, S. The future of electroless nickel. *Metal Finishing*, v.98, n.5, pp.42, 44-46, 2000.
- Harrison, L.; Heu, R.; Martyak, N.M.; Mcneil, M.; Neireder, A.A.; Wetterer, S. Structure of electroless nickel coatings. *Plating and Surface Finishing*, v.80, n.6, pp.60-64, 1993.
- Henry, J.R. Electroless (autocatalytic) plating. *Wear Cote International*, v.97, n.1, pp.431-442, 1999.
- Höganäs AB. Handbook for Sintered Components. Sweden, 1997.
- Höganäs AB. Handbook for Sintered Components. Sweden, 1998.
- Höganäs AB. Iron and Steel Powders for Sintered Components. Sweden, 2006.
- Impregna do Brasil Ltda. Nova Geração em Processo de Impregnação. Campinas, 2006.
- International Organization for Standardization. *ISO 4498-05. Sintered Metal Materials, Excluding Hardmetals: Determination of Apparent Hardness and Microhardness*. Geneva, 2005.
- Itoh, M. Surface Treatment of PM Machine Parts. Japan: Japan Powder Metallurgy Association, 1993.
- Jalota, S.K. Tin-nickel alloy plating. *Metal Finishing*, v.98, n.1, pp.319, 319-322, 2000.
- Jeanmenne, R.A. Electroless nickel plating is not “electro...less”. *Plating and Surface Finishing*, v.81, n.3, pp.39-42, 1994.
- Johnston, C. An update on zinc plating. *Metal Finishing*, v.96, n.5, pp.41, 40-41, 1999.
- Juvenois, C.M.M. Recubrimientos por Electrodeposición, in: Segundo Curso de Ciência e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos. 1ª ed. Espanha: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1996.
- Kim, I.; Lee, J.H.; Parker, K. Comparison of some mechanical and corrosion properties of electroless and electroplated nickel-phosphorus alloys. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.2, pp.62-66, 1989.

- Leisner, P; Leu, R.C.; Møller, P. Electroplating of porous PM compacts. *Powder Metallurgy*, v.40, pp.207-210, 1997.
- Lindskog, P. The Future of Ferrous PM in Europe. *Powder Metallurgy*, v.47, n.1, pp.6-9, 2004.
- Lowenheim, F.A. Modern Electroplating. Cap.17-Autocatalytic (“Electroless”) Plating, pp.389-403. New York: McGraw-Hill, 1978.
- Ma, U.; Gawne, D.T. Structure and wear of electroless nickel coating. *Materials Science and Technology*, v.3, n.3, pp.228-238, 1987.
- Manisankar, P.; Selvam, M.; Sevugan, K.; Srinivasan, K.N. Effect of agitation in electroless nickel deposition. *Plating and Surface Finishing*, v.80, n.3, pp.56-58, 1993.
- Marzano, M; Biddulph, C. Zinc plating. *Metal Finishing*, v.100, n.1, pp.311, 311-319, 2002.
- Metal Finishing. Special Report. USA, 2005.
- Metal Powder Industries Federation (MPIF). Disponível em:
<http://www.mpif.com/automotivo.pdf>. Acesso em 26/12/2006 às 15:19 hs.
- Metal Powder Industries Federation (MPIF). Design Solutions. New Jersey, 1993.
- Metal Powder Industries Federation (MPIF). P/M Design Guidebook. New Jersey, 1983.
- Metal Powder Industries Federation (MPIF). *MPIF STD 35-00: P/M Self-Lubricating Bearings*. New Jersey, 2000.
- Metal Progress. Finishing P/M Parts. USA, 2002.
- Mosca, E. Powder Metallurgy: Criteria for Design and Inspection. Turim: AMMA-Associazione Industriali Metallurgici Meccanici Affini, 1984.
- Nacional de Grafite Ltda. Boletim Técnico Micrograf[®] 9925MP. São Paulo, 2004.
- Parker, K. Electroless nickel: state of art. *Plating and Surface Finishing*, v.79, n.3, pp.29-33, 1992.

- Parker, K. The effect of nickel salts on electroless nickel plating. *Plating and Surface Finishing*, v.83, n.1, pp.70-71, 1996.
- Periasamy, K; Namasivayan, C. Removal of nickel (II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using a agricultural waste: peanut hulls. *Waste Manegement*, v.15, n.1, pp.63-65, 63-68, 1995.
- Rajagopal, I.; Rajagopalan, S.R.; Rajam, K.S. Phosphorus content and heat treatment effects on the corrosion resistance of electroless nickel. *Plating and Surface Finishing*, v.77, n.9, pp.63-66, 1990.
- Raulin, F. Do Ds 21 ao C3... Passado, Presente e Futura na Indústria Automotiva. São Paulo; Caxias do Sul: Coventya, 2006. Disponível em: <http://www.cglcoventya.com.br/automotivo.pdf>. Acesso em 05/09/2006 às 14:03 hs.
- Reidel, W. Electroless Nickel Plating. England: Finishing Publications, 1991.
- Ross, R.B. Handbook of Metal Treatments and Testing. 2ªed. London: Chapman and Hall, 1988.
- Sarret, M.; Nils, L; Müller, C; Benballa, M. Zinc-nickel codeposition in ammonium baths. *Surface and Coatings Technology*, v.123, pp.55, 55-61, 2000.
- Sayyah, S.M.; Rehim, S.S.; Deeb, M.M. Eletroplating of copper films on steel substrates from acidic gluconate baths. *Applied Surface Science*, v.165, pp. 249-250, 249-254, 2000.
- Sinterconsult Tecnologia. Treinamento Qualisinter-Tecumseh: Avaliação Metalográfica de Sinterizados. São Paulo, 2006.
- Siviero Filho, Carlos Alberto. *Influência dos Parâmetros de Deposição na Qualidade do Revestimento de Níquel Químico*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 56p. Dissertação (Mestrado).
- Sizelove, R.R.; Budman, E. Zinc alloy plating. *Metal Finishing*, v. 100, n.1, pp.320, 320-325, 2002.

- Sohi, M.H.; Jalali, M. Study of the corrosion properties of zinc-nickel alloy electrodeposits before and after chromating. *Journal of Materials Processing Technology*, v.138, pp.63-65, 2003.
- Sorkhabi, H.; Hagrah, A; Parvini, N.; Manzoori, J. Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. *Surface and Coatings Technology*, v.140, pp.278-283, 2001.
- Such, T.E.; Dennis, J.K. Nickel an Chromium Plating. 2^a ed. England: Butterworths & Co. Publishers Ltd, 1986.
- Surtec do Brasil Ltda. Manual Técnico: Tratamentos Superficiais. 1^a ed. São Paulo: 2003.
- Spina, A.F. Nova tecnologia em processos de níquel – alto brilho e alta resistência à corrosão. *Tratamento de Superfície*, n.131, pp.40-41, 40-45, 2005.
- Tachez, M.; Faucheu, J.; Gigandet, M.P. Conversion Coatings. *Surface & Coatings Technology*, v.89, pp.285, 1997.
- Tantavichet, N.; Pritzker, M.D. Effect of plating mode, thiourea and chloride on the morphology of copper deposits produced in acidic sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, v. 50, pp.1849-1852, 1849-1861, 2005.
- Tencer, M. Electrical conductivity of chromate conversion coating on eletrodeposited zinc. *Applied Surface Science*, in press, 2005.
- Termosinter Ltda. Boletim Técnico do Pó de Cobre tipo TMM. Guaratinguetá, 2006.
- Wing, L.; Verberne, W.; Hadley, J.; O’Grady, J. Corrosion resistance without hexavalent chromium – new zinc plating systems. *Metal Finiushing*, v.100, pp.33-34, 33-36, 2002.
- Wit, J.H.W.; Terryn, H.; Hovestad, A.; Sloof, W.G.; Bos, C; Zhang, X.. Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI) and Cr(III)-based conversion coatings on zinc. *Surface & Coatings Technology*, v.199, pp.93, 92-104, 2005.

Yamashita, T.; Taraku, S.; Mizunoto, K.; Todashi, D. Bright nickel plating from nickel citrate electroplating baths. *Metal Finishing*, v.102, n.4, pp.26, 26-35, 2004.

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