

Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC para liga de Al AA 6061

GUARAPUAVA

2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC
para liga de Al AA 6061**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GEISON ANDRÉ FOLQUENIN

GUARAPUAVA-PR

2010

GEISON ANDRÉ FOLQUENIN

Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC para liga de Al AA 6061

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química aplicada, área físico-química, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2010

GEISON ANDRÉ FOLQUENIN

Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC para liga de Al AA 6061

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em físico-química, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2010.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues – UNICENTRO

Prof. Dr. Lorenzo De Michelli – USB

Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara – UNICENTRO

GUARAPUAVA-PR

2010

*“Ora, a fé é o firme fundamento das
coisas que se esperam e a prova das
“coisas que não se vêem.”
Hebreus 11:1...*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me feito chegar até aqui, por cuidar de mim e daqueles que amo.

A minha esposa Elisiane e aos meus filhos, que entenderam os momentos em que devido aos estudos faltei: “Eu amo muito Vocês”.

A minha mãe, pelo esforço, incentivo, confiança e amor. Por acreditar em mim e por ter me ensinado com o seu exemplo de vida, a lutar para conseguir atingir meus ideais. Ao meu pai e irmãos.

Agradeço ao meu orientador, Professor Paulo pela oportunidade e pelo apoio no desenvolvimento da minha dissertação.

Aos meus amigos Maico, Douglas e Amanda pelo total apoio e pela amizade.

A todos os amigos do laboratório pelo carinho e excelente ambiente de trabalho.

Ao CNPq, a CAPES, a Fundação ARAUCÁRIA e a FINEP pelo apoio financeiro fornecido para o desenvolvimento desta dissertação.

A UNICENTRO pela oportunidade universitária concedida, com a qual promove a possibilidade da conquista de mais um título partindo da graduação.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas	I
Resumo	Ii
Abstract	Iii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. Referencial Teórico	4
3.1. Considerações Sobre o Al	4
3.2. Classificação das ligas de Al.....	7
3.2.1. Liga de Al AA 6061.....	7
3.3. Propriedades do Al.....	10
3.4. Corrosão do Al.....	11
3.5. Eletrodeposição.....	14
3.6. Proteção por Revestimento.....	16
3.7. Deposição de Níquel.....	17
3.8. Adsorção de Partículas em Eletrodeposição.....	18
3.9. Nanotecnologia e Nanomateriais.....	19
3.9.1. Considerações Finais Sobre Nanotecnologia.....	19
3.10. Carbetos de Silício.....	19
3.11. Materiais Resistentes ao Desgaste.....	20
4. Materiais e Métodos	21
4.1. Reagentes e Materiais.....	21
4.2. Pré Tratamento do Substrato.....	22
4.3. Voltametria Cíclica	24
4.4. Análise Cronoamperométrica.....	24
4.5. Teste de Aderência.....	24
4.6. Caracterização dos Eletroquímica Revestimentos.....	25
4.6.1. Potencial de Circuito Aberto.....	25
4.6.2. Polarização Potenciodinâmica Anódica	25
4.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	26
4.7. Caracterização do Tipo de Nucleação do Revestimento.....	27
4.8. Análises Microscópicas.....	29
4.9. Ensaio de Dureza.....	30
4.10. Dureza Vickers.....	30
5. Resultados e Discussão	32
5.1. Obtenção dos Revestimentos.....	32
5.2. Depósitos	32
5.3. Aderência do Revestimento.....	34
5.4. Voltametria Cíclica.....	34
5.5. Cronoamperometria.....	36
5.6. Ensaio de Corrosão.....	40
5.6.1. Potencial de Corrosão.....	40
5.6.2. Polarização Potenciodinâmica Anódica.....	43

5.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	46
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
5.8. Micro- Dureza.....	52
6. Conclusões	54
7. Referências Bibliográficas	55

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	<i>Aluminium Association</i>
Al	Alumínio
E^0	Potencial padrão
EAA	<i>European Aluminium Association</i>
ECA	Potencia de circuito aberto
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
HAB	<i>Dureza do abrasivo</i>
ESM	<i>Eletrodo padrão de hidrogênio</i>
HMM	Dureza da matriz metálica
HHP	Dureza da fase mais dura
EPH	<i>Eletrodo padrão de hidrogênio</i>
ESM	Eletrodo de sulfato mercurioso
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMC	<i>Matrix Metal composite</i>
MO	Microscopia ótica
MM	Matriz metálica
PPA	Potenciometria potenciodinamica anódica
SH	Modelo de nucleação de Scharifker Hills
SiC	Carbeto de silício
σ	Desvio padrão

RESUMO

Folquenin, Geison André. **Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC para liga de Al AA 6061**

Ligas de alumínio são atualmente muito utilizadas, devido as propriedades que proporcionam, como por exemplo, a redução de peso mantendo resistência e durabilidade em sistemas mecânicos. A corrosão do Al pode ocorrer em forma de pites (pontos alveolares superficiais) e na seqüência ocorre uma oxidação intergranular da matriz metálica, o que compromete sua resistência. Tratamentos de superfícies metálicas são utilizados para melhorar a resistência a corrosão e o aumento de dureza da superfície do metal. A eletrodeposição de níquel é uma técnica utilizada para proporcionar mudanças das propriedades superficiais metálicas. A adição de nanopartículas de SiC (carbeto de silício), no processo de deposição pode fornecer características desejáveis a superfície com a formação de nanocompósitos (metal-cerâmica).

Poucos estudos têm sido feitos sobre os revestimentos compósitos eletrodepositados sobre ligas de Al e a melhoria em propriedades como dureza e resistência a corrosão. O objetivo principal deste trabalho é o estudo eletroquímico da eletrodeposição de níquel sobre a superfície da liga de alumínio AA 6061, na ausência e presença de SiC. Neste estudo foram utilizadas técnicas, como: potencial de circuito aberto, cronoamperometria, nucleação-crescimento-superposição, curvas de polarização anódica potenciodinâmicas, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), medidas de dureza e microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados iniciais mostram que a nucleação no níquel sobre a superfície da liga de alumínio ocorre de forma instantânea, às curvas de polarização mostram que o comportamento da liga de alumínio com depósito de níquel é semelhante a do níquel + carbeto de silício, sugerindo que esta camada provoca a proteção do metal base.

Os resultados de MEV mostram que na presença de SiC há uma mudança na deposição do níquel sobre a superfície da liga de alumínio. Em muitos resultados de EIS executados no potencial de corrosão para a liga de alumínio depositado níquel, registrou-se arcos de impedância característicos de materiais passivos. A microdureza analisada do metal base contendo a camada de Ni + SiC apresentou um aumento de aproximadamente 176 % se comparada somente a do alumínio, 194 HV.

Palavras-Chave: Carbeto de silício, níquel, corrosão, tratamento de superfície e alumínio.

ABSTRACT

Folquenin, Geison André. **Study of the electrodeposition of Ni and Ni + SiC for Al alloy AA 6061**

Aluminum alloys are largely used, because the properties they provide, such as reducing weight while maintaining strength and durability in mechanical systems. The corrosion of Al occurs in the form of pits (points alveolar surface) and the sequence can occur inter granulated oxidation of a metal matrix, which compromises their resistance. Surface treatments are used to improve corrosion resistance and increased hardness of the metal surface. The electrodeposition of nickel is a technique used to provide changes of surface properties of metal. The addition of nanoparticles of SiC (silicon carbide), the deposition process can provide desirable characteristics to the surface with the formation of nanocomposites (metal-ceramic).

Few studies have been conducted on the electrodeposited composite coatings on Al alloys and improvement in properties such as hardness and corrosion resistance. The aim of this paper is to study the electrochemical plating of nickel on the surface of an aluminum alloy 6061, in the absence and presence of SiC. This study used techniques, such as open circuit potential, chronoamperometry, nucleation-growth-overlap curves, anodic potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), hardness measurements and optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM).

Initial results show that the nucleation in nickel on the surface of the alloy occurs instantaneously, the polarization curves show that the behavior of aluminum alloy with nickel deposit is similar to the nickel + silicon carbide, suggesting that this layer causes the protection of the base metal.

SEM results show that the presence of SiC is a change in the deposition of nickel on the surface of aluminum alloy. In many results of EIS performed in the potential for corrosion of aluminum alloy deposited nickel, there were arches characteristic impedance of passive materials. Micro hardness analyzed the base metal containing a layer of Ni + SiC had a budget of approximately 176% compared to only aluminum, 194 HV.

Keywords: Silicon carbide, nickel, corrosion, surface treatment and aluminum.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade atual de economia e vantagens ao meio ambiente demonstra que o alumínio será muito empregado na indústria automobilística. No Brasil a utilização desse metal se intensificará muito, pois já existem planos para sua aplicação em larga escala a partir de 2011, como a GM que planeja fabricar painéis de carroceria em alumínio, com um investimento de US\$ 1 bilhão.

A tendência mundial é que o alumínio seja o responsável por 200 kg nos automóveis em 2015. Pesquisas demonstram que a cada kg de alumínio utilizado na construção de um veículo em substituição a materiais ferrosos (ferro e aço) seja responsável pela redução da emissão de 20 kg de CO₂ durante sua vida útil (200 mil km).

De acordo com a Associação Européia do Alumínio (European Aluminium Association – EAA), o maior impacto na redução do peso veicular se dá nas aplicações de motores e partes de transmissões, seguidas de chassi e suspensões, painéis de fechamento (capôs, portas e pára-lamas), rodas e pára-choques. Isso demonstra o potencial de aplicação do alumínio nessa indústria.

O alumínio é um metal bastante versátil, pois além de sua grande abundância na natureza, possui propriedades características, como o fenômeno da passivação, que lhe confere vantagem em sua vasta aplicação industrial.

Superfícies metálicas de peças utilizadas como componentes em sistemas mecânicos em atrito, necessitam de boa dureza. As variáveis tribológicas, que são o desgaste e o atrito, são as determinantes juntamente com a rigidez para a escolha do metal aplicado nestes sistemas. O desgaste é a maior causa de perda de material com as consequentes perdas de performance mecânica sendo o atrito o responsável pelo efeito junto com o desgaste por fadiga que é resultado por esforços repetitivos entre superfícies em contato (ex. dentes de engrenagens), estes somados a corrosão caracterizam o desgaste total da superfície da peça em sistemas mecânicos.

A melhoria na dureza e resistência a corrosão do material faz com que maior tempo de vida útil seja alcançado. Tratamento de superfícies de peças alumínio aplicando cromação vêm sendo repudiados mundialmente devido aos problemas a saúde causados pelo Cr⁶⁺. Pesquisas com níquel e carbeto de silício foram realizadas e demonstraram ter características

boas para substituição a cromação do alumínio.

Problemas com corrosão são freqüentes e atingem os mais variados ramos de atividade industrial. Logo podemos considerar que a corrosão implica num dos mais importantes fatores que causam problemas econômicos, sem mencionar os graves danos que podem vir a causar ao meio ambiente.

Al metálico é muito susceptível a corrosão se sua camada de óxido for retirada da superfície. Em sistemas mecânicos sob atrito essa condição sempre ocorre e a corrosão se torna um fator que contribui para o desgaste. Dessa forma surge a necessidade de revestimentos que contribuam para o aumento da resistência a corrosão e ainda forneçam características especiais como dureza.

O princípio básico da proteção por meio de revestimentos é impedir o contato do meio corrosivo com o material que se deseja proteger. Os mecanismos de proteção que o revestimento impõe ao sistema podem ser resumidos como: por proteção catódica, anódica ou por barreira.

Dentre os vários tipos de revestimentos pode ser citada a cromação eletroquímica muita usada para esse fim. O cromo (Cr), elemento químico metálico bastante conhecido é utilizado como revestimento, pois pode ser eletrodepositado sobre substratos metálicos. Camadas de cromo duro podem chegar à alta dureza.

A niquelação eletrolítica é uma alternativa em substituição a cromação, pois promove aumento da resistência a corrosão. A combinação de partículas muito duras como carbeto e óxidos pode promover a dureza da superfície até níveis desejados para cada tipo e aplicação.

Carbeto de silício (SiC) teve poucas pesquisas com relação à aplicação em superfície e formação de nanocompósitos sobre o alumínio. A co-deposição de partículas de alta dureza como SiC, melhora a dureza das superfícies metálicas e influência na proteção a corrosão.

No processo de eletrodeposição o metal alumínio exhibe características de deficiência na aderência do revestimento, causado pela camada de óxido e também devido à presença de outros metais na liga. Nesse aspecto essa condição precisa ser contornada para a eficiência da proteção por revestimento.

2. OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

Estudar eletroquimicamente o depósito de níquel $Ni_{(s)}$, $Ni_{(s)} + SiC$ na superfície da liga de alumínio AA 6061.

2.2- Objetivos Específicos

- Estudar o tipo de nucleação na eletrodeposição do $Ni_{(s)}$ sobre a liga de alumínio AA 6061, na presença e ausência de aditivo (SiC);
- Caracterizar físico-quimicamente os depósitos de $Ni_{(s)}$, $Ni_{(s)} + SiC$ na superfície da liga de alumínio AA 6061;
- Determinar parâmetros de corrosão e microdureza da camada depositada sobre a liga de Al AA 6061.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE ALUMÍNIO

O alumínio é terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, porém um metal jovem na indústria com cerca de 150 anos, sendo EUA e Canadá os maiores produtores. O Al possui baixa massa específica, maleabilidade, é bom condutor elétrico e térmico, além de resistente a corrosão em ambientes com presença de O₂, desde que sua camada de óxido passivante não seja removida por atrito, por exemplo. Sua dureza para certas aplicações precisa ser melhorada e várias técnicas podem ser empregadas para isso. (GUILAUMIN, 2000).

O Brasil tem como sua melhor fonte o estado de Minas Gerais. A alumina anidra pura (Al₂O₃) é obtida pelo Processo Bayer, que tem a bauxita como matéria-prima. O Processo Hall-Hércult, promove a formação do alumínio metálico submetendo a alumina anidra pura a uma redução eletrolítica. O alumínio metálico pode ser produzido, a uma temperatura um pouco abaixo de 1000°C, pela eletrólise da bauxita refinada dissolvida em criolita fundida, Na₃AlFe₆. Este processo foi aprimorado por Charles Martin Hall no Oberlin College e Paul Hércult na França, pois estes notaram que o alumínio podia ser separado de seu óxido por eletrólise (FONTANA, 2007).

A bauxita, muito embora apresente algumas dificuldades, como por exemplo, o elevado ponto de fusão e a baixa capacidade de condução de eletricidade, ainda assim exibe uma excelente viabilidade comercial. A disponibilidade deste minério na natureza coloca muitos países na posição de detentores de uma fonte apropriada para a obtenção do alumínio metálico (DAVIS, 1993).

O alumínio pode ser disponibilizado em forma pura, como metal primário de alta pureza ou constituído pela combinação com outros elementos químicos, chamados de elementos de liga, os quais concederão características próprias tais como, resistência, dureza, entre outras, para formar ligas especiais de alumínio. As ligas são materiais com propriedades metálicas, contendo dois ou mais elementos químicos, dos quais um é sempre metal. As ligas de alumínio são sempre misturas intencionais de elementos onde o alumínio é o predominante (ALCOA, 2009; ROSSI, 2004).

A formação das ligas ocorre no processo de fundição, quando o alumínio

metálico puro atinge estado de fusão, obtêm-se o alumínio fundido, que é capaz de dissolver outros metais e substâncias metalóides como o silício, denominados elementos de liga. Quando o alumínio se resfria e se solidifica, alguns dos constituintes da liga podem ser retidos em solução sólida e assim também passam a compor a estrutura cristalina do alumínio e isto faz com que a estrutura do metal se torne mais rígida. Os átomos podem ser visualizados como sendo arranjados em uma rede cristalina regular formando moléculas de tamanhos diferentes daqueles do elemento de liga principal. A princípio, a principal função das ligas é aprimorar as propriedades do alumínio como aumentar a resistência mecânica sem prejudicar as outras propriedades. Assim, novas ligas têm sido desenvolvidas combinando as propriedades adequadas a aplicações específicas (ABAL, 2009).

As ligas apresentam características diferentes daquelas encontradas pelos seus metais constituintes, tais como dureza, ductilidade, condutividade, entre outras; além disso, as propriedades das ligas obtidas dependem fundamentalmente da composição, concentração e teor dos elementos de liga introduzidos, da microestrutura, do tratamento térmico ou mecânico. Um dos aspectos que tornam as ligas de alumínio tão atraentes como materiais de construção mecânica é o fato de o alumínio poder combinar-se com a maioria dos metais de engenharia, os chamados de elementos de liga. Com essas associações, é possível obter características tecnológicas ajustadas de acordo com a aplicação do produto final. Mas para isso, é preciso conhecer bem as vantagens e limitações de cada elemento para fazer a melhor seleção. Os principais elementos de ligas e os efeitos ocasionados pela sua introdução são (CALLISTER, 2002; MORAES, 2006; BRADASCHIA, 1988):

- Cobre (Cu): aumenta progressivamente a resistência mecânica e a dureza até adição de 12% Cu. Confere à liga boas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, porém diminui a resistência à corrosão.
- Silício (Si): teores crescentes de Si aumentam a fluidez e a resistência mecânica da liga e diminuem a fragilidade a quente e a contração do material.
- Magnésio (Mg): aumenta a dureza e resistência à corrosão e ao impacto, boa usinabilidade.
- Zinco (Zn): confere ao alumínio ductilidade à temperatura ambiente, por outro lado aumenta a susceptibilidade à corrosão sob tensão.

É importante comentar não somente os efeitos ocasionados pela introdução dos elementos de liga, mas também a causa destas mudanças nas propriedades do alumínio. Tendo em vista que o alumínio comercialmente puro possui elevada resistência à corrosão,

devido à formação do filme de óxido de alumínio (Al_2O_3) e que esta camada de alumina tem caráter protetivo e é altamente aderente e que atua de forma a evitar o prosseguimento da oxidação, ou seja, o fenômeno conhecido como passivação. Porém com a formação das ligas essa alta resistência à corrosão pode ser diminuída em função da introdução de elementos de liga que carregam com si as próprias características. A diminuição da resistência à corrosão natural que o alumínio oferece é mais afetada principalmente com elementos de liga mais afastados do alumínio na tabela de potencial eletroquímico, como o cobre, por exemplo. Por outro lado, elementos mais próximos do alumínio nesta tabela, como o magnésio, prejudicam muito pouco a resistência à corrosão do alumínio. Então por este motivo, as ligas Al-Mg são aquelas que apresentam a maior resistência à corrosão, inferior somente à do alumínio comercialmente puro e muito superior à das ligas Al-Cu (FONTANA, 2007; RENNÓ e BRESCIANI, 1978).

Quando o metal está quente consegue manter mais elementos de liga em solução sólida do que quando está frio, em decorrência deste fato, quando o metal é resfriado, tende a precipitar o excesso dos elementos de liga da solução. Este precipitado pode ser na forma de partículas duras, consistindo de compostos intermetálicos, tais como: CuAl_2 ou Mg_2Si . Estes agregados de átomos metálicos fazem com que a rede cristalina fique ainda mais rígida e, portanto a endurecem (ALCOA, 2009; MORAES, 2006).

Também são comumente encontrados como impurezas do alumínio comercialmente puro o ferro e o silício, em maior ou menor grau, dependendo do nível de pureza. Estes elementos formam fases intermetálicas, como FeAl_3 , $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$, FeSiAl_8 , FeSiAl_5 , e $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$, devido à limitada solubilidade do ferro no alumínio. Estas fases são encontradas com diferentes tamanhos, formas e distribuição, mas normalmente só prejudicam as propriedades da matriz quando são grosseiras, alongadas e concentradas nos contornos de grão. E em se tratando de impurezas não se encontra uma regularidade de formação destas fases intermetálicas em ligas de alumínio, portanto em uma mesma liga haverá partes com maior ou menor concentração destas impurezas e como visto estas fases possuem características próprias, que são capazes de afetar caracterizações de ensaios eletroquímicos (FONTANA, 2007).

A combinação entre diferentes teores e elementos de liga proporciona diversidade para as mesmas, e assim oferece à indústria uma grande variedade de combinações de resistência mecânica, dureza, resistência à corrosão e ao ataque de substâncias químicas, condutibilidade elétrica, usinabilidade, ductibilidade, entre outros benefícios que se adaptam a específicas

aplicações, o que justifica a versatilidade deste material (ABAL, 2009).

3.2. CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE Al

As ligas de alumínio são classificadas em sete grupos, de acordo com os elementos básicos de sua composição química: alumínio puro, Al-Cu, Al-Mn, Al-Si, Al-Mg, Al-Mg-Si e Al-Zn. Existem diversas nomenclaturas para identificar estas ligas e a mais comum é a da Aluminum Association (AA). Ela é adotada, também, por outras entidades tais como: ASTM, SAE, ABNT, etc. Na ABNT correspondem à norma ABNT 6834 (ABAL, 2009).

Esta classificação se baseia num sistema numérico de 4 dígitos, sendo que o primeiro indica o grupo de elementos que determinam as características da liga. Nas ligas do grupo 1XXX, os dois últimos dígitos indicam a porcentagem de alumínio que excede a 99%. Nos grupos de 2XXX a 8XXX, os dois últimos dígitos apenas diferenciam ligas de um mesmo grupo; o segundo dígito, quando diferente de zero, indica que uma liga é derivada daquela com o segundo dígito zero (por exemplo, a liga 5315 deriva da liga 5015) (MATOS, 1996, MARQUES, 1991).

Algumas ligas normalizadas pela *Aluminum Association* têm limites de composição química similares mas não idênticos aos adotados em alguns países. Nestas adiciona-se uma letra após a identificação numérica indicando uma variante. Ligas com composição química experimental têm uma letra X precedendo a sua identificação.

A liga Al-Mg-Si – série 6000 – é uma série que reúne ligas de alumínio tratáveis termicamente e apresenta características satisfatórias de usinabilidade, resistência à corrosão e soldabilidade (MUNIZ, 2006).

3.2.1 LIGA DE ALUMÍNIO AA 6061

Neste trabalho a liga de estudo pertence à série 6000, ou seja, liga cuja composição química é definida pelos elementos Al-Mg-Si. Sua classificação diante das normas da *Aluminium Association*, bem como pela ABNT é respectivamente AA6061 e/ou ABNT6061. Esta liga em especial, dentre as suas características, destacam-se: boa resistência mecânica aliada à resistência à corrosão, boa resposta a anodização e soldabilidade. Na tabela 1 pode ser observada a composição química desta liga (ABNT NBR 6834; OLIVEIRA, 2001).

Tabela 1: Composição química nominal para a liga AA 6061 indicando maiores teores de Si (0,8% m/m) e Mg (1,2% m/m) em relação a outros componentes.

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
% m/m	0,4 -0,8	0,7	0,15 - 0,40	0,15	0,8 -1,2	0,04 -0,35	0,25	0,15

A liga AA 6061 possui maiores teores de elementos de liga, dentro das séries de classificação do Al metálico, em especial o magnésio e silício são capazes de formar compostos intermetálicos com Mg_2Si e $(Fe,Cr)_3SiAl_{12}$ que conferem a liga maior dureza, possibilitando o uso do termo ligas de aplicação estrutural para denominar esta liga que possui grande potencial de aplicação na indústria automobilística (OLIVEIRA, 2001; INFOMET, 2009).

Esta liga faz parte das séries de ligas temperáveis, ou seja, as que podem ser submetidas a tratamentos térmicos, como de solubilização e envelhecimento artificial ou natural. Na tabela 2 podem ser vistas respectivamente, as propriedades físicas da liga AA6061 (ABNT NBR 6834; HATCH, 1984; OLIVEIRA, 2001).

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas da liga AA 6061.

Propriedades Físicas da liga AA 6061	
Densidade (20°C)	2,7 Mg/m ³
Ponto de Fusão	582°C-652°C
Calor Específico (100°C)	896 J/kg.K
Coefficiente de Expansão Térmica Linear (20°C a 100°C)	23,6 µm/mK

3.3. PROPRIEDADES DO Al

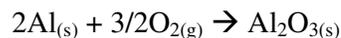
O metal Al cria uma camada de óxido em sua superfície em contato com o O₂ atmosférico que o torna mais protegido da corrosão. Essa camada é denominada alumina e sua formação segue a seguinte seqüência:

- (1) adsorção de oxigênio,
- (2) formação do núcleo do óxido que cresce lateralmente,
- (3) crescimento de um filme contínuo de óxido (PALOMINO, 2005).

A passivação é uma condição de grande relevância na velocidade de oxidação e, portanto no estudo da corrosão. É um fenômeno que sob condições ambientais específicas faz com que alguns metais e ligas normalmente ativas sofram uma diminuição em sua reatividade química e assim se tornam extremamente inertes. Este fenômeno também é conhecido como passividade (ABRACO, 2009; ROSSI, 2004).

A passivação pode ser descrita como a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma película protetora, sendo produto de corrosão. Esta película faz com que o metal torne-se passivo e, portanto confere maior resistência frente à corrosão. Este filme protetor é denominado película passivante. Os metais e ligas metálicas que passivam são os formadores de películas protetoras, como é o caso do alumínio (ABRACO, 2009; ROSSI, 2004; GEMELLI, 2001).

O alumínio é resistente à oxidação contínua, em função de que quando sua superfície é exposta à atmosfera, esta reage com o oxigênio formando um filme de óxido de alumínio, também chamada de alumina (Al₂O₃).



O filme de óxido de alumínio formado superficialmente sobre o alumínio possui alta aderência e caráter protetor, ou seja, capacidade de impedir a continuação da oxidação com taxas elevadas. Se esta camada gerada for danificada, a superfície metálica naturalmente por exposição à atmosfera é imediatamente re-oxidada e conseqüentemente forma-se novamente uma camada fina, aderente e incolor de óxido de alumínio, fenômeno este conhecido como

passivação. Trata-se de um processo espontâneo, pois sua Energia Livre de Gibbs padrão é: $\Delta G^\circ = -1582,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 298K (HANDBOOK,2001).

A película protetora de óxido formado na superfície do alumínio é da ordem de 10 \AA , entretanto, mesmo esta pequena espessura de óxido confere alta proteção frente à corrosão. A camada de óxido formada sobre alumínio ou suas ligas é constituída de duas subcamadas, uma interna e outra externa. A subcamada interna é composta por uma camada barreira, amorfa, compacta cuja espessura varia de acordo com a temperatura do ambiente. A subcamada mais externa possui maior espessura e, também, maior permeabilidade, sendo constituída de óxidos hidratados (FONTANA, 2007).

3.4 CORROSÃO DO ALUMÍNIO

A palavra corrosão tem origem do latim “corrodere”, que significa atacar, consumir. A definição freqüentemente encontrada para corrosão é a deterioração de materiais metálicos ou não-metálicos, pela ação química ou eletroquímica do meio podendo ou não estar associada a esforços mecânicos. Em geral os metais reagem com o meio ambiente, muitas vezes com o próprio oxigênio da atmosfera gerando como produtos de corrosão compostos semelhantes aos que lhe deram origem. Nestes casos a corrosão é definida como o inverso do processo metalúrgico (GENTIL, 1994; KHODAKOV, EPSTEIN e GLORIÓZOV, 1984; DURING, 1991).

Para a produção da maioria dos metais é cedida ao minério uma grande quantidade de energia. Parte desta energia permanece no metal e como consequência há um aumento da energia interna do elemento metálico. Este aumento da energia promove o metal a um estado energético superior ao do minério de origem. Tendo em vista que de acordo com as Leis da Termodinâmica, à temperatura e à pressão constantes, a direção espontânea de ocorrência de uma reação é sempre de forma a reduzir a entropia até o equilíbrio ser atingido, portanto, é comum os metais tenderem espontaneamente a reagirem com o meio ao qual são expostos, a fim de transformarem-se em compostos estáveis, de menor energia. Um exemplo é o que ocorre quando o ferro é exposto ao oxigênio da atmosfera, transformando-se em óxidos de ferro muito mais estáveis que o próprio ferro (FAVAHERDASHTI, 2000; DUTRA, 2006; NUNES, 2007; GRUNDIG, 1971).

Então, pode-se afirmar que a corrosão é um processo natural e ocorre espontaneamente em consequência das reações químicas e/ou eletroquímicas entre o metal

e o meio, processos conhecidos como reações de óxido-redução. Do ponto de vista técnico e econômico deve-se trabalhar com o intuito de minimizar ou evitar que estas reações ocorram (ATKINS, JONES, 1999).

A corrosão manifesta-se através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico, ou seja, do metal para o meio corrosivo ou pela formação de um produto de corrosão oriundo da dissolução de uma espécie química do meio. Quando um elemento químico cede um ou mais elétrons, esta espécie sofre reação de oxidação e, portanto se oxida. Ao contrário, quando recebe elétrons, este sofre reação de redução logo a espécie se reduz. Portanto, uma reação de oxidação ou de redução envolve a transferência de elétrons (GEMELLI, 2001).

Como visto, uma reação de corrosão implica na transferência de elétrons entre um íon do material e outro do meio. Essa transferência de elétrons ocorre através de um mecanismo eletroquímico, chamado corrosão eletroquímica (GENTIL, 1994).

Mecanismo Químico: no mecanismo químico de um processo corrosivo ocorrem reações químicas diretas entre o material não metálico, com o meio corrosivo, portanto, não havendo a formação de uma corrente elétrica. A corrosão química pode ocorrer, em temperaturas elevadas, por gases ou vapores e em ausência de umidade ou em materiais metálicos onde ocorre o ataque de metais por solventes orgânicos isentos de água. É possível uma analogia de corrosão química com a degradação do material.

Mecanismo Eletroquímico: na corrosão eletroquímica ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface entre metal e eletrólito, esse processo eletroquímico de corrosão pode ser decomposto em três etapas principais:

- Processo anódico: passagem dos íons metálicos para a solução.
- Deslocamento dos elétrons e íons: observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas.
- Processo catódico: recepção de elétrons, na área catódica, por íons ou moléculas existentes na solução.

A corrosão eletroquímica pode ser notada sempre que existir heterogeneidade no sistema material metálico-meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante

possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas. Um material metálico pode apresentar diferença de potencial devido aos contornos de grãos, pois o limite entre dois grãos quaisquer é uma região heterogênea comparada com o grão, também em decorrência da orientação e diferença de tamanhos dos grãos e igualmente devido aos tratamentos térmicos e metalúrgicos diferentes. A diferença de potencial nos materiais metálicos podem ainda ocorrer devido ao polimento das superfícies metálicas, presença de escoriações e abrasões, bordas de superfície metálica, entre outros. Já os meios corrosivos podem apresentar potenciais diferentes devido à existência de diferenças nos parâmetros de processo, como aquecimento, iluminação, agitação, concentração e aeração (GEMELLI, 2001; MORAES, 2006).

O Al possui sensibilidade característica a sofrer corrosão por álcalis e pronunciado ataque por íons cobre em meio aquoso, também é corroído por mercúrio e solventes clorados anidros. Corrosão do tipo esfoliação é comum em ligas de Al expostas a atmosferas marinhas. Na prática severas corrosões por esfoliação têm sido relatadas em sistemas de irrigação construídos de ligas de Al da série 6000.

O filme de Al_2O_3 formado sobre a superfície do alumínio possui alta resistência a corrosão, porém pode ser atacado em meios agressivos, tais como: soluções ácidas, básicas, e tem mais intensidade em meios contendo íons cloreto. Em soluções contendo íons cloreto, ocorre a formação de cloretos de alumínio que diminuem a capacidade do filme de óxido como agente de proteção contra a corrosão do metal. Desde que nada possa ser feito para alterar a termodinâmica do processo de corrosão, a estratégia do controle de corrosão deve estar focada sobre o controle da dinâmica (evidenciando a cinética e/ou a alteração do mecanismo) do processo (FONTANA, 2007; FLOWER, 1995).

Além da corrosão por meios agressivos, quando as ligas de alumínio são submetidas a tratamentos térmicos, possibilitando a ocorrência da precipitação de algumas fases, quando o tempo e/ou a temperatura do tratamento térmico forem ultrapassados, estas fases podem iniciar o processo corrosivo. A fase $CuAl_2$, por exemplo, é catódica em relação à matriz produzindo efeito de corrosão ao redor das partículas precipitadas. As ligas de alumínio, após o tratamento térmico, podem sofrer fraturas resultantes do processo de corrosão sob tensão. Este processo ocorre, geralmente, em regiões de contorno de grão nas quais pode ocorrer uma dissolução local ou a fragilização pelo hidrogênio, pois estas regiões representam um sítio de rápida difusão do hidrogênio atômico (FONTANA, 2007; FLOWER, 1995).

Corrosão por pites ocorre na superfície do alumínio da série 6000 devido ao fato de o mesmo possuir uma diferença de potencial superficial, pois a liga é composta de 3 elementos Al+Mg+Si. Este tipo de corrosão pode evoluir e atingir as redondezas intergranulares passando então para o interior do metal comprometendo suas propriedades mecânicas. Em meio de cloreto a corrosão por pites é bem expressiva, e quando estes íons penetram no metal a corrosão intergranular inicia. O mecanismo de corrosão intergranular do Al serie 6000 consiste de, preferencialmente dissolução de zona anódica dopada de Si em volta do grão.

3.5. ELETRODEPOSIÇÃO

O termo eletrodeposição é usado para descrever processos onde ocorre a formação eletroquímica de depósitos; Sendo assim, a eletrodeposição envolve a criação de uma nova fase e o seu crescimento se deve a fatores a considerar:

1. difusão dos íons em solução para a superfície do eletrodo;
2. transferência de elétrons;
3. perda parcial ou completa da camada de solvatação, resultando na formação de ad-átomos (átomos atraídos pelo campo elétrico e adsorvidos no substrato);
4. difusão superficial dos ad-átomos.
5. agrupamento dos ad-átomos para formar núcleos críticos sobre uma superfície perfeitamente lisa ou sobre um substrato estranho;
6. incorporação de ad-átomos nos sítios do retículo;
7. desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas do depósito.

O mecanismo da eletrodeposição e da eletrocristalização de um íon metálico envolve várias etapas. A primeira etapa é a transferência do cátion metálico do seio da solução para a superfície do substrato catódico, seguida pela redução do cátion no substrato, neste ponto pode-se considerar o eletrólito como fase α e o depositado como fase β . Isto acontece pela aplicação de corrente ou de potencial para formar o cátion metálico. Em seguida ocorre a difusão do átomo adsorvido sobre a superfície do substrato para um sítio energético favorável ao seu crescimento. Outros átomos se agregam ao primeiro, formando os núcleos da nova fase β . Os núcleos podem crescer

paralelamente e/ou perpendicularmente à superfície. Quando toda a superfície estiver completamente coberta com pelo menos uma monocamada, a deposição se inicia. A figura 1 demonstra um esquema de eletrodeposição onde um íon de metal em solução (fase α) se deposita sobre uma superfície metálica formando um cristal sobre esta (fase β). Com esta mudança no potencial elétrico tem-se uma mudança no potencial eletroquímico que promoverá a reação com a mudança de fase até que se tenha um equilíbrio onde $\mu_\alpha = \mu_\beta$.

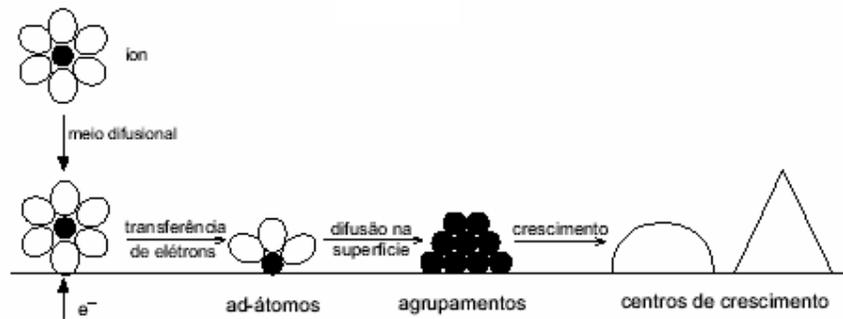


Figura 1: Algumas das etapas envolvidas na eletrodeposição de um metal sobre um substrato metálico.

Trabalhando com espécies eletricamente carregadas além da transferência de massa entre as fases tem-se também a transferência de cargas. Devido à presença de cargas e também potencial elétrico (ϕ) é conveniente interpretar o potencial químico em termos do potencial elétrico de acordo com a equação I, onde se tem o potencial eletroquímico.

Equação I
$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i e \phi^\alpha$$

Onde z é a carga elementar e ϕ é o potencial elétrico da fase α

A passagem de n número de moles de i da fase α para a fase β faz com que ocorra a variação do potencial químico até que ambos os potenciais químicos, das fases sejam iguais e o equilíbrio químico seja atingido

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

3.6. PROTEÇÃO POR REVESTIMENTOS

No mundo atual, faz-se cada vez mais necessário o uso de revestimentos que apresentem uma alta resistência à corrosão, devido à agressividade do meio ambiente e às exigências do mercado consumidor.

Os revestimentos metálicos se constituem em uma excelente alternativa, entre eles destacam-se os depósitos de Ni e suas ligas (ZnNi, ZnNiP, NiP, NiFe, NiCo) que são amplamente utilizados por apresentarem excelentes propriedades anticorrosivas. Tais depósitos são geralmente empregados sobre aço, latão, entre outros, a fim de melhorar as propriedades apresentadas por estes substratos. Em geral estes depósitos são obtidos por eletrodeposição, assim sendo, um melhor controle dos processos de eletrodeposição passa necessariamente pelo mecanismo envolvido. Além disso, no caso de depósitos de compósitos, para se obter o conhecimento acerca das etapas elementares envolvidas na codeposição, é necessário investigar o mecanismo individual de cada espécie envolvida, neste caso especial, o mecanismo do Ni (SANTANA, 2006).

Recobrimento por eletrodeposição de compósitos é uma técnica de baixo custo aplicável para superfícies que necessitam de resistência ao desgaste e abrasão. Resultados observados em trabalhos exibem que compósitos nano estruturados em superfícies melhoram as propriedades mecânicas, tribológicas e anticorrosivas comparadas ao metal puro. Esse melhoramento depende muito do tamanho e da quantidade das partículas codepositadas (LAMPKE, 2006).

3.6 DEPOSIÇÃO DE NIQUEL

A deposição de níquel sobre diversos substratos foi largamente investigada, e também a característica dos depósitos sobre a influencia do pH. Pesquisas demonstraram a importância desse depósito ocorrer em pH baixo <4 para evitar a precipitação de Ni(OH)_x (EPELBOIN; CHASSAING, GOMEZ,).

Na eletrodeposição ocorre o efeito da redução de hidrogênio sobre substrato em meio de sulfato (com e sem adição de H₃BO₃). Com a utilização da técnica de micro-

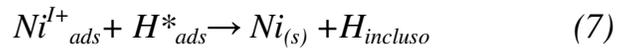
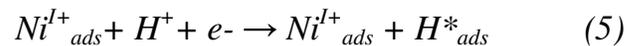
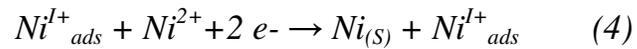
balança eletroquímica observou-se que, em presença do tampão, a massa do eletrodo apresentou menor variação do que o valor teórico esperado, no entanto na ausência do mesmo a variação foi maior. Foi sugerido que em presença do H_3BO_3 há co-deposição de Ni e H_2 , onde a maior parte do H_2 evolui na forma de gás e uma pequena porção é incluída no depósito. Contudo, na ausência do tampão a eletrodeposição é acompanhada pela precipitação de $Ni(OH)_2$. A técnica de micro balança eletroquímica tem sido amplamente empregada no estudo da eletrodeposição de Ni (SONG, 2003).

O pH da superfície do catodo é sempre maior que o do seio da solução e em altas densidades de corrente esse pH aumentaria a ponto de precipitar hidróxido. A adição de H_3BO_3 à solução manteria o pH mais estável, evitando assim o efeito indesejável de precipitação de hidróxido (JI, 1995).

Considera-se que o uso do agente tamponante é necessário para controlar a variação do pH a fim de se obter depósitos de Ni de boa qualidade (TSURU, 2002).

O efeito de adsorção e inclusão de Hidrogênio nos depósitos foi afirmado por esses autores que propuseram um modelo capaz de explicar alguns resultados experimentais.

O modelo reacional da eletrocristalização em meio ácido apresenta-se da seguinte forma:



As interações entre o hidrogênio e o níquel podem ser descritas pelas reações, onde o íon adsorvido pode agir como um intermediário que é consumido segundo a reação 3 ou como um catalisador da reação de acordo com 4. O hidrogênio adsorvido sobre a superfície do depósito, H^*_{ads} , poderia ser gerado pela presença do Ni^{I+}_{ads} segundo a reação 5 e ser consumido por recombinação (evolução de hidrogênio) como em 6, ou por inclusão no depósito, segundo a etapa 7 da reação.

Neste modelo sugere-se um modelo de nucleação instantânea para depósitos de níquel, obtidos em alta sobretensão catódica (AMBLARD, 1982).

3.8. ADSORÇÃO DE PARTÍCULAS EM ELETRODEPOSIÇÃO

Adsorção de partículas na superfície de corpos sólidos submersos em suspensão é um fenômeno muito importante e extensivamente estudado, e que vem a ser a base da tecnologia da síntese de compósitos sobre metais (MMC metal matrix composites). MMC pode ser produzido por codeposição e eletroquímica controlada de partículas inorgânicas duras como carbeto de silício, por exemplo (LAMPKE, 2006).

3.9. NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

Defini-se como nanotecnologia o projeto, a caracterização, a produção e a aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas no qual se tem controle da forma e da dimensão da estrutura atômica do material desde sua escala nanométrica.

Um nanomaterial é um produto da nanotecnologia. Para se entender o conceito de nanomateriais, se faz necessária uma abstração do mundo tangível e, a partir daí, utilizar escalas de medição em ordem atômica.

Um “nano” equivale a um milímetro dividido um milhão de vezes. Para ilustrar um “nano”, o diâmetro de uma cabeça de alfinete dividida 10 mil vezes resulta em 100 nanos, que é o limite máximo da escala para se falar em nanotecnologia. É importante observar que para dimensões nanométricas, efeitos usualmente não previstos em escalas maiores devem ser considerados, como por exemplo, os efeitos quânticos da energia associada à partícula.

3.10. CONSIDERAÇÕES FUNDAMENTAIS PARA OS NANOMATERIAIS

As nanoestruturas artificialmente obtidas pela manipulação atômica (tamanho e arranjo) podem ser divididas em dois grupos, ambos formados pela sintetização de clusters em escala atômica. O primeiro grupo é formado pelos nanomateriais monodimensional em multicamadas (que são os revestimentos), enquanto o segundo grupo é formado pelos materiais tridimensionais constituídos de nanofases, resultando nos chamados nanocompósitos. (J.Fitz-Gerald, 1999)

3.11. CARBETO DE SILÍCIO

Carbeto de silício (SiC) é um mineral sintético também conhecido por carbureto de silício. Apresenta características físico-químicas de alta dureza, alta refratariedade e alta resistência química, qualificando-o para aplicações que exigem alto nível de desempenho. O carbeto de silício perde em dureza apenas para o diamante, que é o único material capaz de riscá-lo, mas ele tem pouca resistência a impactos devido a sua baixa ductilidade. Como o exemplo da aplicação do carbeto de silício, pode-se citar: materiais refratários aplicados na indústria siderúrgica e materiais abrasivos (lixas e rebolos), os quais são utilizados no acabamento superficial de mármore, granitos, vidros e outros materiais. O carbeto de silício pode ainda ser aplicado na indústria metalúrgica dentro de composições metálicas ferrosas como agente desoxidante e carburante como, por exemplo, na produção de aço e de ferro fundido (Alcoa, 2002). Sua utilização na indústria também ocorre como nanomateriais pois existem variações de tamanhos de partículas desde a ordem de 20 nm.

3.12. MATERIAIS RESISTENTES AO DESGASTE

Os materiais resistentes ao desgaste abrasivo são, normalmente, do tipo polifásicos, contendo uma fase dura *HP* dispersa numa matriz metálica *MM*. A fase dura é a responsável direta pela resistência ao desgaste. Para ser efetiva no combate a esse tipo de desgaste, as

fases duras devem possuir uma dureza superior à dureza do abrasivo HAB , e apresentar um tamanho médio maior que a largura dos sulcos produzidos pelo abrasivo dentro da matriz. Os materiais usualmente selecionados para esse fim apresentam durezas, que crescem na seguinte ordem: $HMM < HAB < HHP$. Além disso, a fase dura deve possuir uma boa tenacidade à fratura KIC , de modo que o desgaste abrasivo provocado pelo mecanismo de microlascamento seja evitado (K.H. Zum Gahr, 1987).

4-MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E MATERIAIS

No processo de eletrodeposição utilizou-se como eletrólito solução de níquel conhecida como banho de Watts composta por 240g/L de sulfato de níquel (NiSO_4), 45g/L de cloreto de níquel (NiCl_2), 30g/L de ácido bórico (H_3BO_3) e 10 g/l de dodecil sulfato de sódio (SDS), com reagentes de grau analítico (MERCK). O pH nesta solução permaneceu 4.

Para a codeposição de nanopartículas de carbeto de silício (SiC) foi utilizada suspensão de 5g/L em solução de níquel (Watts) agitada por 24 h e filtrada em papel filtro qualitativo (250g) comum. O tamanho das partículas de SiC é da ordem de 20nm segundo especificações do produto comercial.

Para análises de corrosão foram utilizadas soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,5m.L⁻¹ em pH 4, tamponadas com solução de biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) e cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% .

O aparelho usado nas medidas eletroquímicas foi um analisador de resposta em frequências (Gamry modelo EIS 300®), acoplado a um potenciostato da Gamry PCI4/300® que possibilitou efetuar análise de voltametria cíclica, cronoamperometria, potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e potenciometria potenciodinâmica anódica.

O eletrodo de trabalho era de Al AA 6061 com área superficial de 0,78cm², o de referência um eletrodo de Sulfato mercuroso (ESM) $E^0 = 635 \text{ mV vs SHE}$ e como contra-eletrodo uma platina de área aproximadamente 20 cm². A construção desse eletrodo ocorreu da seguinte forma: cortou-se um pedaço cilíndrico de 2 cm de um bastão de alumínio e em seguida embutiu-se em resina acrílica de forma que a lateral do eletrodo ficasse isolada da solução evitando o contato e reações além da área prevista de 0,78cm². Para o processo de embutimento do eletrodo utilizou-se forma de látex com tamanho de área de aproximadamente 2cm² resultando em eletrodo cilíndrico.

Medidas de dureza e análise de composição de superfície foram feitas na empresa Frenobrás. As micrografias ópticas das superfícies metálicas foram realizadas no microscópio

OLYMPUS BX 42 acoplado ao programa Evolution LC Color PL-A642.

As MEV foram realizadas no microscópio eletrônico PHILLIPS modelo XL-30 da EPUSP.

A cela eletroquímica foi usada como mostra o modelo na figura 2 com os eletrodos de trabalho (ET), referência (ER) e contra (CE). Este esquema demonstra a adaptação do sistema eletroquímico com o potenciômetro e o analisador de dados. Um micro computador portava o programa analisador de dados e expressava em forma de gráficos de fácil visualização.

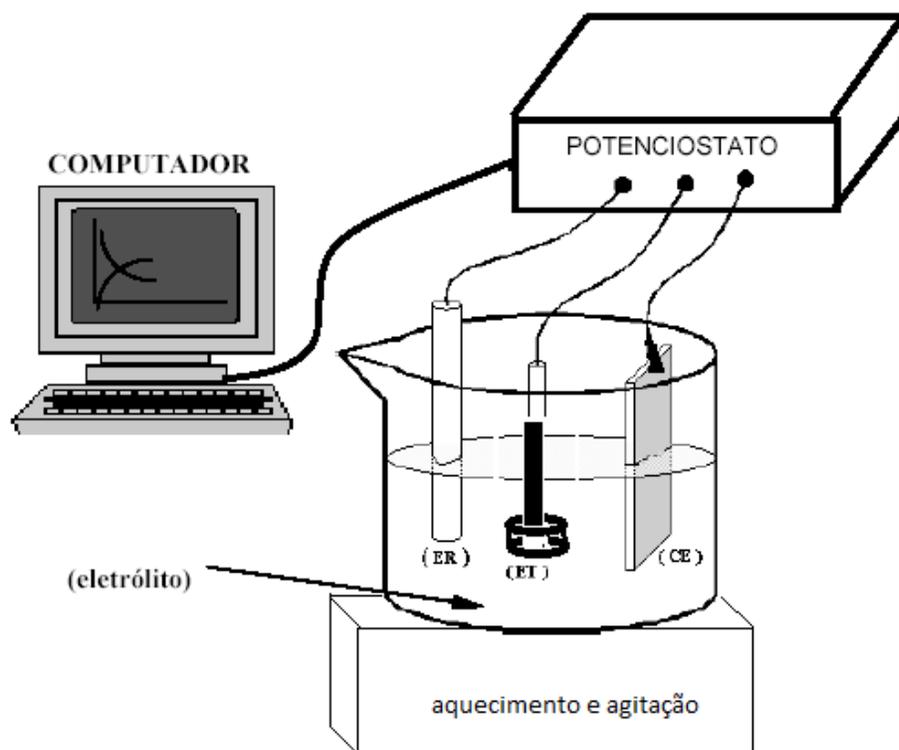
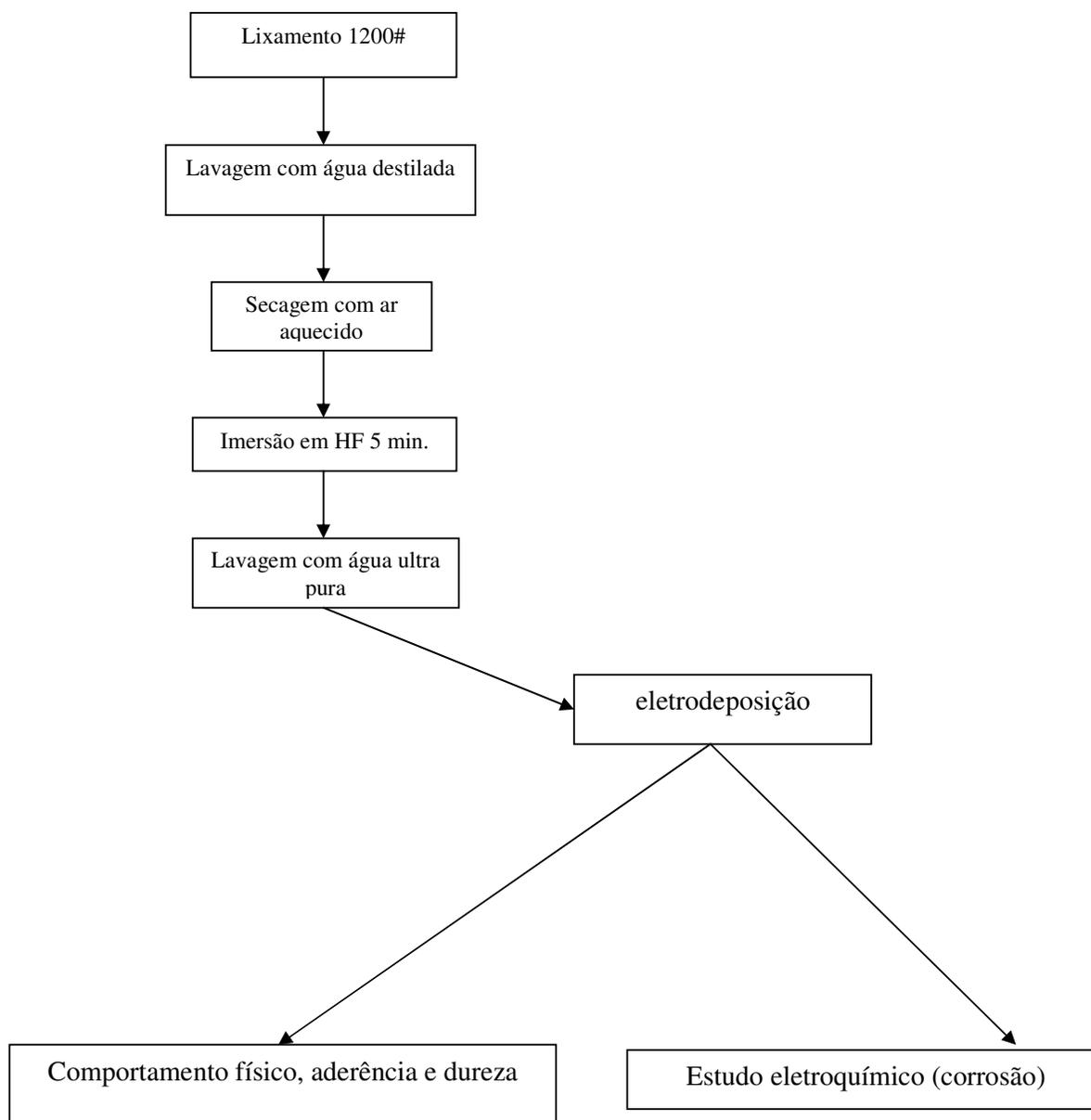


Figura 2. Esquema demonstrativo de cela eletroquímica e receptor de dados.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO

Para a limpeza e uniformização da superfície, foram realizadas técnicas de polimentos e pré-tratamentos fazendo uso de lixa de SiC de 1200#, e imersão da superfície metálica em ácido fluorídrico durante 5 min., HF 48% v/v, possibilitando a degradação de matérias indesejáveis visto que desta forma a superfície metálica ficou limpa e livre de óxidos, graxas e sujeiras diversas, seguindo o fluxograma na seqüência.

Fluxograma de pré-tratamento de superfície e seqüência de análises.



4.3. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Foram levantadas curvas de voltametria cíclica, com velocidades de varredura de 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, no meio eletrolítico de níquel, onde o comportamento do sistema foi estudado na faixa de potenciais catódicos, ou seja, em potenciais negativos região em que se espera que a reação de redução dos íons de níquel presentes em solução ocorra.

O potencial de redução/deposição de níquel deve ser estabelecido, a fim de se evitar que reações interferentes ocorram, além de favorecer o desempenho dos revestimentos. Este potencial, em geral, é encontrado em voltamogramas, sendo a cela eletrolítica composta por: Platina (Pt) que estava no contra eletrodo; um eletrodo de Al como superfície de trabalho em questão e como eletrodo de referência o sulfato mercurioso (ESM, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). O eletrodo de sulfato mercurioso aplica-se bem para esse sistema, pois o eletrólito possui íons sulfato.

4.4. ANÁLISE CRONOAMPEROMÉTRICAS

Tendo conhecido o potencial referente à redução de níquel, para a obtenção do revestimento aplicou-se este potencial em uma cronoamperometria, então, levantou-se uma curva de densidade de corrente *versus* tempo. Com esta curva é possível a interpretação de dados de condições de eletrodeposição como continuidade e variações durante o processo e também tipo de nucleação.

4.5. TESTE DE ADERÊNCIA

Uma grande quantidade de testes pode ser usada para avaliar a aderência de um revestimento eletrodepositado. Atualmente o ensaio mais utilizado é o de tração (*Pull-off test*). Este método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente perpendicularmente ao plano da interface revestimento/substrato, até que ocorra o desprendimento. Para a aplicação da força trativa é necessário a utilização de adesivo apropriado entre a face revestida do corpo de prova e a face de um corpo extrator. Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo deve ser no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato

que se pretende medir.

Ao final de cada eletrodeposição foi realizado o teste da fita filamentosa ou teste de aderência. Esse ensaio é útil para análise de aderência, pois a fita filamentosa tem níveis de adesão padronizados e assim a força aplicada na retirada da mesma satisfaz índices de adesão do revestimento. Se o revestimento resiste à força aplicada na retirada da fita, considera-se de boa aderência. O material adesivo utilizado no teste é a fita filamentosa 3M padrão. Esta fita aplica ao revestimento o submete à uma força de tração de 65 a 77n/100mm.

4.6. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS REVESTIMENTOS

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em meio de sulfato de sódio, Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, tamponado com biftalato de potássio, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, em pH = 4 e também solução de NaCl 3,5% (equivalente a ambiente marino) para estudar o comportamento dos eletrodos: alumínio sem revestimento, revestido com níquel (Al +Ni) e alumínio revestido com níquel e carbeto de silício, Al+Ni+SiC.

4.6.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

Foram realizadas medidas de Potencial de Circuito Aberto (ECA) para a superfície do eletrodo de trabalho (Al) sendo o referência sulfato mercurioso (ESM) em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, tamponado em pH=4.

Foram três medidas de ECA realizadas, pois o eletrodo de trabalho varia de acordo com a amostra que se queira estudar podendo ser Al, Al+Ni e Al+Ni+SiC. O potencial desenvolvido na cela foi anotado durante determinado tempo, que variou de acordo com a amostra. Após este tempo, quando o potencial tende a estabilidade foi então determinado o potencial de corrosão (E_{corr}) da amostra envolvida sendo que a variação de potenciais deve ficar em uma faixa compreendida por $\pm 5\text{mV}$ em 30 min.

4.6.2. POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA

No sentido de avaliar a proteção contra a corrosão de revestimentos de alumínio, causada pelo efeito de chuvas ácidas proporcionadas pela presença de sulfeto na atmosfera (em meio de sulfato de sódio) e também efeito das condições marinhas (em meio de cloreto de sódio), foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica. Para o meio de sulfato utilizou-se ESM como referência e para o meio de cloreto utilizou-se eletrodo de E (Ag/AgCl) = 0,2045 V vs SHE (a 25 °C)

Foram levantadas curvas de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA) com velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para as amostras de Al, Al+Ni e Al+Ni+SiC a partir do potencial de corrosão, para caracterizar eletroquimicamente os revestimentos e assim averiguar o caráter protetor das novas superfícies comparado ao substrato de alumínio.

4.6.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A impedância por definição é a relação entre uma perturbação em potencial ΔE , e sua resposta na corrente ΔI , ambas senoidais. Com essa análise é possível observar as reações que promovem o surgimento de corrente de acordo com a variação e o potencial (ΔE) pré-estabelecido. Essas reações demonstram a inércia ou a atividade do eletrodo naquela faixa de potencial e a velocidade de resposta das reações eletroquímicas de acordo com a frequência de variação do potencial aplicado.

Os ensaios de EIE foram realizados na faixa de frequência entre 10kHz e 10mHz partindo do potencial de estabilização em circuito aberto com referência ao ESM. A amplitude de variação do sinal foi de 10mV.

Com essa análise é possível determinar o quanto uma superfície é capaz de reagir ou não diante de exposição a diferentes faixas de potencial em diferentes períodos. Dessa forma analisa-se se ocorrem reações de oxidação ou redução.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO TIPO DE NUCLEAÇÃO DO REVESTIMENTO

Foi aplicado o modelo de nucleação-crescimento-superposição descrito por Scharifker, Hills *et al.* Nesse modelo considera-se uma curva cronoamperometrica comum como representada na figura 3. A partir dos dados desta curva deve se fazer uma normalização com as equações de Scharifker e Hills e obtem-se a curva normalizada possibilitando descobrir o tipo de nucleação no processo de eletrodeposição.

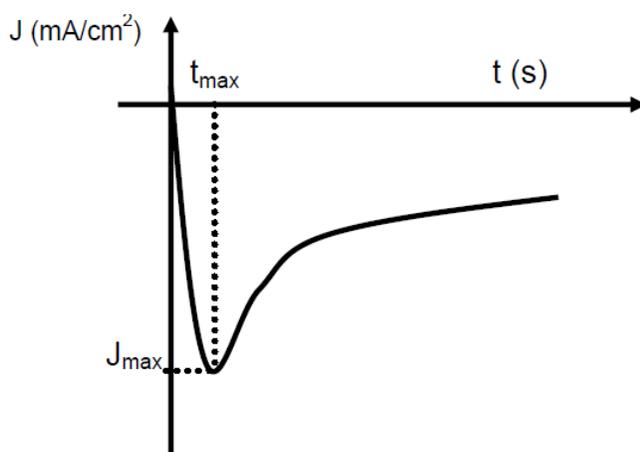


Figura 3: curva cronoamperométrica comum

Esse pico expressivo que ocorre na cronoamperometria é característica do efeito que acontece devido ao impedimento do crescimento radial dos núcleos ocasionado pela falta de espaço na superfície do eletrodo e também controle difusional. A figura 4 expressa o efeito de impedimento de crescimento livre dos núcleos e com isso queda na densidade de corrente elétrica no sistema.

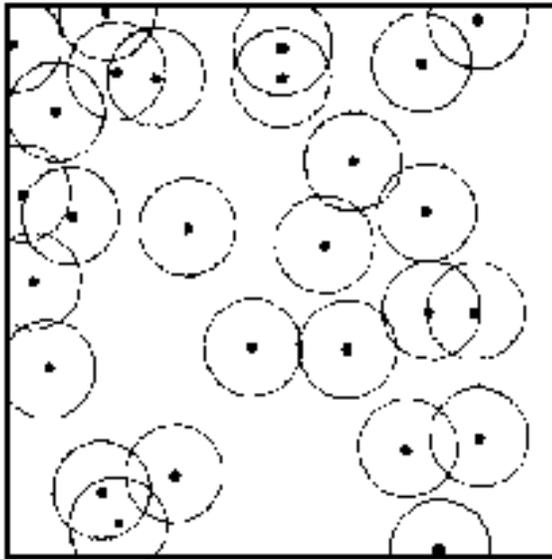


Figura 4: superposição de núcleos e crescimento radial

As equações II e III para normalização das curvas de cronoamperometria possibilitam através de modelos de comparação interpretar o tipo de nucleação, sendo instantânea ou progressiva.

Para nucleação instantânea:

$$J^2 = 1,9542 (\hat{t})^{-1} [1 - \exp(-1,2564 \hat{t})]^2 \quad \text{(Equação II)}$$

Para nucleação progressiva:

$$J^2 = 1,2254 (\hat{t})^{-1} [1 - \exp(-2,3367 \hat{t}^2)]^2 \quad \text{(Equação III)}$$

Onde $J = j/j_{\max}$ e $\hat{t} = t/t_{\max}$

Devem-se considerar as densidades de correntes (j_{\max}) e tempos (t_{\max}) máximos no pico da curva cronoamperométrica.

Após a curva normalizada observa-se o formato apresentado e compara-se ao modelo ideal SH demonstrado na figura 5.

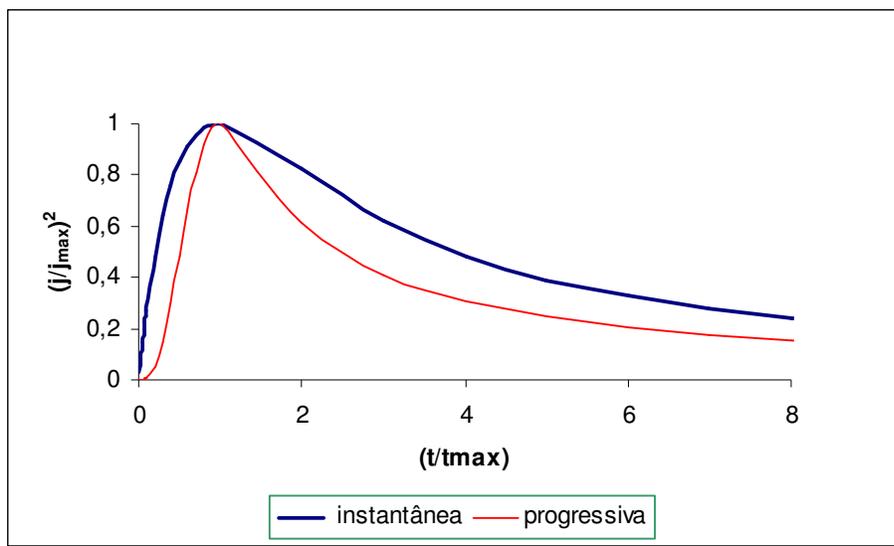


Figura 5: curvas das equações II e III para comparação do tipo de nucleação

4.8. ANÁLISES MICROSCÓPICAS

O método utilizado, para verificar a morfologia da superfície do eletrodo antes e após as medidas feitas, foi via Microscopia Óptica (MO) utilizando analisador de imagens e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a verificação da morfologia da cobertura depositada.

4.9. ENSAIOS DE DUREZA

Ensaio de dureza permitem avaliar a quanto uma superfície metálica resiste ao desgaste sofrido por atrito em contato com outra. A superfície de Al sem recobrimento será comparada com as recobertas com níquel, níquel + SiC.

A dureza do metal alumínio é um fator que o impede de algumas aplicações em sistemas mecânicos mais exigentes em termo de atrito e desgaste. A melhoria na dureza deste metal possibilita uma faixa mais ampla de aplicação, daí a importância dessa análise para os recobrimentos com Ni e Ni +SiC.

4.10. DUREZAVIKERS

Dureza Vickers é um método de classificação da dureza de materiais baseado num ensaio laboratorial. Neste método é usado uma pirâmide de diamante ou outro material muito duro com ângulo de diedro de 136° que é comprimida com uma força F contra a superfície do material. Dessa forma calcula-se a área A impressa sobre a superfície usando as diagonais do quadrado.

A dureza Vickers é dada então pela equação IV.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 1,845 \frac{F}{d^2} \quad \text{(EQUAÇÃO IV)}$$

onde

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

d_1 = diagonal 1 e d_2 = diagonal 2

O método é baseado no princípio de que as impressões provocadas pelo penetrador possuem similaridade geométrica, independentemente da carga aplicada. Assim, cargas de diversas magnitudes são aplicadas na superfície plana da amostra, dependendo da dureza a ser medida. O Número Vickers (HV) é então determinado pela razão entre a carga (kgf) e a área

superficial da impressão (mm^2). Por ser dependente da área a escala Vickers varia rapidamente quando comparada a Rockwell, por exemplo: 68 HRC~940 HV e 60 HRC~697 HV.

Este método foi desenvolvido no início da década de 1920 como uma alternativa ao Brinell. Uma das grandes vantagens é que os cálculos da dureza não dependem das dimensões do penetrador.

O mesmo penetrador pode ser usado nos ensaios de diversos materiais, independentemente da dureza. Além disso, esta é uma das escalas mais amplas entre as usadas para medição de dureza e pode ser utilizada para todos os metais, com uma grande precisão de medida.

A grande vantagem deste método é a pequena impressão deixada, sendo que este procedimento é utilizado em ensaios de micro e nano-dureza, na qual é possível analisar cerâmicas e finíssimas camadas de revestimento. As desvantagens são a necessidade de preparar a amostra previamente e o uso de um microscópio adequado.

Este ensaio é normatizado pela ASTM E92 (*Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*).

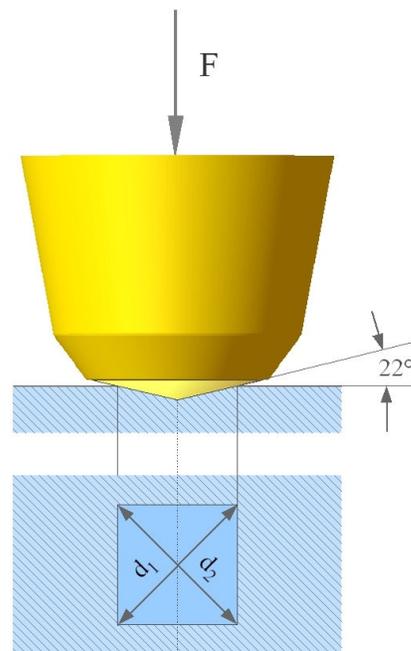


Figura 6: Sistema de medição de dureza Vickers

Como se trata de medida de dureza de superfície extremamente fina utiliza-se o termo micro dureza onde a carga de aplicação do teste não ultrapassa 1KgF chegando até o mínimo de 10 gF(0,1kgF).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Os três eletrodos de trabalho de Al foram embutidos em resina acrílica de forma a possuírem áreas semelhantes. As medidas realizadas, em sistemas de circuito fechado, foram: voltametria cíclica, cronoamperometria e polarizações em cela eletrolítica que continha eletrodo de trabalho de Al AA 6061, um contra eletrodo de platina e Eletrodo de Sulfato Mercuroso (ESM) como referência.

Os potenciais gerados eram lidos a partir do eletrodo de referência sempre compatível com o meio estudado. Como o eletrólito de níquel que foi empregado possui uma maior concentração de íons sulfato SO_4^{2-} , em relação aos outros íons presentes em solução, o eletrodo de referência utilizado foi o Eletrodo de Sulfato Mercuroso (ESM) que possui um potencial de $E=635 \text{ mV vs SHE}$.

O contra-eletrodo, também chamado de eletrodo auxiliar, deve ser constituído de um material inerte, como: titânio, grafite, neste projeto, foi utilizado uma placa de platina com área proporcionalmente maior que o de trabalho.

5.2 DEPÓSITOS

Com análise por microscopia óptica ficou evidente o recobrimento da superfície devido às mudanças visuais. Na imagem existiam ranhuras causadas pelo processo de lixamento como mostra a figura 7.



Figura 7: imagem em microscopia óptica com 200x de aumento, de substrato sem revestimento lixado com 1200#

A primeira comprovação do êxito no processo de deposição se deu pelo MO como se observa a imagem da mudança na superfície com o desaparecimento das ranhuras da lixa e surgimento de uma camada composta de pequenos cristais, como mostra a figura 8.

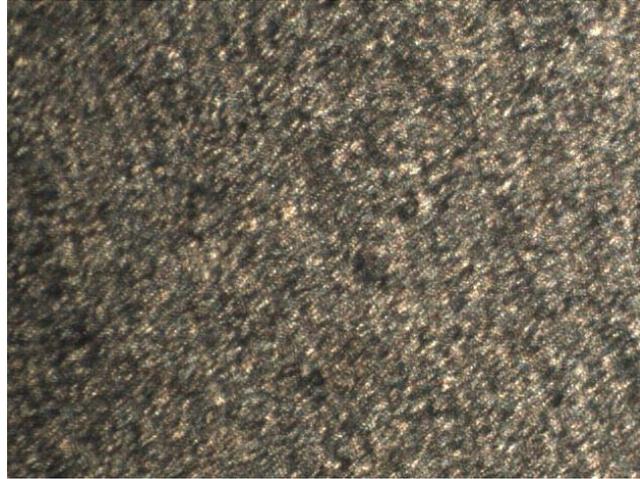


Figura 8: substrato recoberto com níquel com aumento de 200x

Com a adição de SiC o comportamento visual do recobrimento demonstrou manter-se inalterável em relação à utilização de somente níquel como mostra a figura 9 comprovando que a deposição também ocorre normalmente.

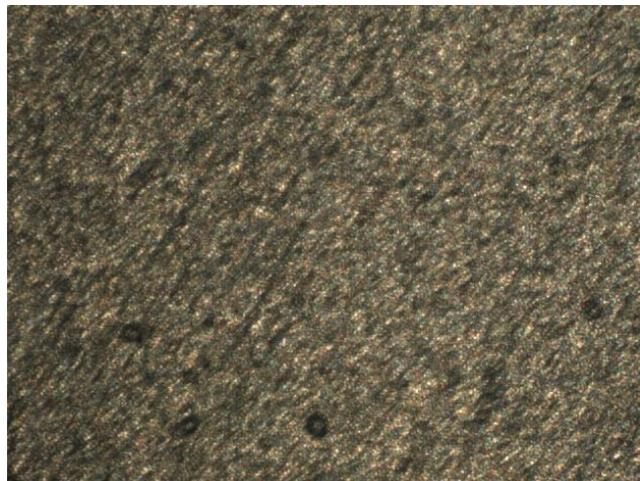


Figura 9 : substrato recoberto com níquel e SiC em aumento de 200x

5.3 ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO

O Al é descrito em muitos trabalhos como uma superfície que não oferece boa aderência a superfícies eletrodepositadas devido ao seu óxido. Para o processo de deposição a imersão em curto intervalo de tempo (5min) em solução de ácido fluorídrico 48% v.v melhorou consideravelmente a aderência, resistindo a força empregada na retirada da fita de teste de aderência. Com o tratamento com HF se tem oxidação de precipitados de Mg_2Si deixando buracos sobre a superfície do Al possibilitando melhor ancoragem da camada eletrodepositada, diminuição do óxido na superfície e a eliminação do silício presente para esta liga que também dificulta a aderência. A figura 10 exibe o efeito de deslocamento de superfície.



Figura10: Imagem das placas de alumínio contendo o filme de níquel deslocado antes da utilização de HF.

Após o tratamento com HF logo em seguida o eletrodo é lavado com água destilada e rapidamente imerso na solução eletrolítica para obter o revestimento.

A partir do teste da fita filamentosa foi possível notar que estas etapas de pré-tratamento da superfície do eletrodo de trabalho contribuíram para o melhoramento da aderência da camada eletrodepositada, pois não houve deslocamento do depósito.

Medidas de espessura da camada eletrodepositadas realizadas com micrometro demonstraram que o tamanho deste filme fica em torno de 79 μm .

5.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

O voltamograma da figura 11 revela o potencial de redução dos íons Ni^{2+} para $\text{Ni}_{(s)}$ na superfície do Al. Este potencial foi utilizado para todos os processos de deposição.

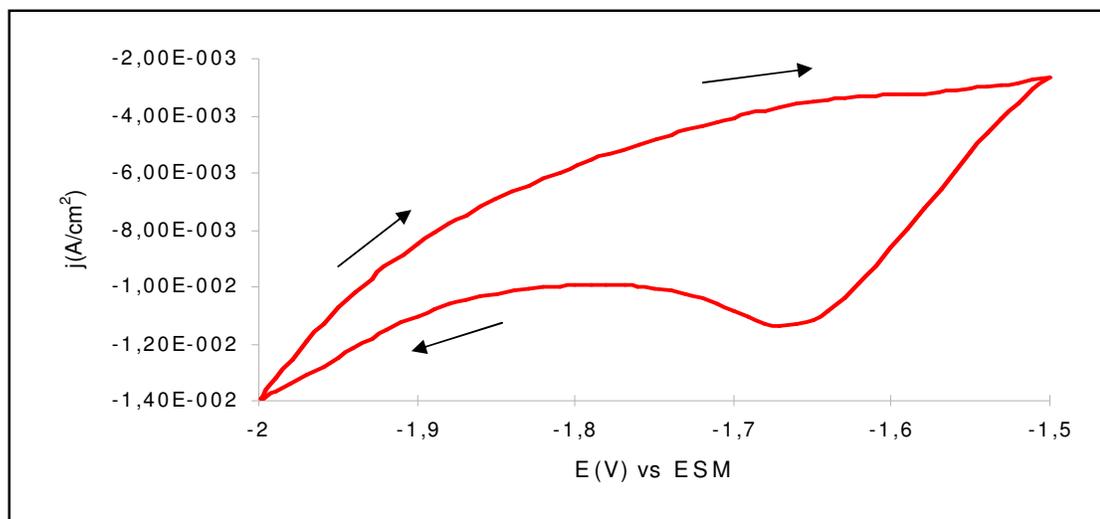
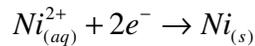


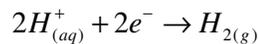
Figura 11- Voltametria Cíclica de ($v.v 200\text{mVs}^{-1}$) para a liga de alumínio AA 6061 em solução banho de Watts com pico expressivo de redução de Ni^{2+} sobre o substrato.

Observa-se no gráfico que nos potenciais seguintes, acima de $-1,75\text{V}$ vs ESM, tendendo a valores mais negativos, há um estreitamento da curva, isto ocorre porque nesta faixa de potencial a reação de redução predominante é a reação de redução de hidrogênio, também chamada de evolução de hidrogênio. Este fato foi confirmado experimentalmente, pois quando a varredura de potenciais passou por esta faixa houve desprendimento de hidrogênio, que foi notado através da formação de bolhas na interface e eletrodo de trabalho/solução eletrolítica.

No processo de eletrodeposição o eletrodo de trabalho atua como cátodo, pois é sobre a sua superfície que se espera que a reação de redução dos íons níquel ocorra:

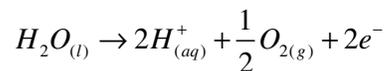


A consequência desta reação é a cristalização ou formação de níquel sólido como um filme que reveste a superfície do alumínio. Porém uma das interferências do processo de eletrodeposição é a evolução de hidrogênio que é uma reação que compete no eletrodo de trabalho.



Esta também é uma reação catódica, portanto ocorre no cátodo, ou seja, no substrato de alumínio. Este fato explica o porquê que o potencial de redução/deposição de níquel deve ser estabelecido, a fim de se evitar que reações interferentes ocorram.

Como reação anódica tem-se a oxidação da água.



5.5 CRONOAMPEROMETRIA

Nas análises cronoamperométricas variou-se o tempo, a fim de otimizar a camada eletrodepositada. Em um primeiro momento a cronoamperometria realizada foi de 300s, ou seja, 5 minutos, porém este tempo não foi suficiente para fornecer bons resultados visto que a camada do revestimento demonstrou não oferecer boa cobertura com essa variável. Em detrimento deste fato o tempo de deposição foi aumentado para 1200s, ou seja, 20 minutos a fim de se aumentar a espessura da camada eletrodepositada, pois quanto maior for o tempo estipulado na medida, durante mais tempo reações de redução de níquel irão ocorrer, além de que também foi levado em consideração que este tempo possui aplicabilidade industrial.

As técnicas eletroquímicas utilizadas na caracterização dos revestimentos foram realizadas nas amostras eletrodepositadas de Al, Ni e Ni + SiC.

Nota-se que a deposição de níquel ocorre nos segundos iniciais seguindo em seqüência de maneira linear alcançando um patamar de estabilização da corrente, pois a partir deste tempo inicial o fluxo de carga é controlado pelo processo de difusão dos íons transportadores de carga na solução e também pelo impedimento do crescimento radial dos núcleos. Neste processo foi verificada uma densidade de corrente (j) da ordem de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, esta corrente é governada pela redução de íons Ni^{2+} somada a redução de H^+ que compete no eletrodo de trabalho. No contra eletrodo a reação que ocorre é a oxidação da água e formação de $\text{O}_{2(g)}$. A figura 12 demonstra a cronoamperometria de deposição de Ni.

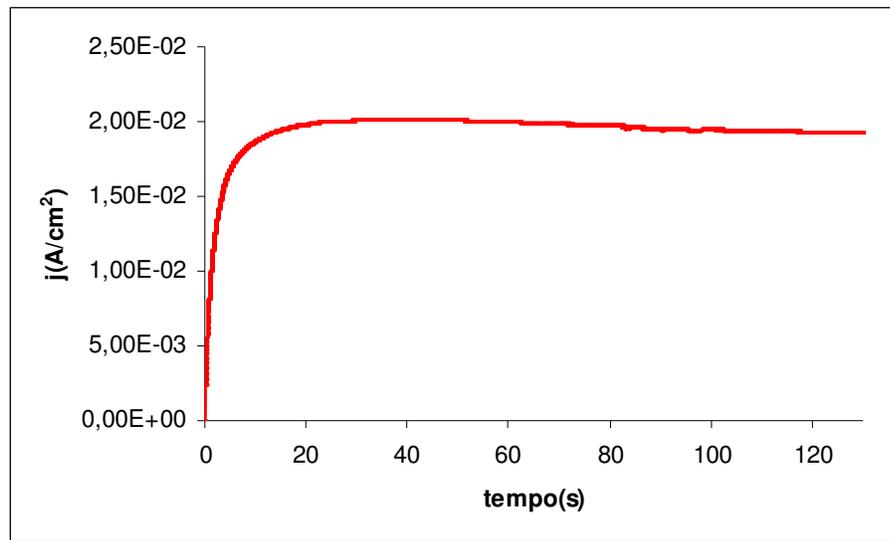


Figura 12: Cronoamperometria de deposição de níquel sobre Al em potencial 1,67V vs ESM.

A partir da cronoamperometria de eletrodeposição é possível determinar, por normalização de acordo como as equações II e III (item 4.7) do modelo de SHARIFKER & HILLS, o tipo de nucleação que o processo de deposição apresenta. O modelo SH real de nucleação é dado pelas equações de normalização para os dados da cronoamperometria.

Os dados cronoamperométricos quando normalizados descrevem curvas características para cada tipo de nucleação, como demonstrado na figura 13.

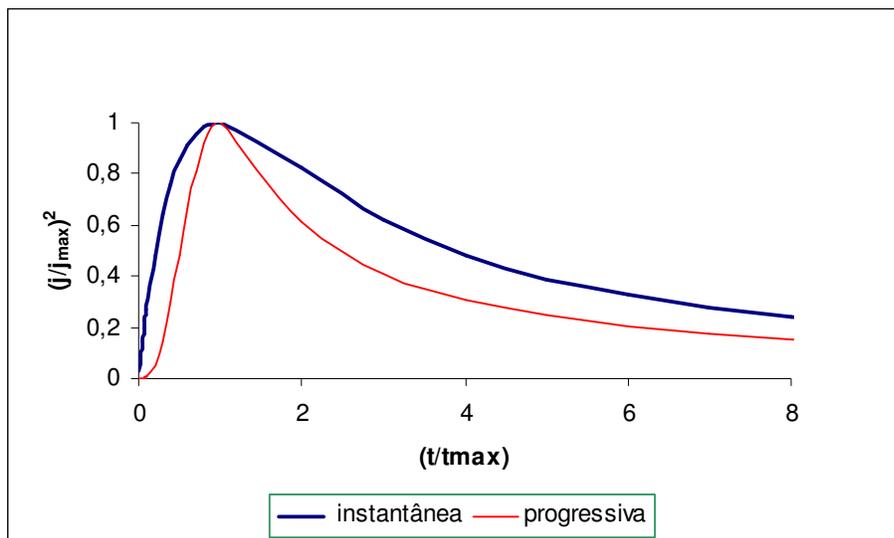


Figura 13: modelo real de nucleação SHARIFKER & HILLS.

Os resultados cronoamperométricos após normalização pelas equações II e III demonstram características de nucleação instantânea por comparação ao modelo real.

A figura 14 demonstra a comparação dos dados experimentais com o modelo real. O modelo ideal assume número máximo e sítios ativos, por isso esse desvio não acompanhando totalmente sua curva. O número reduzido destes sítios disponíveis para o processo de nucleação influencia o gráfico com mudanças que muitas vezes impossibilita a comparação, porém neste caso a curva acompanha mais o modelo instantâneo (ARAÚJO, 2003).

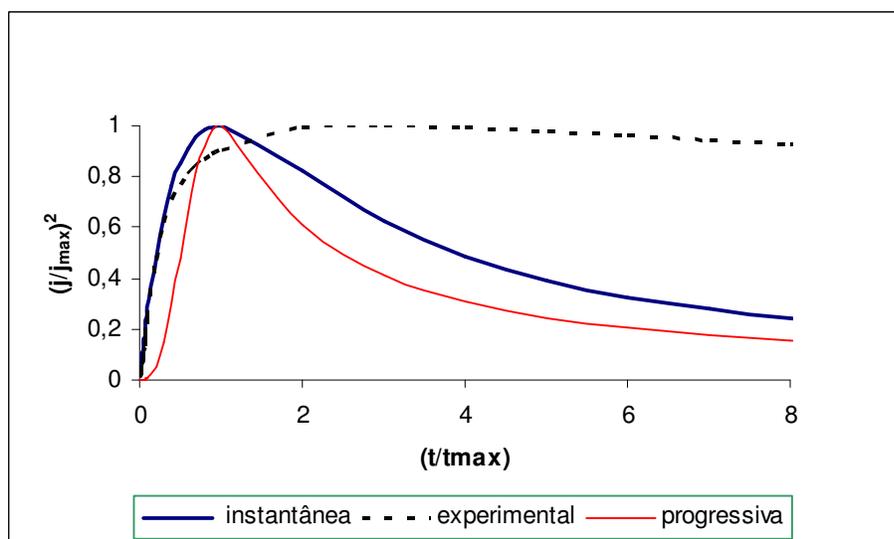


Figura 14-Comparação de dados experimentais com modelo real, comprovação do modelo instantâneo.

A variação de concentração da solução de Watts demonstrou favorecer a interpretação do processo de eletrodeposição com relação ao modelo de nucleação SH. Com a redução da concentração para 50% e 10% ficou mais evidente a comparação do modelo real com o modelo ideal e a relação com nucleação instantânea. Isto indica a influência do processo difusional na solução. As figuras 15 e 16 demonstram essa característica para as concentrações de 50% e 10% respectivamente.

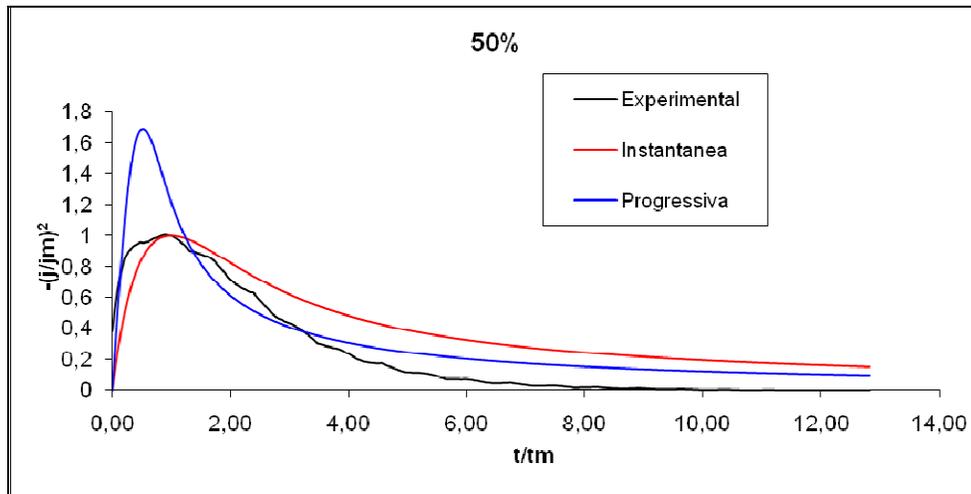


Figura 15: Nucleação instantânea da eletrodeposição de Ni + SiC utilizando-se 50% da solução de Watts.

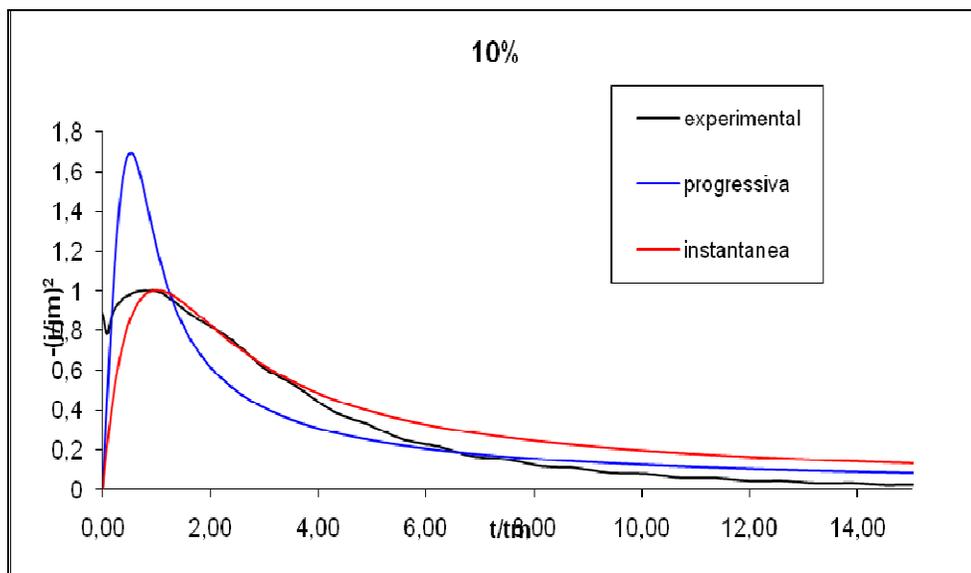


Figura 16: Nucleação instantânea da eletrodeposição de Ni + SiC utilizando-se 10% da solução de Watts.

Para as co-deposições com nano-partículas de SiC com tamanho de 20nm (filtradas com filtro ideal para faixa dimensional) as cronoamperometrias demonstraram as mesmas características que a deposição de níquel. A seguir são demonstradas as cronoamperometrias normalizadas para as co-deposições de Ni e Ni+SiC. Na figura 17 as curvas possuem a mesma tendência e, portanto fica evidente que a co-deposição de SiC não muda o processo de nucleação, sendo ambas do tipo instantânea.

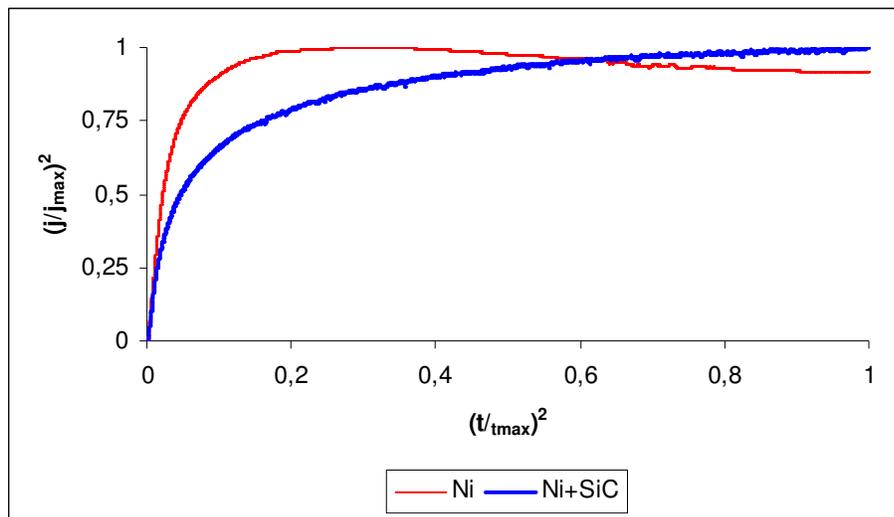


Figura 17- Cronoamperometria normalizada de níquel e níquel e SiC indicando nucleação instantânea para os dois sistemas utilizando-se 100% da solução de Watts.

5.6 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios eletroquímicos de corrosão demonstraram a relação entre a susceptibilidade do Al a corrosão e a comparação dos revestimentos de níquel na ausência e presença do aditivo SiC.

5.6.1 POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{corr})

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica estabelece-se uma interface condutor metálico / iônico caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência disso existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, medido em relação a um eletrodo de referência e recebe o nome de potencial de circuito aberto (ECA) ou

potencial de corrosão e expressa a tendência a oxidação ou redução de íons na superfície. O gráfico de ECA foi obtido com o eletrodo de trabalho mergulhado em meio de Na_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$ em uma cela eletrolítica. O eletrodo de trabalho foi acoplado a um eletrodo de referência compatível com o meio de estudo empregado sendo um eletrodo de sulfato mercurioso (ESM).

O potencial desenvolvido na cela foi anotado durante determinado tempo para conhecer o comportamento dessa superfície. Este potencial é determinado no gráfico quando forma-se um patamar de estabilidade chamado de potencial de corrosão (E_{corr}) em que a variação fica em uma faixa compreendida por $\pm 5\text{mV}$ por no mínimo 30 minutos, demonstrado na figura 18.

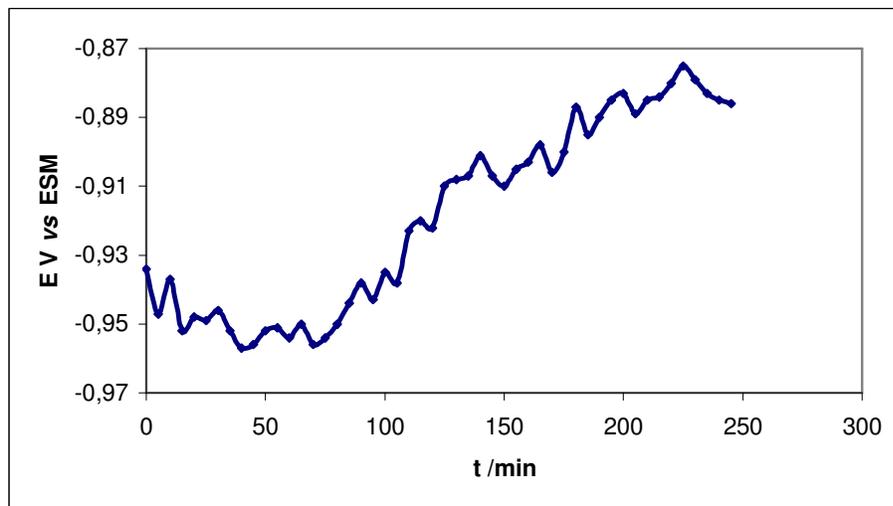


Figura 18: ECA da amostra Al+Ni em Na_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$.

Observando o gráfico nota-se que as médias dos potenciais de estabilização referentes a trinta minutos com variação do potencial entre uma faixa de 5mV sugerem que o potencial de corrosão foi dado em torno de $E_{\text{corr}} = -888\text{mV vs ESM}$. O gráfico possui variações de potencial em relação ao tempo, pois o potencial desenvolvido na cela eletrolítica naturalmente sofre algumas oscilações.

O mesmo procedimento foi realizado para a amostra de alumínio revestida com níquel e carvão de silício, o gráfico de circuito aberto envolvido está representado pela figura 19.

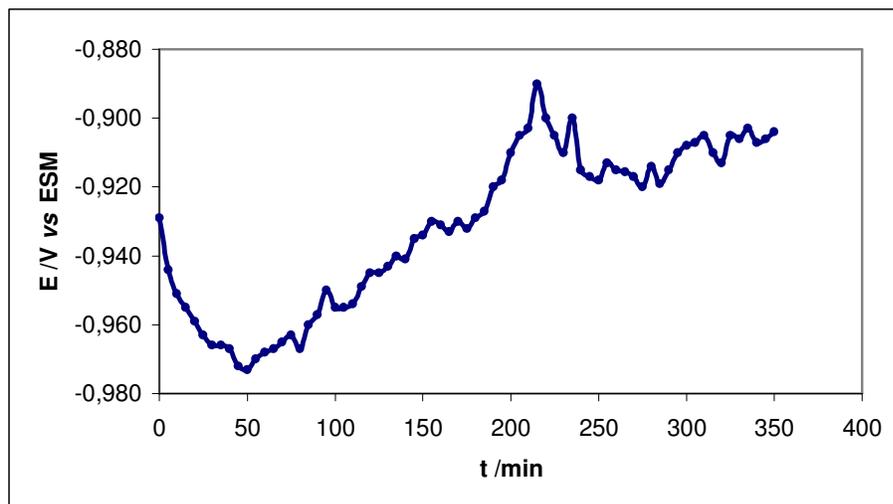


Figura 19: ECA da amostra Al+Ni+SiC em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

É possível observar neste gráfico de potencial em função do tempo que o potencial de estabilização da amostra de alumínio revestida com níquel na presença de carvão de silício sofreu um leve aumento no potencial de corrosão dado por $E_{\text{corr}} = -905 \text{ mV vs ESM}$.

Para caracterizar eletroquimicamente os revestimentos obtidos, estes são comparados ao substrato puro, o gráfico que representa a curva de potencial de circuito aberto do alumínio esta representado pela figura 20.

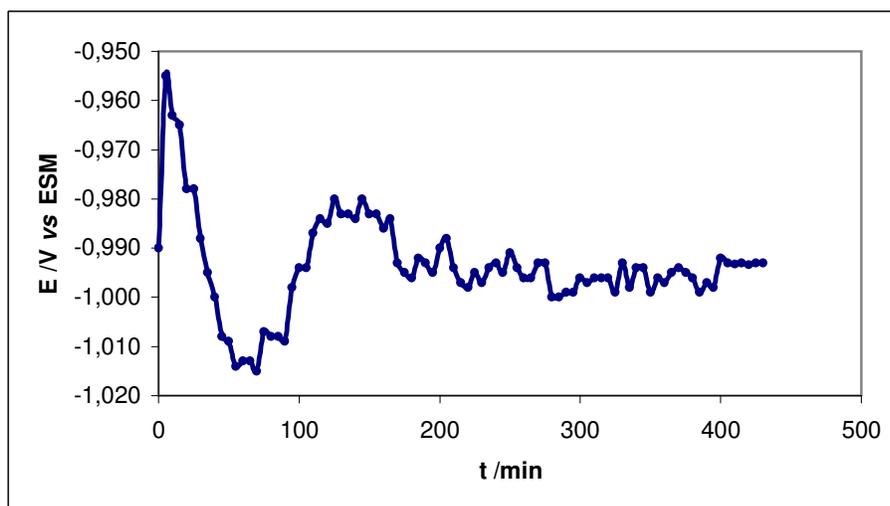


Figura 20: ECA da amostra de Al puro em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

O alumínio possui potencial de estabilização na faixa de $E_{\text{corr}} = -995 \text{ mV}$. Entretanto, para uma melhor visualização a fim de comparar os resultados obtidos experimentalmente

para amostras revestidas ou não, os potenciais de corrosão foram organizados na tabela 3.

Tabela 3: Dados experimentais dos potenciais de corrosão do substrato de Al com diferentes superfícies.

Amostra	E_{corr}	Tempo de estabilização aproximado (min.)
Al	-995mV $\sigma=6,3$	410
Al+Ni	-888m $\sigma=5,2$	250
Al+Ni+SiC	-905mV $\sigma=4,9$	350

Tendo em vista um conceito bastante importante na área da eletroquímica, mais especificamente na área da corrosão, é de que quanto mais o potencial de corrosão tender a valores positivos, mais nobre será considerado o material. Assim sendo pode-se assumir que dentre os resultados experimentais obtidos o revestimento mais nobre é a amostra Al+Ni por ser considerada a mais nobre deve ser mais resistente à corrosão, seguida por Al+Ni+SiC e por fim a amostra de Al que possui dentre as amostras o valor de E_{corr} mais negativo.

Para caracterizar eletroquimicamente as propriedades dos revestimentos obtidos, bem como o caráter protetor que a camada eletrodepositada oferece, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica anódica.

5.6.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA

Curvas de polarização potenciodinâmica anódica foram obtidas em meio de Na_2SO_4 para as superfícies de Al AA 6061 sem nenhum depósito (curva designada de branco), com depósito de Ni e em metal puro de Ni são apresentadas na figura 21.

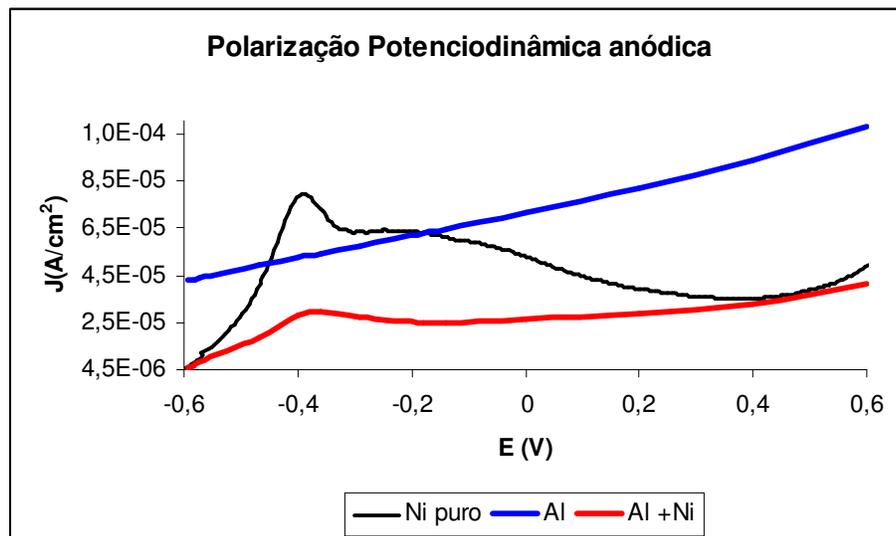


Figura 21-Polarização potenciodinâmica anódica vv 5mVs^{-1} para os eletrodos de Al, Ni e Al+Ni em Na_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$.

Na figura 21 nota-se que as densidades de corrente para a liga de Al + Ni são menores do que o observado para o Ni puro e para a liga de alumínio, sugerindo que a camada de níquel depositada sobre a superfície do alumínio esteja exercendo efeito de impedimento da reação de oxidação do metal base devido ao fato de o metal em contato com o eletrólito ser níquel. O pico observado na região do $E = -0,4\text{ V}$ vs ESM, corresponde à região ativa devido à oxidação do $\text{Ni}_{(s)}$ a $\text{Ni}^{+2}_{(aq)}$.

Também foi realizada a PPA para superfícies com presença de nano-partículas de SiC que indicaram não influenciar no processo corrosivo, ou seja, sendo muito semelhante ao sistema com apenas o depósito de níquel, demonstrado na figura 20.

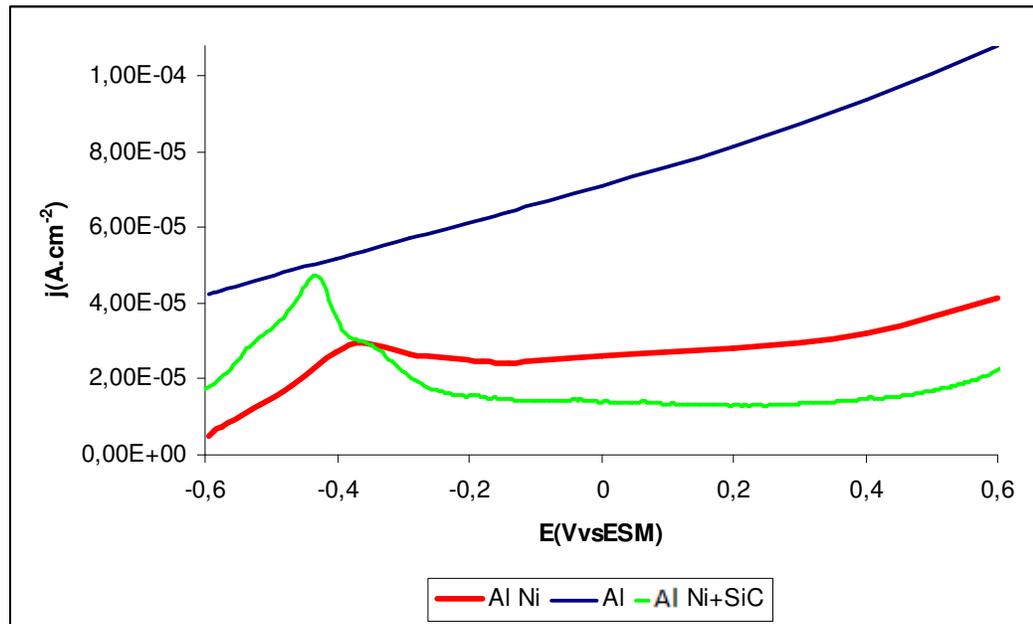


Figura 22-Polarização potenciodinâmica anódica $v_v 5mVs^{-1}$ para os eletrodos de Al, Al+Ni e Al+Ni+SiC em meio de sulfato de sódio $0,5m.L^{-1}$ (pH4).

Polarização em meio de cloreto 3,5% m/m demonstrou bons resultados de proteção causada pelo recobrimento de Ni, pois como foi mencionado anteriormente Al é bem susceptível a corrosão em meio de cloreto. As densidades de corrente para a superfície de Al + Ni indicaram que a atividade dessa superfície ocorre em potencial mais elevado, indicando assim proteção.

Para os recobrimentos que contém SiC o comportamento foi semelhante ao Ni, indicando garantir as mesmas condições de proteção da superfície

Dessa forma a atividade dessas espécies caracteriza a proteção da superfície de Al, funcionando como barreira e protegendo o metal base.

A figura 23 demonstra o efeito de impedimento de oxidação do substrato, e elevação do potencial de oxidação do revestimento.

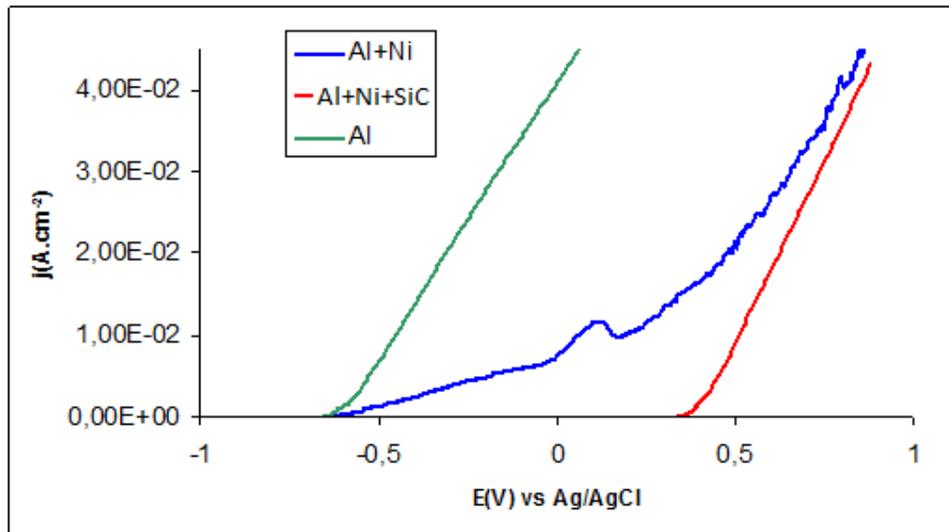


Figura 23: Polarização potenciodinâmica anódica $v_v 5\text{mVs}^{-1}$ para os eletrodos de Al, Al+Ni e Al+Ni+SiC em meio de NaCl 3,5 % m/m.

5.6.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETRQUÍMICA (EIE)

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados na figura 24 para o Al sem revestimento.

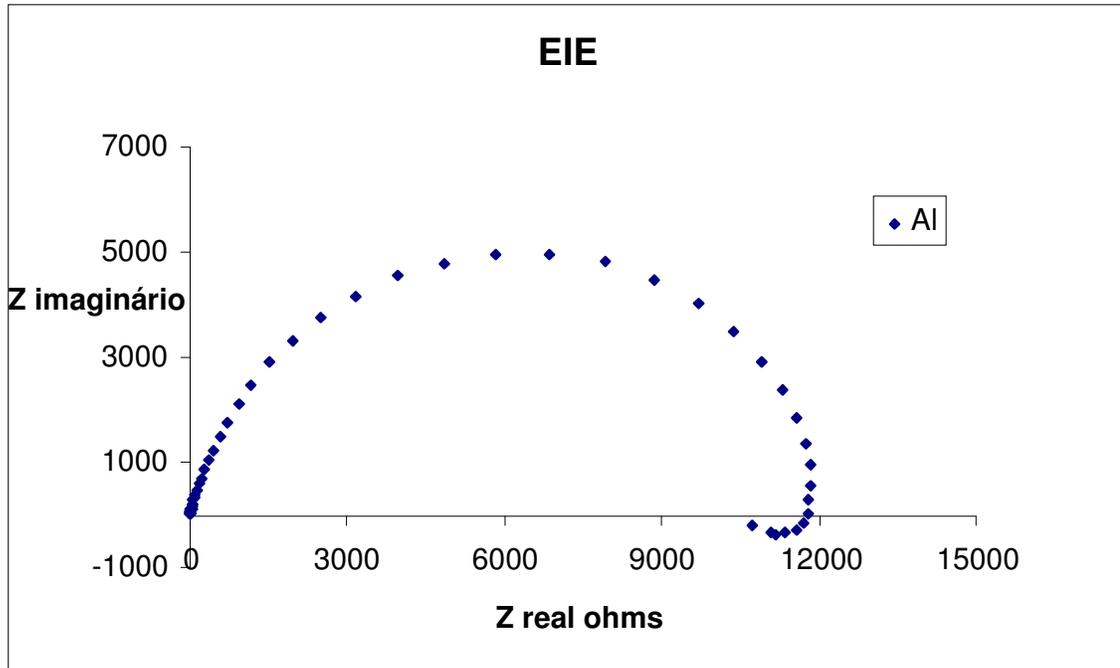


Figura 24- Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica, tipo Nyquist para o Al sem recobrimento com $\eta = 10$ mV de potencial de perturbação, a partir do potencial de corrosão (1,03V vs ESM), frequência inicial 10KHz, final 10mHz em meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na figura 25 os dados demonstram, juntamente com as análises anteriores, a característica esperada de proteção do substrato de Al a corrosão.

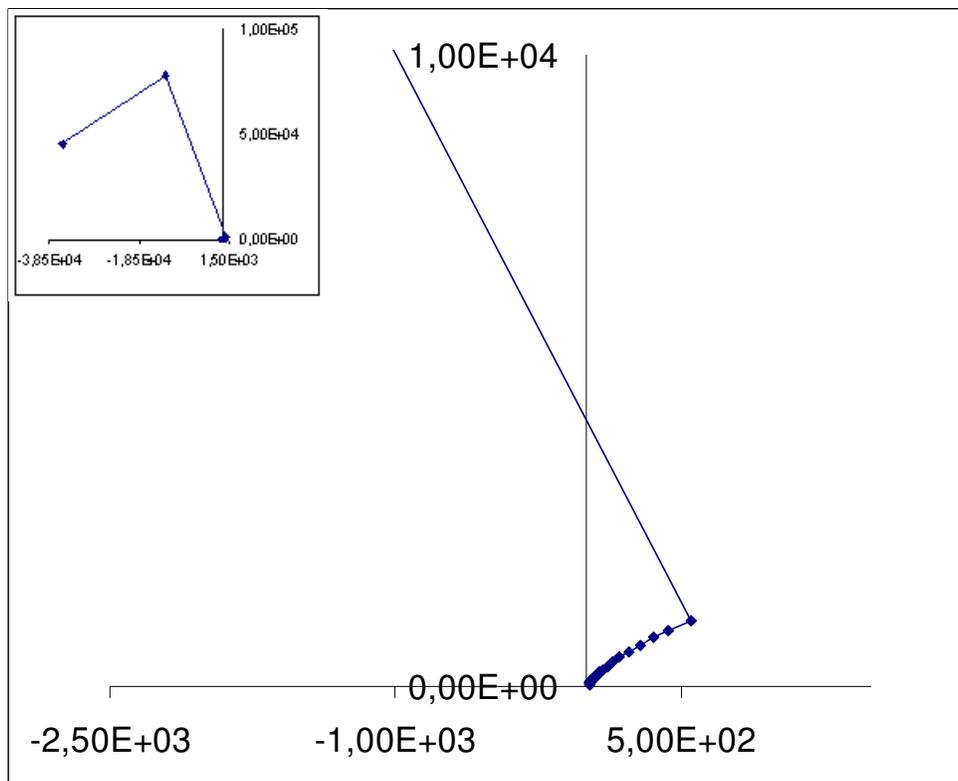


Figura 25- Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica, tipo Nyquist para o Al recoberto com níquel, com $\eta = 10$ mV de potencial de perturbação, a partir do potencial de corrosão (1,03V vs ESM), frequência inicial 10KHz, final 10mHz em meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Ao analisarmos os diagramas da figura 24 para o sistema com o eletrodo de alumínio imerso em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, nota-se um diagrama de impedância capacitivo, enquanto para o sistema com o eletrodo de Al + Ni na figura 25 há um deslocamento do diagrama de impedância para valores negativos dispersos correspondentes a sistema passivo, ou seja, o metal $\text{Ni}_{(s)}$ está provocando uma barreira de proteção ao metal base (liga de Al AA 6061).

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma das maneiras de se caracterizar o revestimento obtido é por análises microscópicas, este projeto, usou a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para averiguar a morfologia não somente dos revestimentos como também do alumínio, que foi o substrato utilizado neste trabalho.

As amostras analisadas foram de três tipos diferentes, contendo somente o alumínio puro polido, alumínio revestido com níquel, Al + Ni e também alumínio revestido com níquel e carbeto de silício, Al + Ni + SiC.

A figura 26 representa a morfologia da superfície do alumínio puro, somente polido, é possível observar que a superfície é lisa sem a presença de cristais depositados.

Com as análises microscópicas realizadas nas amostras revestidas, foi possível caracterizar cada revestimento bem como estudar as condições das camadas eletrodepositadas e os efeitos que o níquel sofre com a adição de SiC. Na figura 26 observa-se a superfície de Al sem revestimento com aumento de 50x.

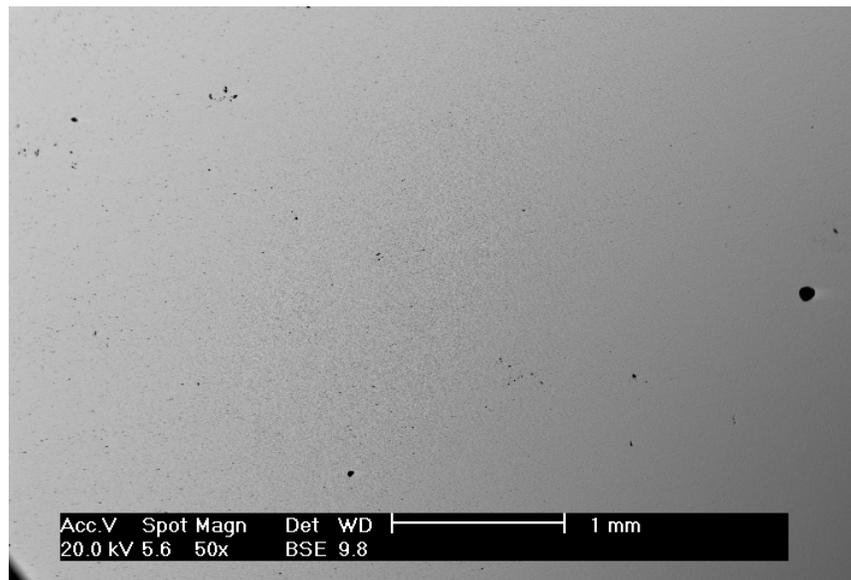


Figura 26: Imagem gerada por MEV da superfície do alumínio sem revestimento com aumento de 50x.

A figura 27 demonstra os depósitos de níquel sobre o Al indicando espaços de falhas no recobrimento com aumento de 1000x. A morfologia do depósito indica cristais esféricos aderidos sobre a superfície.

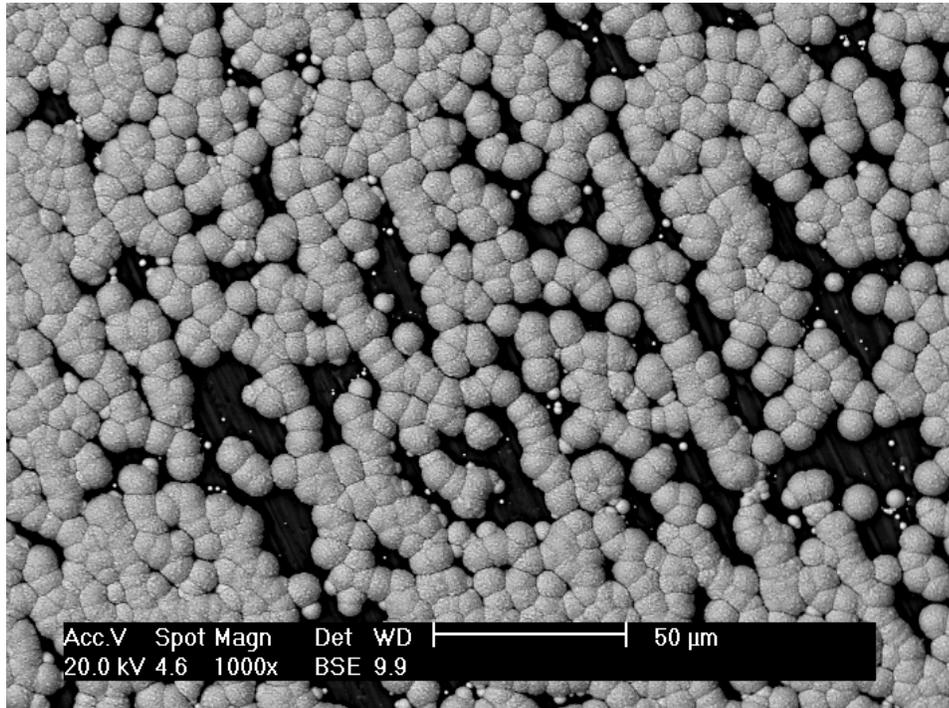


Figura 27- Imagem gerada pelo MEV via Energia Dispersiva da superfície do alumínio contendo matriz de Al recoberta por uma camada de Ni em aumento de 1000x.

Nota-se, na figura 28, que ao se inserir o SiC, a superfície do alumínio é quase totalmente preenchida pela camada de níquel + SiC depositada, enquanto na figura 27 observa-se a existência de “lacunas escuras” provavelmente devido a não deposição ou deposição dispersa do níquel sobre a superfície do alumínio.

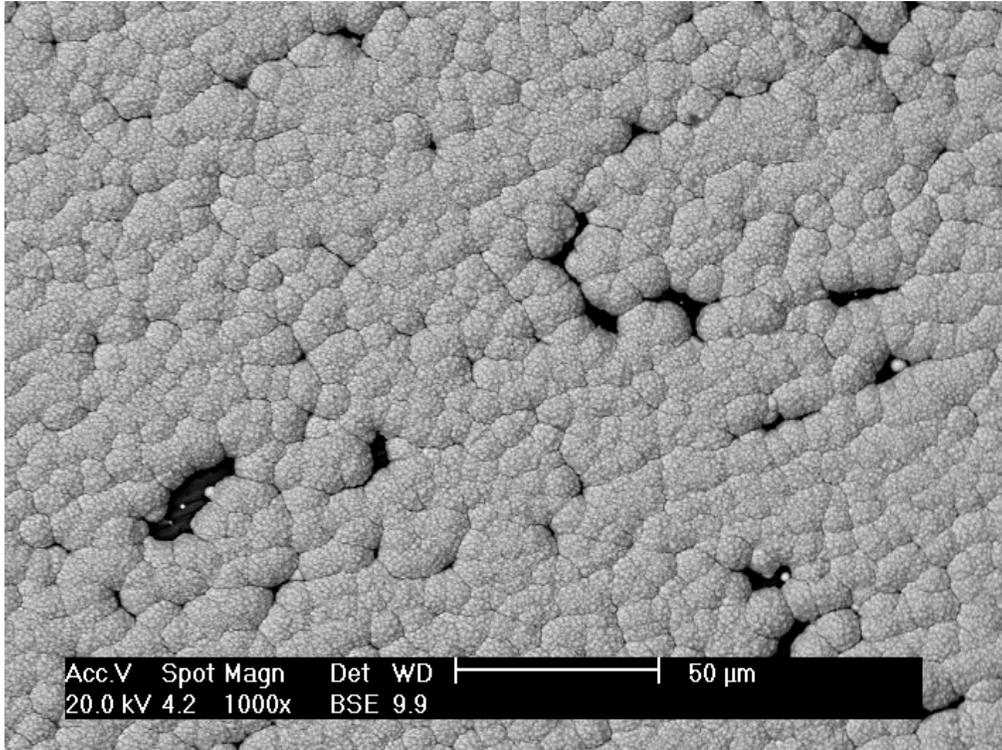


Figura 28: Imagem gerada pelo MEV via Energia Dispersiva da superfície do alumínio contendo matriz de Al recoberta por uma camada de Ni+SiC, aumento de 1000x.

Foram executas análises de energia dispersiva nos pontos escuros e acinzentados da amostra para se caracterizar a não deposição do níquel nos interstícios escuros, figuras 29 e 30.

Label A:

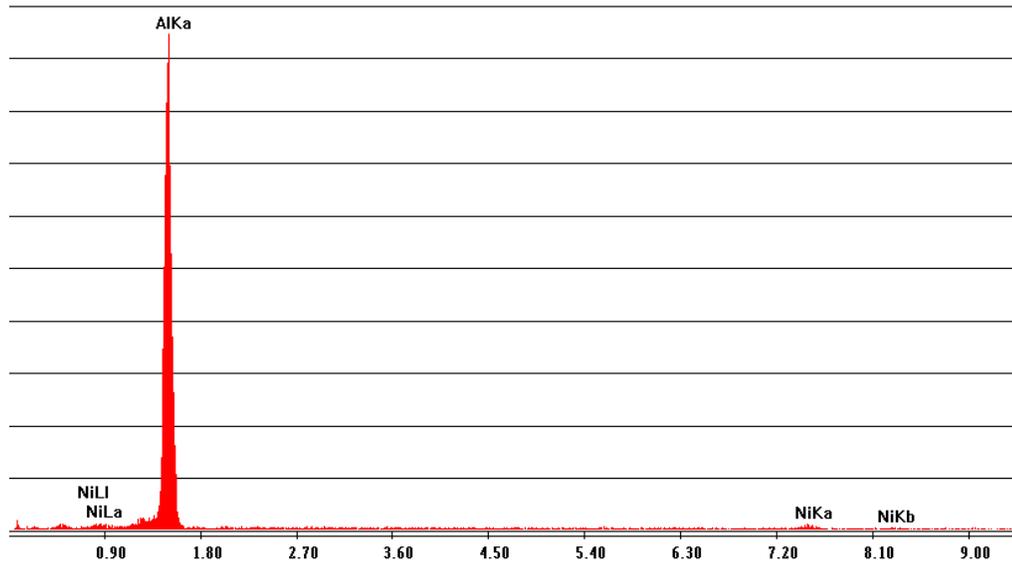


Figura 29- EDS das lacunas escuras observados na figura 27

Nota-se no diagrama da figura 29 que o principal elemento destes pontos escuros (lacunas) é alumínio, comprovando o não depósito de níquel nestas lacunas escuras.

Label A:

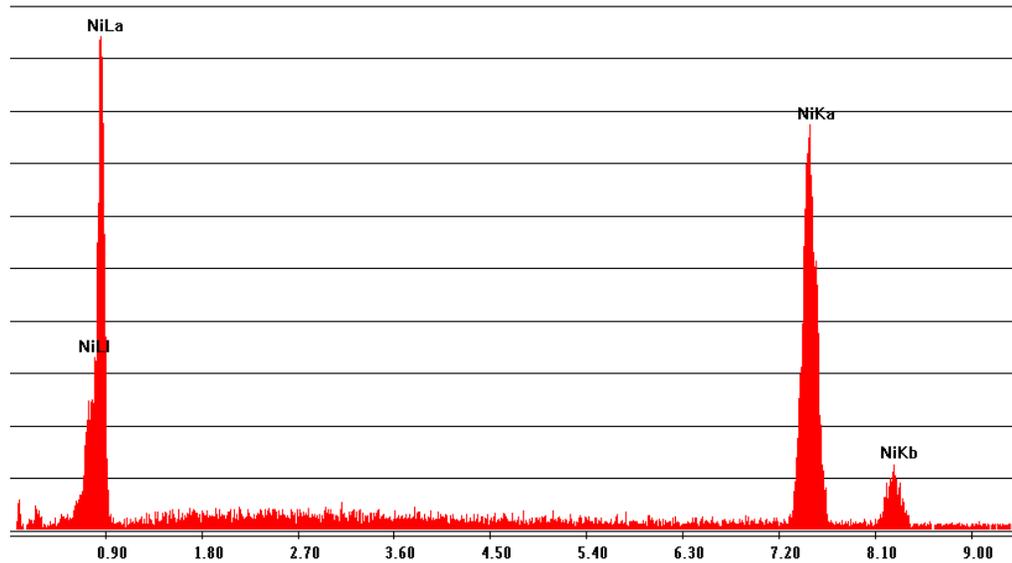


Figura 30- EDS dos pontos acizentados da figura 27

Na figura 27 os pontos acizentados são característicos da presença de Ni(s), de acordo com as figuras 29 e 30, o que comprova o depósito de níquel sobre a superfície de alumínio, e sugere novamente que a presença do SiC pode provocar um depósito de níquel mais homogêneo sem muitas falhas, como visto na figura 28.

5.8 Micro dureza

Ensaio de dureza demonstraram que a superfície de níquel que possui carbeto de silício em sua composição oferece uma maior resistência ao desgaste em comparação com o Al puro. Este efeito era aguardado de acordo com as literaturas, pois partículas muito duras no banho de eletrodeposição são adsorvidas e mudam a estrutura dos cristais deixando a superfície mais dura. A tabela 4 demonstra os resultados da análise de micro dureza que foi realizada com carga de teste de 100gF (grama-força) durante 10s.

Tabela 4 resultado de análise de dureza de superfície.

Superfície	Al	Al+Ni	Al +Ni+SiC
Dureza Vickers	110 HV	160 HV	194 HV

6- CONCLUSÕES

- (1) A cinética de deposição de níquel na superfície da liga de alumínio AA 6061 ocorre de forma instantânea;
- (2) Os ensaios eletroquímicos em meio de Na_2SO_4 mostram que a presença de níquel e níquel + SiC provocam uma diminuição da densidade de corrente nas curvas de polarização anódica e uma passividade nas medidas de EIE, caracterizando efeito protetor à corrosão;
- (3) Em meio de NaCl os ensaios eletroquímicos mostraram que o depósito de Ni retarda a elevação do potencial de pites;
- (4) Os ensaios por MEV da camada depositada de Ni (s) e Ni(s) + SiC na superfície da liga de Al AA 6061, sugerem que a presença do SiC melhora a deposição da camada de níquel, minimizando a existência de lacunas (sem níquel) na superfície metálica do metal base;
- (5) A dureza Vickers das camadas dopadas com carbeto de silício foi melhorada, possibilitando aplicações que antes eram limitadas pelo Al AA 6061.

7. REFERÊNCIAS

ABAL, Associação Brasileira de Alumínio, 2009, disponível em: <http://www.abal.org.br>

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT NBR 6834: Alumínio e suas ligas.

ABRACO, Associação Brasileira de Corrosão, 2009, disponível em: www.abraco.org.br

AMBLARD. J, FROMENT. M, MAURIN. G. et al, “The Electrocrystallization of Nickel on Vitreous Carbon a Kinetic and Structural Study of Nucleation and Coalescence”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.134, nº 2, pp. 345- 352, 1982.

ARAÚJO, A. X.; Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2003.

ATKINS, P.; JONES, L.; Princípios de Química. Editora Bookman, 1999.

BARBOSA, C.; Caracterização de ligas de alumínio extrudadas e soldadas por centelhamento, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/COPPE, 2001.

BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., DE HEER , W. A., Carbon nanotubes – the route toward applications. Science, 2002.

BRADASCHIA, Clóvis. Fundição de Ligas Não-Ferrosas. São Paulo. ABM, 1988.

CALLISTER, William D. Jr.; Ciência e Engenharia de Materiais. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2002.

DAVIS, J.R.; (Davis & Associate), Aluminum and aluminum alloys, ASM Specialty Handbook, 1993.

DI BARDI, G; Nickel Plating, Surface Engineering.

DURING, E. D. D.; Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories. Amsterdam: Elsevier, 1991.

DUTRA, A. C.; Proteção catódica: técnica de combate à corrosão. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

EPELBOIN. I, JOUSSELIN. M, WIART. R, “Impedance Measurements for Nickel Deposition in Sulfate and Chloride Electrolytes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.119 (1), pp 61-71, 1981.

FAVAHERDASHTI, R. How corrosion effects industry and life. Anti-corrosion Methods and Materials, 2000.

FIGUEIREDO, K. M. de; Mapeamento dos modos de transferência metálica na soldagem mig de alumínio. Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 2000.

FLOWER, M. H.; High performance materials in aerospace. New York: Chapman & Hall, 1995.

FONTANA, Álvaro.; Utilização de Polianilina como revestimento protetor contra corrosão das ligas de alumínio 2014 F, 2024 T3 e 7075 O. Instituto de Química de São Carlos, 2007.

GAIOTTO, Paulo B. de Camargo- Ensaio no processo de eletrodeposição da liga magnética supermalloy- dissertação de mestrado- UFPR-2007

GEMELLI, Enori.; Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2001.

GENTIL, V. Corrosão. 3ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1994.

GRUNDIG, W.; Corrosão Metálica: Corrosão e tratamentos superficiais dos metais. São Paulo. Associação Brasileira dos Metais, ABM, 1971.

GUILAUMIN, V., MANKOWSKI, G.- Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media.- Corrosion Science 42(pag 105-125)- 2000- Uupresa -France

GUIMARÃES, Pablo B.; Estudo da cinética de recristalização para adequação do compromisso formabilidade-resistência na liga de alumínio AA 8083. Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2007.

HANDBOOK of chemistry and physics. LIDE, David R., Editor-in-Chief , 2001.

HATCH, John E.; Aluminum: properties and physical metallurgy, Aluminum Association, American Society for Metals, ASM, 1984.

INFOMET, Informe Metalúrgico, 2009 disponível em: http://www.infomet.com.br/metais-e-ligas-assuntos.php?cod_tema=10&cod_secao=11

J. FITZ-GERALD, S. PENNYCOOK, H.GAO, R.K.SINGH – *Synthesis and properties of nanofunctionalized particulate materials* – Nanostructured materials, Vol 11, pp 1167-1171. 1999

Jl. J, COOPER. W. C, DREISINGER. D. B. et al, “Surface pH Measurements during Nickel Electrodeposition”, *Journal of Applied Electrochemistry* v.25, nº 7, pp. 642-650, 1995. KHODAKOV, I. V.; EPSTEIN, D. A.; GLORIÓZOV, P. A.; Química Inorgânica, volume 2. Editora Mir Moscou. Rússia, 1984.

K.H. ZUM GAHR; “Microstructure and wear of materials”, Amsterdam, Elsevier, 1987.

LABORATÓRIOS DE MECÂNICA-UFRJ

<http://www.laboratorios.mecanica.ufrj.br/fabricacao/pf/ensa13.pdf> 20-11-2009

LAMPKE ,Thomas; WIELAGE, Bernhard; DIETRICH, Dagmar; LEOPOLD, Annette
Details of crystalline growth in co-deposited electroplated nickel films with hard (nano)particles- Chemnitz University of Technology Chemnitz, Germany -2006

LARRUDÉ, D. R. G.; Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto. Pontificia Universidade Católica, PUC, 2007.

LEKKA, M., KOULOUMBI, N., GAJO, M., BONORA, P. L. – Corrosion and wear resistant electrodeposite composite coatings- *Electrochimica Acta* – junho 2005

MACMILLAN, Donald W.; Building Partnerships for Process in the automotive industry. Metal Bulletin Conference, 2000, Cologno, Germany. Disponível em: <http://www.alcan.com>
<http://www.alcan.com/web/publishing.nsf/Content/Aluminum-Based+Solutions+for+the+Automotive+Industry>

MARQUES, P.V., 1991, “Tecnologia da soldagem”, Editora O Lutador, Belo Horizonte, MG

MATOS, O. R. - Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica-1996 Coppe/ufRJ

MORAES, Ana C. de; Estudo da corrosão intergranular em ligas de alumínio de fundição – influências do teor de cobre e do tratamento de solubilização. Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, 2006.

MUNIZ, Daphne H. de Freitas, Oliveira Filho, Eduardo C. - Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente- *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006

NUNES, L. P.; LOBO, A. C.; *Pintura Industrial na proteção anticorrosiva*, Rio de Janeiro, Editora LTC Livros Técnicos e Científicos, 1998.

OLIVEIRA, Rogério A.; O forjamento de ligas de alumínio – Um estudo para a liga ABNT 6061. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2001.

PALOMINO, Luis M.; CASTRO, João Fábio W. de; AOKI, Idalina V. e MELO, Hercílio G. de -Microstructural and Electrochemical Characterization of Environmentally Friendly Conversion Layers on Aluminium Alloys- Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo-São Paulo - SP

PANOSSIAN, Z.; Banhos de níquel tipo Watts: Função dos principais constituintes,

Tratamento de Superfícies, 1995.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU no 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63

RENNÓ, Mario. G.; BRESCIANI, Ettore Fo.; Propriedades e usos de metais não ferrosos. São Paulo ABM 1987.

ROSSI, Vilmar, L.; Influência na composição química e dos parâmetros de processo sobre a resistência a corrosão em peças fundidas usando as ligas de alumínio 356 e A356. Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, 2004

SANTANA, Ana Isabel de Carvalho - Estudo cinético da eletrodeposição de níquel em meio de sulfato- dissertação ao Programas de pós-graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro- março de 2006

SILVA, J. E. da; Monitoramento automático de pH, níquel e cloreto em banhos de níquel tipo Watts utilizando um sistema SIA. Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2002.

SONG. K-D, KIM. K. B, HAN. S. H. et al, “A Study on effect of Hydrogen Reduction Reaction on the Inicial Stage of Ni Electrodeposition using EQCM”, *Electrochemistry Communications* v.5, nº 6, pp. 460-466, 2003.

TRETHEWEY, K. R.; CHAMBERLAIN, J. corrosion for science e engineering. Harlow: longman Group, 1998.

TSURU. Y, NOMURA. M, FOULKES. F. R, “Effects of Boric Acid on Hydrogen Evolution and Internal Stress in Films Deposited from a Nickel Sulfamate Bath”, *Journal of Applied Electrochemistry* v.33, nº 6, pp. 629-634, 2002.

ZHOU, Y., ZHANG H., QIAN, B.- Friction and wear properties of co-deposited Ni-SiC nanocompósitos coating- Applied surface science- 2007