

Erik Luís Sardinha Ceconello

**Morfologia e Porosidade de
Níquel Eletrodepositado em Cobre**

ORIENTADOR: Prof. Dr^a. Vanessa Cunha de Freitas Lins

UFMG
Belo Horizonte-MG
2006

Erik Luís Sardinha Cecconello

**Caracterização de Níquel Eletrodepositado
em substrato de Cobre**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de Concentração de Engenharia Química, da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Orientador: Prof. Dr. Vanessa Cunha de Freitas Lins

UFMG

Belo Horizonte-MG

2006

RESUMO

As propriedades tribológicas de materiais de engenharia são melhoradas através do uso de revestimentos. Na indústria do aço, a aplicação de revestimentos de níquel em cobre tem propiciado um aumento na vida útil de moldes de lingotamento contínuo. O níquel eletrodepositado aumenta a resistência ao desgaste por abrasão e fricção entre o aço e o cobre utilizado nos moldes. O objetivo deste trabalho foi estudar a morfologia e determinar a porosidade do níquel eletrodepositado em cobre, utilizando-se um banho de sulfamato de níquel. A avaliação da morfologia foi efetuada através do uso de um microscópio eletrônico de varredura. A porosidade efetiva no revestimento de níquel foi determinada utilizando a técnica de voltametria anódica. Esta técnica consiste em comparar a densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato sem o revestimento de níquel, e aquela requerida para a passivação do substrato recoberto com uma camada de níquel.

Palavras-chave: Porosidade, Revestimentos sobre superfícies metálicas, Voltametrias, Polarização anódica voltamétrica, Eletroquímica.

ABSTRACT

Tribological properties of engineering materials are enhanced with the use of coatings. In the steel industry, nickel coatings on copper have increased the useful life of continuous ingot casting molds. The electrodeposited nickel increased the resistance to friction and abrasive wear between the steel and the copper used in the molds. The objective of this work was to study the morphology and to determine the porosity of nickel electrodeposited on copper by using a bath of nickel sulfamate. The morphology evaluation was done using the scanning electron microscopy. The effective porosity in nickel coatings was determined by using the anodic voltammetry. This technique consists in comparing the charge density involved in the passivation process of the substrate without a nickel coating and that required to the passivation of the substrate covered with a nickel layer.

Keywords: Porosity, Coatings on metallic surfaces, Voltammetries, Voltammetric anodic polarization, Electrochemistry.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	ELETROQUÍMICA	4
3.1.1	TERMODINÂMICA (FONTANA, 1986)	4
3.1.1.1	Energia Livre de Gibbs	4
3.1.1.2	Potencial de eletrodo e as séries de FEM	5
3.1.2	LEIS DE FARADAY (ABTS, 1995)	9
3.1.2.1	1ª Lei de Faraday	9
3.1.2.2	2ª Lei de Faraday	10
3.1.3	CINÉTICA DE ELETRODOS (FONTANA, 1986)	11
3.1.3.1	Definições	11
3.1.3.2	Densidade de corrente de troca	12
3.1.3.3	Polarização de ativação	12
3.1.3.4	Polarização de concentração	14
3.1.3.5	Polarização combinada	17
3.1.3.6	Teoria de potenciais mistos	17
3.1.3.7	Passividade	18
3.2	ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS	19
3.2.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ELETRODEPÓSITOS METÁLICOS	21
3.2.2	FATORES QUE INFLUENCIAM A ELETRODEPOSIÇÃO	24
3.2.2.1	Efeito da densidade de corrente	24
3.2.2.2	Efeito da concentração (ABM, 1990)	25
3.2.2.3	Influência da agitação e da temperatura do eletrólito	25
3.2.2.4	Influência da natureza do eletrólito	26
3.2.2.5	Substâncias estranhas (ABM, 1990)	26

3.2.2.6	Polarização do Eletrodo (ABM, 1990)	27
3.2.3	ELETRODEPOSIÇÃO DO NÍQUEL (FONTANA, 1986)	27
3.2.4	ELETRÓLITOS DE NÍQUEL (GALVANOTÉCNICA, 1973)	29
3.2.4.1	Componentes dos eletrólitos de níquel	29
3.2.4.2	Eletrólitos de Sulfamato de Níquel	30
3.2.5	PROPRIEDADES DO ELETRÓLITO DE NÍQUEL (GALVANOTÉCNICA, 1973)	31
3.2.5.1	Micro e Macrodifusão	31
3.2.5.2	Rendimento Elétrico	32
3.2.6	CARACTERÍSTICAS DAS CAMADAS DE NÍQUEL (GALVANOTÉCNICA, 1973)	33
3.2.6.1	Estrutura cristalina	33
3.2.6.2	Defeitos em eletrodepósitos de níquel (Maul, 2001)	34
3.2.6.3	Porosidade de revestimentos eletrodepositados	34
3.2.6.4	Causas do aparecimento de poros	36
3.2.7	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE POROSIDADE (MAUL, 2001)	38
3.2.7.1	Métodos Convencionais	38
3.2.7.2	Métodos Eletroquímicos	39
3.2.8	MEDIÇÃO DA POROSIDADE POR DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA	40
4	<u>METODOLOGIA</u>	<u>42</u>
4.1	DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	42
4.2	DEFINIÇÃO DO SUBSTRATO	43
4.3	MONTAGEM DA PLANTA PILOTO	44
4.4	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	45
4.4.1	CORTE DAS AMOSTRAS, USINAGEM E LIXAMENTO	45
4.4.2	MONTAGEM NO “BOX” E DECAPAGEM	46
4.5	NIQUELAGEM E RINSAGEM	47
4.6	USINAGEM FINAL E POLIMENTO	48
4.7	ENSAIOS E ANÁLISES	48
4.7.1	MEDIÇÃO DA DUREZA	49
4.7.2	MEDIÇÃO DA POROSIDADE POR DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA	49
4.7.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	50
5	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>51</u>

5.1 DUREZA	51
5.2 POROSIDADE	52
5.3 MORFOLOGIA	57
6 CONCLUSÕES	59
6.1 SOBRE A DUREZA DO ELETRODEPÓSITO	59
6.2 SOBRE A POROSIDADE DO ELETRODEPÓSITO	60
6.3 SOBRE A MORFOLOGIA DO ELETRODEPÓSITO	60
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
8 ANEXOS	64
8.1 ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE NIQUELAGEM	64
8.2 TABELAS DE DUREZA	69
8.2.1 MEDIÇÕES DE DUREZA POR DENSIDADE DE CORRENTE	69
8.2.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS MEDIÇÕES DE DUREZA	72
8.3 DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA	74
8.3.1 CURVAS DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA DC = 1,5 A/DM ²	74
8.3.2 CURVAS DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA DC = 2,3 A/DM ²	80
8.3.3 CURVAS DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA DC = 3,4 A/DM ²	86
8.3.4 CURVAS DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA DC = 5,0 A/DM ²	89
8.3.5 CURVAS DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA DC = 8,0 A/DM ²	94
8.3.6 CURVAS DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA DE COBRE E NÍQUEL	100
8.4 MICROGRAFIAS	104
8.4.1 MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM DC = 1,5 A/DM ²	104
8.4.2 MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM DC = 2,3 A/DM ²	106
8.4.3 MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM DC = 3,4 A/DM ²	108
8.4.4 MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM DC = 5,0 A/DM ²	110
8.4.5 MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM DC = 8,0 A/DM ²	112

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - MOLDE DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO REVESTIDO EM NÍQUEL _____	2
FIGURA 2 – EFEITO DO CAMINHO DA REAÇÃO NA TAXA DE REAÇÃO – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) ____	4
FIGURA 3 – CÉLULA REVERSÍVEL CONTENDO COBRE E ZINCO EM EQUILÍBRIO – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) _____	6
FIGURA 4 – ELETRODO REVERSÍVEL DE COBRE – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) _____	7
FIGURA 5 – CÉLULA CURTO-CIRCUITADA CONTENDO ELETRODOS DE ZINCO E HIDROGÊNIO – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) _____	11
FIGURA 6 – CURVA DE ATIVAÇÃO-POLARIZAÇÃO DE UM ELETRODO DE HIDROGÊNIO – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) _____	14
FIGURA 7 – GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO DURANTE A EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) _____	15
FIGURA 8 – CURVA DE POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO (PROCESSO DE REDUÇÃO) – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) _____	16
FIGURA 9 – COMPORTAMENTO TÍPICO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA DE UM METAL ATIVO-PASSIVO – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986). _____	19
FIGURA 10 – DIAGRAMA PARCIAL DE POURBAIX PARA O SISTEMA ÁGUA / NÍQUEL A 25°C – FONTANA, CORROSION ENGINEERING (1986) _____	28
FIGURA 11 – MONTAGEM FINAL DA PLANTA PILOTO: TANQUE DE NIQUELAGEM AO CENTRO _____	45
FIGURA 12 – AMOSTRAS MONTADAS EM DISPOSITIVO DE POLIPROPILENO, PRONTAS PARA DECAPAGEM. _____	46
FIGURA 13 – DESENHO ESQUEMÁTICO INDICANDO OS PONTOS DE MEDIÇÃO DE DUREZA DO REVESTIMENTO DE NÍQUEL _____	49
FIGURA 14 – VOLTAMETRIA DO ELETRODO DE COBRE, SOLUÇÃO Na_2SO_3 0,4 M, TAXA DE VARREDURA DE 10mVs^{-1} . ____	53
FIGURA 15 - VOLTAMETRIA DO ELETRODO DE NÍQUEL, SOLUÇÃO Na_2SO_3 0,4 M, TAXA DE VARREDURA DE 10mVs^{-1} . ____	54
FIGURA 16 – CURVA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA DO COBRE REVESTIDO COM NÍQUEL, $\text{DCD} = 1,5 \text{ A/dm}^2$, SOLUÇÃO Na_2SO_3 0,4 M, TAXA DE VARREDURA DE 10mVs^{-1} . _____	54
FIGURA 17 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE ELETRODEPOSIÇÃO. _____	56
FIGURA 18 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; $\text{DC} = 1.5 \text{ A/dm}^2$; AUMENTO 1000 X. _____	58
FIGURA 19 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; $\text{DC} = 2.3 \text{ A/dm}^2$; AUMENTO 1000 X. _____	58
FIGURA 20 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; $\text{DC} = 3.4 \text{ A/dm}^2$; AUMENTO 1000 X. _____	58
FIGURA 21 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; $\text{DC} = 5.0 \text{ A/dm}^2$; AUMENTO 1000 X. _____	58
FIGURA 22 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; $\text{DC} = 8.0 \text{ A/dm}^2$; AUMENTO 1000 X. _____	59
FIGURA 23 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 01; RÉPLICA 01; $\text{DC}=1,5 \text{ A/dm}^2$ _____	74
FIGURA 24 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 01; RÉPLICA 02; $\text{DC}=1,5 \text{ A/dm}^2$ _____	75
FIGURA 25 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 01; RÉPLICA 03; $\text{DC}=1,5 \text{ A/dm}^2$ _____	75
FIGURA 26 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 02; RÉPLICA 01; $\text{DC}=1,5 \text{ A/dm}^2$ _____	76
FIGURA 27 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 02; RÉPLICA 02; $\text{DC}=1,5 \text{ A/dm}^2$ _____	76
FIGURA 28 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 02; RÉPLICA 03; $\text{DC}=1,5 \text{ A/dm}^2$ _____	77

FIGURA 68 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 34; RÉPLICA 03; DC=8,0 A/dm ²	97
FIGURA 69 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 35; RÉPLICA 01; DC=8,0 A/dm ²	97
FIGURA 70 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 35; RÉPLICA 02; DC=8,0 A/dm ²	98
FIGURA 71 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 35; RÉPLICA 03; DC=8,0 A/dm ²	98
FIGURA 72 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 36; RÉPLICA 01; DC=8,0 A/dm ²	99
FIGURA 73 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 36; RÉPLICA 02; DC=8,0 A/dm ²	99
FIGURA 74 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA 36; RÉPLICA 03; DC=8,0 A/dm ²	100
FIGURA 75 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA COBRE; RÉPLICA 01	100
FIGURA 76 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA COBRE; RÉPLICA 02	101
FIGURA 77 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA COBRE; RÉPLICA 03	101
FIGURA 78 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA NÍQUEL; RÉPLICA 01	102
FIGURA 79 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA NÍQUEL; RÉPLICA 02	102
FIGURA 80 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA NÍQUEL; RÉPLICA 03	103
FIGURA 81 – DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA – AMOSTRA NÍQUEL; RÉPLICA 04	103
FIGURA 82 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 100 X.	104
FIGURA 83 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 1.5 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	104
FIGURA 84 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	104
FIGURA 85 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	104
FIGURA 86 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 700 X.	105
FIGURA 87 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	105
FIGURA 88 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	105
FIGURA 89 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	105
FIGURA 90 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	105
FIGURA 91 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =1.5 A/dm ² ; AUMENTO 2000 X.	105
FIGURA 92 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 100 X.	106
FIGURA 93 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 2.3 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	106
FIGURA 94 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	106
FIGURA 95 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	106
FIGURA 96 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 700 X.	107
FIGURA 97 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	107
FIGURA 98 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	107
FIGURA 99 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	107
FIGURA 100 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 1000 X.	107
FIGURA 101 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =2.3 A/dm ² ; AUMENTO 2000 X.	107
FIGURA 102 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/dm ² ; AUMENTO 100 X.	108
FIGURA 103 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 3.4 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	108
FIGURA 104 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	108
FIGURA 105 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/dm ² ; AUMENTO 500 X.	108
FIGURA 106 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/dm ² ; AUMENTO 700 X.	109

FIGURA 107 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	109
FIGURA 108 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	109
FIGURA 109 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	109
FIGURA 110 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	109
FIGURA 111 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =3.4 A/DM ² ; AUMENTO 2000 X.	109
FIGURA 112 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 100 X.	110
FIGURA 113 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 5.0 A/DM ² ; AUMENTO 500 X.	110
FIGURA 114 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 500 X.	110
FIGURA 115 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 500 X.	110
FIGURA 116 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 700 X.	111
FIGURA 117 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	111
FIGURA 118 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	111
FIGURA 119 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	111
FIGURA 120 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	111
FIGURA 121 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =5.0 A/DM ² ; AUMENTO 2000 X.	111
FIGURA 122 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 100 X.	112
FIGURA 123 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 8.0 A/DM ² ; AUMENTO 500 X.	112
FIGURA 124 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 500 X.	112
FIGURA 125 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 500 X.	112
FIGURA 126 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 700 X.	113
FIGURA 127 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	113
FIGURA 128 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	113
FIGURA 129 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	113
FIGURA 130 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 1000 X.	113
FIGURA 131 – MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC =8.0 A/DM ² ; AUMENTO 2000 X.	113

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – POTENCIAIS PADRÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO (REDOX)	8
TABELA 2 – PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DOS METAIS	21
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DE UM BANHO DE SULFAMATO DE NÍQUEL	31
TABELA 4 – ETAPAS DESENVOLVIDAS PARA AVALIAÇÃO DA POROSIDADE DE UM ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL EM COBRE	42
TABELA 5 – LIGAS DE COBRE UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DE MOLDES DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO	43
TABELA 6 – DENSIDADE DE CORRENTE E LOTES DE AMOSTRAS	47
TABELA 7 – ACABAMENTOS SUPERFICIAIS E LOTES DE AMOSTRAS	48

TABELA 8 – AMOSTRAS ANALISADAS POR MEV POR DENSIDADE DE CORRENTE DE ELETRODEPOSIÇÃO _____	51
TABELA 9 – VARIAÇÃO DA DUREZA VICKERS (HV) EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE ELETRODEPOSIÇÃO. _	52
TABELA 10 - POROSIDADE OBTIDA EM FUNÇÃO DAS DENSIDADES DE CORRENTE DE ELETRODEPOSIÇÃO. _____	55
TABELA 11 – ACOMPANHAMENTO DE PARÂMETROS DE NIQUELAGEM PARA DC = 1,5 A/DM ² _____	64
TABELA 12 - ACOMPANHAMENTO DE PARÂMETROS DE NIQUELAGEM PARA DC = 2,3 A/DM ² _____	65
TABELA 13 – ACOMPANHAMENTO DE PARÂMETROS DE NIQUELAGEM PARA DC = 3,4 A/DM ² _____	67
TABELA 14 – ACOMPANHAMENTO DE PARÂMETROS DE NIQUELAGEM PARA DC = 5,0 A/DM ² _____	67
TABELA 15 – ACOMPANHAMENTO DE PARÂMETROS DE NIQUELAGEM PARA DC = 8,0 A/DM ² _____	68
TABELA 16 – DUREZAS OBTIDAS PARA REVESTIMENTO DE NÍQUEL – DC = 1,5 A/DM ² _____	69
TABELA 17 - DUREZAS OBTIDAS PARA REVESTIMENTO DE NÍQUEL – DC = 2,3 A/DM ² _____	69
TABELA 18 - DUREZAS OBTIDAS PARA REVESTIMENTO DE NÍQUEL – DC = 3,4 A/DM ² _____	70
TABELA 19 - DUREZAS OBTIDAS PARA REVESTIMENTO DE NÍQUEL – DC = 5,0 A/DM ² _____	71
TABELA 20 - DUREZAS OBTIDAS PARA REVESTIMENTO DE NÍQUEL – DC = 8,0 A/DM ² _____	71
TABELA 21 – DESVIO PADRÃO PARA DUREZA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 1.5 A/DM ² _____	73
TABELA 22 – DESVIO PADRÃO PARA DUREZA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 2.3 A/DM ² _____	73
TABELA 23 – DESVIO PADRÃO PARA DUREZA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 3.4 A/DM ² _____	73
TABELA 24 – DESVIO PADRÃO PARA DUREZA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 5.0 A/DM ² _____	73
TABELA 25 – DESVIO PADRÃO PARA DUREZA DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL; DC = 8.0 A/DM ² _____	74

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coeficiente de simetria da taxa de reação
β	Constante de Tafel
θ	Porosidade ou fração de área do substrato exposta ao eletrólito
μA	Microampère
η_a	Sobretensão para a polarização de ativação
η_a	Sobretensão para a polarização de ativação
η_c	Sobretensão para a polarização de concentração
η_{diss}	Sobretensão para a polarização de ativação em uma dissolução anódica
ΔG	Varição da energia livre
θ_i	Porosidade na i-ésima interação
θ_{i-1}	Porosidade na interação anterior à i-ésima
η_T	Sobretensão total para a polarização combinada
$\Delta I/\Delta E$	Resistência de polarização de um sistema eletroquímico
A	Ampère
a_{oxid}	Atividade (concentração) da espécie oxidada
a_{red}	Atividade (concentração) da espécie reduzida
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
C_n	Concentração dos íons reagentes no seio da solução
D	Coeficiente de difusão dos íons reagentes
E	potencial da célula eletroquímica, potencial da meia-célula
E_0	Potencial padrão da meia-célula
E_{CORR}	Potencial de corrosão de um sistema eletroquímico
E_q	equivalente grama do elemento eletrolisado.
F	constante de Faraday
i	corrente aplicada na célula, em A;
i	Taxa de oxidação ou redução em termos da densidade de corrente

I_{CORR}	Corrente de corrosão de um sistema eletroquímico
i_L	Densidade de corrente de difusão limite
m	massa eletrolisada, em g;
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	número de elétrons envolvidos em uma reação eletroquímica, número de elétrons transferidos
Q_{pass}^0	Carga de dissolução/passivação para o substrato sem revestimento
Q_{pass}	Carga de dissolução/passivação para o substrato revestido
Q_{rev}	Carga de dissolução/passivação para o revestimento puro
R	Constante dos gases
r_{oxid}	Taxa de oxidação em uma reação <i>redox</i>
r_{red}	Taxa de redução em uma reação <i>redox</i>
T	Temperatura absoluta, em K
t	tempo de passagem de corrente, em s;
V	Voltagem ou potencial, em volts
x	Espessura da camada de difusão, em mm

1 Introdução

A etapa de lingotamento contínuo de aços e de suas ligas é considerada a última etapa do processo de fabricação de placas de aço, na qual se trabalha com o metal ainda no estado líquido. Esta etapa do processo objetiva solidificar o aço conformando-o na forma desejável, para que se possa utilizá-lo nas etapas seguintes de transformação. O molde de uma estação de lingotamento contínuo é, sem dúvida, a parte mais importante do lingotamento, pois é ele que define a transformação do aço líquido em aço sólido, dando também a forma final do produto (espessura, largura, seção redonda ou quadrada). Por estar em contato direto com o aço, e ter a missão de solidificá-lo, as placas de cobre do molde sofrem um desgaste acentuado durante o processo do lingotamento contínuo. A redução deste desgaste, propiciando um aumento da vida útil do conjunto do molde, é meta constantemente buscada, com o intuito de reduzir a variabilidade do processo e aumentar sua produtividade.

Neste contexto, fricção e desgaste são fenômenos de superfície de importância considerável, podendo resultar em perdas econômicas e levar a acidentes de maior gravidade. No processo de lingotamento de aços, utiliza-se a aplicação de revestimentos sobre um substrato de cobre. O revestimento tem como objetivo o aumento da vida útil das placas de molde de lingotamento contínuo, aumentando a resistência ao atrito e ao desgaste por abrasão entre o aço do lingote e as placas de cobre. Características tais como dureza, resistência ao desgaste, bom acabamento e aderência total da camada revestida são parâmetros de grande importância no bom desempenho do revestimento e, por conseguinte, no aumento da vida útil do componente. As características morfológicas e a porosidade do recobrimento são importantes, e devem ser avaliadas já que afetam as propriedades do revestimento. Estas características variam em função dos parâmetros da eletrodeposição, como, por exemplo, a densidade de corrente.

Os métodos tradicionais de determinação da porosidade baseiam-se em observação dos poros ativos depois de serem marcados quimicamente, sendo em sua grande maioria qualitativos (JULVE, 1986). Estas técnicas baseadas na observação e

contagem de poros não são sensíveis a defeitos de reduzidas dimensões, impossibilitando a detecção de pequenas trincas e poros pequenos (ROOS et al, 1990).

As técnicas eletroquímicas se apresentam como novas alternativas de medição de porosidade e avaliação do desempenho de sistemas conjugados metal/recobrimento (LEIDHEISER, 1983 e SKERRY e EDEN, 1987).

Os métodos eletroquímicos tornaram possível uma determinação objetiva e mais precisa da porosidade, através da medida de parâmetros eletroquímicos do sistema: eletrólito/revestimento/substrato (KERR et al in Maul, 2001). As técnicas eletroquímicas são preferidas porque oferecem boa sensibilidade, rapidez e podem ser não-destrutivas se as condições de ensaio forem corretamente selecionadas (WEIRICK in MAUL, 2001).

No âmbito nacional, a empresa Magnesita Service domina a tecnologia de revestimento em níquel destas placas (figura 1), oferecendo opções de revestimento com geometrias diversas e diferentes ligas, de forma a permitir a redução dos custos de manutenção e logística para os seus clientes, além de proporcionar ganhos de produtividade na etapa do lingotamento contínuo, através do aumento da vida útil das placas.



Figura 1 - Molde de lingotamento contínuo revestido em níquel

2 Objetivo

Caracterizar o revestimento de níquel eletrodepositado sobre um substrato de cobre eletrolítico, em relação à porosidade, a dureza e a morfologia, como função da variação da densidade de corrente aplicada durante a eletrodeposição.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Eletroquímica

3.1.1 Termodinâmica (Fontana, 1986)

3.1.1.1 Energia Livre de Gibbs

A alteração na energia livre é uma medida direta da capacidade de realizar trabalho ou da energia elétrica máxima disponível em um sistema. Se a alteração na energia livre, fruto de uma transição do sistema de um estado a outro, é negativa, isto indica uma perda de energia livre, significando que a reação que se processou é espontânea naquela direção do sistema. Por outro lado, se a alteração é positiva, isto indica que a transição representa um acréscimo na energia livre do sistema, requerendo energia adicional para o mesmo.

A alteração na energia livre de um sistema é uma função de estado e independe do caminho da reação, como esquematizado na figura 2.

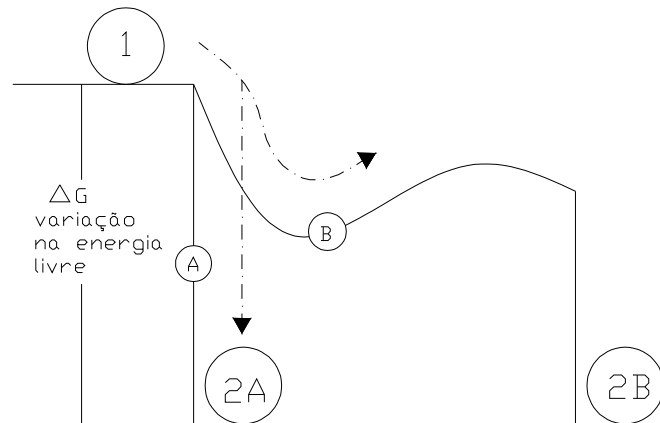


Figura 2 – Efeito do caminho da reação na taxa de reação – Fontana, *Corrosion Engineering* (1986)

A variação de energia livre que acompanha uma reação eletroquímica pode ser determinada pela seguinte reação:

$$\Delta G = -nFE$$

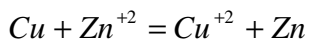
Eq. 1

onde ΔG é a variação da energia livre,
 n é o número de elétrons envolvidos na reação,
 F é a constante de Faraday, e
 E é o potencial da célula.

3.1.1.2 Potencial de eletrodo e as séries de FEM

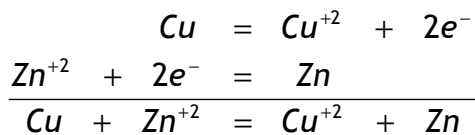
A variação na energia livre que acompanha uma reação eletroquímica pode ser calculada através do conhecimento do potencial de célula da reação.

Considere uma reação entre cobre e zinco ocorrendo em equilíbrio:



Eq. 2

Esta reação pode ser dividida nas duas seguintes meias-reações:



Eq. 3

Para avaliar a mudança na energia livre associada com a reação acima, pode-se construir uma célula eletrolítica contendo cobre e zinco, separados por uma membrana porosa para retardar a mistura, ambos em equilíbrio com os seus íons, como ilustrado na figura 3.

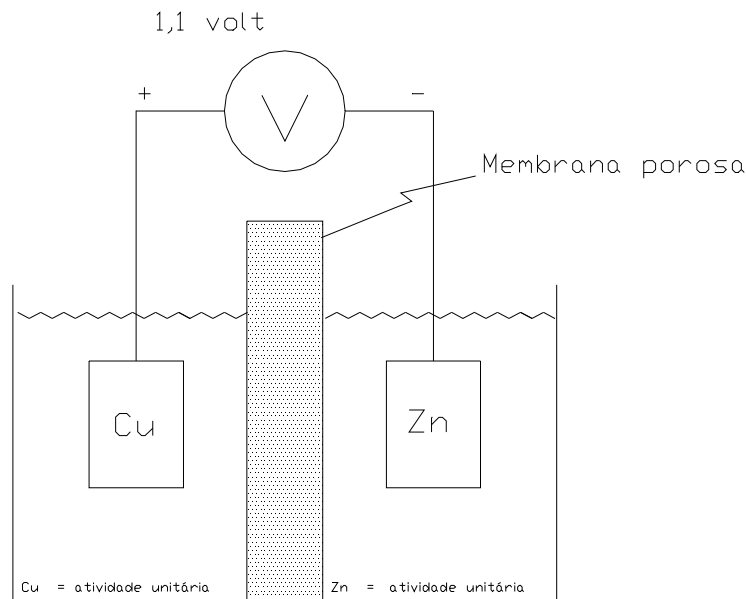


Figura 3 – Célula reversível contendo Cobre e Zinco em equilíbrio – Fontana, *Corrosion Engineering* (1986)

As concentrações dos íons metálicos são mantidas em atividade unitária; cada solução contém aproximadamente um grama-atômico de íon metálico por litro. Isto é, as reações em cada compartimento são representadas pelas equações [3], e as taxas de reação de dissolução e deposição do metal devem ser idênticas; não há alterações líquidas no sistema, como ilustrado na figura 4. Em certos pontos da superfície do metal, átomos de cobre são oxidados em íons cúpricos, e em outros pontos, íons cúpricos são reduzidos a cobre metálico. As condições de equilíbrio ditam que as taxas de ambas as reações r_1 e r_2 são iguais. Restrições similares se aplicam ao eletrodo de zinco. Estes eletrodos em equilíbrio são chamados *meias-células* e quando as concentrações de todos os reagentes são mantidas em atividade unitária, eles são chamados *meias-células padrão*.

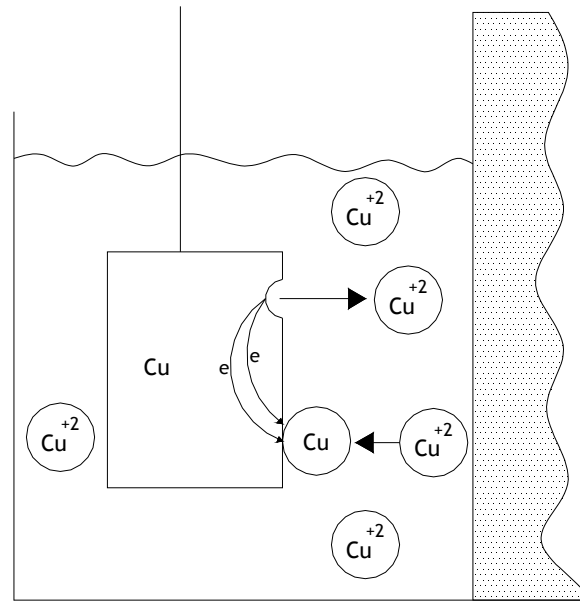


Figura 4 – Eletrodo reversível de cobre – Fontana, *Corrosion Engineering* (1986)

Se um voltímetro de alta resistência é conectado entre os dois eletrodos (*Cu* e *Zn*), uma diferença de potencial de aproximadamente 1,1 volts é observada. Este é o potencial de célula, o qual é usado na determinação da energia livre da reação eletroquímica completa. O terminal positivo do voltímetro deve ser conectado ao eletrodo de cobre, e o terminal negativo deve ser conectado ao eletrodo de zinco, para se obter uma leitura adequada na escala do voltímetro.

Utilizando o esquema descrito acima, qualquer reação eletroquímica pode ser estudada. Entretanto, com o objetivo de simplificar a representação e os cálculos dos potenciais de células, o conceito de potenciais de meias-células foi desenvolvido. Uma reação de meia-célula arbitrária é definida como potencial zero, e todos os outros potenciais de meias-reações são calculados com referência a este potencial. Embora qualquer reação possa ser escolhida para este referencial, a reação hidrogênio-íon hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$) é universalmente aceita, uma vez que é relativamente fácil de estabelecer um eletrodo reversível de hidrogênio.

A tabela 1 lista os potenciais de meia-célula para algumas reações eletroquímicas. Esta tabela é chamada série de Força Eletromotriz, FEM, meia-célula, ou potenciais de

oxidação-redução. Este último termo também é conhecido como potencial redox. Importante citar que em todos os casos estes potenciais se referem a eletrodos nos quais todos os reagentes estão em atividade unitária, a 25°C, e os gases a pressão de 1 atm.

Tabela 1 – Potenciais padrões de oxidação-redução (redox)

3.1.1.2.1.1 Semi-reação	3.1.1.2.1.2 Potencial
<i>a 25°C, em volts vs. eletrodo normal de hidrogênio</i>	
Au = Au ⁺³ + 3e	+ 1,498
O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	+ 1,229
Pt = Pt ⁺² + 2e	+ 1,2
Pd = Pd ⁺² + 2e	+ 0,987
Ag = Ag ⁺ + e	+ 0,799
2Hg = Hg ₂ ⁺² + 2e	+ 0,788
Fe ⁺³ + e = Fe ⁺²	+ 0,771
O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4OH	+ 0,401
Cu = Cu ⁺² + 2e	+ 0,337
Sn ⁺⁴ + 2e = Sn ⁺²	+ 0,15
2H ⁺ + 2e = H ₂	0,000
Pb = Pb ⁺² + 2e	- 0,126
Sn = Sn ⁺² + 2e	- 0,136
Ni = Ni ⁺² + 2e	- 0,250
Co = Co ⁺² + 2e	- 0,277
Cd = Cd ⁺² + 2e	- 0,403
Fe = Fe ⁺² + 2e	- 0,440
Cr = Cr ⁺³ + 3e	- 0,744
Zn = Zn ⁺² + 2e	- 0,763
Al = Al ⁺³ + 3e	- 1,662
Mg = Mg ⁺² + 2e	- 2,363
Na = Na ⁺ + e	- 2,714
K = K ⁺ + e	- 2,925

Fonte: Fontana, Corrosion Engineering (1986)

Para se determinar o potencial de um sistema no qual os reagentes não estão em atividade unitária, a equação de Nernst é utilizada:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad \text{Eq. 4}$$

onde E é o potencial da meia-célula

E_0 é o potencial padrão da meia-célula

R é a constante dos gases

T é a temperatura absoluta

n é o número de elétrons transferidos

F é a constante de Faraday

a_{oxid} e a_{red} são as atividades (concentrações) das espécies oxidadas e reduzidas.

Pela equação 4 pode-se perceber que o potencial da meia-célula se torna mais positivo à medida que a quantidade de espécies oxidadas aumenta.

As aplicações da termodinâmica aos fenômenos eletroquímicos têm sido generalizadas através da utilização dos diagramas de potencial-pH. Estes diagramas conhecidos como diagramas de *Pourbaix*, são construídos com base na equação de Nernst e de dados de solubilidade para várias composições metálicas.

O principal uso destes diagramas é:

1. prever a direção espontânea de reações,
2. estimar a composição dos produtos da corrosão, e
3. prever alterações ambientais as quais irão prevenir ou reduzir o ataque corrosivo.

3.1.2 Leis de Faraday (ABTS, 1995)

Em 1830, o cientista inglês Michael Faraday enunciou duas leis sobre eletrólise, as quais vigoram até hoje.

3.1.2.1 1ª Lei de Faraday

A massa de uma substância hidrolisada é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa a solução, i.e.,

$$m = K_1 \times i \times t = K_1 \times C \quad \text{Eq. 5}$$

Isto significa que para uma dada reação, considerando uma mesma corrente, a massa eletrolisada é diretamente proporcional ao tempo de passagem da corrente ou,

considerando o tempo constante, a massa depositada é diretamente proporcional à corrente elétrica que passa na célula eletrolítica.

3.1.2.2 2ª Lei de Faraday

A massa de uma substância eletrolisada, para uma mesma quantidade de carga elétrica, é diretamente proporcional ao equivalente-grama do elemento.

$$m = K_2 \times Eq \quad \text{Eq. 6}$$

Combinando as duas equações que exprimem as Leis de Faraday, e considerando a informação experimental que $K_1 \times K_2 = (96500 \text{ Coulomb})^{-1} = F^{-1}$, temos que

$$m = K_1 \times K_2 \times i \times t \times Eq \quad \text{Eq. 7}$$

Desta forma, se obtém a equação para definição da massa eletrolisada:

$$m = \frac{i \times t \times Eq}{96500} \quad \text{Eq. 8}$$

onde: m massa eletrolisada, em g;
i corrente aplicada na célula, em A;
t tempo de passagem de corrente, em s;
Eq equivalente grama do elemento eletrolisado.

3.1.3 Cinética de eletrodos (Fontana, 1986)

3.1.3.1 Definições

Antes de prosseguir com a revisão sobre os princípios cinéticos em eletrodos, alguns termos devem ser definidos.

Anodo refere-se a um eletrodo no qual um processo de oxidação ocorre, e *catodo* refere-se a um eletrodo no qual uma reação de redução ocorre. Similarmente, *reação anódica* é uma reação de oxidação, e *reação catódica* de redução.

Quando uma célula como a mostrada na figura 5 é curto-circuitada, e os processos de oxidação e redução ocorrem nas interfaces dos eletrodos, o potencial destes eletrodos desloca-se do potencial de equilíbrio. Este desvio do potencial de equilíbrio é chamado *polarização*. A polarização pode ser definida como o deslocamento do potencial do eletrodo resultante de uma corrente. A magnitude da polarização é freqüentemente medida em termos de *sobretensão*. Sobretensão, portanto, representada pela letra η , é uma medida da polarização com respeito ao potencial de equilíbrio de um eletrodo.

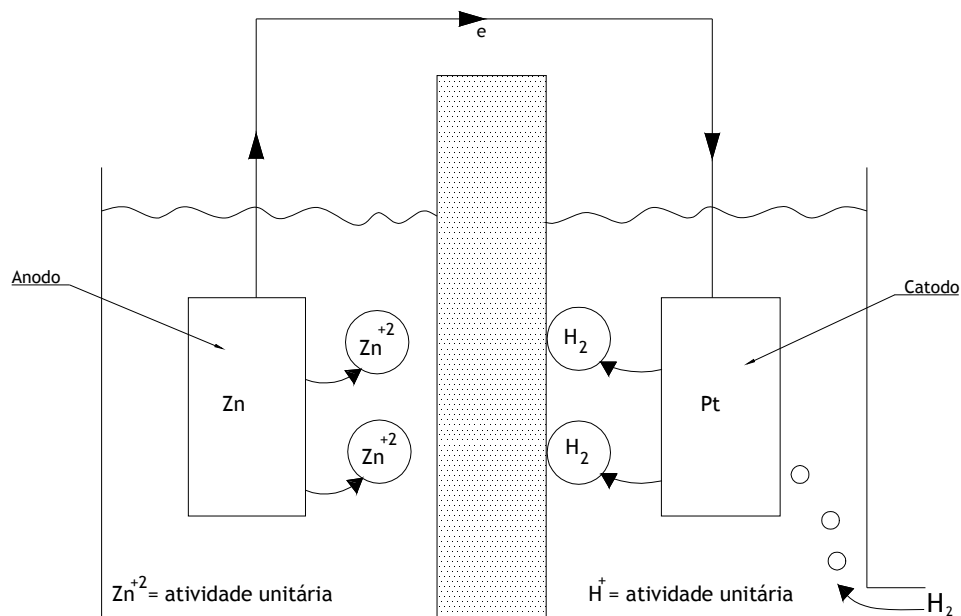


Figura 5 – Célula curto-circuitada contendo eletrodos de zinco e hidrogênio – Fontana, Corrosion Engineering (1986)

3.1.3.2 Densidade de corrente de troca

Uma vez que elétrons são consumidos durante a reação de redução, e em igual número há elétrons que são liberados através da reação de oxidação, a taxa de reação da célula pode ser expressa em termos de densidade de corrente. A relação entre taxa de reação de troca e a densidade de corrente pode ser diretamente derivada pela lei de Faraday:

$$r_{oxid} = r_{red} = \frac{i_0}{nF} \quad \text{Eq. 9}$$

onde r_{oxid} e r_{red} são as taxas de oxidação e redução,
 i_0 é a densidade de corrente de troca,
 n é o número de elétrons envolvido na reação, e
 F é a constante de Faraday.

A densidade de corrente de troca i_0 é a taxa das reações de redução e oxidação no eletrodo em equilíbrio, expressas em termos de densidade de corrente. A magnitude da densidade de corrente de troca é função de diversas variáveis, sendo função específica da reação redox particular. É também relacionada à composição do eletrodo, influenciada pela razão das espécies oxidadas e reduzidas que estão presentes e pela temperatura do sistema. Não há forma teórica de se determinar precisamente a densidade de corrente de troca para um dado sistema; isto deve ser determinado empiricamente.

A densidade de corrente de troca é usualmente expressa em termos da área superficial projetada ou geométrica, e como consequência, ela depende da rugosidade superficial. Como exemplo, a maior densidade de corrente de troca da platina “acetinada” em relação à platina brilhante é resultado de sua área superficial maior.

3.1.3.3 Polarização de ativação

Dois tipos importantes de polarização eletroquímica são a polarização de ativação e polarização de concentração. A polarização de ativação refere-se a reações eletroquímicas que são controladas pela etapa lenta do processo. Esta etapa lenta durante a evolução do hidrogênio pode ser a transferência eletrônica ou a formação de moléculas de hidrogênio. A relação entre a taxa de reação e a sobretensão para a polarização de ativação é:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad \text{Eq. 10}$$

onde η_a é a sobretensão, β é uma constante, e i é a taxa de oxidação ou redução em termos de densidade de corrente. A equação acima é denominada *equação de Tafel*, e β é freqüentemente chamado “inclinação β ” ou constante de Tafel, dada pela expressão:

$$\beta = 2,303 \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{Eq. 11}$$

onde α é o coeficiente de simetria o qual descreve a forma da barreira de energia controladora da taxa de reação.

A equação de Tafel é ilustrada na figura 6. Se utilizarmos uma escala logarítmica para a corrente, a relação entre a sobretensão ou potencial e a densidade de corrente é uma função linear. Deve-se observar que isto se aplica apenas para sobretensões com valores absolutos maiores que ± 50 mV. O valor de β para as reações eletroquímicas varia entre 0,05 e 0,15 volt. Geralmente, o valor de 0,1 volt é assumido. O significado deste parâmetro pode ser observado na figura 6. Aqui, as reações de oxidação e redução correspondem ao eletrodo de hidrogênio, e estão plotadas com o valor β igual a 0,1 volt. Pode-se notar que a taxa de reação varia de uma ordem de magnitude, para uma variação de 100 mV na sobretensão.

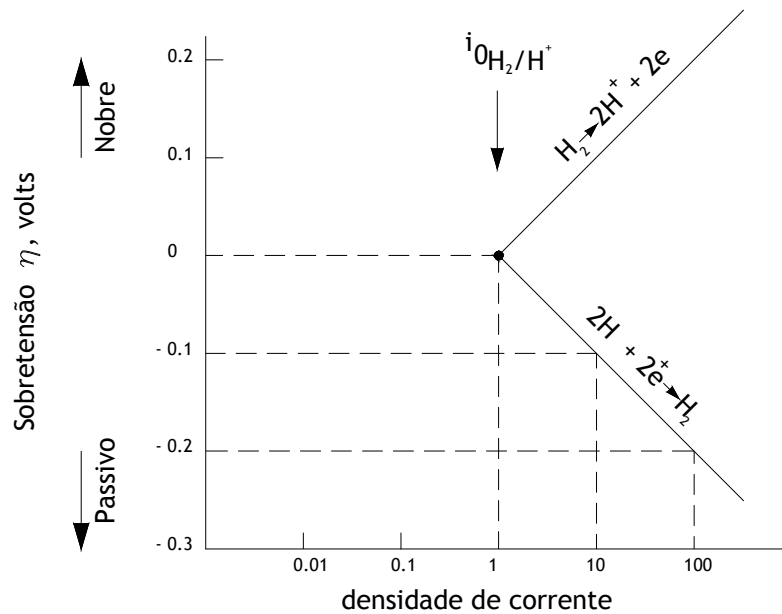


Figura 6 – Curva de ativação-polarização de um eletrodo de hidrogênio – Fontana, *Corrosion Engineering* (1986)

Isto mostra que a taxa de reação de uma reação eletroquímica é muito sensível a pequenas mudanças no potencial do eletrodo. Além disto, pode ser visto que, para todos os potenciais mais positivos que o potencial reversível, um processo de oxidação líquida ocorre, e para todos os potenciais mais negativos que o potencial reversível, um processo de redução ocorre. No potencial reversível, ou sobretensão nula, não há taxa líquida de oxidação ou redução, uma vez que ambas as taxas são iguais no ponto de interseção.

3.1.3.4 Polarização de concentração

Para ilustrar o fenômeno da polarização de concentração vamos considerar a reação de evolução de hidrogênio. Como mostrado esquematicamente na figura 7, para baixas taxas de redução, a distribuição dos íons de hidrogênio na solução adjacente à superfície do eletrodo é relativamente uniforme. Para altas taxas de redução, a região adjacente à superfície do eletrodo se torna pobre em íons de hidrogênio. Se a taxa de

redução é aumentada mais ainda, uma taxa limite é alcançada, a qual é determinada pela taxa de difusão dos íons hidrogênio para a superfície do eletrodo.

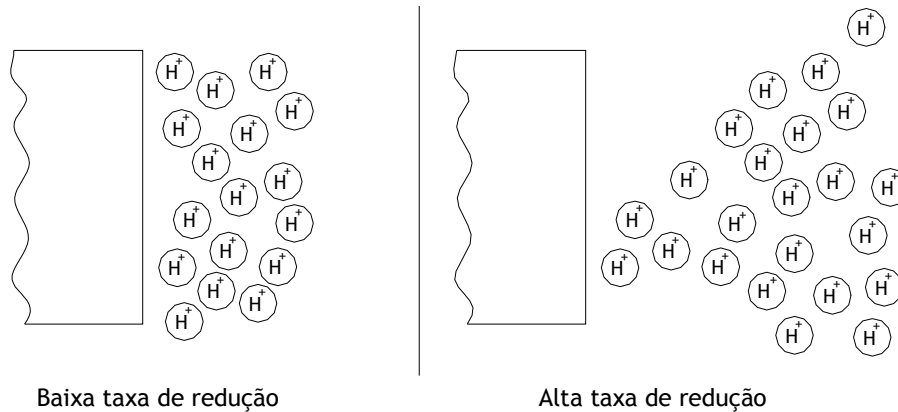


Figura 7 – Gradientes de concentração durante a evolução do hidrogênio – Fontana, *Corrosion Engineering* (1986)

Esta taxa limite é a *densidade de corrente de difusão limite* i_L . Ela representa a taxa máxima de redução possível para um dado sistema, e é expressa pela equação

$$i_L = \frac{DnFC_n}{x} \quad \text{Eq. 12}$$

onde i_L é a densidade de corrente de difusão limite

D é o coeficiente de difusão dos íons reagentes

C_n é a concentração dos íons reagentes no seio da solução e

x é a espessura da camada de difusão.

Observa-se por esta equação que a densidade de corrente de difusão limite é uma função do coeficiente de difusão, da concentração dos íons reagentes na solução, e da espessura da camada de difusão. Quaisquer variações nestes parâmetros irão influenciar a densidade de corrente de difusão limite. A espessura da camada de difusão é influenciada pela forma do eletrodo, pela geometria do sistema, e pela agitação. A agitação tende a diminuir a espessura da camada de difusão em função de correntes de convecção, e, conseqüentemente, aumenta a densidade de corrente de difusão limite. A

densidade de corrente de difusão limite é significativa, normalmente, apenas em processos de redução, e desprezível durante reações de dissolução metálica. A razão para isto é que existe sempre um suprimento quase ilimitado de íons metálicos disponíveis para a dissolução.

Se considerarmos um eletrodo no qual não há polarização de ativação, então a equação para a polarização de concentração será:

$$\eta_c = 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \text{Eq. 13}$$

Esta equação pode ser representada graficamente na figura 8.

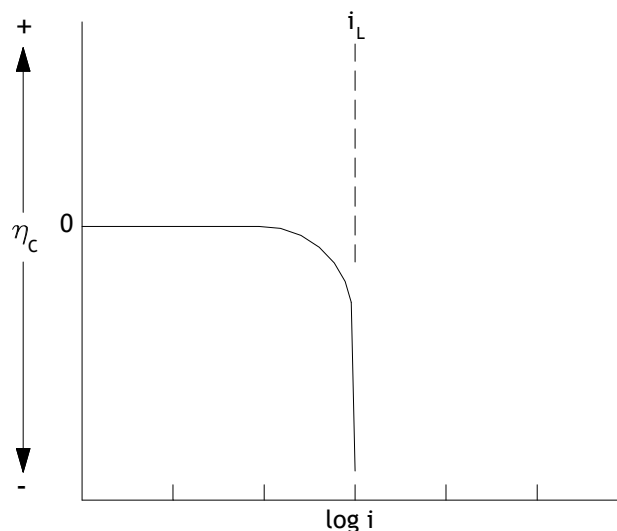


Figura 8 – Curva de polarização de concentração (processo de redução) – Fontana, Corrosion Engineering (1986)

A polarização de concentração não é aparente até que a densidade de corrente de redução se aproxima da densidade de corrente de difusão limite. Neste ponto, a corrente de redução se aproxima assintoticamente da densidade de corrente de difusão limite. Quando estas se igualam, a sobretensão se torna igual a infinito.

3.1.3.5 Polarização combinada

As polarizações de ativação e concentração usualmente ocorrem juntas em um eletrodo. Em baixas taxas de reação, a polarização de ativação normalmente controla a reação, enquanto em altas taxas, a polarização de concentração torna-se controladora da reação. A polarização total de um eletrodo é a soma da contribuição da polarização de ativação e da polarização de concentração:

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c \quad \text{Eq. 14}$$

onde η_T é a sobretensão total.

Durante a dissolução anódica, a polarização de concentração não é um fator importante, e a equação para a cinética da dissolução anódica é dada por:

$$\eta_{diss} = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad \text{Eq. 15}$$

Durante processos de redução, tais como a evolução do hidrogênio ou a redução do oxigênio, a polarização de concentração se torna importante à medida que a taxa de reação se aproxima da densidade de corrente de difusão limite. A reação total para um processo de redução é dado pela equação:

$$\eta_{red} = -\beta \log \frac{i}{i_0} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \quad \text{Eq. 16}$$

3.1.3.6 Teoria de potenciais mistos

A teoria dos potenciais mistos consiste de duas hipóteses:

1. Qualquer reação eletroquímica pode ser dividida em duas ou mais reações parciais de oxidação e redução.
2. Não pode haver acúmulo de carga elétrica durante uma reação eletroquímica.

A teoria dos potenciais mistos, em conjunto com as equações de cinética, constitui a base da teoria moderna de cinética de eletrodos.

3.1.3.7 Passividade

Passividade pode ser definida como uma perda da reatividade química sobre certas condições ambientais. Neste estado, a taxa de corrosão de um metal é muito baixa. Além disto, o estado passivo freqüentemente é relativamente instável e sujeito a danos. Entretanto, do ponto de vista da engenharia, a passividade oferece uma possibilidade única de redução da corrosão, embora deva ser utilizada com cautela pois há a possibilidade de uma transição do estado passivo para o estado ativo (transpassivação).

Experimentos indicam que a passividade ocorre devido à formação de um filme superficial o qual é extremamente delicado e sujeito a mudanças quando removido de uma superfície metálica ou quando o metal é removido do meio corrosivo.

A figura 9 ilustra esquematicamente o comportamento típico de um metal ativo-passivo. O metal inicialmente demonstra um comportamento similar a metais não passivos. Isto é, à medida que o potencial do eletrodo se torna mais positivo, o metal segue o comportamento típico de Tafel, e a taxa de dissolução cresce exponencialmente. Esta é a região ativa. Em potenciais mais nobres, a taxa de dissolução decresce a valores muito pequenos e permanece essencialmente independente do potencial em uma considerável região do mesmo. Esta é a chamada região passiva. Finalmente, em potenciais muito nobres, a taxa de dissolução novamente aumenta com o aumento do potencial na região transpassiva. Uma das mais importantes características de um metal ativo-passivo é a posição de sua densidade de corrente anódica máxima, caracterizada

pelo potencial passivo primário E_{pp} e pela densidade de corrente anódica crítica para passividade I_c .

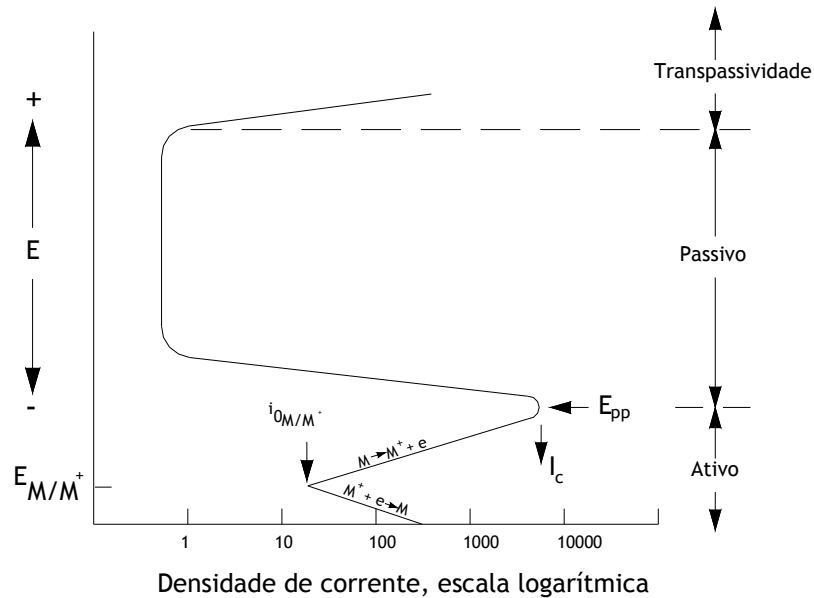


Figura 9 – Comportamento típico de dissolução anódica de um metal ativo-passivo – Fontana, *Corrosion Engineering* (1986).

A definição da passividade é ilustrada na figura 9. Um metal ou liga passivo é aquele o qual apresenta a curva de dissolução no formato típico de “S”. Além disto, também se observa a redução na taxa de dissolução que acompanha a transição ativo para passivo. A redução da taxa de dissolução acima do potencial passivo primário é resultado da formação de filme neste ponto. Na região transpassiva, a taxa de corrosão novamente aumenta com o aumento do potencial, aparentemente devido à destruição do filme passivo em potenciais muito positivos, o que pode ser devido à ação de íons cloretos ou brometos ou à dissolução do filme de óxido protetor.

3.2 Eletrodeposição de Metais

Os processos eletroquímicos que envolvem a deposição de metais podem ser classificados em quatro tipos (ABM, 1990):

1. Processo galvanotécnico, no qual se faz a eletrodeposição de um metal sobre um material condutor com o objetivo de revesti-lo com a finalidade de melhorar a proteção do material base (galvanostegia) ou com a finalidade de se obter uma réplica negativa do material base (galvanoplastia). Neste processo, as qualidades físicas do depósito quanto a uniformidade da espessura (delgada, em geral), aderência ao substrato, brilho ou polimento fácil, e a dureza, são de extrema importância.
2. Processo de Eletrorecuperação, no qual um mineral ou um sal preparado ou extraído de um minério é convertido num metal no catodo da célula.
3. Processo de eletrorefino, no qual um metal que contém certa porcentagem de impurezas é purificado por meio de uma dissolução anódica e simultânea deposição catódica.
4. Processo de produção de pós metálicos, no qual estes são obtidos por meio de uma eletrodeposição metálica no catodo, sob condições especiais que permitem a geração de pós com granulometria definida e uniforme. As principais exigências neste processo referem-se à granulometria, uniformidade e pureza do metal produzido, bem como a pequena aderência deste ao catodo.

Todos os processos acima mencionados, embora conduzam a um mesmo resultado final (depósito de metais), apresentam diferentes exigências técnicas e econômicas.

Visando a redução dos custos de produção, os rendimentos de corrente e de energia do processo devem ser otimizados. Desta forma, deve-se buscar reduzir ao mínimo a fração de energia absorvida pela resistência do eletrólito e as sobretensões anódicas e catódicas. Todos os fatores que minimizam de forma direta os custos de produção devem ser compatibilizados com as características do processo e as qualidades desejadas para o produto final.

A tabela 2 sintetiza as principais características dos processos de deposição de metais.

Tabela 2 – Processos de eletrodeposição dos metais

Processos de eletrodeposição de metais			
Processo	Anodo	Alimento da Célula	Características mínimas do depósito catódico
Eletrorecuperação	Metal distinto daquele depositado	Composto do metal depositado, dissolvido no eletrólito.	Metal em forma recuperável, conveniente para refino ou utilização.
Eletrorefino	Metal impuro	Anodos somente	Metal puro em forma recuperável
Galvanostegia	Metal puro	Anodos somente	Recobrimento delgado, contínuo e uniforme, aderente ao substrato.
Galvanoplastia	Metal puro	Anodos somente	Recobrimento espesso, coerente, réplica negativa do cátodo substrato.

ABM (1990), Introdução à Engenharia Eletroquímica.

3.2.1 Considerações gerais sobre eletrodepósitos metálicos

O eletrocrescimento de um metal sobre outro envolve dois aspectos distintos (ABM, 1990):

1. O primeiro aspecto envolve uma série de etapas, iniciando no deslocamento do íon solvatado do interior da solução em direção ao catodo até a sua completa desolvatação e perda total de carga num conveniente sítio na superfície do catodo – a este conjunto de etapas denomina-se deposição
2. O segundo aspecto refere-se à incorporação do “átomo” à rede cristalina – processo de cristalização (eletrocristalização).

O tipo de depósito envolve aquilo que se denomina características estruturais dos cristais formados, ou seja, o tipo de cristalização (número de cristais por unidade de área, suas orientações e ligações mútuas) e a relação entre o depósito e o metal base. As propriedades do depósito tais como porosidade, rugosidade, dureza, resistência a esforços mecânicos, resposta a variação de temperatura, dentre outras, dependem fundamentalmente das características estruturais. Outros fatores relacionados com as condições nas quais se processa a eletrólise também dependem das características estruturais. A estrutura da rede cristalina, e a sobretensão de hidrogênio, são algumas das propriedades características do próprio metal que influenciam o depósito efetuado, não podendo entretanto, ser alteradas. Por outro lado, as condições de eletrólise podem ser alteradas, como a velocidade de renovação dos íons na interface catodo-eletrólito, a mobilidade dos ad-íons na superfície do catodo antes de sua incorporação à rede cristalina, a presença de outros componentes (de natureza eletrolítica ou coloidal) na solução, polarização catódica, natureza e orientação cristalina do metal suporte (para depósitos delgados). Essas condições podem ser alteradas por meio da densidade de corrente, concentração e natureza do eletrólito, agitação e temperatura do banho, além da adição de substâncias estranhas com fins específicos.

Um íon metálico no interior de uma solução encontra-se normalmente complexado (solvatado), e para que ele seja reduzido é necessário que o potencial do catodo seja mantido num valor mais negativo (mais catódico) do que o potencial de equilíbrio. Uma vez satisfeita esta condição, o íon metálico desloca-se do interior da solução para a superfície do catodo onde é reduzido e finalmente incorporado à rede cristalina do eletrodo, depois de uma seqüência de etapas intermediárias:

- a. O íon desloca-se do interior da solução para a região líquida em contato com a superfície do eletrodo (filme catódico) e, sob efeito do campo elétrico e do gradiente de concentração existentes nesse filme, atinge a região da dupla camada elétrica;

- b. O íon salta para a superfície do eletrodo, constituindo o “ad-íon”, o qual vai se desolvatando e reduzindo sua carga elétrica à medida que se difunde na superfície do eletrodo;
- c. O ad-íon, completamente descarregado e desolvatado, encontra-se então em um sítio adequado para então se processar a incorporação do átomo à rede cristalina.

O metal depositado dá origem a quatro tipos principais de estruturas:

- 1) Cristais únicos ou agregados cristalinos, que são isolados, são desenvolvidos e muitas vezes orientados ao longo das linhas de corrente;
- 2) Depósitos orientados na base em continuação aos cristais do metal suporte e com estrutura compacta de grãos grandes;
- 3) Depósitos orientados formados de feixes de fibras paralelas às linhas de força;
- 4) Depósitos não orientados de estrutura muito fina e desordenada, sem separação visível dos cristalitos individuais.

O processo ocorre em uma ou outra forma, passando do tipo 1 para o 2, para o 3, conforme o processo de deposição se torna mais difícil em virtude de um ou outro dos seguintes fatores:

- Aumento da inibição da desolvatação ou destruição de íons complexos;
- Aumento da inibição para atravessar a dupla camada, devido, por exemplo, à adsorção de alguma espécie na superfície do catodo
- Baixa mobilidade dos “ad-íons” na superfície do catodo.

Durante o processo de deposição catódica, estes fatores se manifestam como sobretensões.

Dependendo de suas características eletroquímicas, os metais podem ser classificados em: normais, intermediários e inertes (ABM, 1990).

Metais normais são aqueles que adquirem rapidamente o potencial de equilíbrio, têm densidade de troca elevada, adquirem baixas sobretensões, os “ad-íons” possuem alta mobilidade superficial e apresentam calores latentes de fusão baixos. Estas

características mostram que o processo de eletrocristalização não é muito inibido e que o depósito catódico é do tipo 1. Esse depósito, com o aumento da inibição, passa para o tipo 2. Os metais inertes têm características opostas: estabelecimento lento do potencial de equilíbrio, pequenas densidades de correntes de troca, altas sobretensões, calores latentes de fusão elevados e alta tendência à formação de complexos. Estas características correspondem a processos de eletrocristalização fortemente inibidos e depósitos catódicos do tipo 3 ou 4. Os metais intermediários têm características intermediárias e cristalizam-se em depósitos do tipo 2 ou 3.

3.2.2 Fatores que influenciam a eletrodeposição

3.2.2.1 Efeito da densidade de corrente

O aumento da densidade de corrente favorece a formação de novos núcleos diretamente pelo aumento do número de íons que se descarregam por unidade de área e indiretamente por outros fatores que também determinam a natureza do depósito. Um aumento da densidade de corrente leva a uma diminuição da concentração dos cátions no filme catódico de forma tal que os íons permanecem a maiores distâncias das superfícies de crescimento dos cristais que já tenham sido formados. O campo elétrico através do filme catódico também se torna mais intenso o que aumenta a velocidade de deslocamento dos íons, e ocorre um aumento da formação de novos núcleos. Todos estes fatores contribuem para um aumento na formação de novos núcleos, gerando grãos mais finos, conseqüentemente. Uma vez ultrapassado o valor de i_L (densidade de corrente de difusão limite) não haverá nenhuma diminuição no tamanho do grão, mas sim o simultâneo desprendimento de hidrogênio, resultando em um depósito mais poroso e esponjoso, pulverulento.

Ebrahimi e Ahmed (2003) relataram que o aumento da densidade de corrente aumenta o tamanho médio dos grãos de níquel, associando este fenômeno com a queda na eficiência da deposição e a evolução do hidrogênio na interface do catodo, utilizando um eletrólito de sulfamato.

Anteriormente, em um banho de níquel-acetato, Sultan e Tikoo (1984) apresentaram resultados como refinamento dos grãos próximos às extremidades dos catodos, com o aparecimento de micro trincas em uma região de alta dureza, provavelmente relacionada à alta densidade de corrente local.

3.2.2.2 Efeito da concentração (ABM, 1990)

O efeito da concentração é normalmente oposto ao gerado pela densidade de corrente, ou seja, o aumento da concentração no interior da solução diminui a espessura do filme catódico, aumentando a concentração dentro do filme, por difusão. Conseqüentemente, há uma baixa na polarização catódica, de forma tal que o crescimento da camada existente é favorecido, com a formação de cristais grandes.

3.2.2.3 Influência da agitação e da temperatura do eletrólito

A agitação e o aumento da temperatura do eletrólito facilitam a difusão opondo-se a exaustão do filme catódico. O aumento da temperatura provoca uma diminuição das sobretensões no sentido de favorecer a velocidade de formação de novos núcleos e a velocidade de crescimento dos cristais (ABM, 1990).

Nem sempre o efeito da temperatura pode ser previsto a priori porque também altera o grau de dissociação do eletrólito, o potencial de equilíbrio do eletrodo, as condições sob as quais os colóides podem ser formados bem como o próprio mecanismo da redução do cátion.

Singh e Sarabi (1993) observaram que para uma mesma densidade de corrente e concentração ótimas de um banho de sulfamato-etileno glicol, o aumento da temperatura gerava uma queda na qualidade do depósito, bem como uma tendência de declive na eficiência de corrente do catodo. A qualidade do depósito apresentou-se progressivamente pior acima dos 40°C, tornando-se queimado nas extremidades a 60°C e

totalmente escuro acima dos 80°C. Usualmente, para banhos de sulfamato, utiliza-se a faixa de temperatura entre 55°C a 65°C.

3.2.2.4 Influência da natureza do eletrólito

A natureza dos ânions e a valência dos cátions têm um efeito ainda não totalmente esclarecido.

De um modo geral, os depósitos obtidos a partir de soluções de sais complexos são sempre micro cristalinos, ou seja, quanto mais estável for o complexo, mais fortes as ligações entre o íon central e seus ligantes, e mais eficiente a inibição para a eletrocristalização. Nestas condições, essa inibição favorecerá depósitos do tipo 4, que serão mais micro cristalinos quanto maior for essa inibição (ABM, 1990)

Sultan e Tikoo (1984) compararam as propriedades dos depósitos de banhos de sais de sulfato de níquel e sais de acetato, obtendo diferenças em relação ao tamanho de grão, dureza, textura do depósito. O depósito obtido do banho de acetato se apresentou extremamente brilhante, mas frágil e macio, enquanto os depósitos do banho de sulfato apresentaram-se mais duros e opacos.

3.2.2.5 Substâncias estranhas (ABM, 1990)

Certas substâncias orgânicas de alto peso molecular, assim como colóides, adicionadas ao banho eletrolítico, sempre reduzem o tamanho do grão do depósito, impedem o crescimento do cristal e favorecem a formação de novos núcleos. Esse efeito provavelmente provém da adsorção dessas substâncias na superfície do catodo de forma que os núcleos formados são imediatamente bloqueados pela adsorção. A adsorção dessas substâncias conduz a uma cobertura parcial da superfície do cátodo, provocando assim um aumento efetivo da densidade de corrente nas regiões não cobertas e um conseqüente aumento da polarização nestas regiões.

3.2.2.6 Polarização do Eletrodo (ABM, 1990)

O aumento da polarização catódica favorece depósitos de grãos mais finos, porque a formação de novos núcleos, que exigem maior energia de ativação, é favorecida. Por essa razão, metais que têm grandes sobretensões são depositados sob a forma de camadas compactas e bem aderentes, com grãos cristalinos tão finos que muitas vezes só podem ser detectados por análise de raios-x. Por outro lado, cátions que não têm sobretensões elevadas fornecem cristais bem desenvolvidos.

3.2.3 Eletrodeposição do níquel (Fontana, 1986)

O níquel eletrodepositado tem sido amplamente utilizado na indústria de tratamento de superfícies, e uma das principais aplicações é como revestimento protetivo contra desgaste e oxidação no processo de lingotamento do aço, no qual é depositado sobre um substrato de cobre.

O níquel não pode ser depositado por íons complexos, de forma que os banhos comerciais utilizam sais de níquel simples, utilizando ânodos consumíveis. A característica do depósito é sensível ao pH da solução do eletrólito, sendo a faixa de pH que gera melhores depósitos próxima ao pH igual a 4. O objetivo do controle do pH próximo a este valor é evitar a co-deposição de hidróxido de níquel, eliminando o risco de fragilização pela oclusão de hidrogênio na matriz de níquel. Isto pode ser visualizado através do diagrama de Pourbaix para o sistema níquel / água, na figura 10.

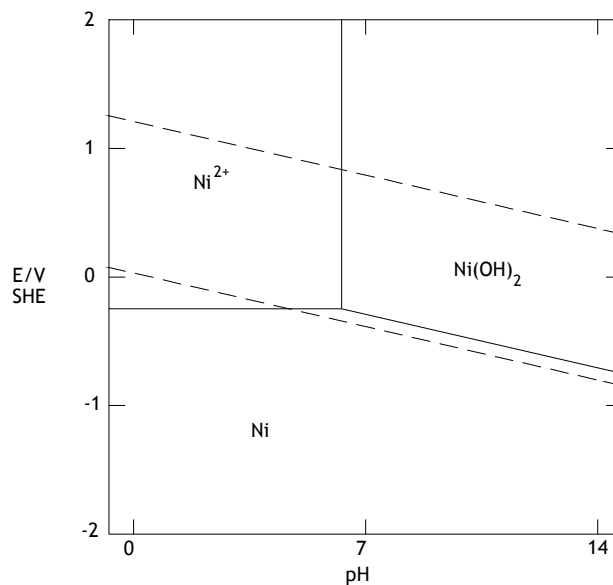


Figura 10 – Diagrama parcial de Pourbaix para o sistema água / níquel a 25°C – Fontana, *Corrosion Engineering* (1986)

O diagrama mostra que níquel suficiente é solubilizado viabilizando a eletrodeposição apenas se o pH estiver abaixo de 6. O metal é eletrodepositado pela redução do potencial do substrato, a fim de permanecer no domínio de estabilidade do níquel. A linha representando o potencial de equilíbrio para a evolução do hidrogênio está situada abaixo do potencial de equilíbrio do níquel se o pH for maior que 4.2, o que sugere que pode ser possível depositar níquel sem a descarga de hidrogênio na faixa de pH de 4.2 a 6. A prática operacional é realizada com sobretensões catódicas, e há evolução do hidrogênio, sempre. Entretanto, para determinadas aplicações, como nanodepósitos, o aumento do pH traz benefícios, desde que adequadamente controlado, ocasionando melhoria nas características de tensão residual e tenacidade do depósito (Ebrahimi et al, 1999).

Caso não se utilize contramedidas, podem ser gerados os seguintes problemas:

1. Se o pH inicial for maior que 5, a redução de íons H^+ no catodo causa uma tendência do pH situar-se no domínio do $Ni(OH)_2$, ocasionando a incorporação do hidróxido de níquel no depósito.

2. Se o pH for menor que 3, há uma evolução de hidrogênio muito acentuada, ocasionando inclusão de H_2 no depósito.

Como contramedidas, utilizam-se a adição de substâncias tampão, para controlar o pH, e de agentes anti-pitting (molhadores), a fim de facilitar a formação de água, impedindo a formação de bolhas de hidrogênio.

3.2.4 Eletrólitos de Níquel (Galvanotécnica, 1973)

O banho em estudo tem como seu principal componente o Sulfamato de Níquel, como detalhado abaixo.

3.2.4.1 Componentes dos eletrólitos de níquel

- *Sal Metálico*

O sal metálico é escolhido de acordo com a composição eletrolítica desejada. No banho em questão, utiliza-se como sal metálico o *sulfamato de níquel* $Ni(NH_2SO_3)_2$, o qual possui um teor metálico de 18% de níquel.

- *Sal Condutor*

A fim de aumentar a condutividade elétrica, empregam-se de preferência cloretos. O cloreto serve também para melhorar a solubilidade anódica.

- *Substâncias-tampão*

Durante a eletrólise de uma solução pura de sal de níquel, há uma rápida elevação do pH no filme catódico. Conseqüentemente, haverá a formação de sais ou hidróxidos. As substâncias que atuam como tampão freiam este aumento de pH no filme catódico, mantendo o pH constante.

O ácido bórico é a substância tampão mais importante. O ácido se dissocia, conforme segue:



Quando se trabalha com densidades de corrente bastante elevadas, há necessidade de se aumentar o teor de ácido bórico. Concentrações de 40 g/l representam um valor mínimo.

- *Umectantes*

A fim de evitar-se a formação de poros no depósito, são usados os chamados *umectantes*.

Os umectantes não devem influenciar negativamente nas propriedades mecânicas da camada e precisam ter uma resistência química adequada, o que inclui boa estabilidade e resaponificação. Muitos umectantes perdem parte do seu efeito quando o pH do eletrólito é superior a 4,2. Isto porque nesse pH aparece uma participação excessiva de hidróxidos metálicos coloidais e floculados no cátodo, havendo consumo de umectante neste material básico através da adsorção sempre crescente.

- *Abrilhantadores*

Para niquelação brilhante e semibrilhante, são empregados ainda abrilhantadores, constituídos em sua maioria por substâncias orgânicas.

- *Aditivos de Dureza*

Os aditivos de dureza podem ter importância acentuada na niquelação de camadas mais espessas ou na galvanoplastia do níquel. São, em sua maioria, de origem orgânica.

3.2.4.2 Eletrólitos de Sulfamato de Níquel

O ácido amidossulfônico (ácido sulfúrico de amida, ácido aminossulfâmico) HNH_2SO_3 forma com o níquel um sal de níquel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, chamado sulfamato de níquel.

O sulfamato de níquel tem boa solubilidade em água, de modo que se pode montar um eletrólito rico em metais. Com os eletrólitos de sulfamato de concentração elevada poderão ser obtidas densidades de corrente de até 50 A/dm² ou mais, desde que se faça uma movimentação adequada do eletrólito ou do cátodo. Geralmente, porém, trabalha-se com densidades de corrente entre 5 e 20 A/dm². Com os eletrólitos concentrados de sulfamato de níquel, pode-se obter camadas galvânicas de ótimas qualidades mecânicas, mas é de vital importância trabalhar com eletrólitos com baixa concentração de cloreto, ou mesmo com eletrólitos totalmente isentos de cloretos.

A composição típica de um eletrólito de sulfamato de níquel é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição de um banho de sulfamato de níquel

Concentração g/l	Componente
450	Sulfamato de níquel
30	Ácido bórico
+	Aditivo orgânico

Os eletrólitos trabalham com pH entre 3 e 4 e temperaturas de 30°C a 50° C. Em temperaturas mais elevadas, dá-se uma rápida decomposição do sulfamato de níquel. Assim, por exemplo, a parte decomposta a 80°C de uma solução contendo 300 g/l de sulfamato é de 7-8 %. Com essa decomposição, forma-se sulfato de amônia.

3.2.5 Propriedades do Eletrólito de Níquel (Galvanotécnica, 1973)

3.2.5.1 Micro e Macrodifusão

A *microdifusão* é a capacidade que um eletrólito possui de depositar maior ou menor quantidade de metal nas cavidades de um micro perfil. A microdifusão é ideal quando a espessura da camada depositada numa depressão é tão grande quanto nas

elevações do micro perfil. Os eletrólitos de níquel possuem boa microdifusão, com espessura da camada suficiente, permitindo um bom nivelamento geométrico.

A *macrodifusão*, ou capacidade dispersiva, refere-se à quantidade de metal que um eletrólito deposita num lugar de menor quantidade de corrente elétrica do cátodo (das peças) em relação aos lugares favorecidos com a corrente elétrica. Quanto maior for essa quantidade de metal tanto maior será a capacidade dispersiva.

A capacidade de difusão pode ser medida tanto pela *célula de Haring-Blum* como pela *célula de Hull*.

A capacidade de difusão tem influência sobre o consumo do metal, sendo que um eletrólito de boa difusão consome menos metal para obtenção de uma camada de espessura mais uniforme.

3.2.5.2 Rendimento Elétrico

O rendimento elétrico catódico dos banhos de níquel é da ordem de 94-98%, para banhos compostos de sais de sulfamato (Manual técnico de tratamento de superfícies – SURTEC – 2003).

Para os eletrólitos de níquel de composição padrão, tem-se as seguintes regras em relação ao rendimento elétrico:

- ✓ aumenta com a temperatura,
- ✓ aumenta até certos limites com a densidade de corrente crescente e com um teor metálico crescente, e
- ✓ possui um valor ideal com o pH 4.

O rendimento elétrico do ânodo é influenciado, em grande parte, pelas mesmas propriedades, tendo o pH a maior influência. Um rendimento anódico excepcional é obtido com valores de pH em torno de 3. Com valores acima de 4, o rendimento anódico decresce e, com valores ainda mais altos, dá-se a polarização (ânodos passivados) e o

desprendimento de oxigênio; caso o eletrólito contenha cloreto, ocorre o desprendimento de cloro.

A densidade da corrente anódica de um eletrólito de níquel pode ser alta quando se mantêm as condições anteriormente enumeradas, devendo fazer-se a troca do eletrólito próximo ao ânodo. Quando se empregam sacos anódicos muito densos, é necessário limitar a densidade da corrente anódica, uma vez que o pH próximo ao ânodo decrescerá em demasia.

3.2.6 Características das camadas de níquel (Galvanotécnica, 1973)

A forma e a estrutura de um depósito metálico obtido eletroliticamente depende tanto do metal eletrodepositado e do metal base, como das condições nas quais o processo de eletrólise é executado. Os parâmetros de processo – composição do banho, temperatura, densidade de corrente, agitação do eletrólito – podem influenciar diretamente na estrutura dos depósitos metálicos, gerando desde depósitos regulares e nivelados até depósitos com arborescências e irregularidades superficiais.

3.2.6.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos depósitos de níquel é encontrada em dois tipos estruturais básicos: (1) camadas lamelares (riscos) e (2) camadas colunares (colunas).

Eletrólitos de níquel isentos de aditivos geram camadas de níquel fosco em forma de colunas, sendo, no entanto, possível obter camadas com estruturas mistas utilizando faixas de pH mais altas. Camadas semibrilhantes possuem estrutura lamelar. A estrutura destas camadas é influenciada pelo pH, sendo que uma estrutura lamelar é gerada quando há um aumento no pH; já a velocidade do eletrólito ou catodo conduz a uma estrutura mista ou completamente lamelar. Camadas de níquel brilhante possuem estrutura lamelar.

Gómez e colaboradores (1994) realizaram estudos sobre a eletrodeposição do níquel em diferentes substratos (Ni, Fe e Pt) concluindo que o substrato afeta a estrutura

cristalina apenas em eletrodeposições curtas, i.e., nas camadas iniciais do depósito. Foram observadas alterações na nucleação do níquel sem, entretanto, afetar a estrutura do depósito em camadas mais espessas. A estrutura CFC foi confirmada em todos os substratos, mesmo para estruturas cristalinas diferentes (CCC para o ferro alfa).

Entre substratos de cobre recozido e cobre laminado a frio (cold-rolled), foram observadas diferenças nas propriedades de nanocristais, com tamanho de grão maior nos depósitos efetuados sobre o cobre laminado, e conseqüente menor tensão interna (Ebrahimi e Ahmed, 2002).

3.2.6.2 Defeitos em eletrodepósitos de níquel (Maul, 2001)

Um dos principais defeitos observados em metais eletrodepositados sobre condições de alta densidade de corrente é a formação de estruturas dendríticas ou depósitos porosos. Esta morfologia está associada com o processo de eletrocristalização e com interações entre o substrato e o revestimento. No caso do sistema níquel/cobre, estas interações não apresentam efeitos significativos devido à similaridade entre seus parâmetros de rede e estrutura cristalina (CFC).

A principal causa de descontinuidades no sistema níquel/cobre deriva, entretanto, de falhas no revestimento ou trincas que podem ser quantificadas por técnicas eletroquímicas de medição de porosidade, permitindo a obtenção e estimativa de correlações entre parâmetros do processo de eletrodeposição, tais como corrente aplicada e densidades de carga, e descontinuidades do revestimento.

3.2.6.3 Porosidade de revestimentos eletrodepositados

Fundamentalmente, a porosidade de um revestimento pode ser definida em termos da quantidade relativa de volume de vazios no interior do revestimento, ou em termos da quantidade relativa de área de substrato exposto (Maul, 2001).

Seguindo o conceito de FRANT (1961) (in Maul, 2001), a porosidade pode ser avaliada considerando-se os poros passantes que se estendem desde o substrato até a superfície do revestimento, deixando parte do substrato exposto. As primeiras tentativas de classificar os tipos de poros presentes em um revestimento foi apresentada por EVANS e SHOME (1951) (in Maul, 2001), da seguinte forma:

1. Poros: estão localizados em pontos do revestimento que em momento nenhum cobrem o substrato;
2. Trincas: estão localizados em regiões em que houve um rompimento do revestimento e conseqüente exposição do substrato, devido a tensões internas do revestimento ou a tensões aplicadas em serviço;
3. Descontinuidades: são regiões produzidas pelo ataque químico ou físico em serviço.

Atualmente, admite-se que poros e trincas em revestimentos metálicos são interrupções restritas e localizadas no revestimento, podendo ser definidos como:

1. Poros: defeitos com expansão predominantemente em três dimensões, os quais não são preenchidos com materiais sólidos ou líquidos.
2. Trincas: defeitos com expansão predominantemente em uma dimensão.

A classificação de poros e trincas pode ainda ser dividida em função de sua extensão (Maul, 2001):

1. Poros e trincas passantes: atravessam todo o revestimento, desde a superfície até o substrato
2. Poros e trincas mascarados:
 - a. abertos não-passantes - abertos para a superfície do revestimento sem, entretanto, alcançar o substrato
 - b. fechados - não possuem abertura para a superfície do revestimento, estando restritos no interior do revestimento / substrato.

3.2.6.4 Causas do aparecimento de poros

A porosidade de um revestimento pode ser originária de diversos fatores. Alguns fatores estão relacionados à preparação do substrato (o processo de pré-tratamento ineficiente ou a rugosidade não apropriada da superfície do substrato). Outros fatores estão relacionados à realização do eletrodepósito e seus parâmetros (a composição do banho de deposição, a presença de partículas sólidas ou a densidade de corrente aplicada e o aprisionamento de bolhas de hidrogênio). Há ainda aqueles relacionados ao formato da peça sendo depositada, defeitos superficiais ou à condição metalúrgica da superfície (inclusões metálicas e não-metálicas).

Em eletrodepósitos, a porosidade devido a defeitos estruturais associados ao substrato, à composição do banho ou às condições de eletrodeposição, é conhecida como porosidade cristalográfica.

Poros em revestimentos podem ser gerados durante a nucleação ou durante os estágios de crescimento. Muitos cristais crescem a partir de núcleos e coalescem perfeitamente, outros não. Essas diferenças entre cristais podem ser perpetuadas mesmo quando a espessura do revestimento aumenta, resultando na formação de poros. Quando os cristais coalescentes estão desorientados, uns com relação aos outros, as fronteiras são os contornos de grão. Uma vez que a densidade de imperfeições e o grau de desordem são mais altos no contorno de grão que em qualquer outro lugar, muitos poros induzidos por falta de coalescência estarão situados nos contornos de grão. Comparado ao caso de grãos de tamanho grande, um revestimento composto de grãos finos apresenta um contorno de grão densamente empacotado, de modo que os poros gerados nos contornos de grão serão menores.

FAN et al. (1991) estudaram a relação entre o sobrepotencial de deposição e a porosidade de revestimento de níquel, com espessuras da ordem de 0,2 μm , sobre bronze. Estes autores mostraram que a porosidade é dependente da estrutura do depósito, que depende do sobrepotencial. Um alto sobrepotencial resulta em grãos mais

finos, mas, para densidades de corrente próximas da corrente limite, a porosidade tende a crescer novamente devido a efeitos de transporte de massa (Maul, 2001).

Devido a isso, num processo comum de eletrodeposição, a porosidade pode ser associada ao tamanho de grão e relacionada com o sobrepotencial de deposição, que depende de dois fatores principais: (a) a taxa de nucleação e (b) de crescimento dos cristais durante a eletrodeposição.

O processo de cristalização eletrolítica é complicado e estes dois fatores podem sofrer influência de muitos outros, que podem ser classificados em:

(a) dependentes da condição superficial do cátodo:

- Formação de bolhas de hidrogênio;
- Micro-áreas de baixa condutividade elétrica;
- Rugosidade da superfície do substrato.

(b) dependentes das condições externas à superfície do cátodo:

- Densidade de corrente;
- Temperatura e pH;
- Deposição a partir de soluções complexadas.

O substrato pode, como sendo uma característica própria, conter a origem dos poros, por exemplo, se existem inclusões não-metálicas, como carbetos ou escória. O metal sendo depositado pode não se depositar sobre a inclusão, mas crescer sobre ela e dependendo da natureza do processo de deposição a inclusão pode ser selada, mas freqüentemente um poro permanece. Este fenômeno pode acontecer como resultado de um pré-tratamento não eficiente, deixando áreas sujas, com óleo ou filmes de óxido (Maul, 2001).

Poros podem também ser causados por mudanças abruptas da topografia da superfície resultante de pré-tratamentos mecânicos muito agressivos. Mas, um substrato bem preparado não é suficiente para se obter um revestimento livre de poros, partículas

ou bolhas de hidrogênio podem ser retidas (incluídas) no revestimento durante o processo de deposição.

Poros podem ainda ocorrer como uma consequência da natureza do revestimento. Muitos metais cujo processo de deposição é acompanhado por uma grande evolução de hidrogênio, contêm tensões, as quais resultam na formação posterior de trincas.

Em revestimentos cristalinos, segundo CLARKE e LEEDS (1968) (In Maul, 2001), os poros podem ser formados em defeitos cristalinos, como por exemplo em desajustes no contorno de grão. Entretanto, em revestimentos amorfos os defeitos cristalinos são eliminados, pois não existem defeitos como lacunas, linhas de deslocação e contornos de grão. Devido a isso, os revestimentos amorfos são mais compactos e mais homogêneos que seus similares cristalinos e a porosidade cristalográfica é bastante reduzida.

Nos revestimentos cristalinos, o tamanho do poro é da mesma ordem de grandeza que o tamanho dos cristais do revestimento, com defeitos concentrados em regiões de contorno de grão.

Neste caso, a região amorfa é praticamente isenta de poros e o tamanho dos poros, concentrados nas regiões micro cristalinas, é muito maior do que o tamanho dos micro cristais. Os poros presentes neste tipo de revestimento ocorrem devido à grande evolução de hidrogênio durante o processo de deposição.

De modo geral, pode-se dizer que a porosidade diminui na seguinte ordem: revestimentos mistos (amorfo e micro cristalinos) > revestimentos cristalinos > revestimentos amorfos.

3.2.7 Métodos de determinação de porosidade (Maul, 2001)

3.2.7.1 Métodos Convencionais

Métodos convencionais de caracterização da porosidade são baseadas no efeito químico produzido na superfície por determinado meio corrosivo e na habilidade do substrato se dissolver sob certas condições. Nestes casos, poros e outros defeitos, invisíveis a olho nu, aparecem como pontos, linhas ou manchas coloridos.

Como estas técnicas baseiam-se normalmente em uma observação visual, sujeita à critérios subjetivos dependendo do executor, elas são técnicas qualitativas e não possibilitam uma análise quantitativa da porosidade dos revestimentos. A avaliação da porosidade é baseada numa escala comparativa, seja comparando as amostras umas com as outras (padrão interno), seja comparando com um padrão normalizado (padrão externo). Poucos autores tentaram avaliar a porosidade de forma quantitativa utilizando estas técnicas. Análises químicas e eletrográficas para a determinação da porosidade de revestimentos em eletrodepósitos são geralmente destrutivas e, por isso, pouco aplicadas a procedimentos de controle de processo. Estas técnicas medem o número de poros em uma determinada área, mas fornecem poucas informações acerca do tamanho e morfologia dos poros.

3.2.7.2 Métodos Eletroquímicos

Na grande maioria dos ensaios eletroquímicos a amostra a ser analisada é designada como o ânodo na célula eletroquímica. O revestimento deve ser imune ao eletrólito mesmo quando um potencial anódico é aplicado e apenas o material do substrato deve sofrer ataque/corrosão. Os métodos eletroquímicos tornaram possível uma determinação objetiva e mais precisa da porosidade, através da medida de parâmetros eletroquímicos do sistema: eletrólito/revestimento/substrato.

Os ensaios existentes podem ser classificados em quatro grandes grupos, os quais podem fornecer informações acerca da razão entre a área do revestimento e a área exposta do substrato:

1. Medida do Potencial de Corrosão (PC), E_{CORR} ;
2. Medida da Corrente de Corrosão (CC), I_{CORR} ;
3. Medida da Resistência de Polarização (RP), $\Delta I/\Delta E$;
4. Medidas Coulométricas (MC).

As técnicas químicas e eletroquímicas são capazes de revelar apenas poros no qual o eletrólito é capaz de penetrar e molhar o fundo. Além dos poros retos e perpendiculares, existem canais não-lineares e não-perpendiculares conectando o substrato à superfície externa através de caminhos sinuosos. Nestes poros longos, estreitos e sinuosos a solução pode ser capaz de penetrar a uma velocidade muito baixa, sendo até mesmo incapaz de chegar ao fundo dos mesmos. O tamanho mínimo dos poros no qual a solução é capaz de penetrar ainda permanece desconhecido.

3.2.8 Medição da porosidade por dissolução anódica voltamétrica

Os métodos eletroquímicos para a determinação da porosidade do filme baseiam-se na hipótese de que a baixa diferença de potencial existente entre o substrato e o conjugado permite que a densidade de corrente do metal seja usada diretamente para a determinação da porosidade do filme (CREUS, 2000).

A técnica de dissolução anódica voltamétrica consiste da polarização anódica do substrato/revestimento e a medição da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. A aplicação desta técnica requer algumas condições específicas. Primeiro, o substrato não deve reagir quimicamente com a solução de dissolução/passivação. Segundo, o substrato deve passivar quando anodicamente polarizado. Terceiro, o revestimento deve permanecer inerte ou apenas reagir levemente na faixa de potencial de passivação do substrato.

A comparação entre as densidades de carga de passivação sem revestimento (densidade de carga de passivação padrão) e aquela envolvida na passivação do substrato revestido, dá a porosidade de acordo com a expressão:

$$\theta = \frac{Q_{pass}}{Q_{pass}^0}$$

Eq. 18

onde θ é a porosidade ou fração de área do substrato exposta ao eletrólito; Q_{pass}^0 é a carga de dissolução/passivação para o substrato sem qualquer revestimento; e Q_{pass} é a carga de dissolução/passivação para o substrato revestido.

Devido às condições específicas para a aplicação da técnica da voltametria, a equação anterior pode ser modificada para:

$$\theta_i = \frac{Q_{pass} - (1 - \theta_{i-1})Q_{rev}}{Q_{pass}^0} \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

onde θ_i é a porosidade na i -ésima interação; θ_{i-1} , a porosidade na interação anterior; Q_{rev} é a carga de dissolução/passivação para o revestimento puro; Q_{pass}^0 , a carga de passivação padrão para o substrato sem revestimento e Q_{pass} é a carga de dissolução /passivação para o substrato revestido. A porosidade é obtida por esta equação através de iterações até que a diferença esteja menor que 1% entre duas iterações subseqüentes, e utilizando um valor para a primeira interação igual a 0,5.

Maul (2001) efetuou diversos testes para determinação da solução de passivação ótima. A solução que apresentou os melhores resultados foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3), $\text{pH} \approx 10$. Esta solução apresentou o comportamento desejado, com um pico de passivação bem definido para o cobre e uma pequena taxa de dissolução para o níquel. As outras soluções testadas apresentavam um pico de passivação pouco definido, ou dissolução ativa sem passivação, ou uma taxa de reação muito alta para o níquel, ou ainda, reação de dissolução do níquel sem reação com o cobre.

Por esta razão, o eletrólito usado para efetuar a voltametria foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) com $\text{pH}=10$. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e graus químicos analíticos.

4 Metodologia

4.1 Desenvolvimento do trabalho

O presente trabalho constituiu-se de etapas macro de desenvolvimento, a saber:

1. Montagem de estação-piloto de niquelagem
2. Eletrodeposição do revestimento de níquel
3. Determinação da dureza Vickers
4. Execução de testes de porosimetria por dissolução anódica voltamétrica
5. Análise das amostras usando-se a microscopia eletrônica de varredura, MEV
6. Discussão dos resultados
7. Conclusões

Estas macro-etapas podem ser subdivididas conforme apresentado de forma resumida na tabela 4, abaixo.

Tabela 4 – Etapas desenvolvidas para avaliação da porosidade de um eletrodepósito de níquel em cobre

<i>Etapa</i>	<i>Descrição</i>
Definição do substrato	Identificação do material base a ser utilizado no substrato
Montagem de planta piloto	Montagem de estação de niquelagem em escala de teste, acoplada ao banho industrial.
Corte de amostras	Definição de dimensões e corte em dimensões adequadas
Usinagem inicial	Execução de rebaixo e preparação do substrato para receber a camada de níquel
Lixamento	Preparação e pré-ativação (manual) do substrato de cobre
Montagem dos “boxes”	Montagem das amostras nos dispositivos de niquelagem
Decapagem	Ativação eletroquímica da superfície das amostras

<i>Etapa</i>	<i>Descrição</i>
Niquelagem	Eletrodeposição do níquel
Rinsagem	Enxágüe das amostras pós niquelagem (remoção de resíduos)
Usinagem final	Nivelamento da superfície de parte das amostras, em acabamento de processo
Polimento	Acabamento final conforme critérios de liberação do revestimento industrial
Determinação da dureza	Medição de dureza Vickers em pontos pré-definidos da amostra
Medição de porosidade	Medição de porosidade através da técnica de dissolução anódica voltamétrica
Micrografia	Micrografia superficial através de MEV

4.2 Definição do substrato

O revestimento industrial de níquel em estudo é utilizado para proteção de placas de cobre de moldes de lingotamento contínuo. Os materiais utilizados para a construção destas placas estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Ligas de cobre utilizadas na construção de moldes de lingotamento contínuo

<i>Liga</i>	<i>Composição</i>
CuCrZr	Cobre (> 98%) / Cromo (0,5 ~ 1,5%) / Zircônio (0,08 ~ 0,30%)
CuAg	Cobre (> 99,9%) / Prata (0,07 ~ 0,12%)

Atualmente, nos moldes de lingotamento contínuo existentes no Brasil, a utilização de ambas as ligas é evidenciada, sendo a liga de CuAg usada em moldes de projetos mais antigos, a qual vem sendo substituída gradativamente pela liga de CuCrZr. Estruturalmente as ligas são similares, apresentando diferenças em relação às suas propriedades de condutividade térmica e propriedades mecânicas a altas temperaturas.

O substrato selecionado para o processo de eletrodeposição do revestimento de níquel foi composto de barras de cobre eletrolítico (nº. UNS C110) com pureza de 99,9%, cortado em barras de espessura de 12 mm. A utilização deste material foi definida em função da similaridade com as ligas industriais citadas acima, além da indisponibilidade das ligas industriais para execução das práticas experimentais.

4.3 Montagem da planta piloto

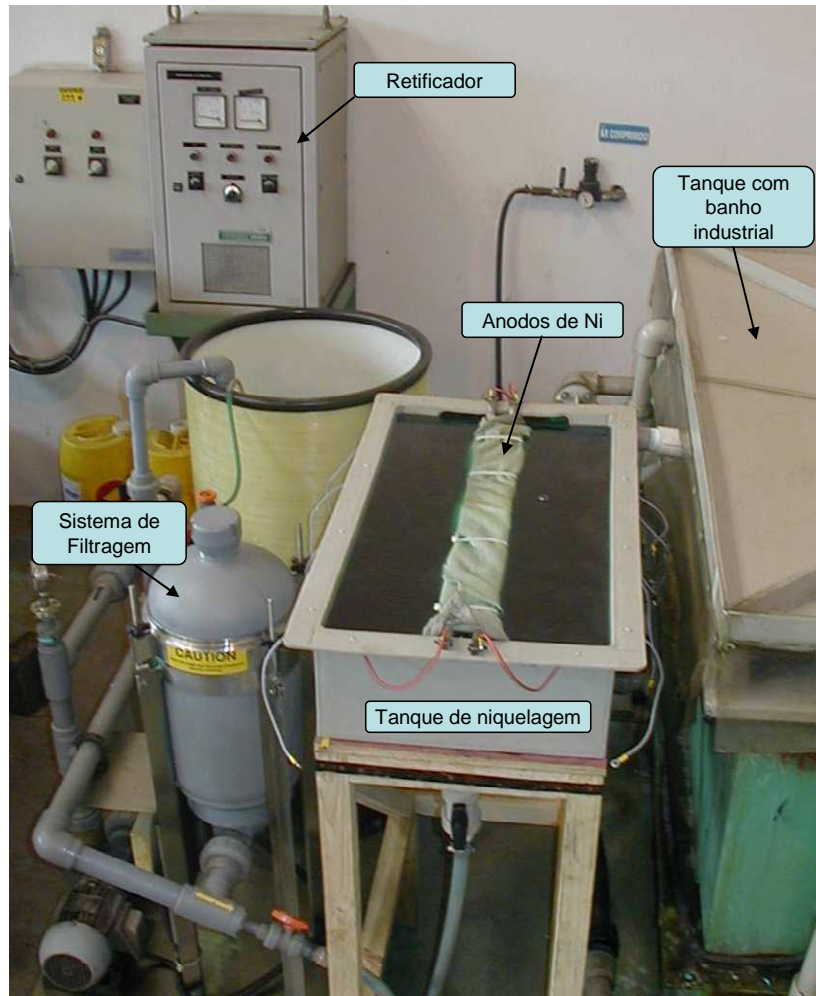
O revestimento de níquel eletrolítico foi depositado através da montagem de uma estrutura específica para as amostras. A eletrodeposição não poderia ser executada diretamente na plataforma industrial em função da forma de eletrodeposição utilizada pela Magnesita Service Ltda., chamada “box plating”, a qual é bastante diferente da forma usual, que é em banho por imersão.

Para tanto, foi preparado um tanque especial, feito em poliuretano, anexo ao tanque do banho de níquel de escala industrial. Este tanque foi acoplado à estação de filtração do banho industrial, sendo a solução constantemente renovada através de um sistema de bombeamento e drenagem do tanque.

Os controles de pH, temperatura de banho e amperagem foram efetuados conforme a prática industrial da Magnesita Service Ltda., utilizando a instrumentação existente.

A figura 11 apresenta a montagem final do sistema, com alguns dos equipamentos constituintes do mesmo (retificador ao alto e à esquerda, sistema de filtração à esquerda, tanque de niquelagem ao centro, e tanque do banho industrial à direita).

Figura 11 – Montagem final da planta piloto: tanque de niquelagem ao centro



4.4 Preparação do Substrato

4.4.1 Corte das amostras, usinagem e lixamento

Foram preparadas 40 amostras nas dimensões de 60 mm x 65 mm x 10 mm, identificadas através de uma marcação seqüencial numérica.

As amostras foram submetidas à usinagem para adequação geométrica, e sua superfície pré-ativada através de polimento com lixadeira pneumática equipada com discos 3M Roloc Scotch-Brite MR Surface AMF, equivalentes a lixa grana 320.

4.4.2 Montagem no “box” e decapagem

Após a usinagem e lixamento iniciais, as amostras foram montadas em dispositivos de polipropileno, conforme ilustrado na figura 12, de forma a simular a condição de eletrodeposição do processo industrial da Magnesita Service de revestimento de placas de cobre de moldes de lingotamento contínuo.

Figura 12 – Amostras montadas em dispositivo de polipropileno, prontas para decapagem.



Após montagem nos “mini-boxes”, as amostras foram desengraxadas manualmente com desengraxante industrial, para remoção de oleosidade na superfície do catodo. Na seqüência, as amostras foram decapadas eletroquimicamente em uma solução de ácido fosfórico (grau de pureza alimentício), visando ativação da superfície do eletrodo.

Em todas as etapas, as amostras e dispositivos foram lavados em abundância com água deionizada, isenta de impurezas e contaminantes orgânicos e inorgânicos. Estas etapas visaram a garantia da ausência de impurezas na interface cobre-níquel, evitando descamação ou deslocamento da camada eletrodepositada, tal qual é realizado no processo industrial em placas de lingotamento contínuo.

4.5 Niquelagem e Rinsagem

As amostras de cobre, devidamente identificadas foram submetidas a eletrodeposição em uma solução de 400 g/l de sulfamato de níquel, 46,5 g/l de ácido bórico, e 2% de agente anti-pitting (molhador) na composição final do banho (aproximadamente 60 litros em um tanque de 3000 litros) . A tabela 6 apresenta as densidades de corrente que foram aplicadas a cada grupo de amostras, com os respectivos tempos de deposição.

Tabela 6 – Densidade de corrente e lotes de amostras

Densidade de corrente (A/dm ²)	Identificação das amostras	Tempo de deposição (h)	Número de amostras
1,5	1 a 8	72	8
2,3	9 a 16	52	8
3,4	17 a 24	36	8
5,0	25 a 32	24	8
8,0	33 a 40	14	8

A niquelagem foi efetuada utilizando-se um retificador da marca Adelco, com capacidade para até 50 A/dm². A corrente e tensão durante a niquelagem foram monitoradas de forma horária através de medições com um alicate amperímetro Minipa ET-3360T AC/DC 600A. O monitoramento do pH do banho foi efetuado através de um medidor WTW pH 320 equipado com sensor Sentix 41, o qual incorpora também o monitoramento da temperatura do banho. As tabelas de acompanhamento horário da eletrodeposição são apresentadas no anexo 7.1.

Após a niquelagem, todas as amostras foram lavadas abundantemente com água deionizada, para remoção de resíduos do eletrólito.

4.6 Usinagem Final e Polimento

Depois de concluída a etapa de niquelagem, as amostras pares foram encaminhadas para a usinagem onde as mesmas tiveram sua superfície nivelada. Após usinagem, foram então submetidas a polimento final com disco de lixa de acabamento AMF SCOTH-BRITE. As demais amostras (ímpares) foram submetidas aos testes com o revestimento sem acabamento, conforme indicado na tabela 7.

Foi efetuado controle de usinagem e acabamento de forma a termos as amostras com espessura de níquel de $1,0 \pm 0,1\text{mm}$.

Tabela 7 – Acabamentos superficiais e lotes de amostras

Acabamento do substrato	Lotes	Número de amostras
Sem acabamento	Amostras ímpares	20
Usinagem e posterior polimento com disco 3M Roloc Scotch-Brite ^{MR} Surface AMF (equivalente à lixa grana 320)	amostras pares	20

4.7 Ensaios e Análises

Após acabamento das amostras, as mesmas foram submetidas a ensaios para avaliação das características morfológicas e porosidade.

As amostras foram submetidas a teste de dureza Vickers utilizando-se um durômetro de impacto Equotip modelo 9002, ponta de impacto tipo D, com força de impacto de 11 Nmm e massa do corpo de impacto de 5,5 g.

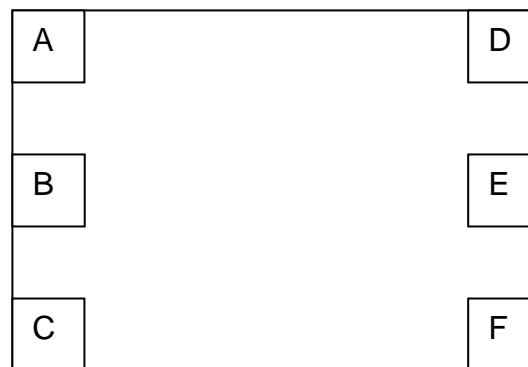
A morfologia do depósito foi estudada usando-se microscopia eletrônica de varredura, em um equipamento Jeol, Modelo JSM-35 (1980), 25 KV de potencial de aceleração, imagem de elétrons secundários para fotografias.

A porosidade foi avaliada usando-se a técnica de dissolução anódica voltamétrica, através de um potenciostato Autolab PGSTAT20, da Ecochimie.

4.7.1 Medição da dureza

A dureza do revestimento de níquel foi medida nas 40 amostras, 12 pontos por amostra, totalizando 480 pontos, conforme indicado na figura 13.

Figura 13 – Desenho esquemático indicando os pontos de medição de dureza do revestimento de níquel



Para cada uma das posições indicadas pelas letras de A a F, foram medidos 2 pontos, correspondendo ao total de 12 pontos por amostra. Em relação às faixas de densidade de corrente, foram amostrados 96 pontos por faixa (8 amostras x 12 pontos cada).

4.7.2 Medição da porosidade por dissolução anódica voltamétrica

A medição da porosidade do revestimento de níquel foi efetuada segundo o método eletroquímico utilizado por Maul, 2001.

De posse das amostras, as mesmas foram preparadas e identificadas, tendo sua superfície limpa e isenta de impurezas. A solução de passivação foi preparada estequiometricamente, em conformidade com o pH=10 e concentrações de 0,4 molar. Foi

utilizado um béquer de 500 ml para a montagem da célula de polarização, de forma que anodo, catodo e eletrodo de referência estivessem eqüidistantes entre si.

De posse do sistema montado, foram efetuadas as medições das curvas de polarização de cada amostra. No intervalo entre duas varreduras, o pH foi monitorado, tendo se mantido inalterado durante o decorrer da atividade.

A velocidade de varredura utilizada foi de 10 mV/s, em função do nível menor de ruído obtido por Maul (2001) nesta taxa. Outra razão refere-se a que esta velocidade permite o desenvolvimento de uma amostragem rápida, em torno de 70 s, para análise da porosidade dos revestimentos, além da repetibilidade das condições dos testes efetuados por Maul.

Maul (2001) efetuou diversos testes para determinação da solução de passivação ótima. A solução que apresentou os melhores resultados foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3), $\text{pH} \approx 10$. Esta solução apresentou o comportamento desejado, com um pico de passivação bem definido para o cobre e uma pequena taxa de dissolução para o níquel. As outras soluções testadas apresentavam um pico de passivação pouco definido, ou dissolução ativa sem passivação, ou uma taxa de reação muito alta para o níquel, ou ainda, reação de dissolução do níquel sem reação com o cobre.

Por esta razão, o eletrólito usado para efetuar a voltametria foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) com $\text{pH}=10$. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e graus químicos analíticos.

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por MEV foi efetuada em uma amostra de cada faixa de densidade de corrente, com 3 réplicas de cada amostra. A tabela 8 apresenta as densidades de corrente e as respectivas amostras utilizadas neste procedimento.

Tabela 8 – Amostras analisadas por densidade de corrente de eletrodeposição

Densidade de corrente (A/dm ²)	Amostra
1,5	7
2,3	11
3,4	19
5,0	31
8,0	39

5 Resultados e discussão

5.1 Dureza

De forma complementar à análise da porosidade, foram efetuados testes de dureza do revestimento de níquel. Os resultados obtidos estão apresentados no anexo 8 e na tabela 9.

F.EBRAHIMI e Z.AHMED (2003) analisaram eletrodepósitos nanocristalinos de níquel em densidades de corrente similares (1.8 A/dm², 2.5 A/dm² e 5.0 A/dm²) e verificaram que o aumento da densidade de corrente resulta no aumento do tamanho dos grãos, concluindo que este fenômeno está associado com a queda da eficiência do depósito e a evolução de uma quantidade maior de hidrogênio na interface do cátodo.

Analisando os resultados obtidos, é possível verificar uma tendência à redução da dureza com o aumento da densidade de corrente de eletrodeposição, possivelmente associada ao aumento do tamanho dos grãos do eletrodepósito e ao aumento de porosidade.

Na faixa de densidade de corrente de 5,0 A/dm² foi observado um súbito aumento da dureza do eletrodepósito. Esta dureza foi avaliada como resultado do aumento da densidade de corrente nas extremidades do eletrodepósito, próxima à região na qual foram medidos os valores de dureza. Em camadas de menor espessura, este tipo de

depósito pode gerar estruturas mais compactas, entretanto, com o aumento da espessura, pode ocorrer retenção.

Tabela 9 – Variação da dureza Vickers (HV) de amostras depositadas em densidades de corrente especificadas.

Densidade de Corrente (A/dm ²)	Dureza (HV) (média para 72 amostras)	Desvio padrão (HV)	Percentual
1,5	196	25	13%
2,3	176	20	11%
3,4	168	13	8%
5,0	189	20	11%
8,0	161	19	12%

5.2 Porosidade

A fim de se obter resultados representativos sobre a porosidade de um revestimento através da técnica de dissolução anódica voltamétrica foi necessária uma análise do comportamento do substrato de cobre e do revestimento de níquel separadamente. Isto se fez necessário uma vez que as condições específicas para aplicação desta técnica requerem que o substrato seja passivado ao mesmo tempo em que o revestimento permaneça inerte ou apresenta uma taxa de reação pequena na faixa de potencial analisada.

Ao se proceder com estas análises, a curva da figura 14 foi obtida, na qual foi identificado que o cobre iniciou sua passivação em torno de -0,42 V, tendo ocorrido o pico de densidade de corrente crítica de passivação de 4,4 mA/cm² no potencial de -0,13 V.

Similarmente, foram efetuadas análises do revestimento de níquel puro, conforme indicado na figura 15. O início da passivação deu-se em torno de -0,50 V, mas a

densidade de corrente nesta reação foi considerada insignificante, com valor máximo de $2,00 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A reação tornou-se significativa a partir de aproximadamente $0,18 \text{ V}$, quando se notou um aumento da densidade de corrente. Para este valor de potencial, o processo de passivação do cobre já estava completo, atendendo aos critérios para utilização desta técnica, explicitados no item 4.7.2 - §1º.

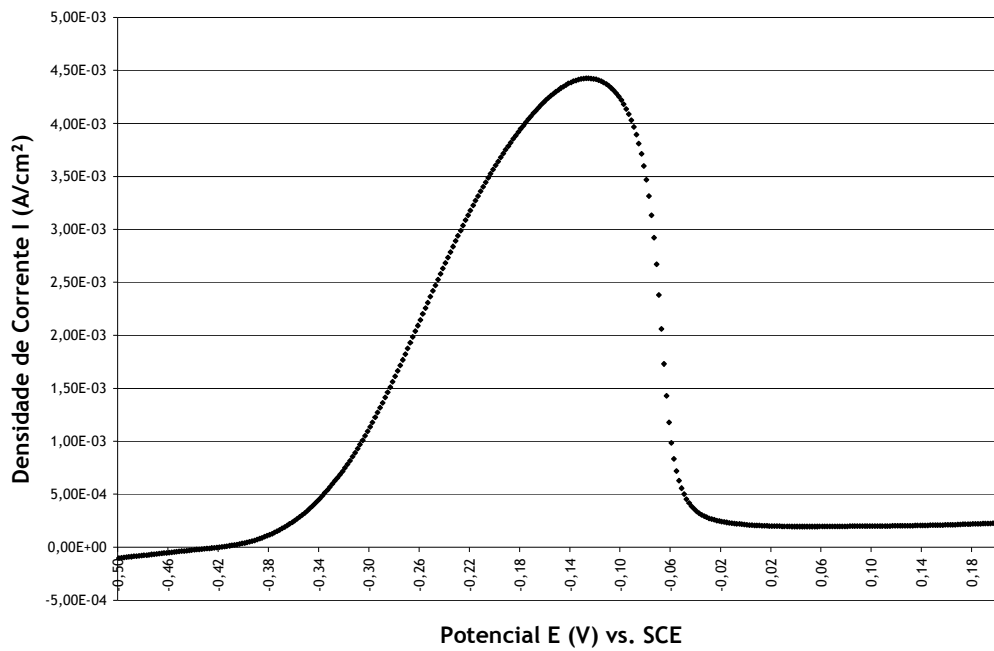


Figura 14 – Voltametria do eletrodo de cobre, solução Na_2SO_3 $0,4 \text{ M}$, taxa de varredura de 10 mVs^{-1} .

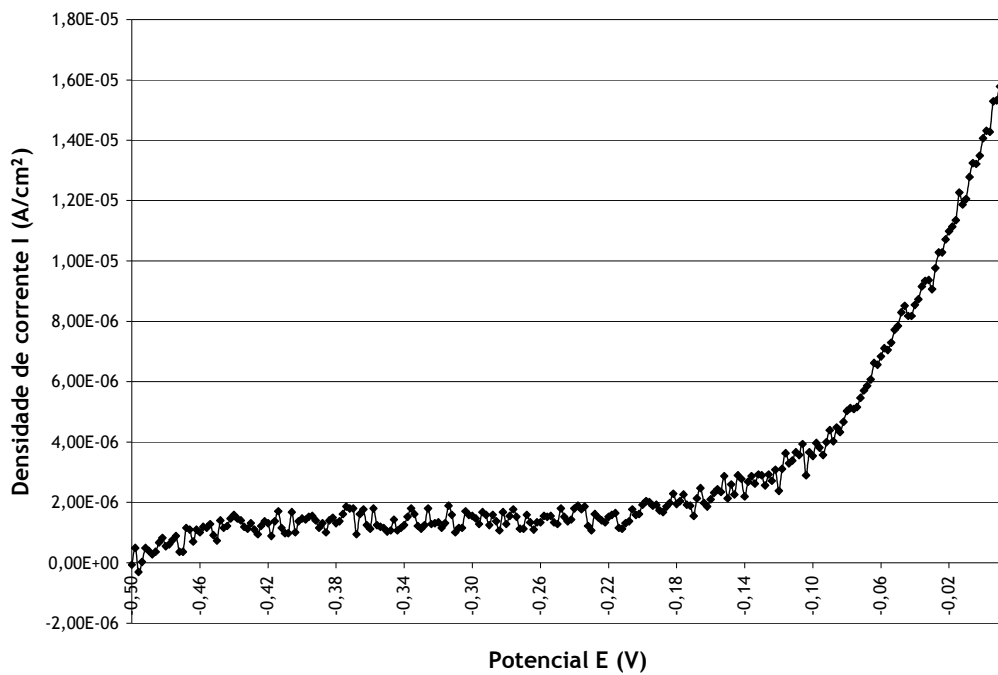


Figura 15 - Voltametria do eletrodo de níquel, solução Na_2SO_3 0,4 M, taxa de varredura de 10mVs^{-1} .

De posse dos valores de referência para o eletrodo de cobre puro e do eletrodo de níquel, foram efetuadas as análises para as amostras de cobre revestido.

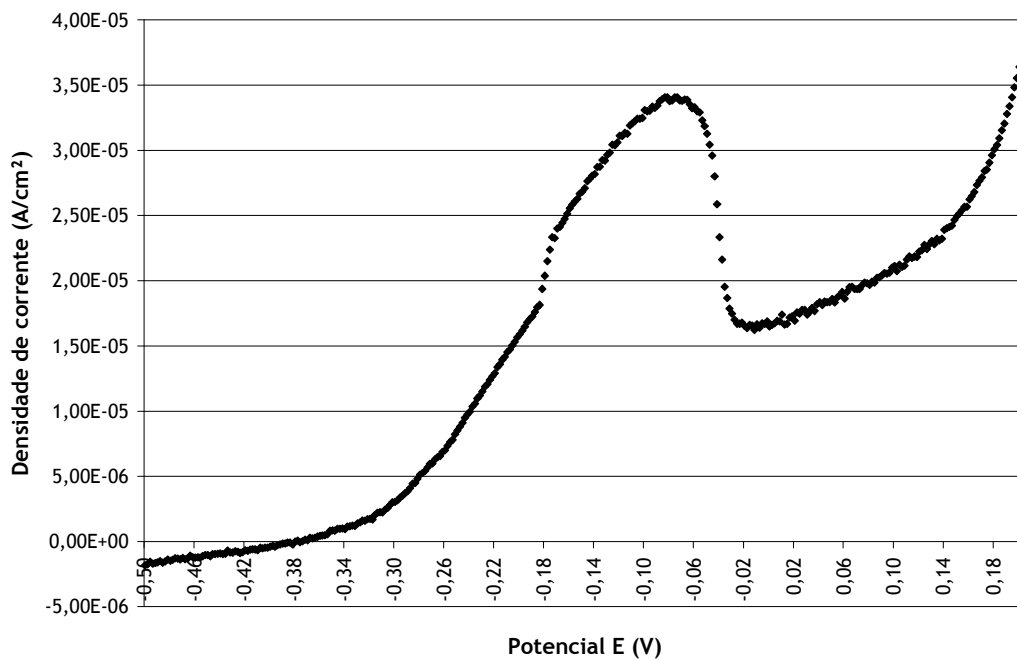


Figura 16 – Curva de dissolução anódica voltamétrica do cobre revestido com níquel, $\text{DCD} = 1,5 \text{ A/dm}^2$, solução Na_2SO_3 0,4 M, taxa de varredura de 10mVs^{-1} .

A figura 16 mostra a curva típica obtida para o sistema cobre-níquel de uma amostra submetida à eletrodeposição do níquel em uma densidade de corrente de 1,5 A/dm².

As demais análises foram executadas, e a partir da equação 19 foram obtidos os resultados de porosidade, os quais são apresentados no anexo 8. A tabela 10 apresenta a média da porosidade de 12 réplicas, para cada densidade de corrente analisada.

Tabela 10 - Porosidade obtida em função das densidades de corrente de eletrodeposição (DCD).

DCD (A/dm ²)	Porosidade
1,5	0,16%
2,3	0,55%
3,4	0,40%
5,0	0,67%
8,0	1,41%

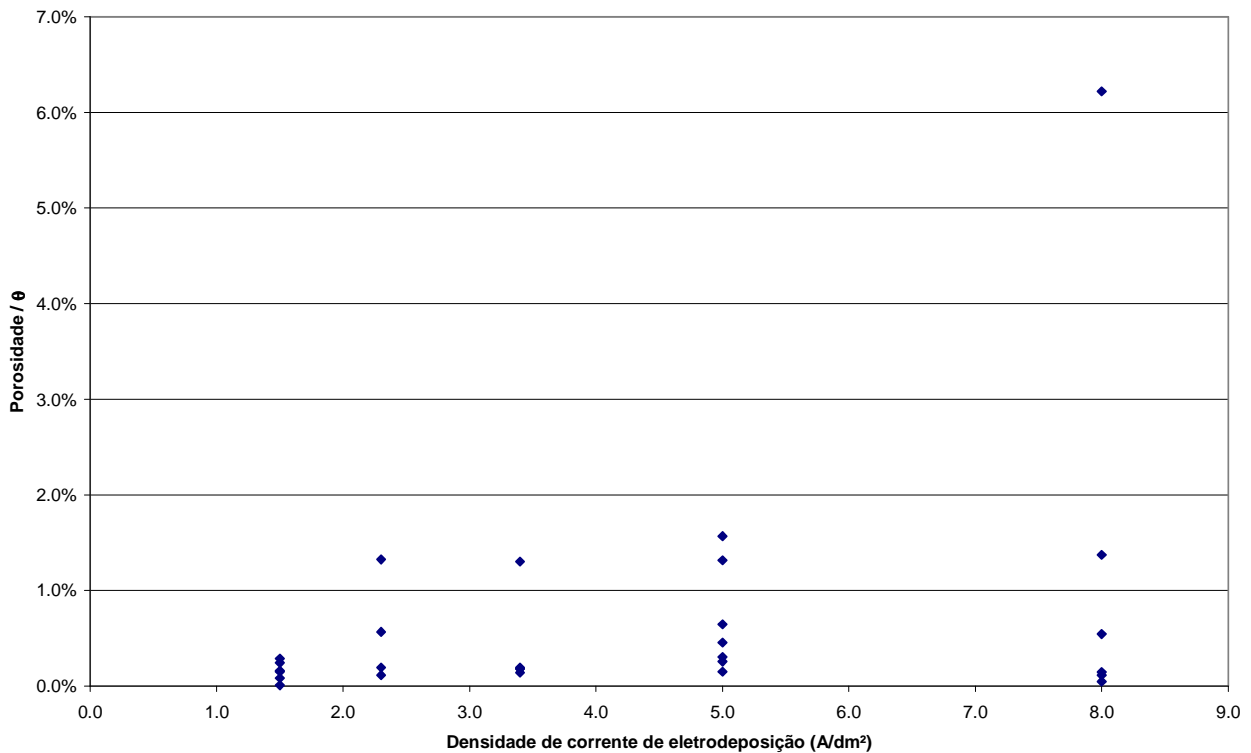


Figura 17 – Variação da porosidade em função da densidade de corrente de eletrodeposição.

Ponte et al (2004) determinaram a porosidade de níquel eletrodepositado em cobre para tempos de deposição de 10s a 50s. Os valores de porosidade obtidos variaram entre 2 e 5 %. Neste trabalho, como a espessura do recobrimento é superior, de cerca de 1 mm, sendo usados tempos de deposição de até 72 horas, os valores de porosidade obtidos são inferiores aos medidos por Ponte et al (2004).

Para um recobrimento mais espesso, é provável que se tenha um menor número de poros e trincas passantes em relação a um recobrimento micrométrico. Os poros detectados por voltametria anódica seriam poros interconectados que possibilitam a chegada da solução eletrolítica até o substrato. Um outro caminho possível para a penetração do eletrólito seria através dos contornos de grão do níquel. Tendo o eletrólito atingido o substrato, caso não haja boa adesão interfacial substrato / recobrimento, uma migração do eletrólito ao longo da interface substrato / recobrimento contribuiria para se superdimensionar a porosidade.

Os resultados obtidos não possibilitaram uma correlação direta entre a densidade de corrente da eletrodeposição do níquel e a porosidade do revestimento, embora sugiram que o aumento da densidade de corrente gera, aparentemente, o aumento da porosidade. Isto supõe a ausência de uniformidade na formação do depósito em maiores espessuras, gerando áreas com maior porosidade e áreas mais compactas, nas quais a porosidade é muito baixa.

Desta forma, considera-se adequado que sejam realizados novos testes, a fim de aumentar o tamanho do lote de amostras. Esta ação possibilitaria confirmar ou rejeitar a correlação entre a densidade de corrente da eletrodeposição do níquel e a porosidade do revestimento, uma vez que os testes realizados não permitiram uma conclusão efetiva sobre a mesma.

5.3 Morfologia

A morfologia do depósito foi analisada usando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada nas amostras revestidas, após a aplicação da técnica de medição de porosidade.

Para todas as condições analisadas, não houve ataque da superfície do revestimento; as micrografias obtidas são apresentadas no anexo 8.

As figuras 18 a 22 apresentam micrografias da superfície de amostras de níquel eletrodepositado em cobre, para cada uma das densidades de corrente utilizadas neste estudo. Aparentemente, a superfície das amostras eletrodepositadas com uma menor densidade de corrente são mais compactas que as obtidas usando-se maiores densidades de corrente. Esta análise é consistente com a avaliação da porosidade do revestimento, fortalecendo a hipótese da correlação entre o aumento da porosidade e o aumento da densidade de corrente.

Entretanto, foi possível verificar que micrografias realizadas em posições diferentes de uma mesma amostra resultaram em estruturas visualmente diferentes, com

semelhança bastante forte entre densidades de correntes diferentes. Esta análise sugere que o revestimento não é uniforme, corroborando com a variação de porosidade obtida em amostras processadas sob as mesmas condições.

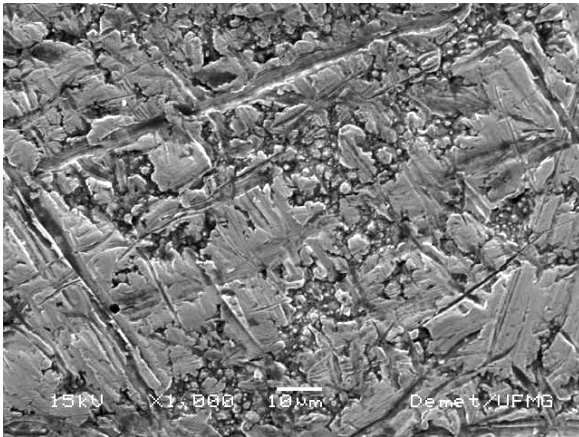


Figura 18 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC = 1.5 A/dm²; aumento 1000 x.

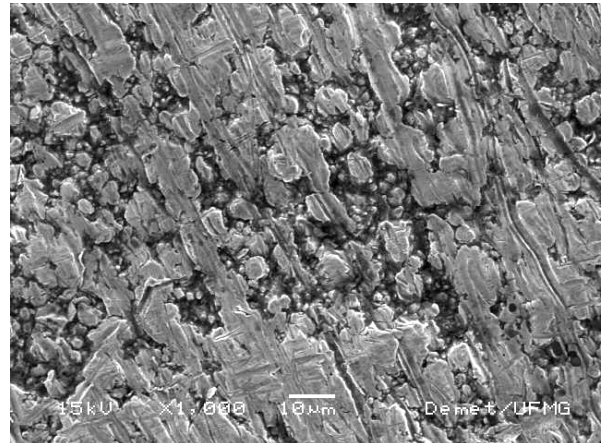


Figura 19 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC = 2.3 A/dm²; aumento 1000 x.

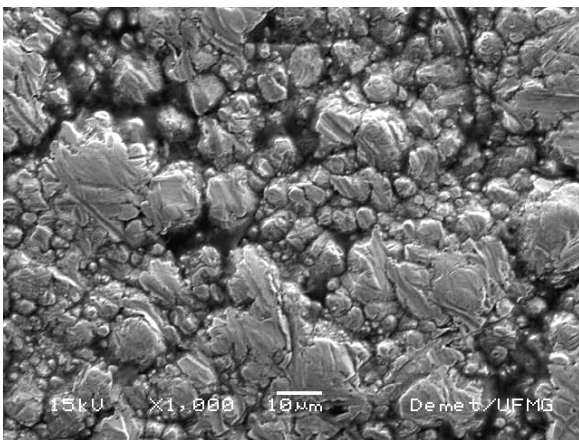


Figura 20 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC = 3.4 A/dm²; aumento 1000 x.

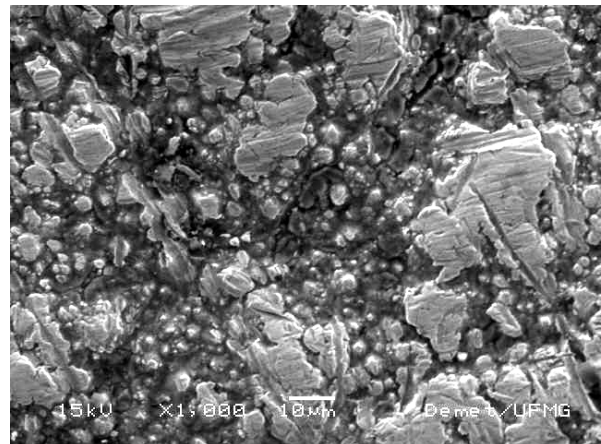


Figura 21 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC = 5.0 A/dm²; aumento 1000 x.

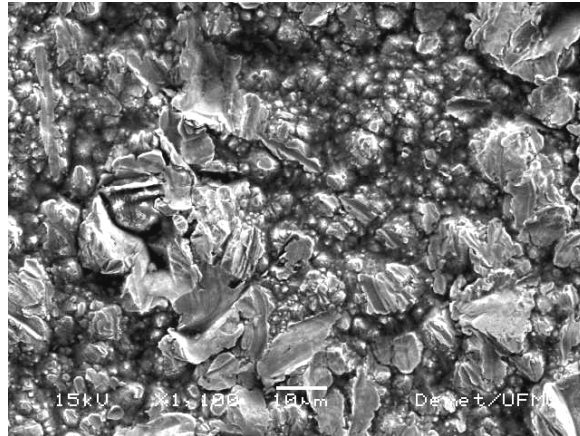


Figura 22 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC = 8.0 A/dm²; aumento 1000 x.

Também é possível verificar nas micrografias que não há uma orientação preferencial na estrutura cristalina do revestimento processados nas densidades de corrente acima de 3.4 A/dm². Nos revestimentos processados nas densidades de 1.5 e 2.3 A/dm² é possível identificar a presença de estruturas orientadas. Esta condição pode ser devido à menor velocidade de formação de novos núcleos do revestimento, possibilitando um revestimento mais compacto e orientado. Com o aumento da densidade de corrente, o aumento do número de sítios ativos favorece a formação de grãos em orientações diversas, gerando estruturas pouco orientadas e porosas.

6 Conclusões

6.1 Sobre a dureza do eletrodepósito

Foi verificada uma tendência à redução da dureza do eletrodepósito de níquel à medida que a densidade de corrente é aumentada.

Foi observado que na faixa de densidade de corrente de 5,0 A/dm², a dureza apresentou valores bastante divergentes em relação à linha de tendência das demais amostras. Especificamente nesta faixa, verificou-se um valor de dureza maior que o obtido para o revestimento efetuado com densidade de corrente de 3,4 A/dm².

Também foi observado que a dureza medida em pontos próximos variou significativamente, gerando resultados com um desvio padrão relativamente alto.

6.2 Sobre a porosidade do eletrodepósito

Foi observado um comportamento das amostras estudadas conforme o comportamento esperado, baseado nos resultados de trabalhos anteriores feitos com este tipo de sistema (cobre + níquel).

Foi observada uma tendência ao aumento da porosidade dos revestimentos de níquel, à medida que foi aumentada a densidade de corrente da eletrodeposição do níquel. Entretanto, foi observada também uma variabilidade desta porosidade, demandando novas observações em uma população maior do mesmo sistema.

Para as amostras eletrodepositadas na faixa de densidade de corrente de 2,3 A/dm², foi obtido um valor médio de porosidade acima do esperado, embora maior que o valor obtido para a densidade de eletrodeposição de 1,5 A/dm². Este valor apresentou-se um pouco fora da linha de tendência das demais observações.

6.3 Sobre a morfologia do eletrodepósito

As amostras analisadas não evidenciaram estruturas cristalinas com orientações preferenciais, dificultando a análise e diferenciação entre as estruturas cristalinas das diversas faixas de densidade de corrente de eletrodeposição.

As estruturas cristalinas obtidas nos depósitos realizados nas densidades de corrente de eletrodeposição mais baixas apresentaram-se mais compactas. Nas densidades de corrente de 1,5 e 2,3 A/dm² foram observadas estruturas orientadas.

7 Referências Bibliográficas

ABM, **Introdução à Engenharia Eletroquímica**, ABM, 2ª edição, São Paulo, 1990.

AGOSTINHO, S. M. L. **Introdução à Engenharia Eletroquímica**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1990.

C. Allen, A. Ball, **Tribology International** 29 (2), pp 105-116, 1996.

CELIS, J. P., Roos, J. R., FAN, C. **Transactions of Institute Metal Finishing**, v. 69, pp. 15, 1991.

CELIS, J.P.; ROOS, J.R. e FAN, C. **Porosity of electrolytic nickel-phosphorous coatings**. Trans. Inst. Metal Finishing, v. 69, p. 15-19. 1991.

EBRAHIMI, F. and AHMED, Z. (2003). **The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel**, Journal of Applied Electrochemistry 33: 733-739

EBRAHIMI, F. and AHMED, Z. (2003). **The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel**, Materials Characterization 49: 373-379

EBRAHIMI, F., BOURNE, G.R., KELLY, M.S., and MATTHEWS, T.E. (1999). **MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE NICKEL PRODUCED BY ELECTRODEPOSITION**, NanoStructured Materials, Vol. 11, No.3, pp 343-350.

FAN, C., CELIS, J.P., Roos, J. R. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, pp. 2917, 1991.

FONTANA, M.G., and GREENE, N.D. (1967). **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill, New York, NY, pp 7-28 and 297-324.

FONTANA, Mars Guy. (1986) **Corrosion engineering**. 3rd. Ed. New York: McGraw-Hill, 556p.

GALVANOTÉCNICA prática. 2nd ed. São Paulo: Polígono; Ed. da Univ. de São Paulo, 1973.

GOMÉZ, E., POLLINA, R. and VALLÉS, E. (1995). **Nickel electrodeposition on different metallic substrates**, Journal of Electroanalytical Chemistry 386, pp 45-56.

JULVE, Enrique, **Pintura y Acabados**, 80, 1986.

LEIDHEISER JR., H., **Corrosion**, 39, 189, 1983.

Manual técnico de tratamento de superfícies, SURTEC, 2003.

MAUL, A. M., 2001, **Análise por Técnica Eletroquímica da Porosidade de Revestimento sobre Superfícies Metálicas**, Tese de Mestrado, Setor de Tecnologia-UFPR, Universidade Federal do Paraná.

PONTE, H. A, GOMES, A C. T., MAUL, A M., PONTE, M.J.J.S. **Voltametric anodic dissolution (VAD) applied to the quantitative analysis of coating discontinuities – influence of electrodeposition parameters**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 34 ,pp. 147-150, 2004.

PONTE, H. A, MAUL, A M. **Porosity determination of nickel coatings on copper by anodic voltammetry**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 32 , pp. 641-646, 2002.

PONTE, H.A. e MAUL, A.M., 1997. **Análise quantitativa da porosidade de eletrodepósitos por dissolução anódica voltamétrica, I – Eletrodepósitos de níquel sobre cobre**. Interfinish Latino Americano – EBRATS 97 (1997 : São Paulo). Anais. São Paulo : ABTS. 1997. 1 CD-Rom.

ROOS, J. R., CELIS, J. P. e CHONGLUN, F., **Journal of Electrochemical Society.**, 137 (4), 1096, 1990.

SINGH, V.B. and SARABI, R.S., (1993), **Investigation of plating, properties and structure of nickel deposits from sulphamate-ethylene glycol bath**, *Materials Chemistry and Physics*, 34, pp 238-243.

SKERRY, B.S.; EDEN, D.A., **Prog. Org. Coat.**, 15, 269, 1987.

SULTAN, S. and TIKOO, P.K. (1984). **Hardness and structure of nickel electrodeposited from its sulphate and acetate salts in a 5mol.% *n*-methylformamide-water mixture**, *Surface Technology*, 22, pp 242-244

SULTAN, S. and TIKOO, P.K. (1984). **Hardness and structure of nickel electrodeposited from a nickel acetate-*n,n*-dimethylformamide-water bath**, *Surface Technology*, 21, pp 239-244

TALBOT, David and TALBOT, James, (1998). **Corrosion Science and Technology**, CRC Press, Boca Raton, pp 198-200

UHLIG, H. H. and REVIE, R.W. (1985). **Corrosion and Corrosion Control – An Introducing to Corrosion Science e Engineering**, John Wiley & Sons, 3rd edition, New York, NY. pp 6-59

8 Anexos

8.1 Acompanhamento do processo de niquelagem

Tabela 11 – Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem para DC = 1,5 A/dm²

Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem					
Densidade de corrente: 1,5 A/dm ²					
Data (dd/mm/aa)	Hora (hh:mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	pH
02/12/04	11:00	6.0	2.0	58.0	3.91
02/12/04	12:00	6.2	2.0	58.0	3.91
02/12/04	13:00	6.4	1.5	58.0	3.91
02/12/04	14:00	6.7	1.5	58.0	3.92
02/12/04	15:00	6.7	1.5	58.0	3.92
02/12/04	16:00	6.2	1.7	58.0	3.91
02/12/04	17:00	6.3	1.5	58.0	3.92
02/12/04	18:00	5.5	1.5	58.0	3.92
02/12/04	19:00	5.3	1.5	58.0	3.92
02/12/04	20:00	5.0	1.5	58.0	3.93
02/12/04	21:00	4.8	1.5	58.0	3.90
02/12/04	22:00	5.2	1.5	58.0	3.91
02/12/04	23:00	5.1	1.5	58.0	3.92
03/12/04	00:00	4.9	1.5	58.0	3.93
03/12/04	01:00	5.0	1.5	58.0	3.92
03/12/04	02:00	4.8	1.5	58.0	3.92
03/12/04	03:00	5.1	1.5	58.0	3.93
03/12/04	04:00	5.0	1.5	58.0	3.93
03/12/04	05:00	4.9	1.5	58.0	3.94
03/12/04	06:00	5.0	1.5	58.0	3.79
03/12/04	07:00	5.1	1.5	57.9	3.77
03/12/04	08:00	5.3	1.5	58.0	3.78
03/12/04	09:00	5.7	1.5	58.0	3.79
03/12/04	10:00	4.6	1.3	58.0	3.78
03/12/04	11:00	4.9	1.3	58.0	3.78
03/12/04	12:00	5.1	1.5	58.0	3.79
03/12/04	13:00	5.0	1.5	58.0	3.78
03/12/04	14:00	5.4	1.5	58.0	3.79
03/12/04	15:00	5.8	1.5	58.0	3.8
03/12/04	16:00	4.8	1.5	58.0	3.79
03/12/04	17:00	5.1	1.5	58.0	3.8
03/12/04	18:00	5.0	1.5	58.0	3.79
03/12/04	19:00	4.9	1.5	58.0	3.82
03/12/04	20:00	5.3	1.5	58.0	3.82
03/12/04	21:00	5.5	1.5	58.0	3.82
03/12/04	22:00	5.8	1.5	58.0	3.82
03/12/04	23:00	5.0	1.5	58.0	3.82
04/12/04	00:00	5.3	1.5	58.0	3.82
04/12/04	01:00	5.8	1.5	58.0	3.82
04/12/04	02:00	5.6	1.5	58.0	3.82

Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem
Densidade de corrente: 1,5 A/dm²

Data (dd/mm/aa)	Hora (hh:mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	pH
04/12/04	03:00	5.4	1.5	58.0	3.82
04/12/04	04:00	5.2	1.5	58.0	3.82
04/12/04	05:00	5.5	1.5	58.0	3.81
04/12/04	06:00	4.3	1.5	58.0	3.82
04/12/04	07:00	4.3	1.2	58.0	3.82
04/12/04	08:00	4.9	1.2	58.0	3.82
04/12/04	09:00	5.2	1.7	58.0	3.82
04/12/04	10:00	5.2	1.3	58.0	3.82
04/12/04	11:00	5.1	1.3	58.0	3.82
04/12/04	12:00	4.9	1.7	58.0	3.83
04/12/04	13:00	5.1	1.7	58.0	3.82
04/12/04	14:00	5.2	1.4	58.0	3.83
04/12/04	15:00	5.2	1.5	58.0	3.85
04/12/04	16:00	5.3	1.3	58.0	3.87
04/12/04	17:00	5.3	1.5	58.0	3.88
04/12/04	18:00	5.4	1.5	58.0	3.89
04/12/04	19:00	5.6	1.5	58.0	3.9
04/12/04	20:00	5.6	1.5	58.0	3.9
04/12/04	21:00	5.4	1.5	58.0	3.89
04/12/04	22:00	5.5	1.5	58.0	3.88
04/12/04	23:00	6.0	1.5	58.0	3.87
05/12/04	00:00	5.6	1.5	58.0	3.88
05/12/04	01:00	5.4	1.5	58.0	3.87
05/12/04	02:00	5.1	1.5	58.0	3.87
05/12/04	03:00	5.2	1.5	58.0	3.88
05/12/04	04:00	5.3	1.5	58.0	3.88
05/12/04	05:00	5.2	1.5	58.0	3.87
05/12/04	06:00	5.8	1.5	58.0	3.88
05/12/04	07:00	5.6	1.5	58.0	3.84
05/12/04	08:00	5.3	1.5	58.0	3.79
05/12/04	09:00	5.4	1.5	58.0	3.79
05/12/04	10:00	5.6	1.5	58.0	3.79
05/12/04	11:00	5.5	1.5	58.0	3.8

Tabela 12 - Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem para DC = 2,3 A/dm²
Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem
Densidade de corrente: 2,3 A/dm²

Data (dd/mm/aa)	Hora (hh:mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	pH
24/11/04	16:00	8.2	2.5	58.0	3.99
24/11/04	17:00	8.0	2.5	58.1	3.99
24/11/04	18:00	9.0	2.5	58.0	3.99
24/11/04	19:00	8.8	2.5	58.0	3.99
24/11/04	20:00	9.0	2.5	58.0	3.99
24/11/04	21:00	9.4	2.5	58.0	3.98
24/11/04	22:00	9.2	2.5	58.0	3.98

Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem

Densidade de corrente: 2,3 A/dm²

Data (dd/mm/aa)	Hora (hh:mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	pH
24/11/04	23:00	9.1	2.5	58.0	3.99
25/11/04	00:00	9.2	2.5	58.0	3.98
25/11/04	01:00	9.2	2.5	58.1	4.02
25/11/04	02:00	9.4	2.5	58.1	5.01
25/11/04	03:00	9.4	2.5	58.0	5.00
25/11/04	04:00	9.5	2.5	58.0	4.01
25/11/04	05:00	9.8	2.5	58.1	4.03
25/11/04	06:00	9.1	2.5	58.1	4.02
25/11/04	07:00	8.5	2.5	58.0	4.01
25/11/04	08:00	8.7	2.5	58.0	4.02
25/11/04	09:00	8.3	2.0	58.0	4.02
25/11/04	10:00	8.3	2.5	58.0	4.03
25/11/04	11:00	8.3	2.5	58.0	4.04
25/11/04	12:00	8.3	2.5	58.0	4.00
25/11/04	13:00	8.2	2.5	58.0	4.02
25/11/04	14:00	8.2	2.5	58.0	4.02
25/11/04	15:00	8.2	2.5	58.0	4.01
25/11/04	16:00	8.0	2.0	58.0	4.02
25/11/04	17:00	7.4	2.0	59.1	4.02
25/11/04	18:00	6.8	2.0	59.3	3.98
25/11/04	19:00	7.0	2.0	59.1	3.98
25/11/04	20:00	6.9	2.0	59.0	3.99
25/11/04	21:00	7.1	2.0	58.7	3.99
25/11/04	22:00	6.8	2.0	58.0	4.00
25/11/04	23:00	7.2	2.0	58.0	4.02
26/11/04	00:00	7.1	2.0	58.0	4.04
26/11/04	01:00	6.9	2.0	58.0	4.04
26/11/04	02:00	7.0	2.0	58.0	4.04
26/11/04	03:00	6.9	2.0	58.0	4.04
26/11/04	04:00	7.3	2.0	57.9	4.04
26/11/04	05:00	7.6	2.0	58.0	4.00
26/11/04	06:00	8.0	2.0	58.0	4.00
26/11/04	07:00	7.6	2.0	58.0	4.00
26/11/04	08:00	7.8	2.0	58.0	4.00
26/11/04	09:00	7.9	2.0	58.0	4.00
26/11/04	10:00	7.9	2.0	58.0	4.00
26/11/04	11:00	7.7	2.0	58.0	4.00
26/11/04	12:00	7.7	2.0	58.0	4.00
26/11/04	13:00	7.3	2.1	58.0	4.00
26/11/04	14:00	7.7	2.0	58.0	4.00
26/11/04	15:00	7.7	2.0	58.0	4.00
26/11/04	16:00	7.8	2.0	58.0	4.10
26/11/04	17:00	7.8	2.0	58.0	3.99
26/11/04	18:00	7.8	2.0	58.0	4.00
26/11/04	19:00	7.7	2.0	58.0	4.01

Tabela 13 – Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem para DC = 3,4 A/dm²

Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem					
Estação : 01					
Densidade de corrente: 3,4 A/dm²					
Data (dd/mm/aa)	Hora (hh:mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	pH
18/11/04	11:00	12.1	3.0	54.0	3.70
18/11/04	12:00	11.1	3.0	54.9	3.71
18/11/04	13:00	12.3	3.0	57.7	3.71
18/11/04	14:00	12.0	3.0	57.7	3.71
18/11/04	15:00	12.4	3.0	57.7	3.71
18/11/04	16:00	11.9	3.0	57.7	3.75
18/11/04	17:00	12.5	3.0	57.7	3.74
18/11/04	18:00	12.3	3.0	58.1	3.73
18/11/04	19:00	12.1	3.0	58.1	3.74
18/11/04	20:00	12.1	3.0	58.0	3.74
18/11/04	21:00	12.0	3.0	58.0	3.76
18/11/04	22:00	12.2	3.0	58.0	3.90
19/11/04	23:00	12.2	3.0	58.0	3.90
19/11/04	00:00	12.1	3.0	58.0	3.91
19/11/04	01:00	12.4	3.0	58.0	3.93
19/11/04	02:00	12.0	3.0	58.0	3.89
19/11/04	03:00	12.2	3.0	58.1	3.90
19/11/04	04:00	12.4	3.0	58.1	3.92
19/11/04	05:00	12.4	3.0	58.1	3.91
19/11/04	06:00	12.7	3.0	58.0	3.86
19/11/04	07:00	12.9	3.0	58.1	3.86
19/11/04	08:00	12.4	3.0	58.1	3.85
19/11/04	09:00	12.1	3.0	58.1	3.85
19/11/04	10:00	11.8	3.0	58.1	3.85
19/11/04	11:00	12.3	3.0	58.0	3.85
19/11/04	12:00	12.5	3.0	58.1	3.85
19/11/04	13:00	12.7	2.5	58.1	3.84
19/11/04	14:00	11.7	2.5	58.1	3.84
19/11/04	15:00	12.1	2.5	58.1	3.85
19/11/04	16:00	12.0	2.5	58.1	3.84
19/11/04	17:00	12.0	2.5	58.0	3.85
19/11/04	18:00	11.1	2.5	58.0	3.85
19/11/04	19:00	11.0	2.5	58.1	3.87
19/11/04	20:00	12.2	2.5	58.1	3.87
19/11/04	21:00	12.4	2.5	58.0	3.86
19/11/04	22:00	12.0	2.5	58.0	3.86
19/11/04	23:00	12.3	2.5	58.1	3.86

Tabela 14 – Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem para DC = 5,0 A/dm²

Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem					
Estação : 01					
Densidade de corrente: 5,0 A/dm²					

Data (dd/mm/aa)	Hora (hh:mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	pH
08/12/04	17:15	15.7	3.5	58.1	3.95
08/12/04	18:15	16.1	3.5	58.1	3.96
08/12/04	19:05	16.0	3.5	58.1	3.96
08/12/04	20:00	16.6	3.5	58.1	3.95
08/12/04	21:00	17.0	3.5	58.1	3.96
08/12/04	22:00	17.2	3.5	58.1	3.96
08/12/04	23:00	17.8	3.5	58.1	3.96
09/12/04	00:00	17.8	3.5	58.1	3.95
09/12/04	01:00	17.8	3.5	58.1	3.96
09/12/04	02:00	18.2	3.5	58.1	3.96
09/12/04	03:00	18.0	3.5	58.1	3.96
09/12/04	04:00	18.4	3.5	58.0	3.97
09/12/04	05:00	14.8	3.0	58.0	3.99
09/12/04	06:00	15.4	3.0	58.0	3.92
09/12/04	07:00	15.5	3.0	58.0	3.92
09/12/04	08:00	15.5	3.0	58.0	3.92
09/12/04	09:00	15.7	3.0	58.0	3.93
09/12/04	10:00	15.9	3.0	58.1	3.92
09/12/04	11:00	15.6	3.0	58.1	3.91
09/12/04	12:00	15.7	3.0	58.1	3.90
09/12/04	13:00	15.9	3.0	58.1	3.90
09/12/04	14:00	16.3	3.0	58.1	3.90
09/12/04	15:00	15.9	3.0	58.1	3.89
09/12/04	16:00	15.7	3.0	58.0	3.90
09/12/04	17:00	15.6	3.0	58.0	3.90

Tabela 15 – Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem para DC = 8,0 A/dm²

Acompanhamento de parâmetros de Niquelagem					
Estação : 01					
Densidade de corrente: 8.0 A/dm²					
Data (dd/mm/aa)	Hora (hh:mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	pH
14/12/04	08:00	25.1	4.5	58.1	3.93
14/12/04	09:00	24.8	5.0	58.1	3.93
14/12/04	10:00	25.2	5.0	58.1	3.94
14/12/04	11:00	25.1	5.0	58.1	3.94
14/12/04	12:00	26.0	5.0	58.1	3.94
14/12/04	13:00	26.1	5.0	58.1	3.95
14/12/04	14:00	26.5	5.0	58.1	3.95
14/12/04	15:00	25.9	4.5	58.1	3.94
14/12/04	16:00	26.3	4.5	58.1	3.94
14/12/04	17:00	27.6	4.5	58.1	3.93
14/12/04	18:00	27.9	4.5	58.1	3.94
14/12/04	19:00	27.9	4.5	58.1	3.95
14/12/04	20:00	28.1	4.5	58.1	3.94
14/12/04	21:00	28.1	4.5	58.1	3.95
14/12/04	22:00	28.4	4.5	58.1	3.96

8.2 Tabelas de dureza

8.2.1 Medições de dureza por densidade de corrente

Tabela 16 – Durezas obtidas para revestimento de níquel – DC = 1,5 A/dm²

Medição de Dureza : 1,5 A/dm²						
Amostras de 17 a 24						
Data : 26/11/2004						
AMOSTRA	Posição	Medida 1	Medida 2	Posição	Medida 1	Medida 2
17	A	197	201	D	227	234
	B	180	201	E	199	217
	C	162	177	F	178	185
18	A	219	215	D	210	208
	B	197	190	E	212	217
	C	151	165	F	163	183
19	A	199	185	D	208	215
	B	175	173	E	214	210
	C	145	167	F	185	210
20	A	212	221	D	201	217
	B	170	197	E	194	227
	C	111	146	F	196	183
21	A	206	208	D	231	232
	B	176	196	E	219	212
	C	159	189	F	180	173
22	A	201	221	D	201	232
	B	201	189	E	219	212
	C	162	155	F	190	190
23	A	199	214	D	199	197
	B	189	206	E	211	214
	C	162	150	F	160	161
24	A	210	219	D	244	246
	B	212	221	E	244	215
	C	189	167	F	177	163

Tabela 17 - Durezas obtidas para revestimento de níquel – DC = 2,3 A/dm²

Medição de Dureza : 2,3 A/dm²						
Amostras de 9 a 16						
Data : 26/11/2004						
AMOSTRA	Posição	Medida 1	Medida 2	Posição	Medida 1	Medida 2
9	A	182	187	D	229	189
	B	173	178	E	189	170
	C	163	159	F	180	178
10	A	170	180	D	175	192
	B	187	178	E	190	192

	C	144	144	F	154	151
11	A	180	189	D	208	206
	B	177	172	E	212	134
	C	140	133	F	173	175
12	A	189	212	D	208	204
	B	192	180	E	196	197
	C	167	165	F	182	180
13	A	172	154	D	194	183
	B	151	199	E	172	192
	C	155	168	F	173	172
14	A	163	172	D	168	177
	B	170	183	E	170	170
	C	120	123	F	137	131
15	A	175	190	D	175	194
	B	190	168	E	172	182
	C	173	172	F	179	170
16	A	196	187	D	206	203
	B	187	192	E	183	196
	C	159	177	F	162	177

Tabela 18 - Durezas obtidas para revestimento de níquel – DC = 3,4 A/dm²

Medição de Dureza : 3,4 A/dm²

Amostras de 1 a 8

Data : 25/11/2004

AMOSTRA	Posição	Medida 1	Medida 2	Posição	Medida 1	Medida 2
1	A	161	181	D	179	160
	B	162	159	E	160	155
	C	163	144	F	165	154
2	A	182	183	D	167	167
	B	163	172	E	167	172
	C	146	160	F	154	173
3	A	149	167	D	167	178
	B	159	149	E	182	188
	C	140	152	F	175	172
4	A	185	180	D	187	178
	B	178	157	E	173	168
	C	152	142	F	154	167
5	A	180	177	D	151	162
	B	175	154	E	165	168
	C	151	168	F	168	165
6	A	167	183	D	189	178
	B	170	167	E	172	172
	C	159	160	F	159	168
7	A	177	167	D	154	157
	B	163	170	E	185	172

	C	165	182	F	151	151
8	A	183	196	D	194	182
	B	165	182	E	178	177
	C	199	172	F	177	199

Tabela 19 - Durezas obtidas para revestimento de níquel – DC = 5,0 A/dm²

Medição de Dureza : 5 A/dm ²						
Amostras de 25 a 32						
Data : 09/12/2004						
AMOSTRA	Posição	Medida 1	Medida 2	Posição	Medida 1	Medida 2
25	A	194	203	D	196	178
	B	190	182	E	170	196
	C	176	175	F	182	180
26	A	185	199	D	182	201
	B	170	187	E	196	197
	C	157	144	F	180	173
27	A	221	215	D	215	201
	B	234	219	E	203	214
	C	180	183	F	197	168
28	A	203	199	D	208	208
	B	172	187	E	234	197
	C	152	136	F	152	168
29	A	231	190	D	248	203
	B	160	172	E	180	206
	C	163	178	F	180	183
30	A	196	187	D	206	198
	B	172	180	E	199	183
	C	175	154	F	199	167
31	A	187	210	D	217	201
	B	217	194	E	190	196
	C	183	168	F	162	190
32	A	178	190	D	194	208
	B	192	167	E	203	198
	C	177	173	F	182	180

Tabela 20 - Durezas obtidas para revestimento de níquel – DC = 8,0 A/dm²

Medição de Dureza : 8 A/dm ²						
Amostras de 33 a 40						
Data : 14/12/2004						
AMOSTRA	Posição	Medida 1	Medida 2	Posição	Medida 1	Medida 2
33	A	157	159	D	175	178
	B	173	172	E	170	173
	C	140	141	F	120	125

34	A	159	163	D	178	177
	B	168	172	E	163	168
	C	150	155	F	140	132
35	A	184	198	D	167	172
	B	177	174	E	173	168
	C	133	130	F	143	140
36	A	183	190	D	167	194
	B	174	172	E	173	168
	C	127	120	F	143	140
37	A	159	170	D	187	204
	B	162	151	E	176	179
	C	167	175	F	149	152
38	A	188	192	D	172	175
	B	180	173	E	154	155
	C	140	142	F	137	140
39	A	171	168	D	164	158
	B	177	173	E	160	173
	C	163	157	F	145	149
40	A	180	178	D	173	170
	B	160	163	E	165	160
	C	123	120	F	124	130

8.2.2 Análise estatística das medições de dureza

Tabela 21 – Desvio padrão para dureza do eletrodepósito de níquel; DC = 1.5 A/dm²

<i>DC = 1,5 A/dm²</i>	
Média	196
Erro padrão	3
Mediana	199
Modo	201
Desvio padrão	25
Variância da amostra	634
Curtose	0
Assimetria	-1
Intervalo	135
Mínimo	111
Máximo	246
Soma	18772
Contagem	96
Nível de confiança (95,0%)	5

Tabela 22 – Desvio padrão para dureza do eletrodepósito de níquel; DC = 2.3 A/dm²

<i>DC = 2,3 A/dm²</i>	
Média	176
Erro padrão	2
Mediana	177
Modo	172
Desvio padrão	20
Variância da amostra	399
Curtose	1
Assimetria	0
Intervalo	109
Mínimo	120
Máximo	229
Soma	16939
Contagem	96
Nível de confiança (95,0%)	4

Tabela 23 – Desvio padrão para dureza do eletrodepósito de níquel; DC = 3.4 A/dm²

<i>DC = 3,4 A/dm²</i>	
Média	168
Erro padrão	1
Mediana	168
Modo	167
Desvio padrão	13
Variância da amostra	164
Curtose	0
Assimetria	0
Intervalo	59
Mínimo	140
Máximo	199
Soma	16174
Contagem	96
Nível de confiança (95,0%)	3

Tabela 24 – Desvio padrão para dureza do eletrodepósito de níquel; DC = 5.0 A/dm²

<i>DC = 5,0 A/dm²</i>	
Média	189
Erro padrão	2
Mediana	189
Modo	180
Desvio padrão	20
Variância da amostra	398
Curtose	1
Assimetria	0
Intervalo	112
Mínimo	136
Máximo	248
Soma	18126
Contagem	96
Nível de confiança (95,0%)	4

Tabela 25 – Desvio padrão para dureza do eletrodepósito de níquel; DC = 8.0 A/dm²

DC = 8,0 A/dm ²	
Média	161
Erro padrão	2
Mediana	167
Modo	173
Desvio padrão	19
Variância da amostra	361
Curtose	0
Assimetria	0
Intervalo	84
Mínimo	120
Máximo	204
Soma	15501
Contagem	96
Nível de confiança(95,0%)	4

8.3 Dissolução Anódica Voltamétrica

8.3.1 Curvas de dissolução anódica voltamétrica DC = 1,5 A/dm²

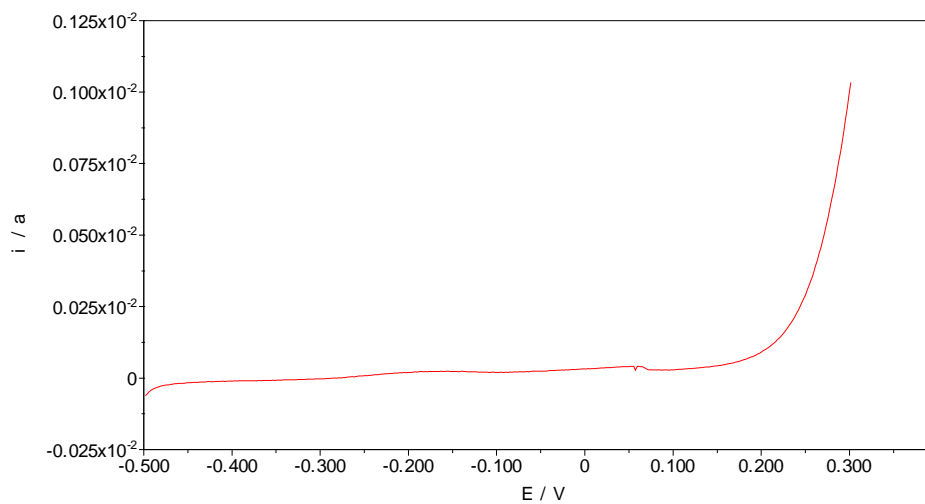


Figura 23 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 01; réplica 01; DC=1,5 A/dm²

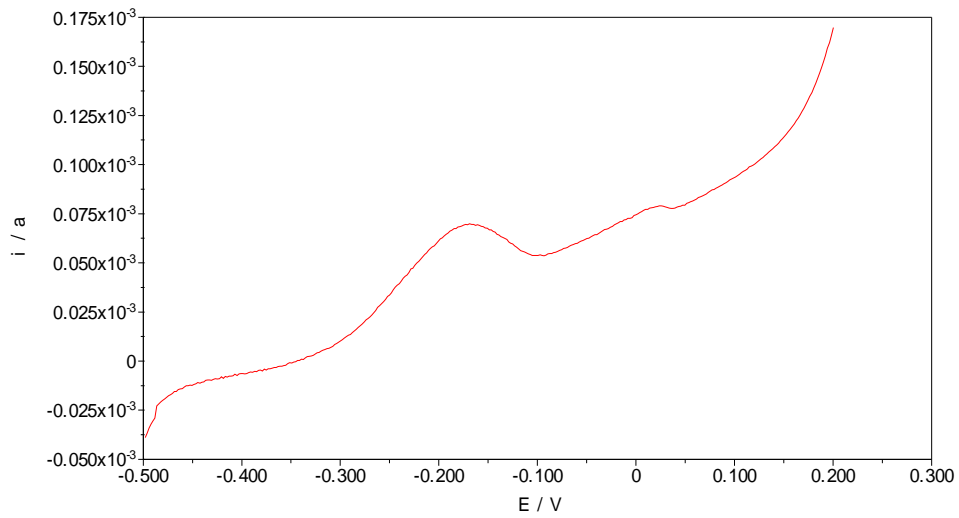


Figura 24 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 01; réplica 02; $DC=1,5 \text{ A/dm}^2$

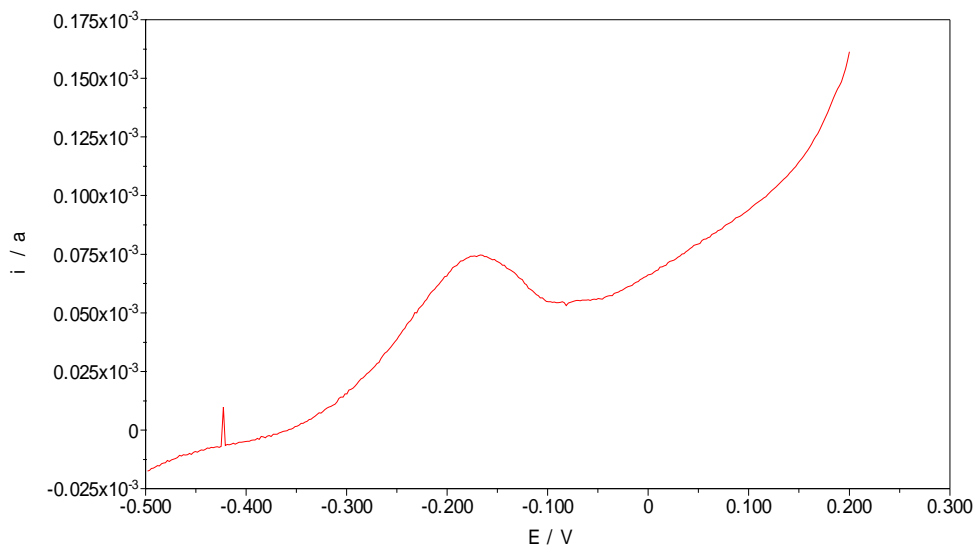


Figura 25 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 01; réplica 03; $DC=1,5 \text{ A/dm}^2$

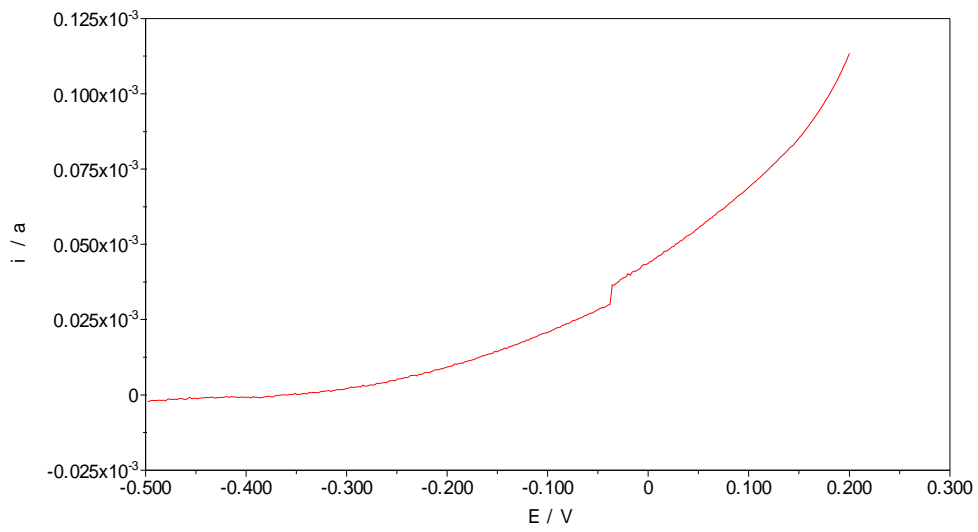


Figura 26 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 02; réplica 01; DC=1,5 A/dm²

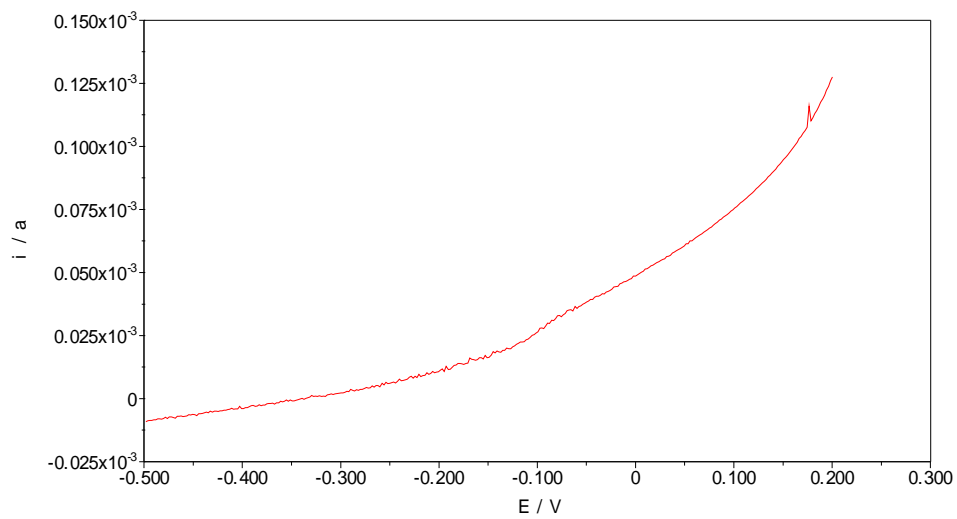


Figura 27 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 02; réplica 02; DC=1,5 A/dm²

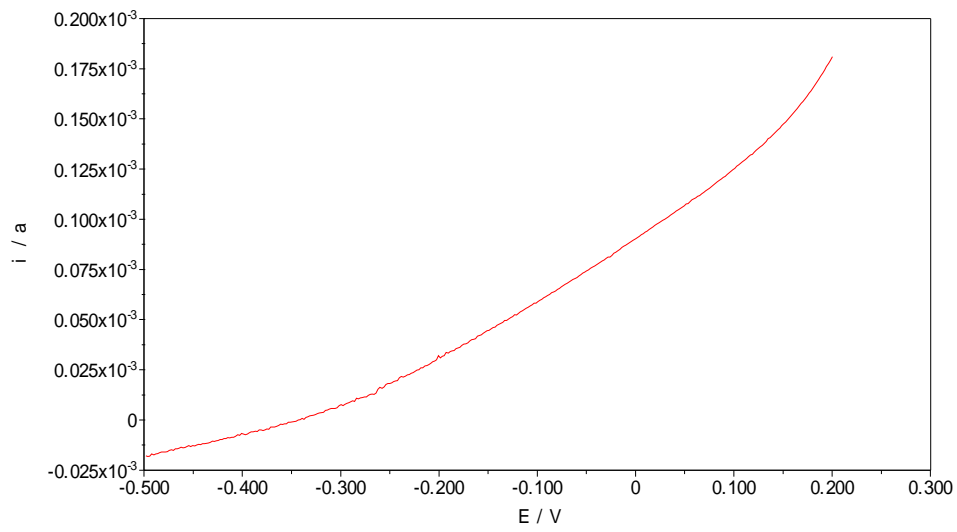


Figura 28 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra O2; réplica 03; DC=1,5 A/dm²

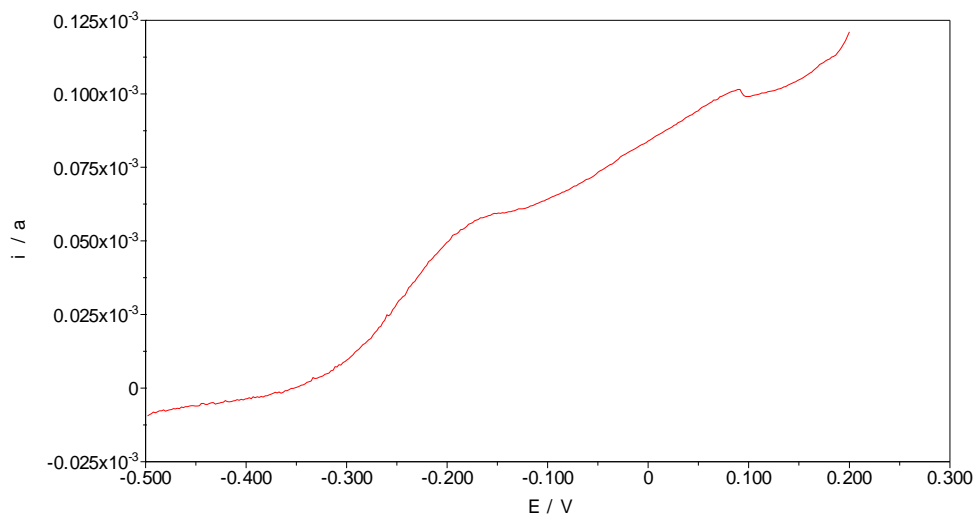


Figura 29 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra O3; réplica 01; DC=1,5 A/dm²

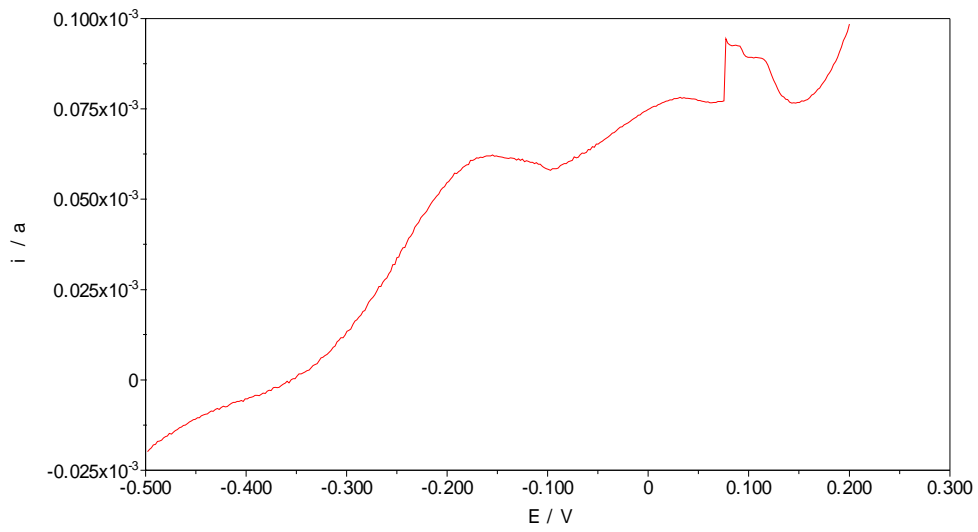


Figura 30 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 03; réplica 02; $DC=1,5 \text{ A/dm}^2$

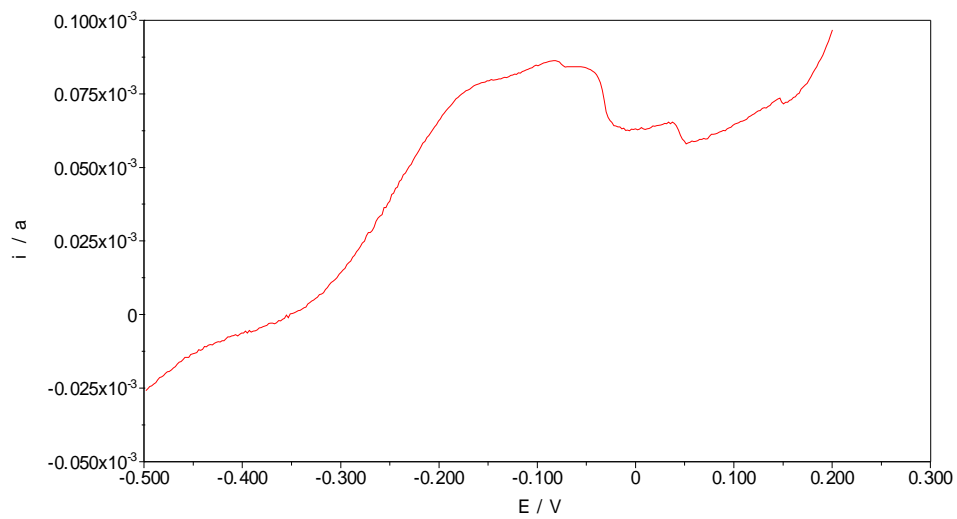


Figura 31 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 03; réplica 03; $DC=1,5 \text{ A/dm}^2$

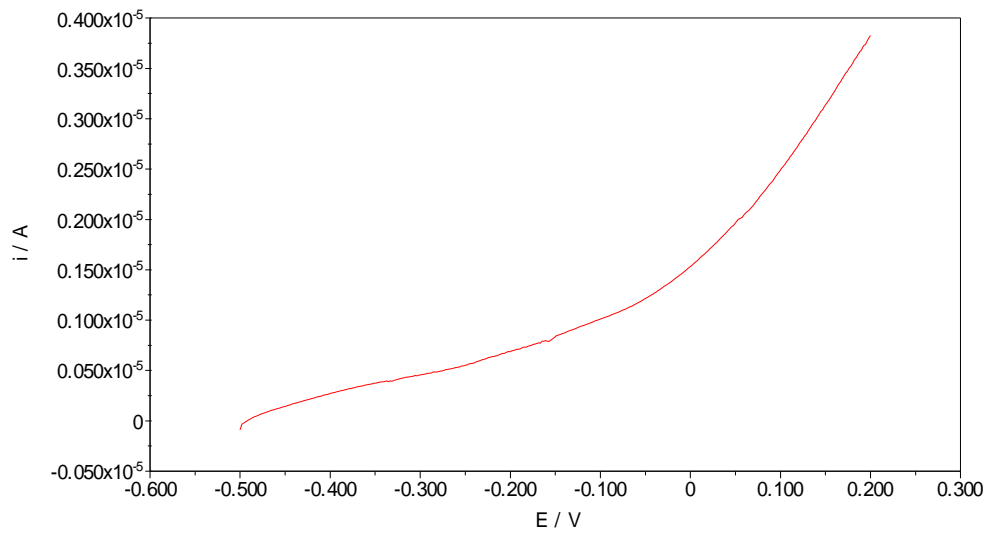


Figura 32 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 05; réplica 01; DC=1,5 A/dm²

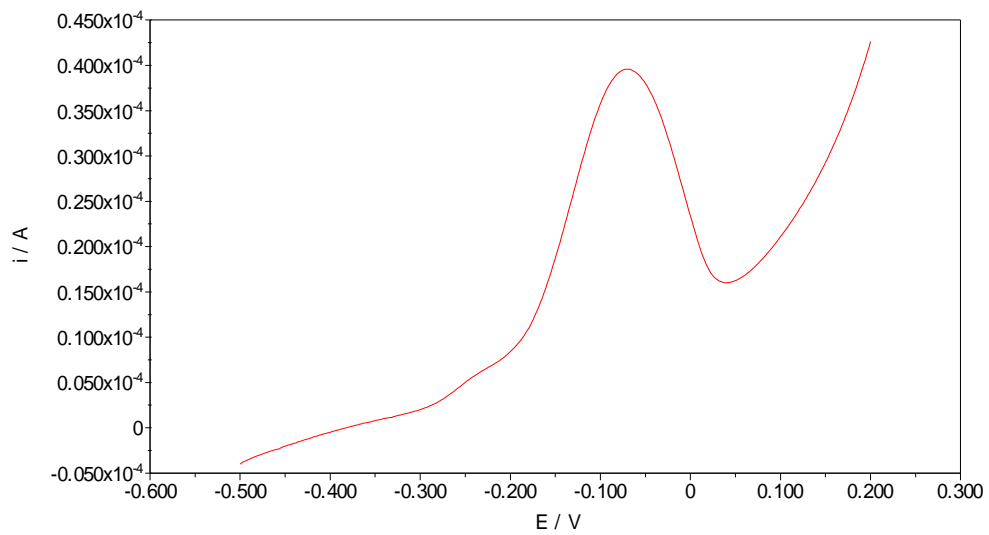


Figura 33 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 05; réplica 02; DC=1,5 A/dm²

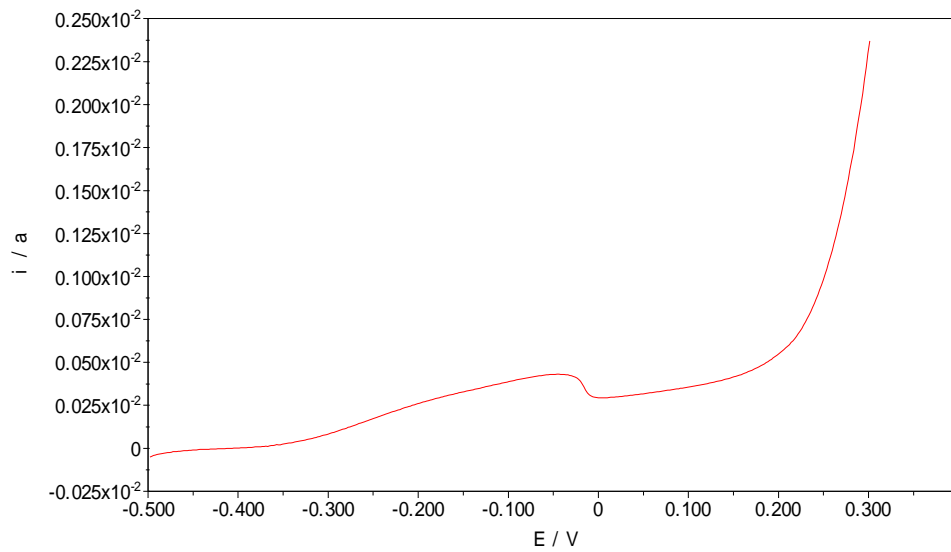


Figura 34 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 06; réplica 01; DC=1,5 A/dm²

8.3.2 Curvas de dissolução anódica voltamétrica DC = 2,3 A/dm²

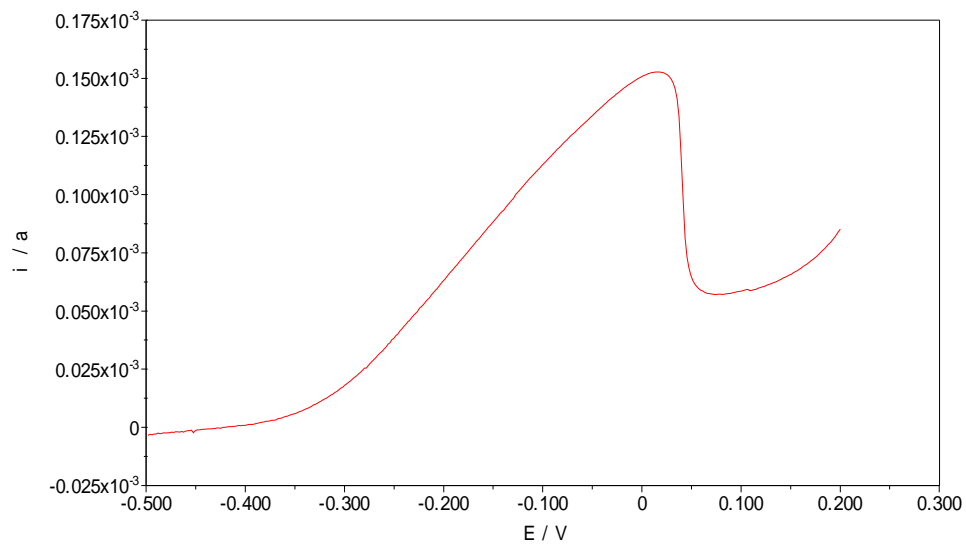


Figura 35 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 09; réplica 01; DC=2,3 A/dm²

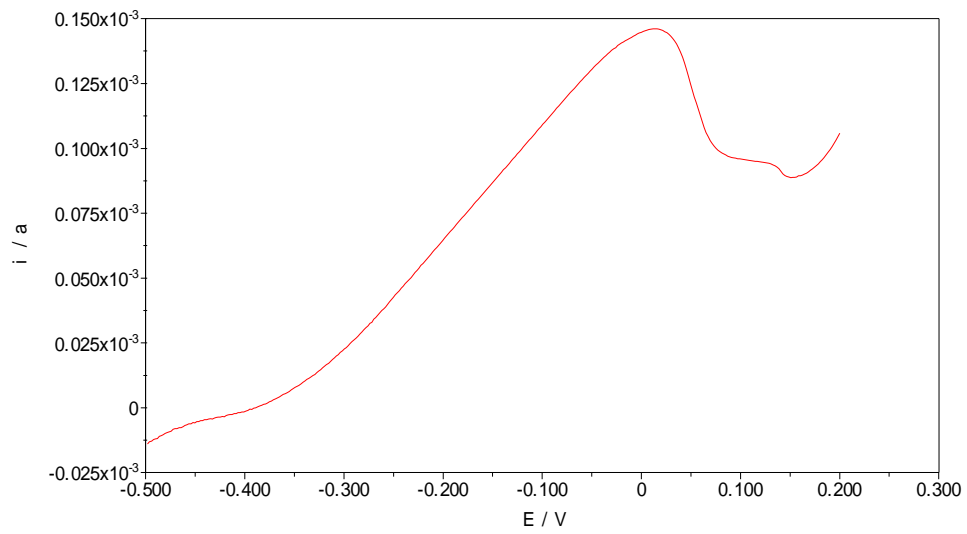


Figura 36 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 09; réplica 02; DC=2,3 A/dm²

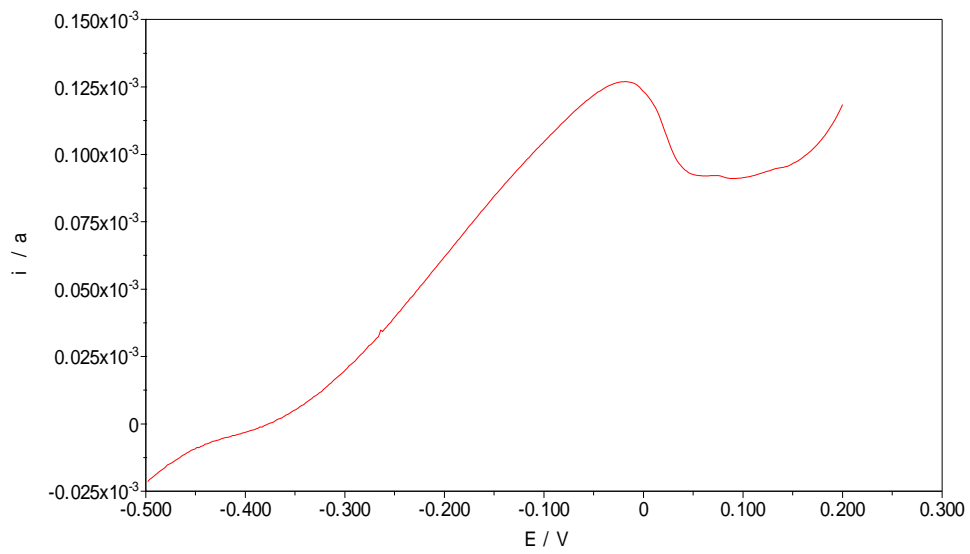


Figura 37 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 09; réplica 03; DC=2,3 A/dm²

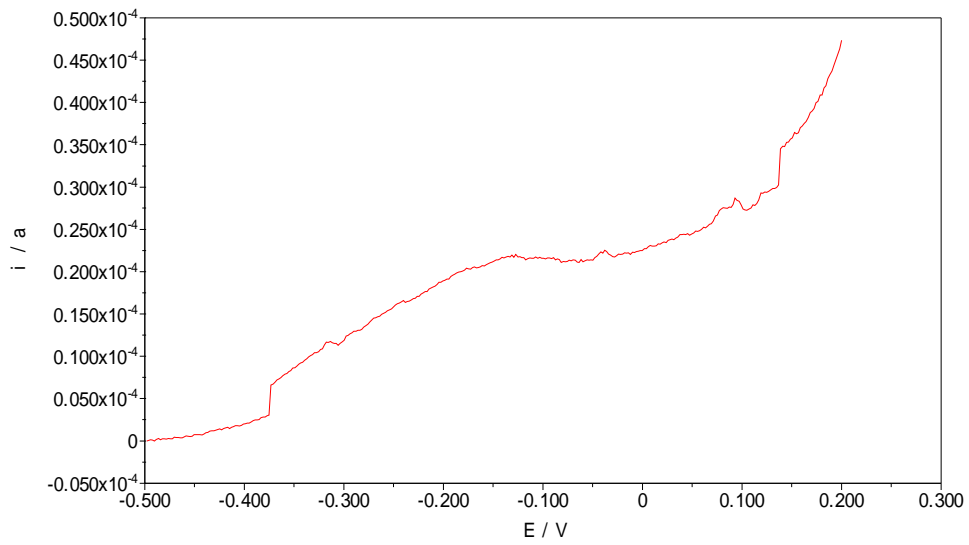


Figura 38 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 10; réplica 01; $DC=2,3 \text{ A/dm}^2$

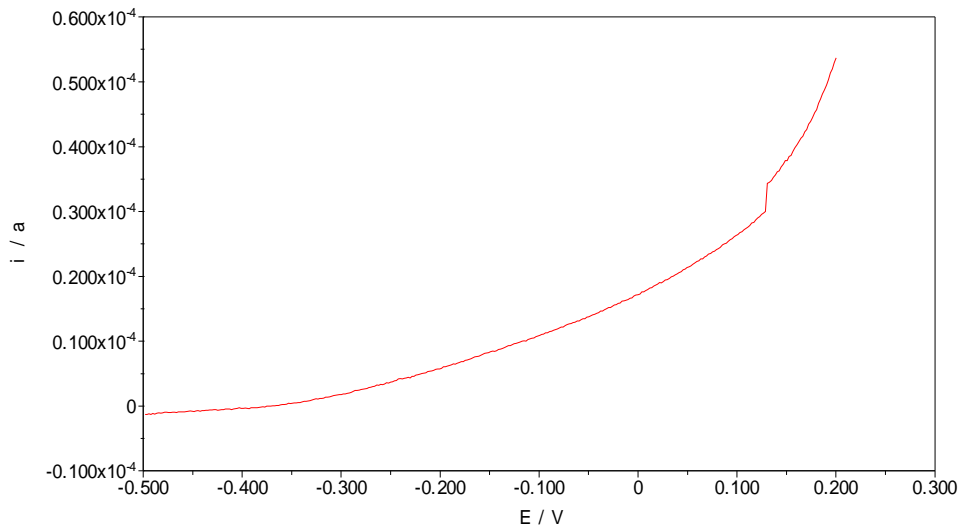


Figura 39 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 10; réplica 02; $DC=2,3 \text{ A/dm}^2$

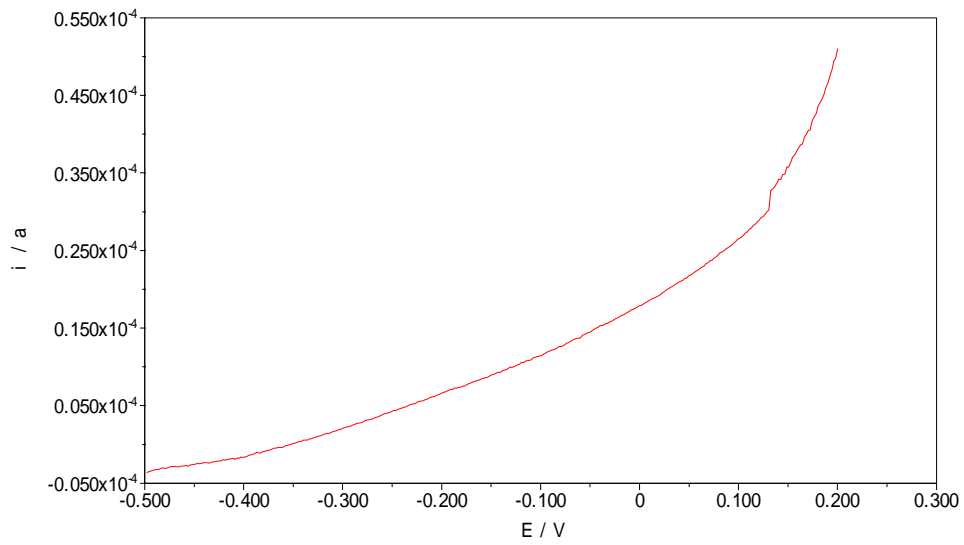


Figura 40 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 10; réplica 03; $DC=2,3 \text{ A/dm}^2$

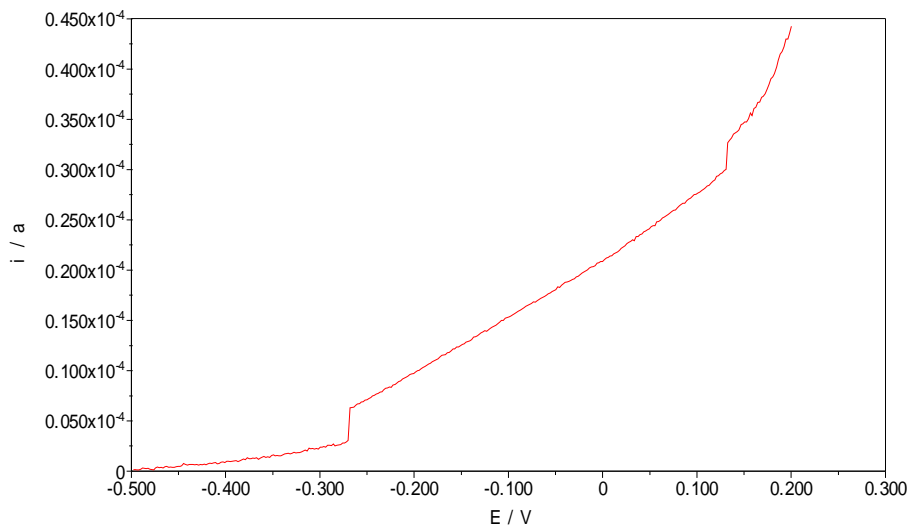


Figura 41 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 12; réplica 01; $DC=2,3 \text{ A/dm}^2$

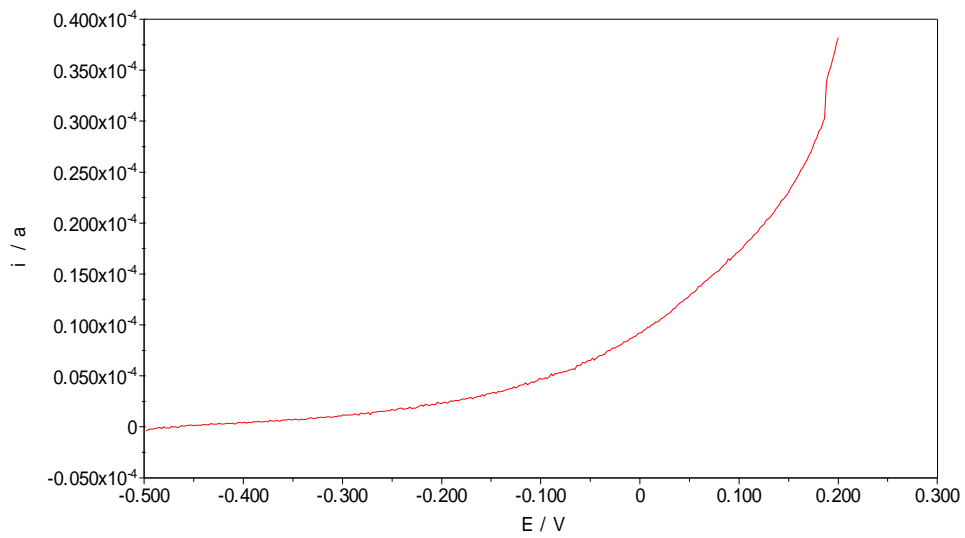


Figura 42 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 12; réplica 02; DC=2,3 A/dm²

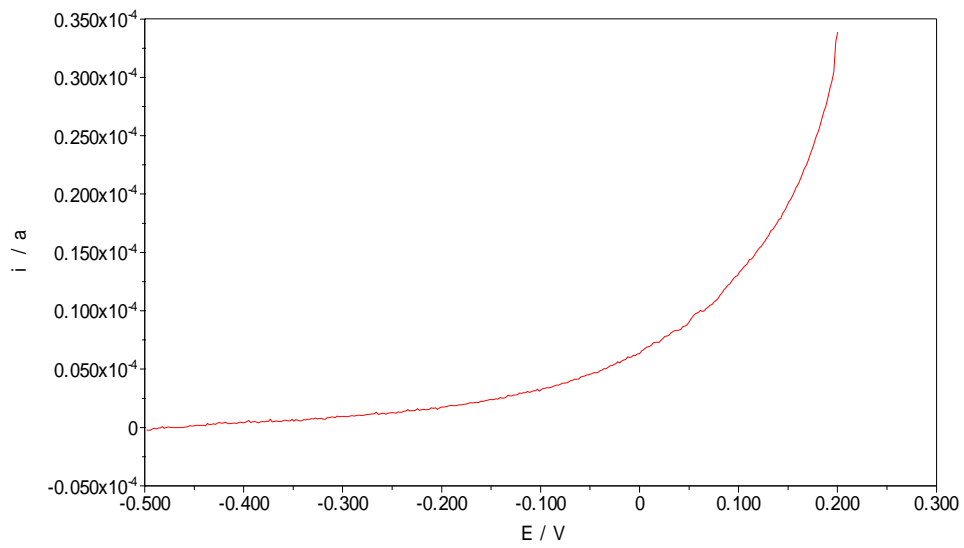


Figura 43 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 12; réplica 03; DC=2,3 A/dm²

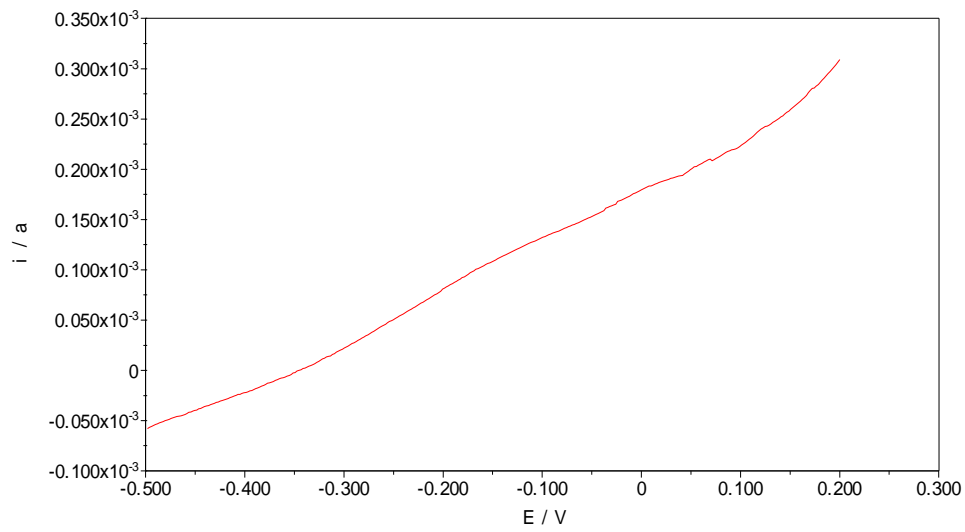


Figura 44 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 13; réplica 01; $DC=2,3 A/dm^2$

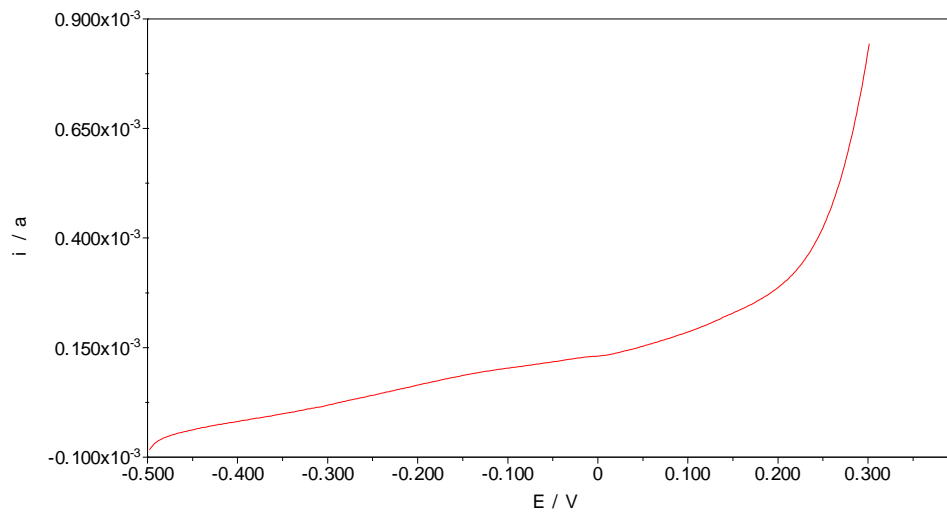


Figura 45 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 13; réplica 02; $DC=2,3 A/dm^2$

8.3.3 Curvas de dissolução anódica voltamétrica DC = 3,4 A/dm²

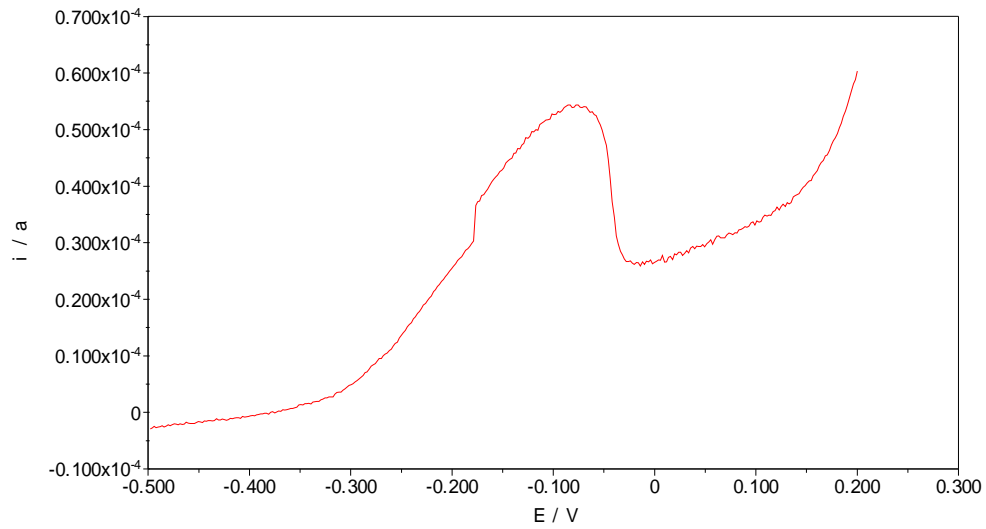


Figura 46 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 17; réplica 01; DC=3,4 A/dm²

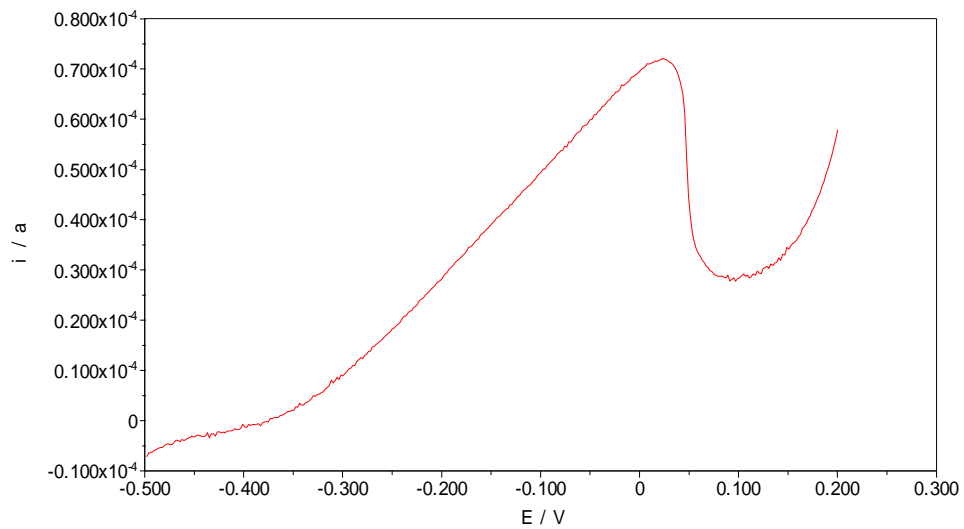


Figura 47 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 17; réplica 02; DC=3,4 A/dm²

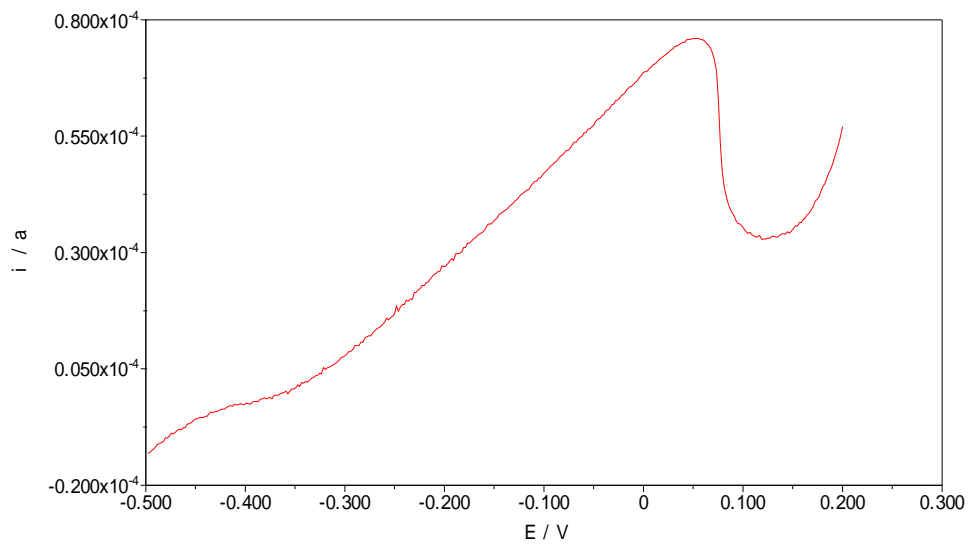


Figura 48 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 17; réplica 03; $DC=3,4 \text{ A/dm}^2$

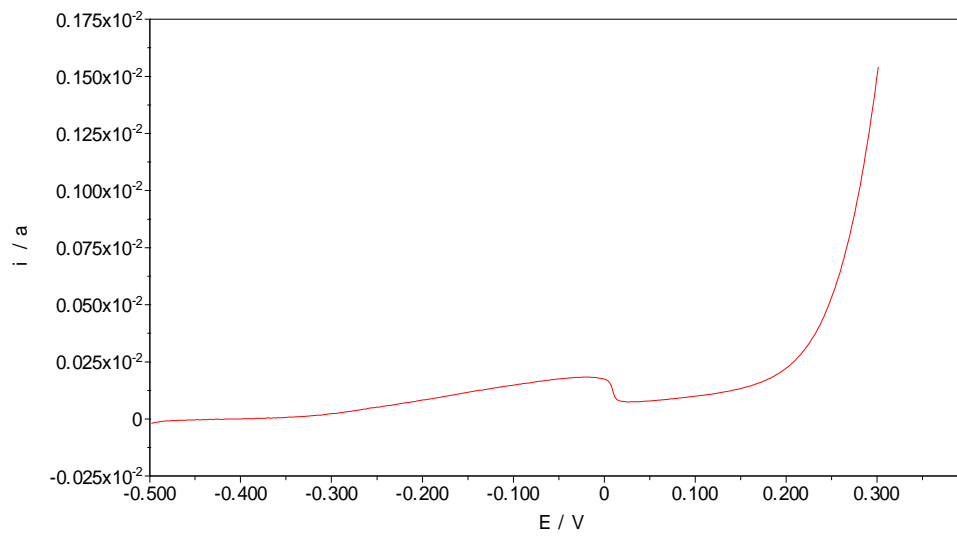


Figura 49 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 18; réplica 01; $DC=3,4 \text{ A/dm}^2$

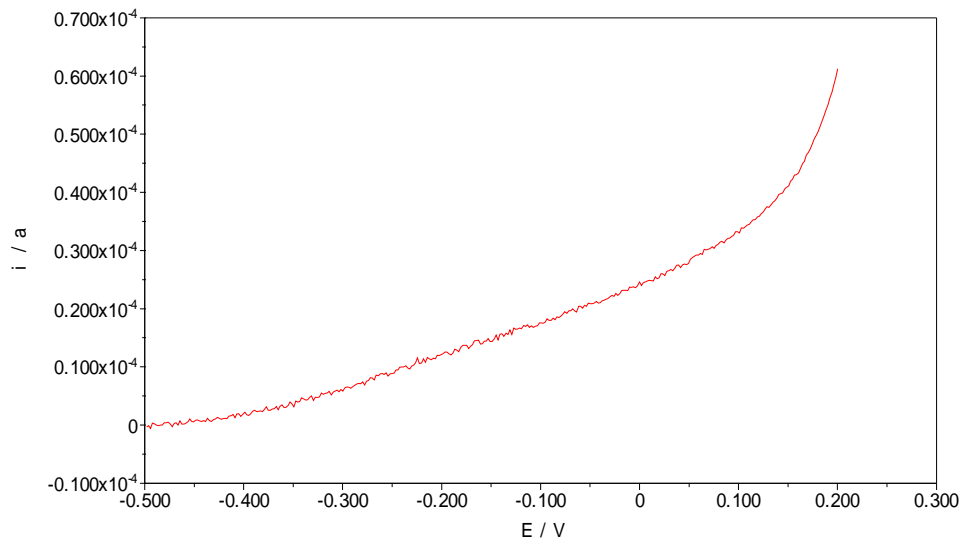


Figura 50 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 20; réplica 01; $DC=3,4$ A/dm²

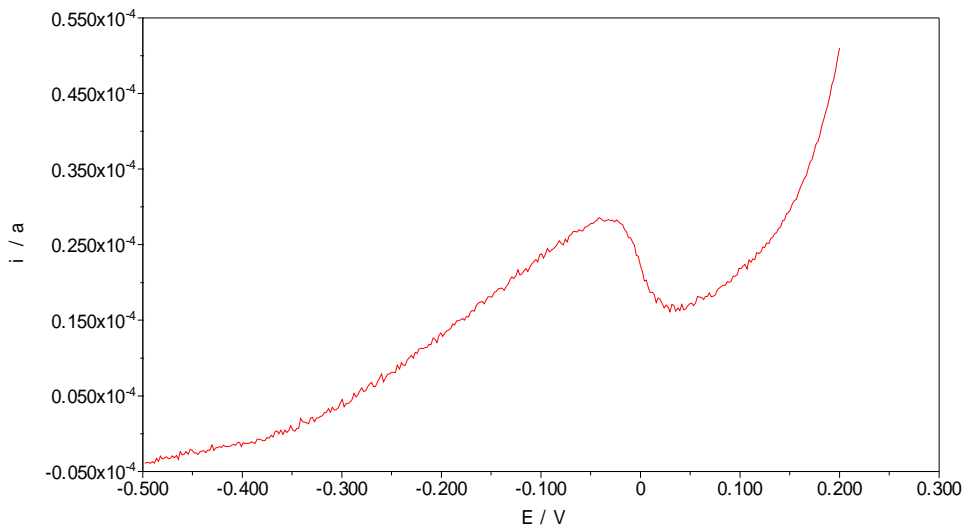


Figura 51 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 20; réplica 02; $DC=3,4$ A/dm²

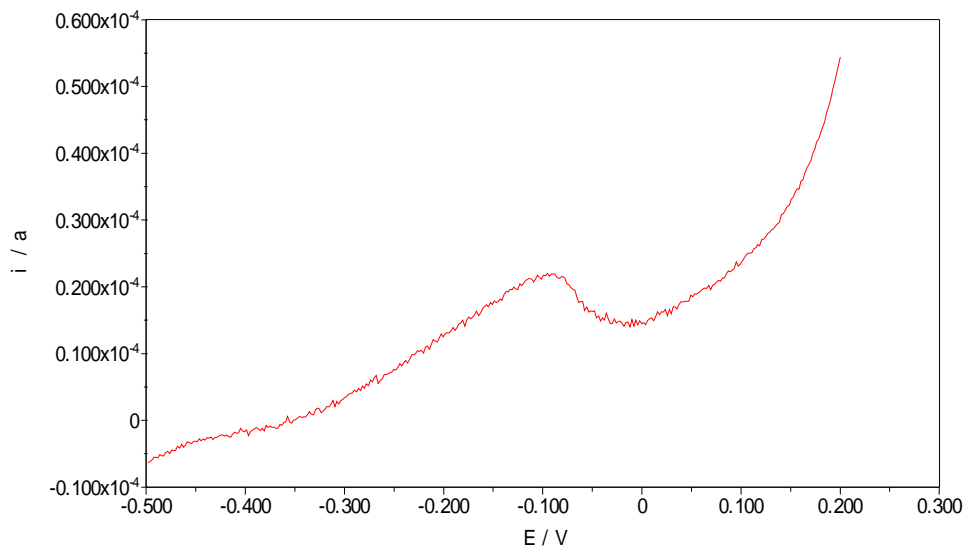


Figura 52 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 20; réplica 03; DC=3,4 A/dm²

8.3.4 Curvas de dissolução anódica voltamétrica DC = 5,0 A/dm²

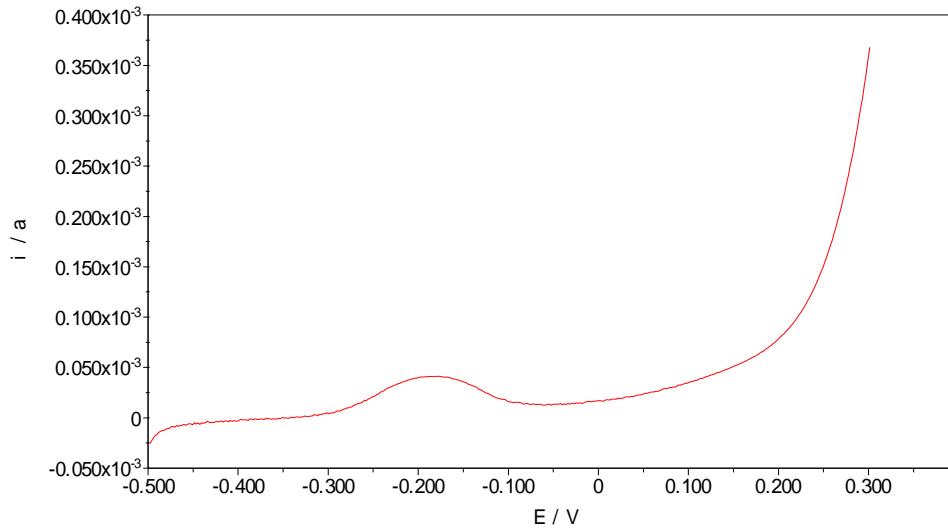


Figura 53 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 23; réplica 01; DC=5,0 A/dm²

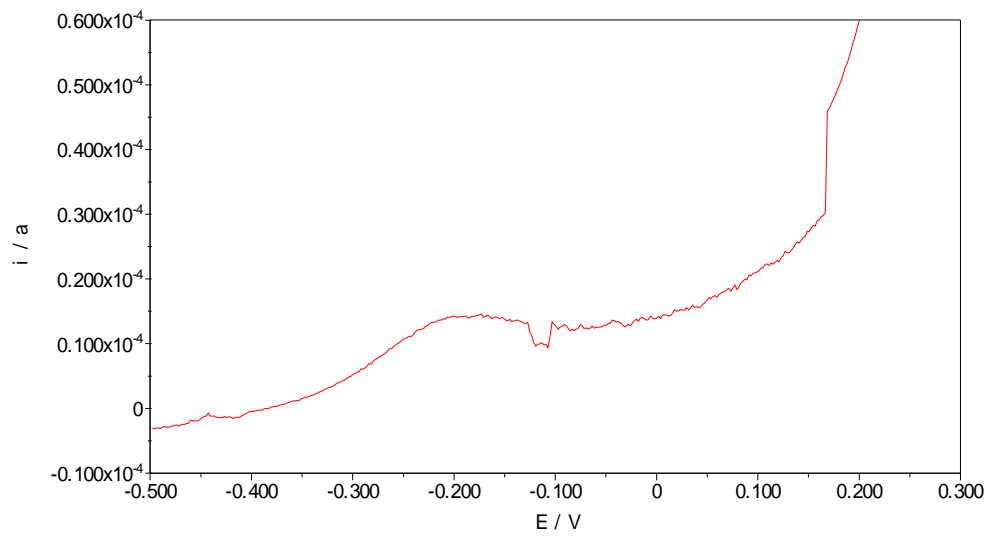


Figura 54 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 25; réplica 01; DC=5,0 A/dm²

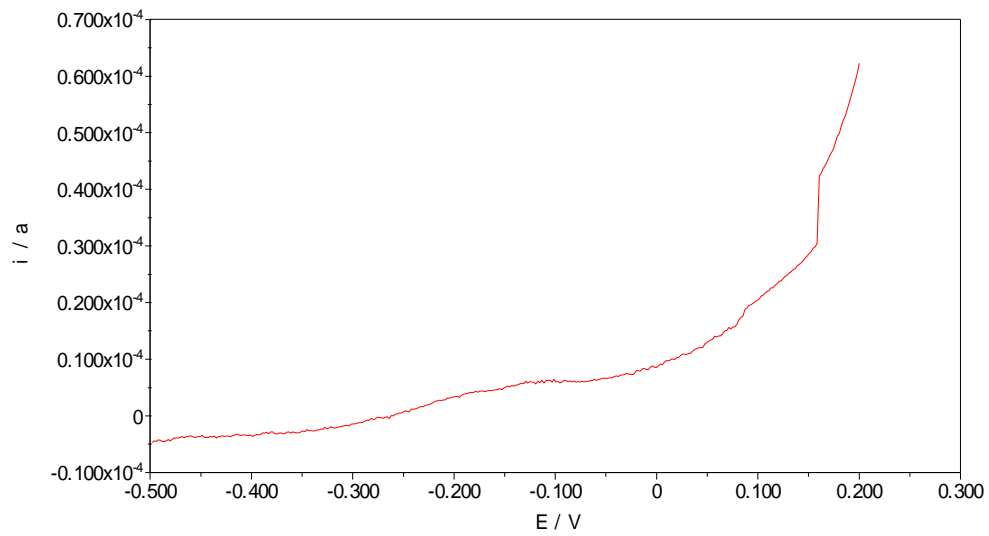


Figura 55 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 25; réplica 02; DC=5,0 A/dm²

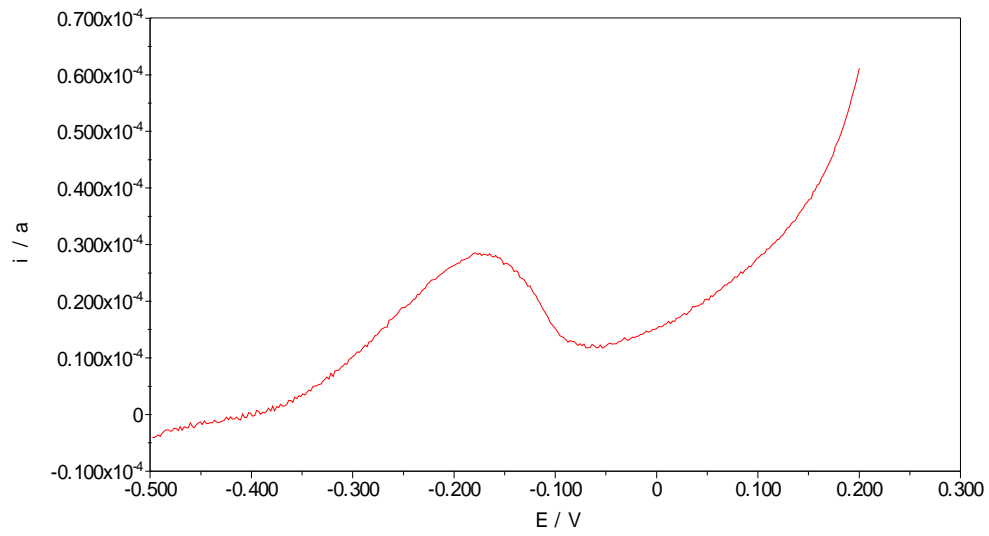


Figura 56 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 25; réplica 03; DC=5,0 A/dm²

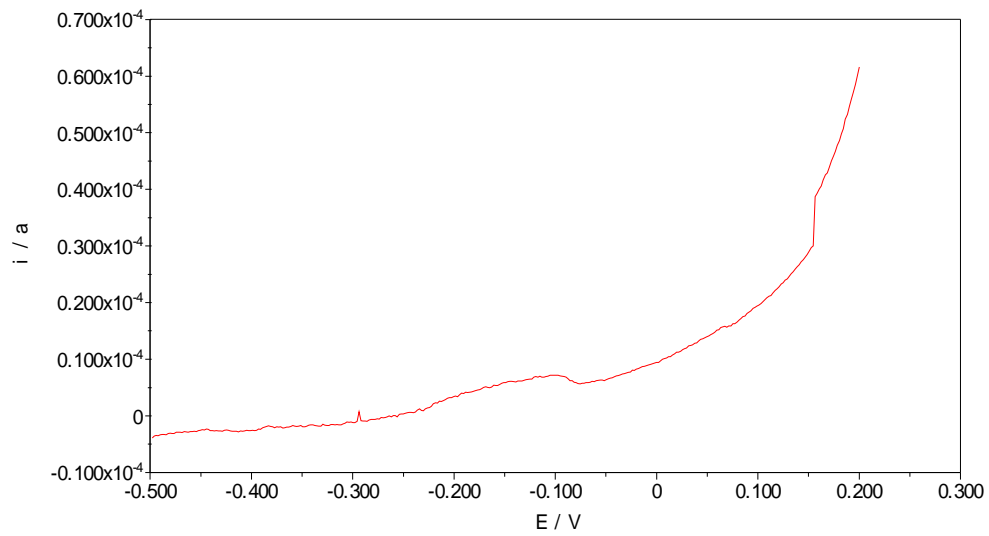


Figura 57 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 26; réplica 01; DC=5,0 A/dm²

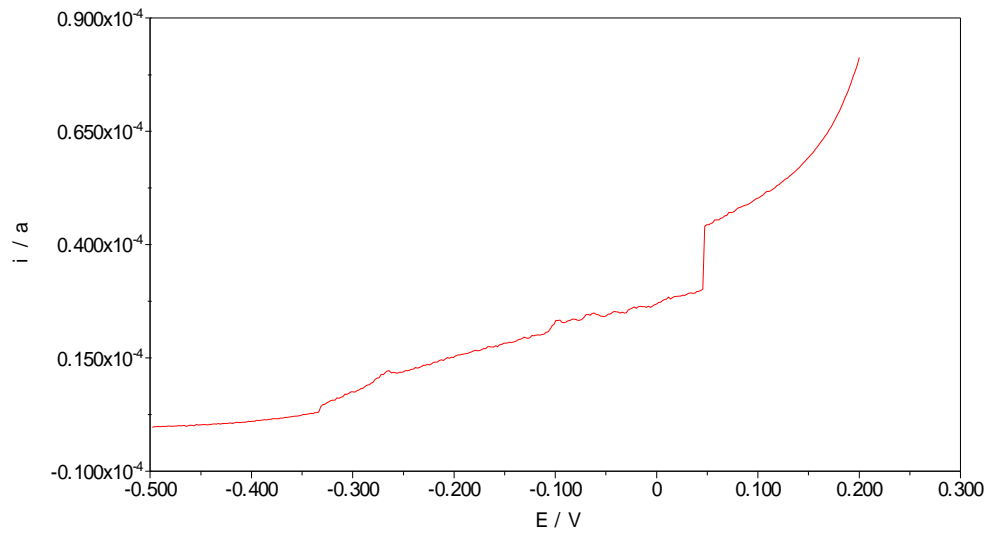


Figura 58 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 26; réplica 02; $DC=5,0$ A/dm²

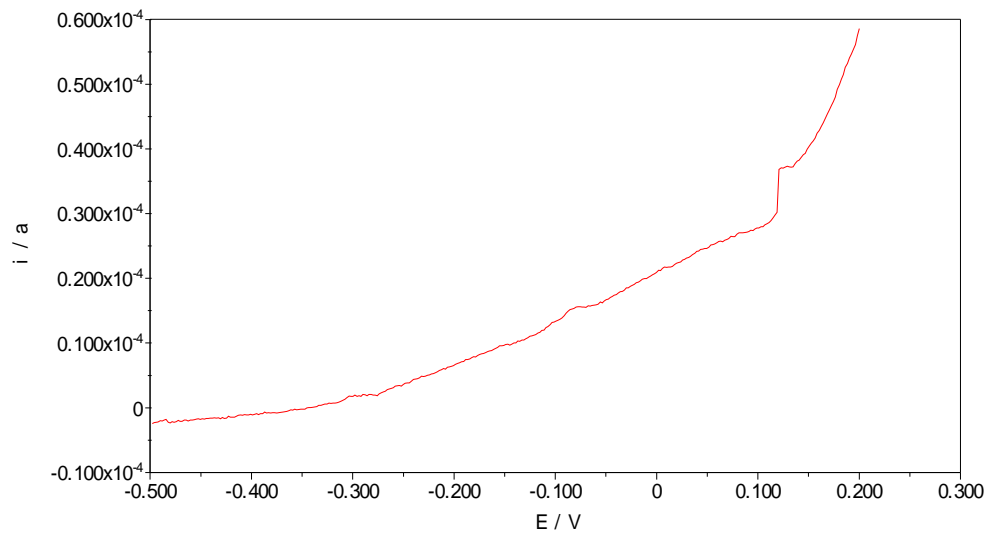


Figura 59 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 26; réplica 03; $DC=5,0$ A/dm²

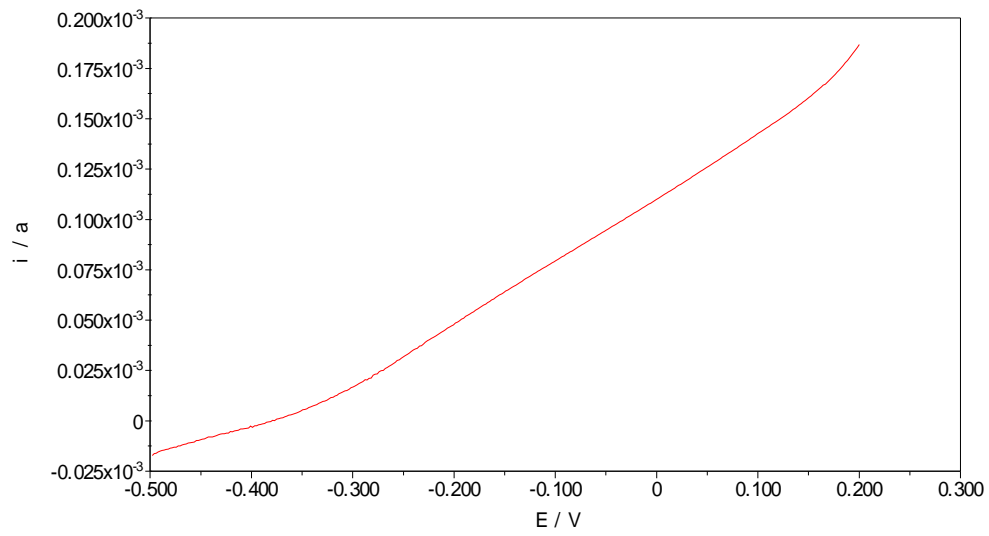


Figura 60 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 27; réplica 01; $DC=5,0 \text{ A}/\text{dm}^2$

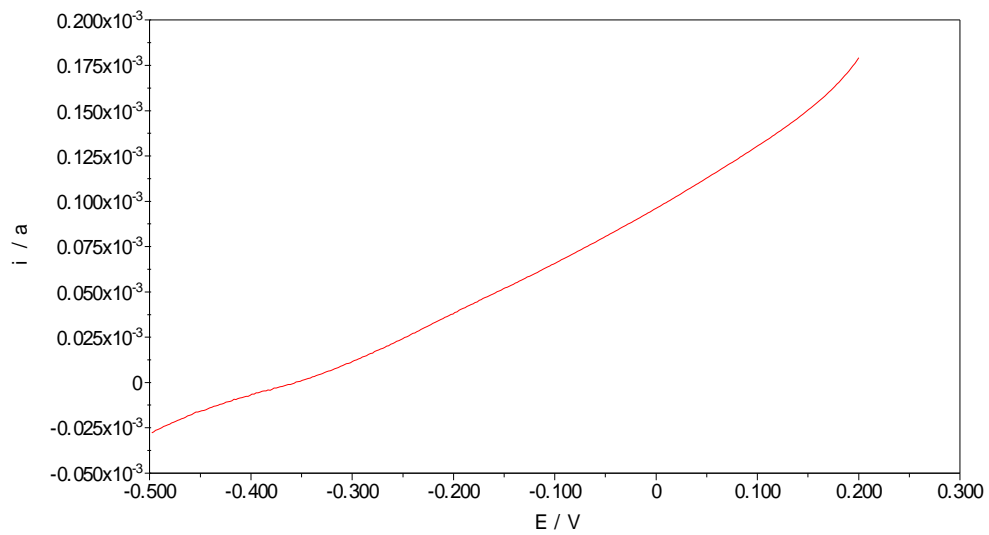


Figura 61 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 27; réplica 02; $DC=5,0 \text{ A}/\text{dm}^2$

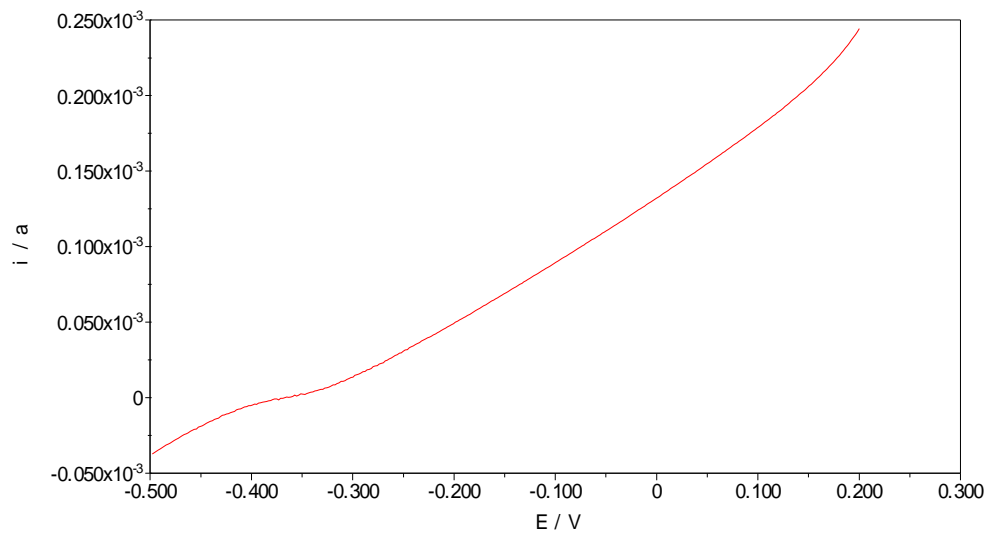


Figura 62 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 27; réplica 03; DC=5,0 A/dm²

8.3.5 Curvas de dissolução anódica voltamétrica DC = 8,0 A/dm²

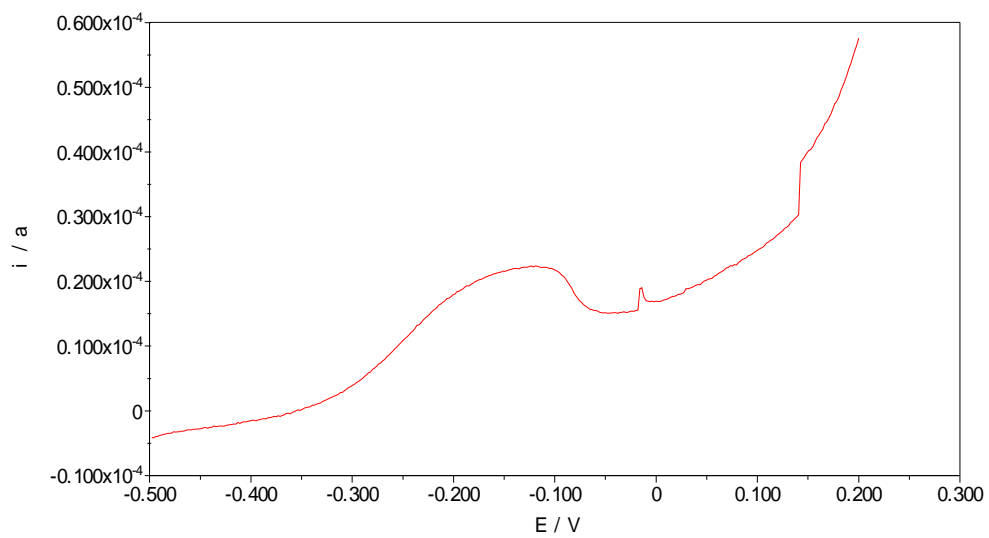


Figura 63 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 33; réplica 01; DC=8,0 A/dm²

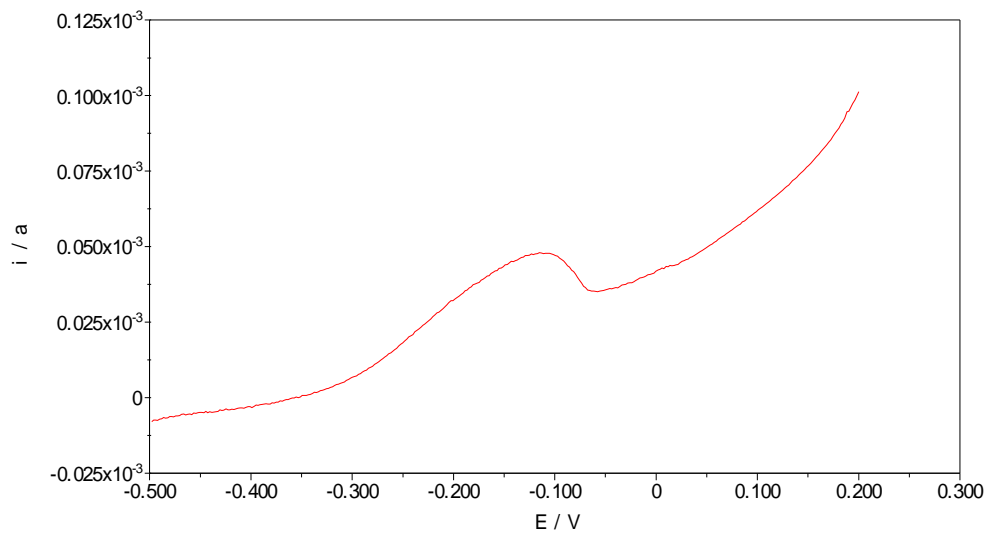


Figura 64 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 33; réplica 02; $DC=8,0 \text{ A/dm}^2$

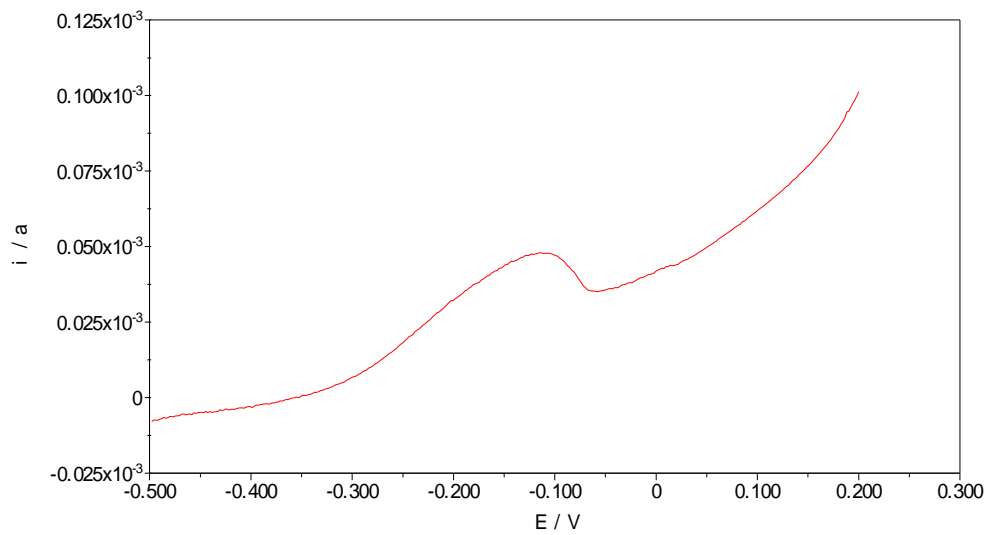


Figura 65 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 33; réplica 03; $DC=8,0 \text{ A/dm}^2$

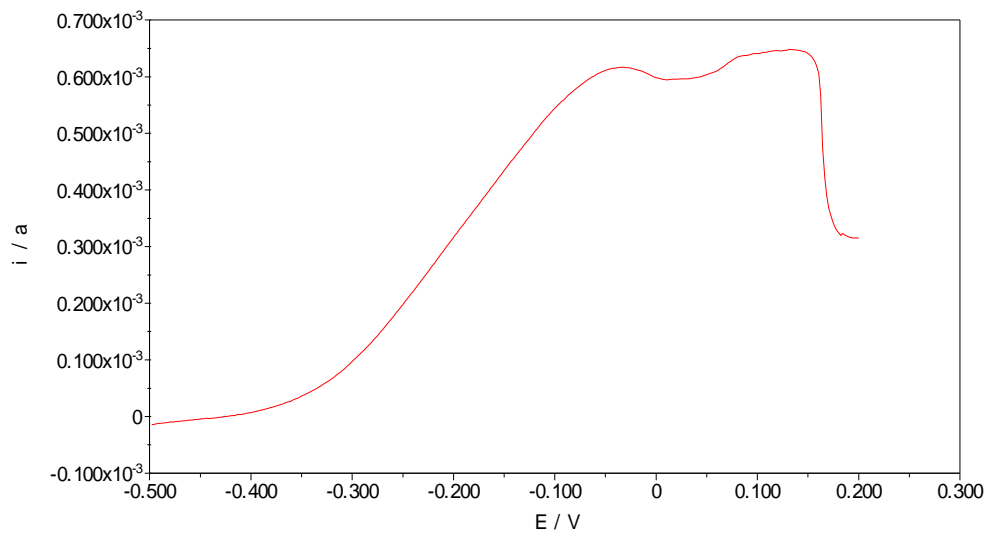


Figura 66 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 34; réplica 01; $DC=8,0 \text{ A/dm}^2$

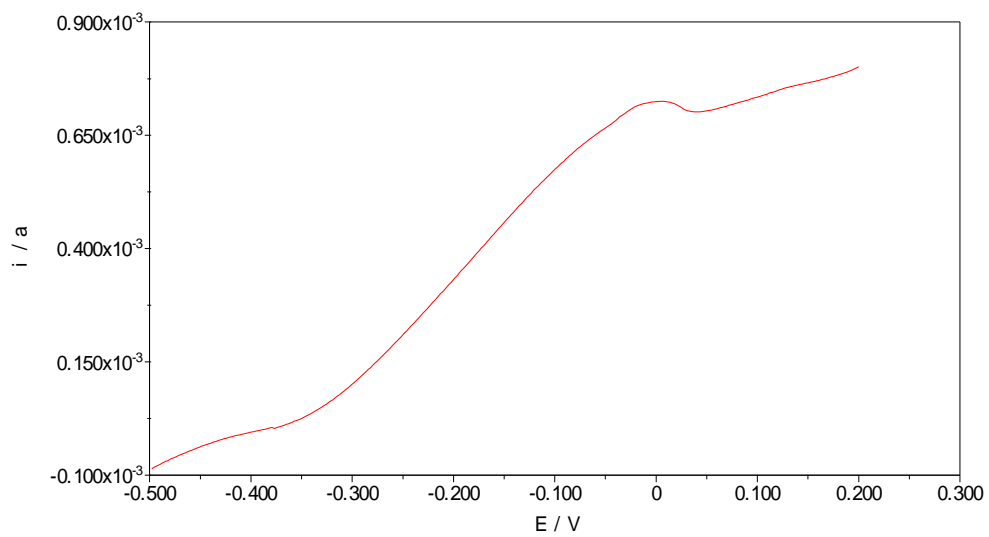


Figura 67 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 34; réplica 02; $DC=8,0 \text{ A/dm}^2$

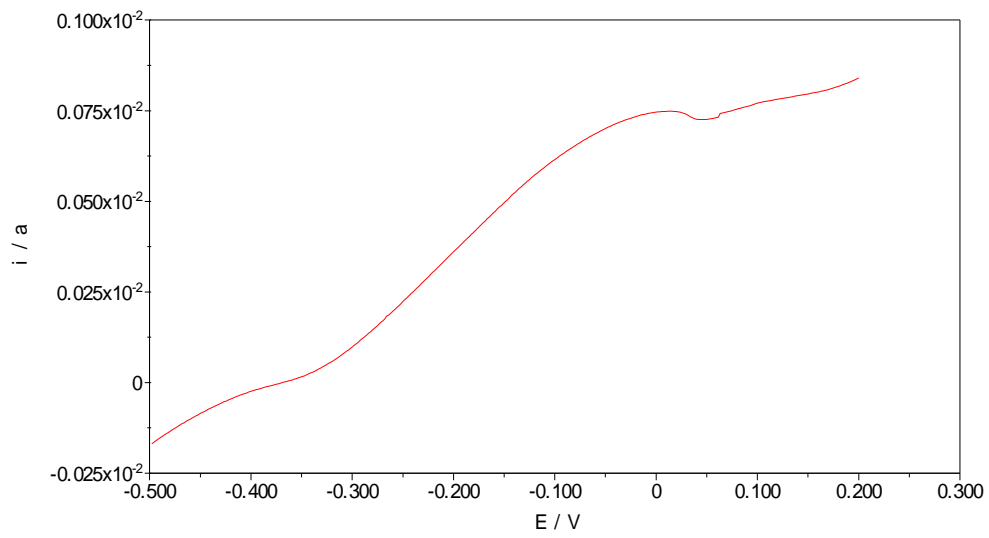


Figura 68 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 34; réplica 03; $DC=8,0$ A/dm²

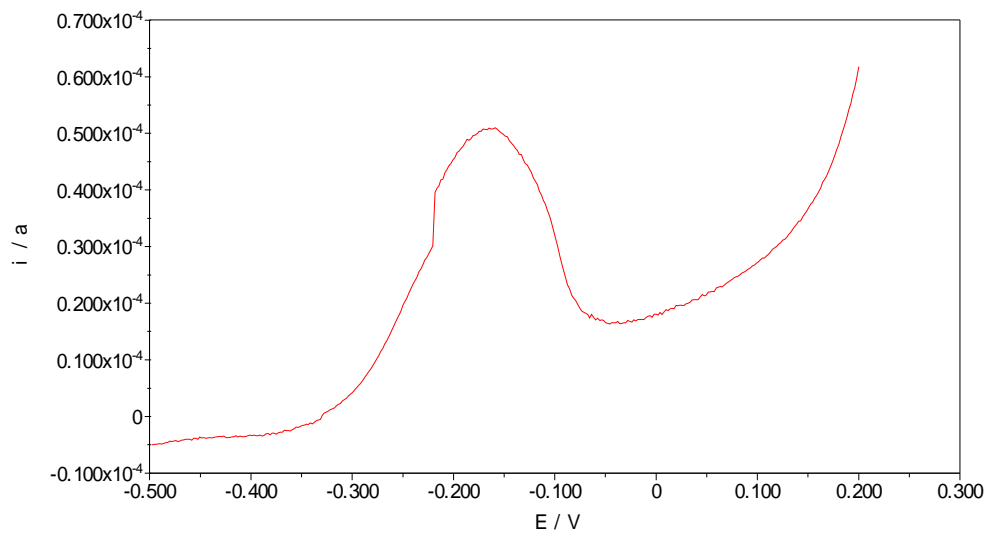


Figura 69 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 35; réplica 01; $DC=8,0$ A/dm²

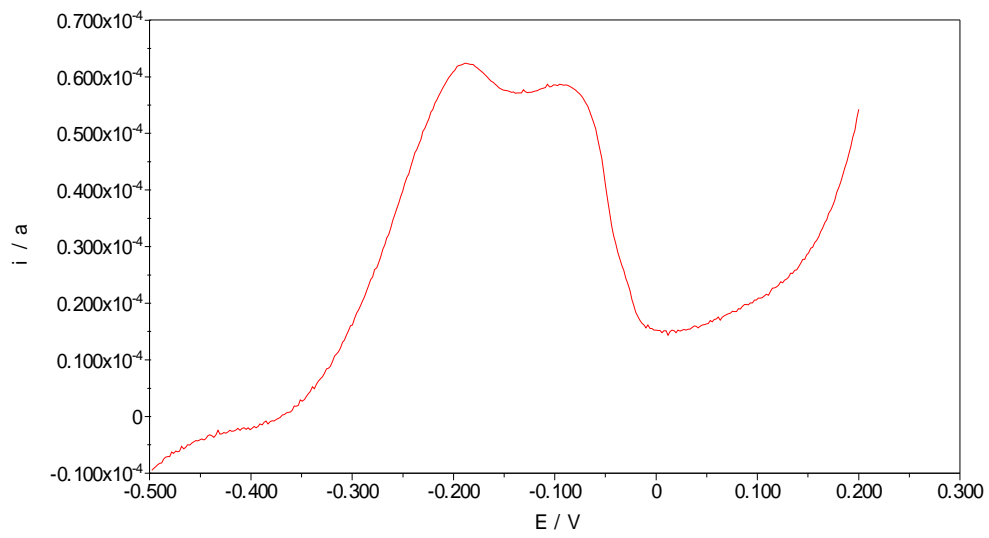


Figura 70 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 35; réplica 02; $DC=8,0$ A/dm²

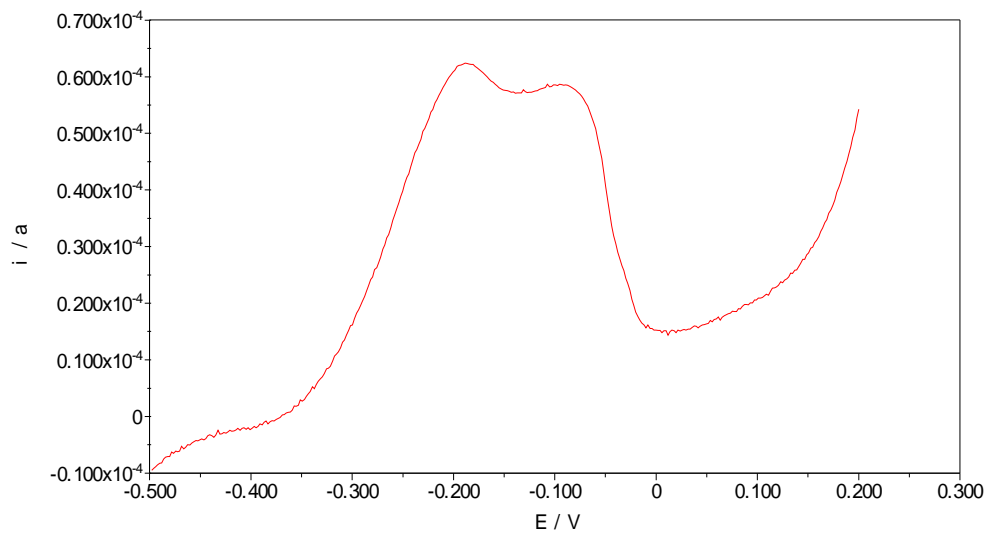


Figura 71 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 35; réplica 03; $DC=8,0$ A/dm²

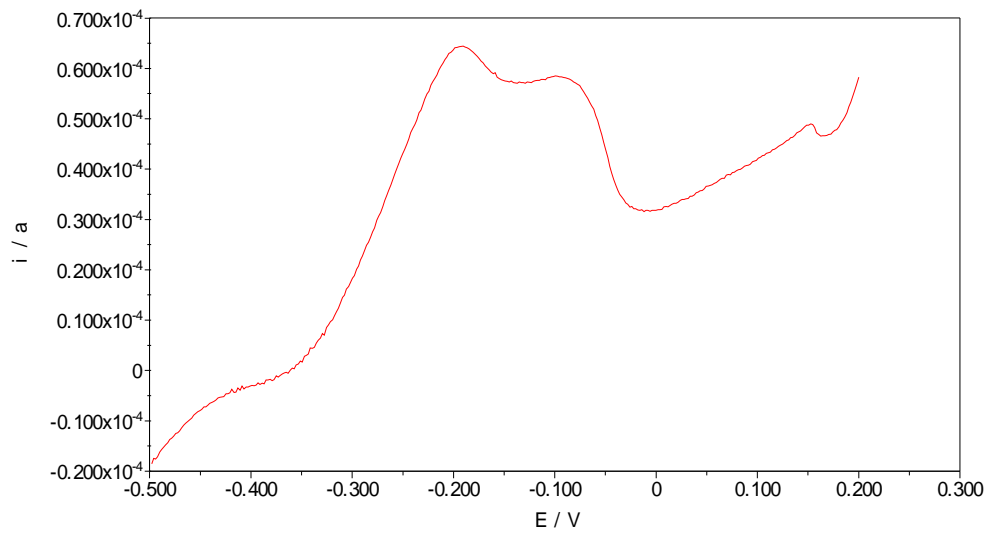


Figura 72 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 36; réplica 01; $DC=8,0 \text{ A/dm}^2$

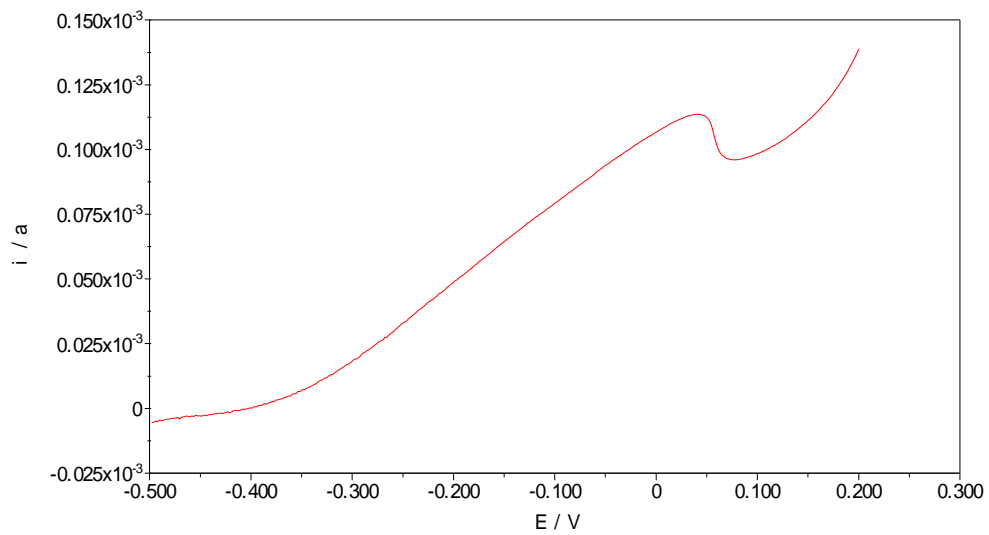


Figura 73 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 36; réplica 02; $DC=8,0 \text{ A/dm}^2$

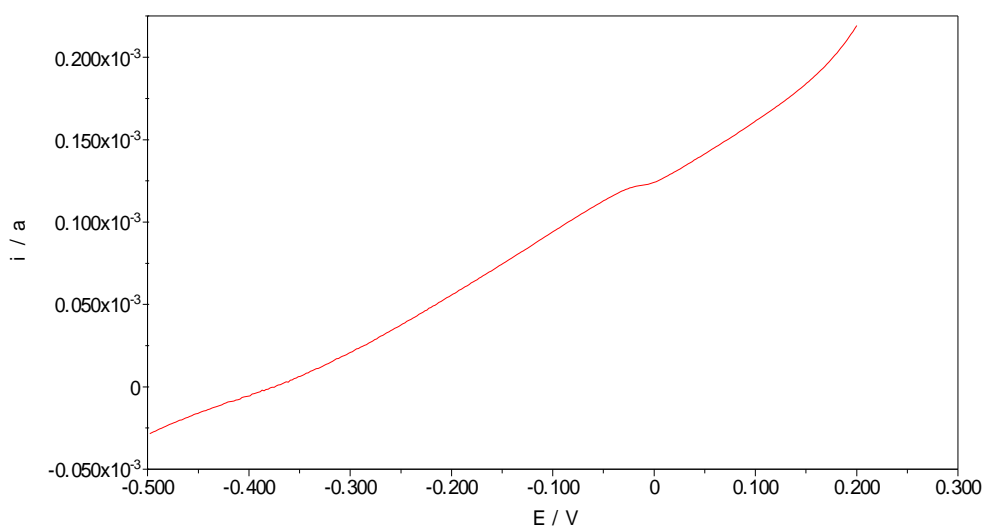


Figura 74 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra 36; réplica 03; DC=8,0 A/dm²

8.3.6 Curvas de dissolução anódica voltamétrica de cobre e níquel

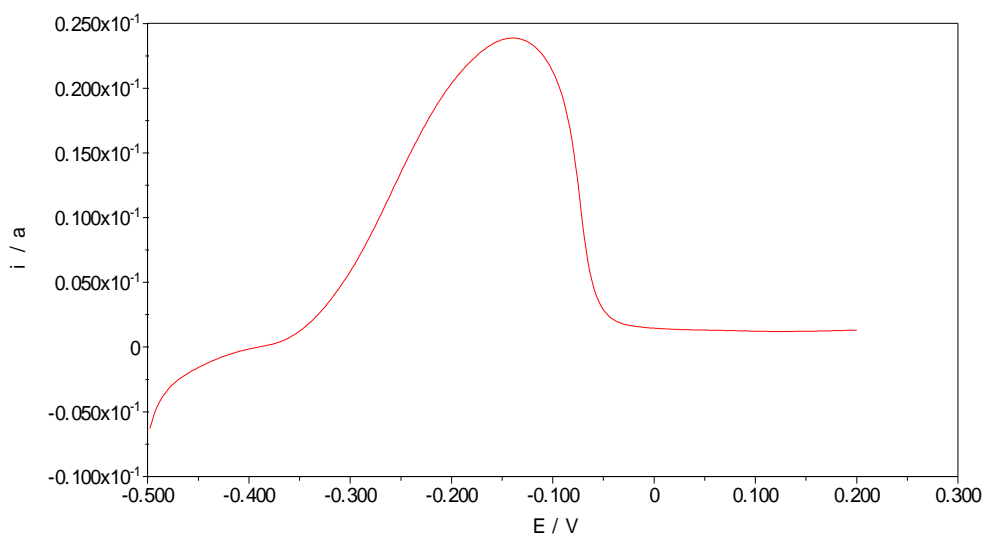


Figura 75 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra cobre; réplica 01

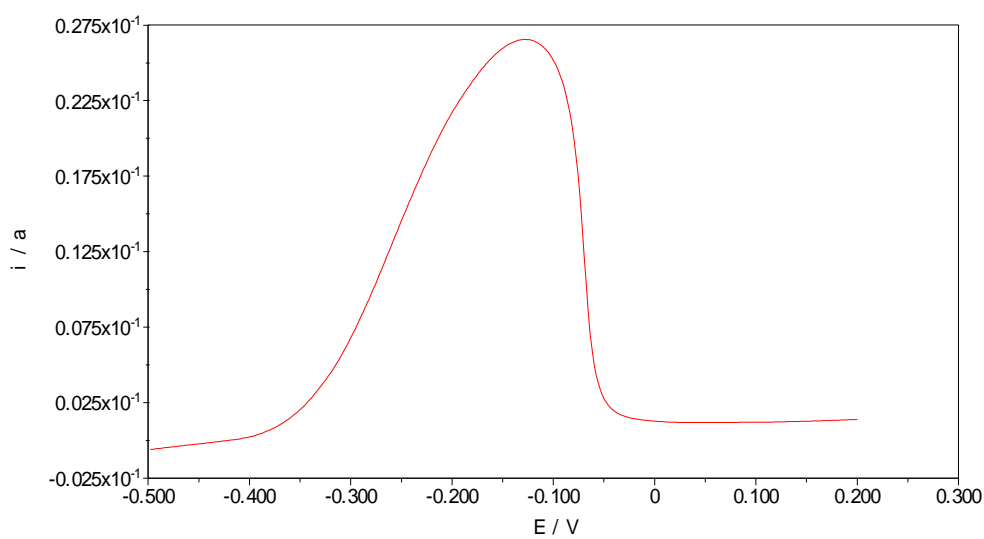


Figura 76 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra cobre; réplica 02

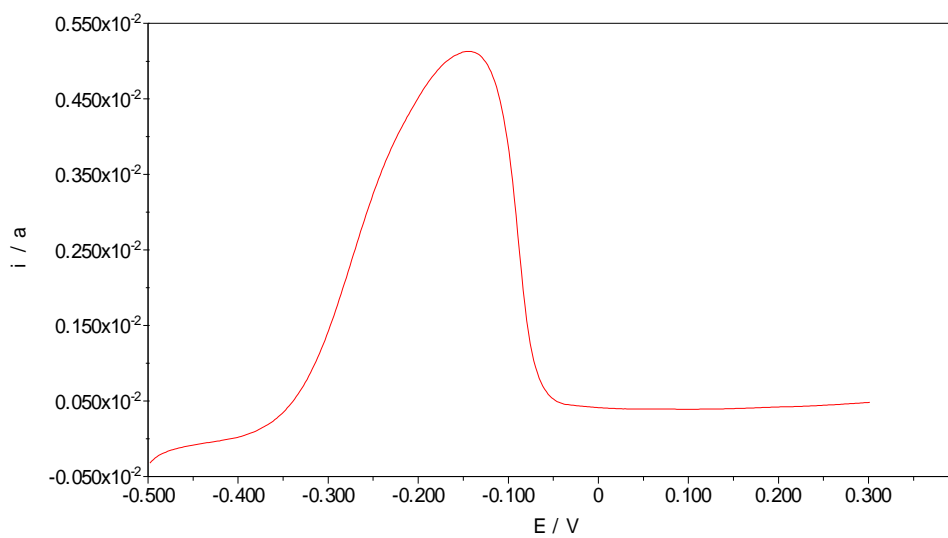


Figura 77 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra cobre; réplica 03

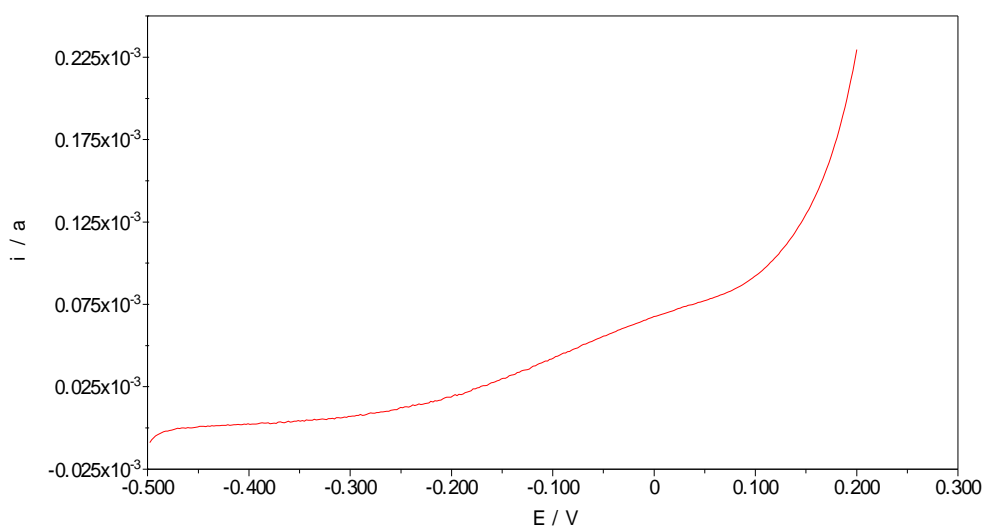


Figura 78 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra níquel; réplica 01

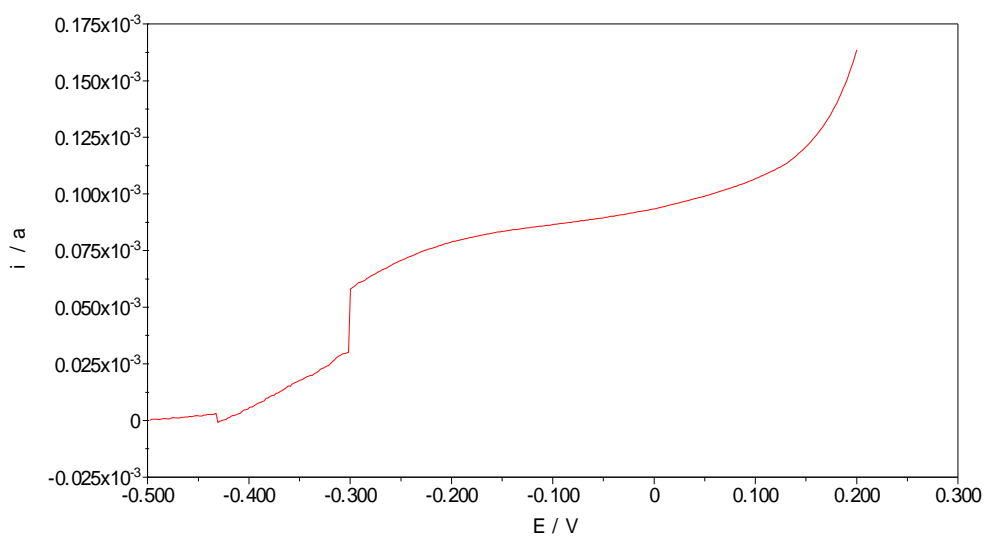


Figura 79 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra níquel; réplica 02

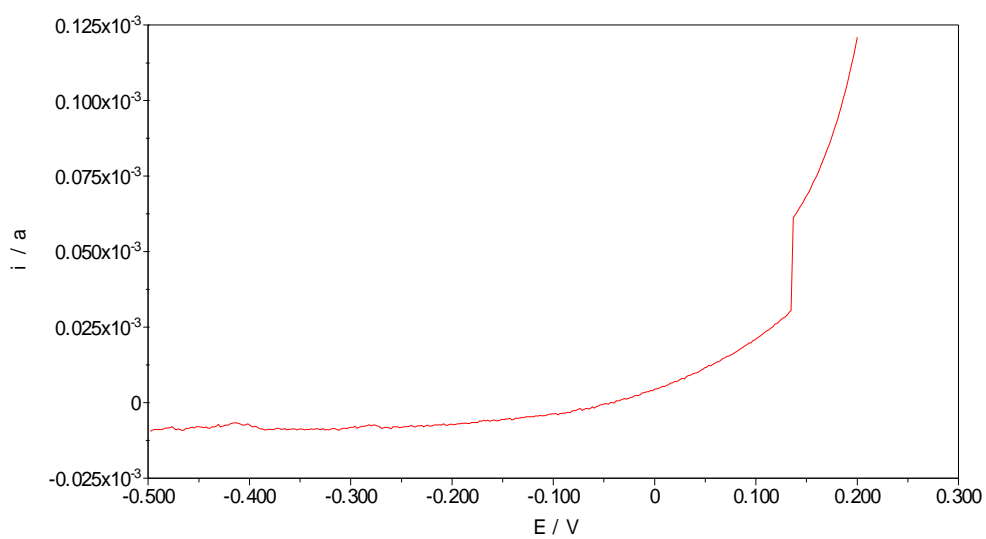


Figura 80 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra níquel; réplica 03

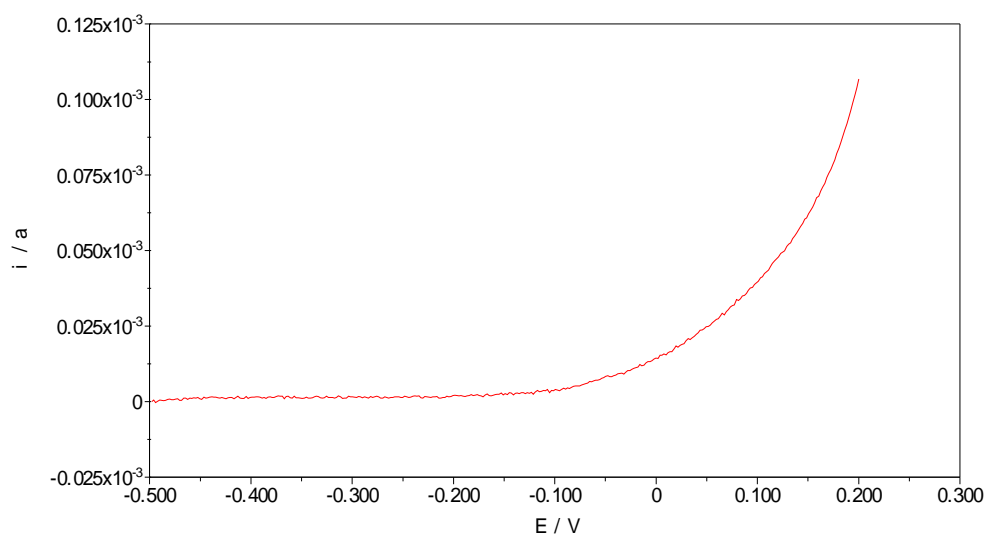


Figura 81 – Dissolução anódica voltamétrica – Amostra níquel; réplica 04

8.4 Micrografias

8.4.1 Micrografias das amostras eletrodepositadas em $DC = 1.5 A/dm^2$

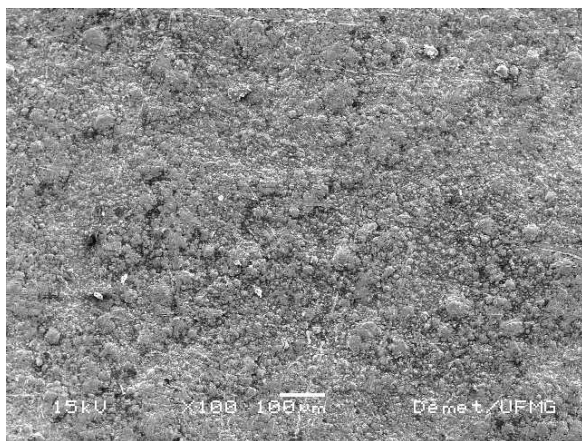


Figura 82 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 1.5 A/dm^2$; aumento 100 x.

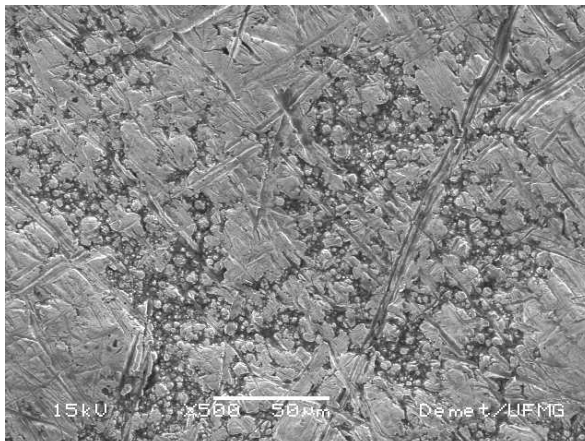


Figura 83 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 1.5 A/dm^2$; aumento 500 x.

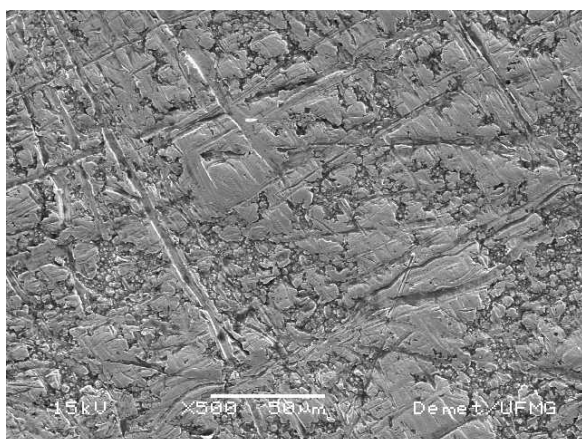


Figura 84 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 1.5 A/dm^2$; aumento 500 x.

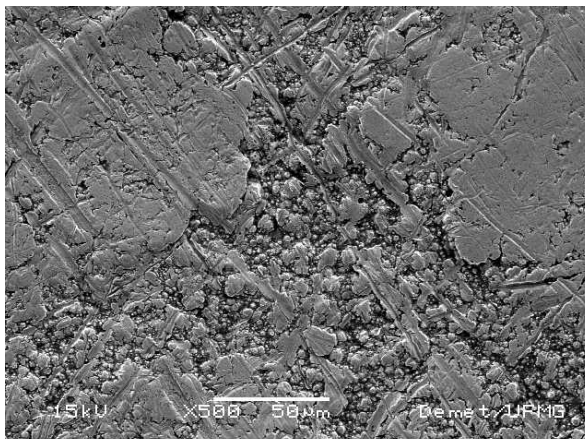


Figura 85 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 1.5 A/dm^2$; aumento 500 x.

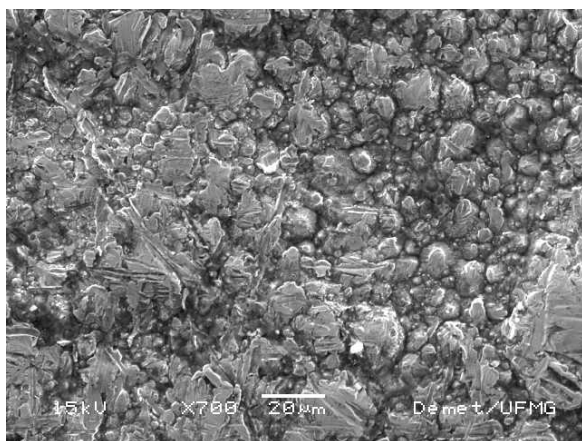


Figura 86 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =1.5 A/dm²; aumento 700 x.

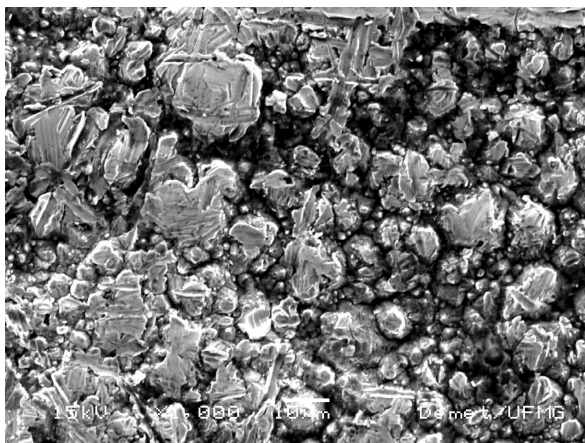


Figura 87 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =1.5 A/dm²; aumento 1000 x.

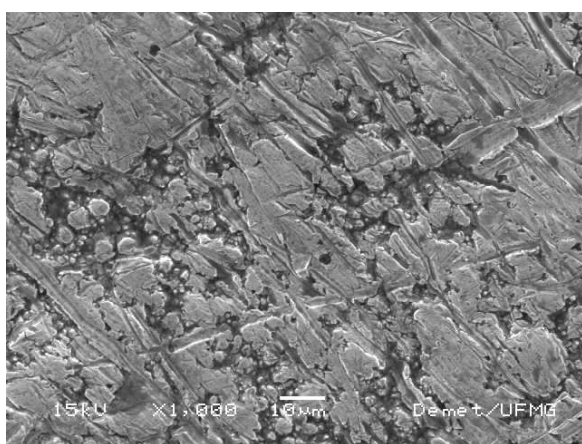


Figura 88 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =1.5 A/dm²; aumento 1000 x.

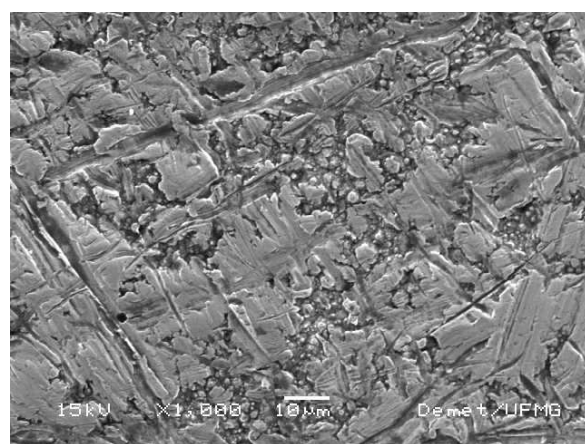


Figura 89 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =1.5 A/dm²; aumento 1000 x.

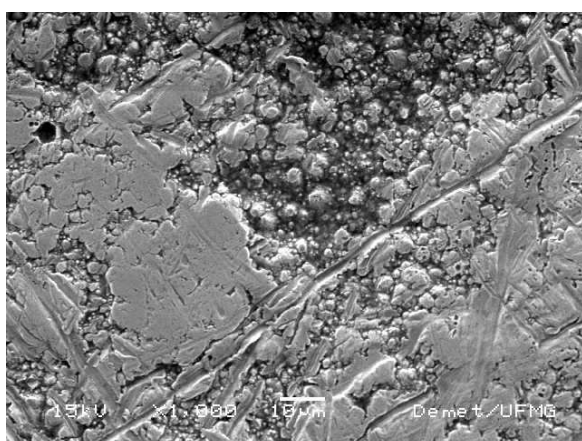


Figura 90 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =1.5 A/dm²; aumento 1000 x.

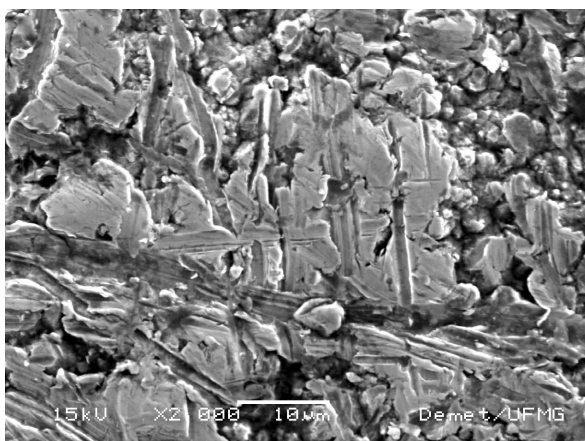


Figura 91 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =1.5 A/dm²; aumento 2000 x.

8.4.2 Micrografias das amostras eletrodepositadas em $DC = 2.3 \text{ A/dm}^2$

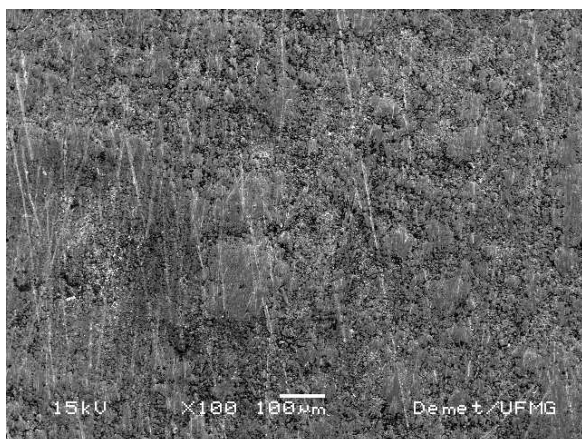


Figura 92 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 2.3 \text{ A/dm}^2$; aumento 100 x.

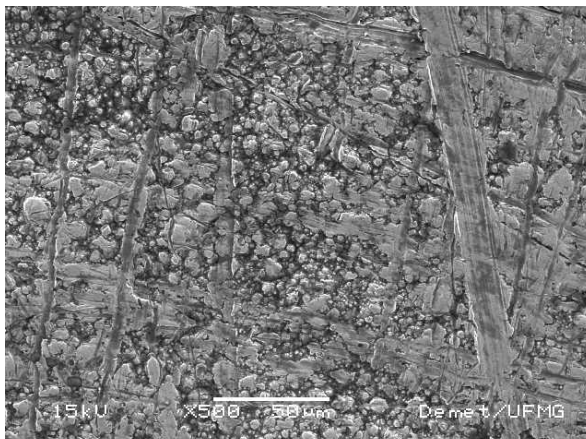


Figura 93 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 2.3 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

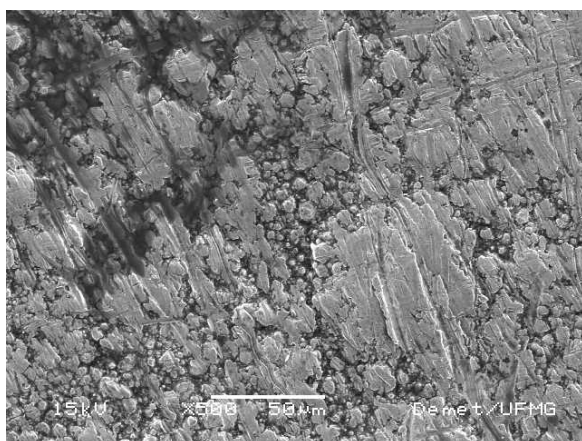


Figura 94 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 2.3 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

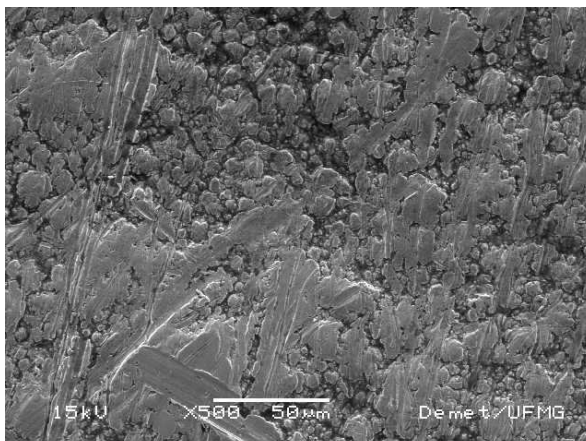


Figura 95 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 2.3 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

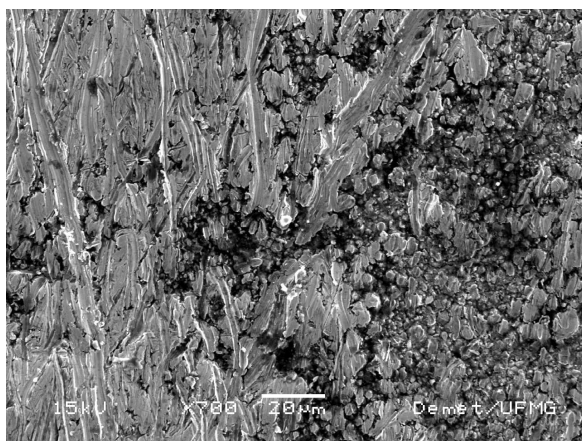


Figura 96 – Micrografia do eletrodeposição de níquel; DC =2.3 A/dm²; aumento 700 x.

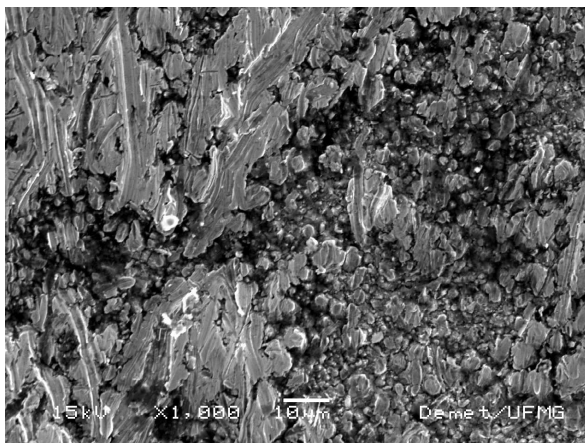


Figura 97 – Micrografia do eletrodeposição de níquel; DC =2.3 A/dm²; aumento 1000 x.

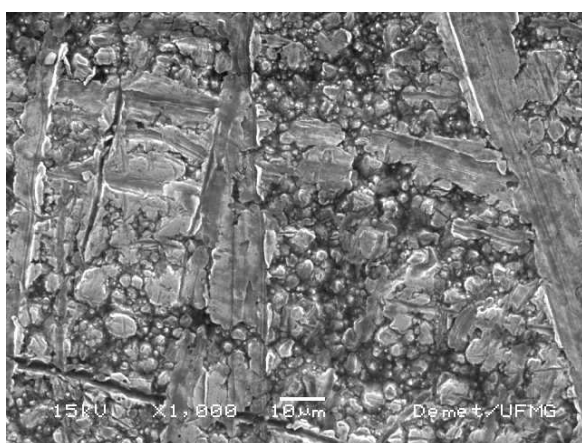


Figura 98 – Micrografia do eletrodeposição de níquel; DC =2.3 A/dm²; aumento 1000 x.

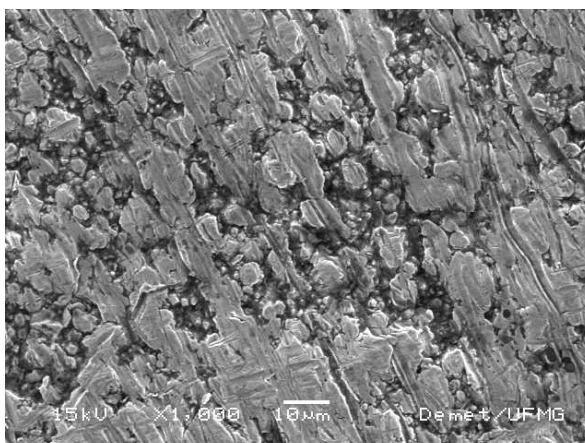


Figura 99 – Micrografia do eletrodeposição de níquel; DC =2.3 A/dm²; aumento 1000 x.

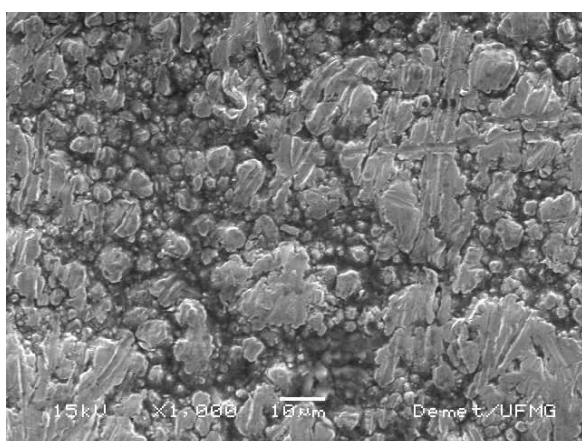


Figura 100 – Micrografia do eletrodeposição de níquel; DC =2.3 A/dm²; aumento 1000 x.

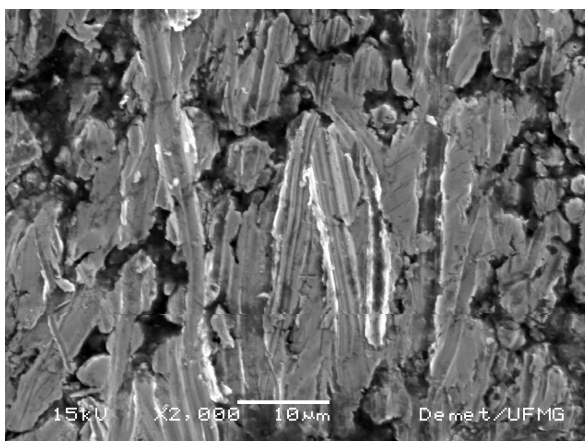


Figura 101 – Micrografia do eletrodeposição de níquel; DC =2.3 A/dm²; aumento 2000 x.

8.4.3 Micrografias das amostras eletrodepositadas em $DC = 3.4 \text{ A/dm}^2$

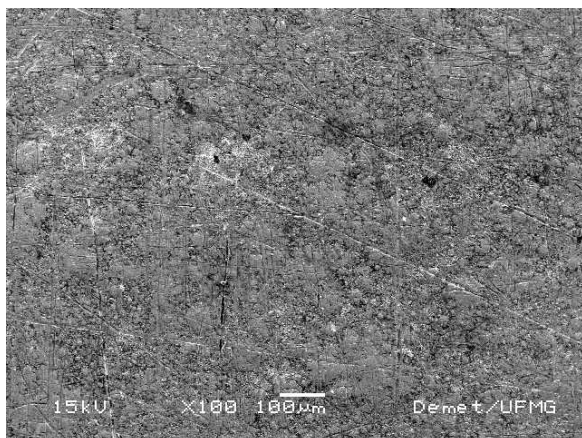


Figura 102 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 3.4 \text{ A/dm}^2$; aumento 100 x.

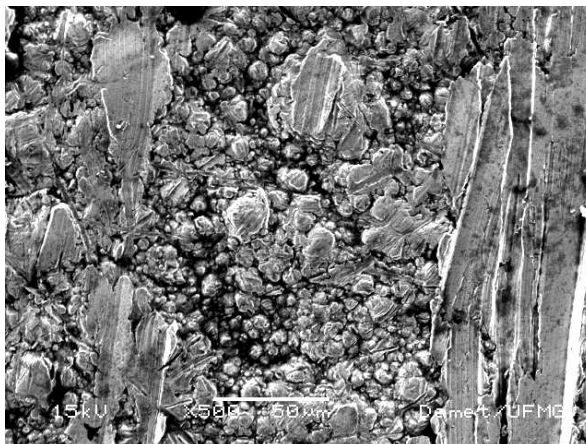


Figura 103 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 3.4 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

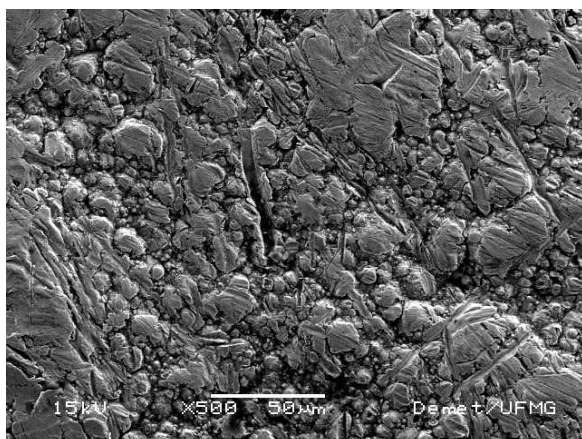


Figura 104 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 3.4 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

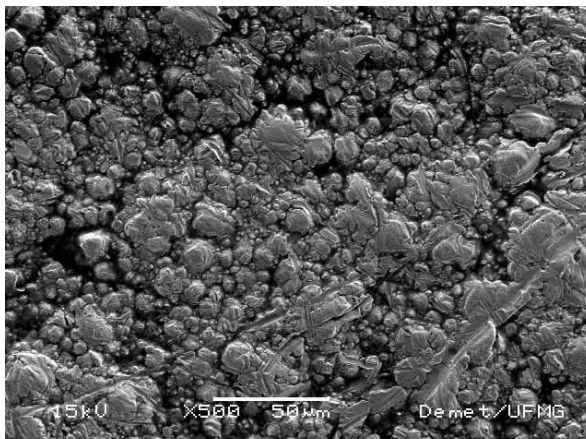


Figura 105 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 3.4 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.



Figura 106 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =3.4 A/dm²; aumento 700 x.

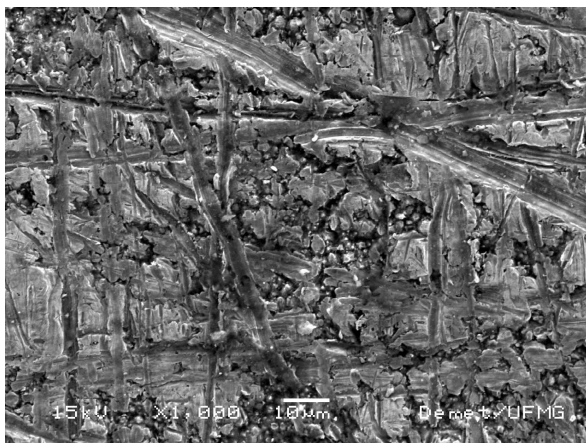


Figura 107 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =3.4 A/dm²; aumento 1000 x.

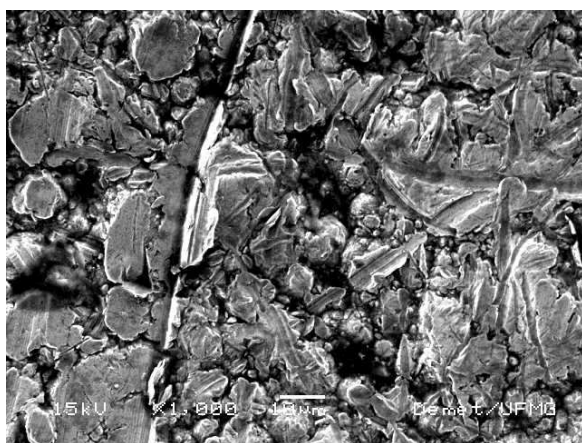


Figura 108 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =3.4 A/dm²; aumento 1000 x.

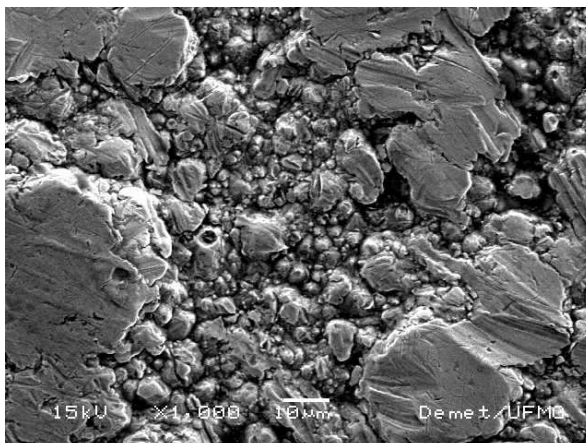


Figura 109 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =3.4 A/dm²; aumento 1000 x.

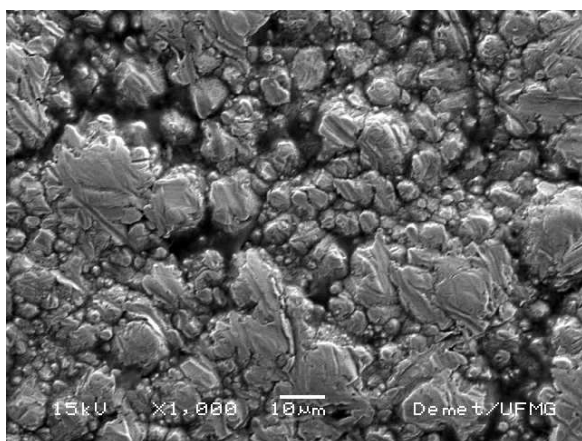


Figura 110 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =3.4 A/dm²; aumento 1000 x.

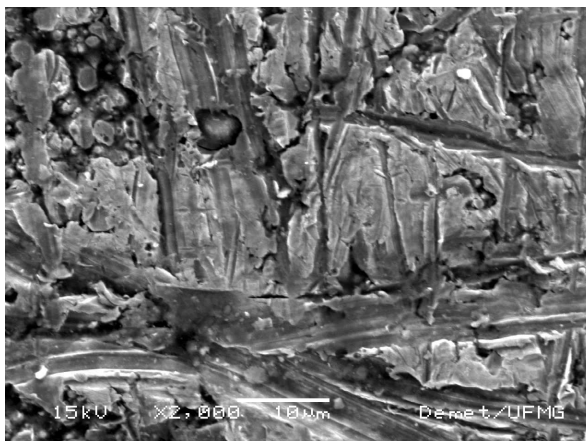


Figura 111 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =3.4 A/dm²; aumento 2000 x.

8.4.4 Micrografias das amostras eletrodepositadas em $DC = 5.0 \text{ A/dm}^2$

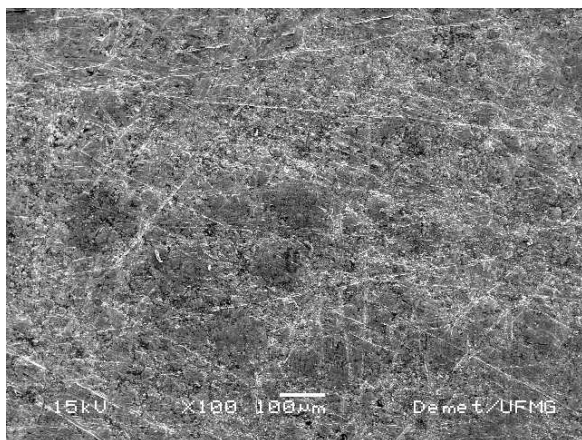


Figura 112 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 5.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 100 x.

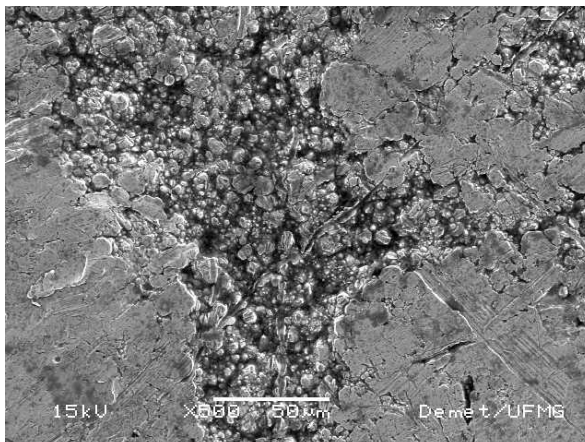


Figura 113 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 5.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.



Figura 114 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 5.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

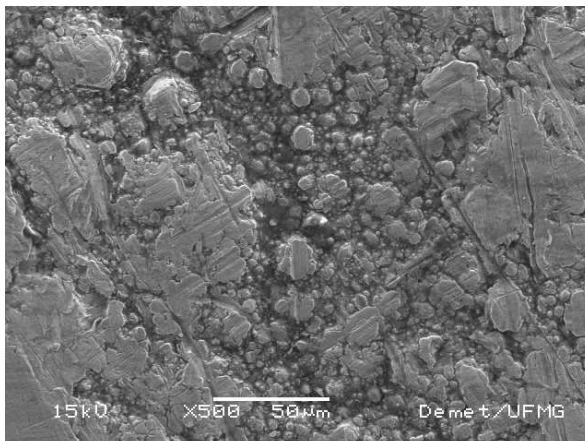


Figura 115 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 5.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

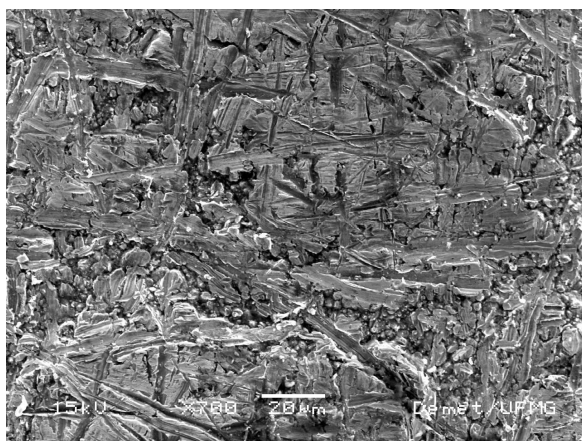


Figura 116 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =5.0 A/dm²; aumento 700 x.

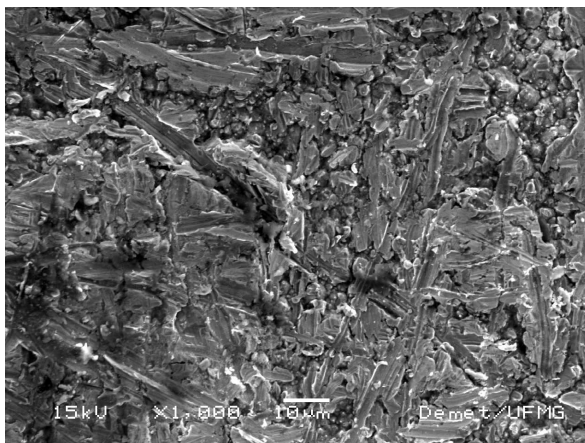


Figura 117 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =5.0 A/dm²; aumento 1000 x.

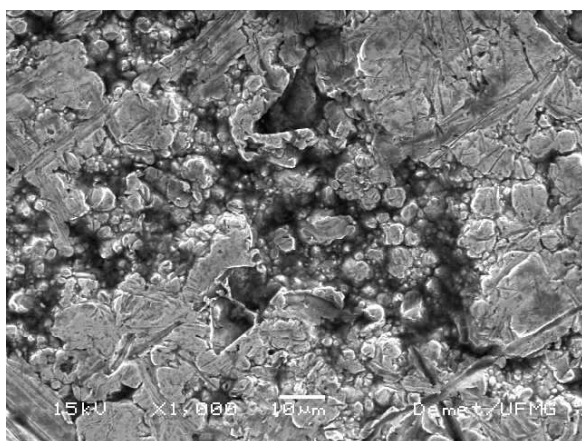


Figura 118 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =5.0 A/dm²; aumento 1000 x.

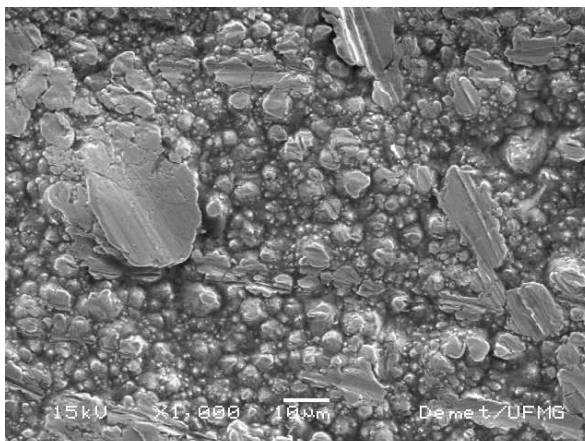


Figura 119 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =5.0 A/dm²; aumento 1000 x.

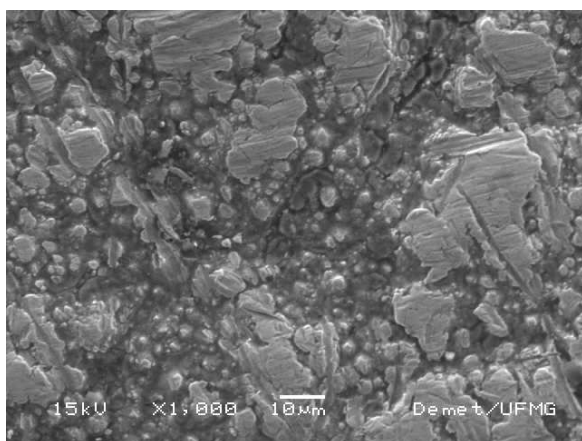


Figura 120 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =5.0 A/dm²; aumento 1000 x.

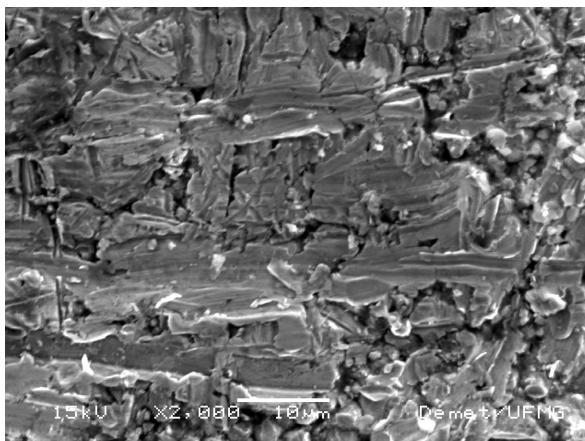


Figura 121 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =5.0 A/dm²; aumento 2000 x.

8.4.5 Micrografias das amostras eletrodepositadas em $DC = 8.0 \text{ A/dm}^2$

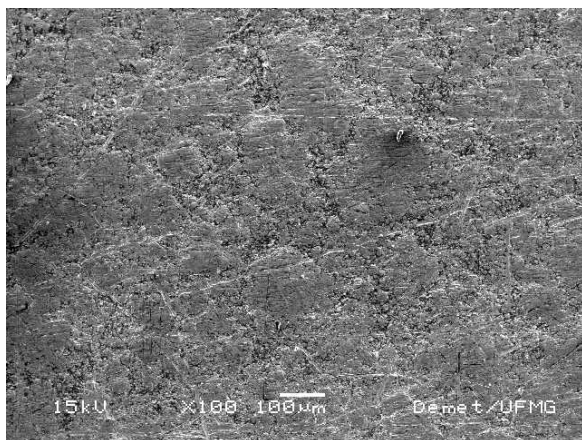


Figura 122 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 8.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 100 x.

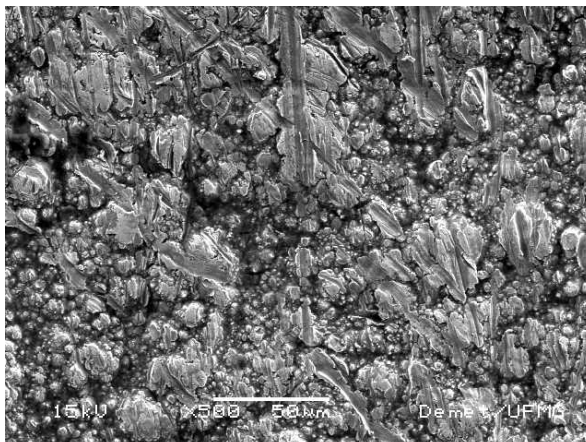


Figura 123 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 8.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

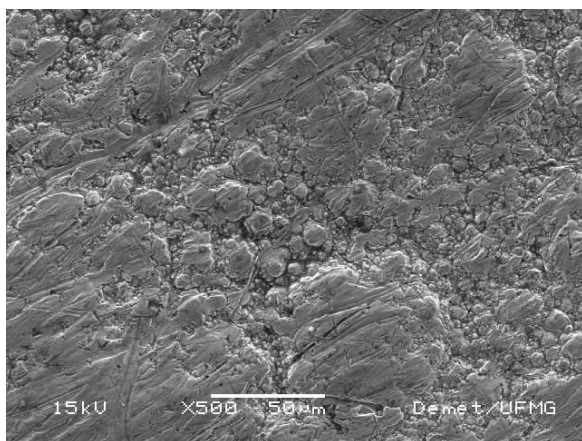


Figura 124 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 8.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

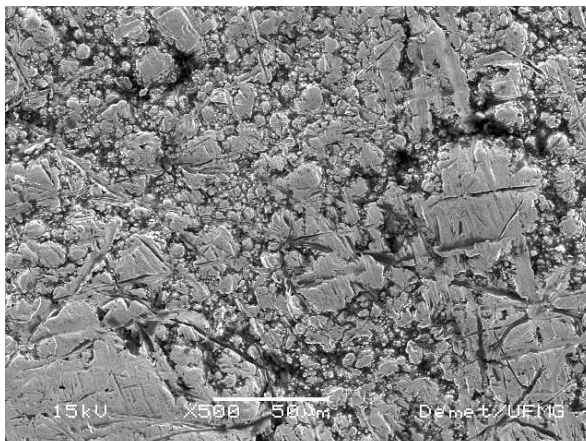


Figura 125 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; $DC = 8.0 \text{ A/dm}^2$; aumento 500 x.

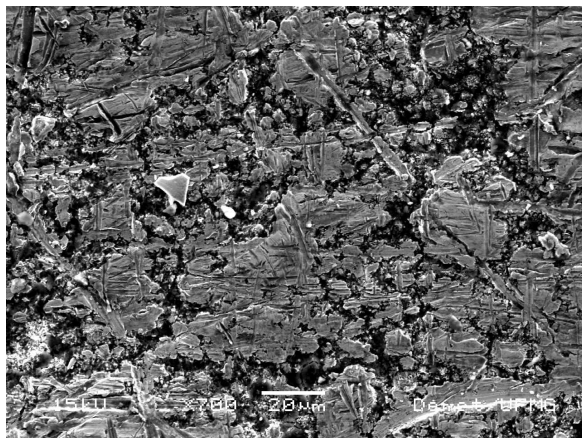


Figura 126 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =8.0 A/dm²; aumento 700 x.

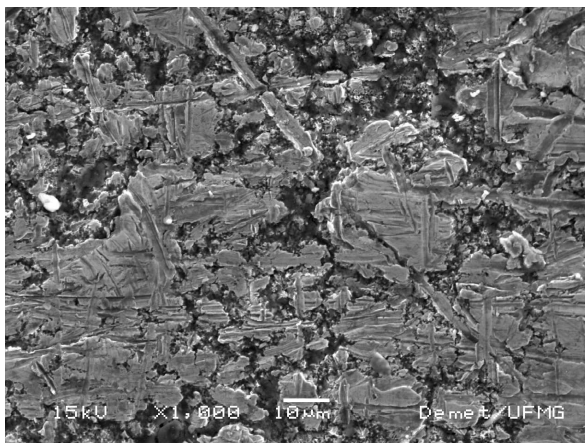


Figura 127 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =8.0 A/dm²; aumento 1000 x.



Figura 128 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =8.0 A/dm²; aumento 1000 x.

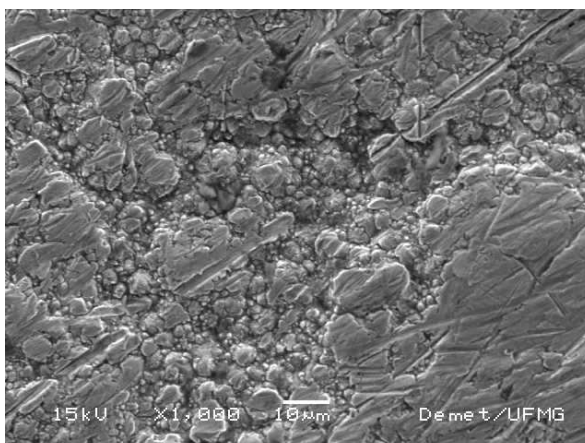


Figura 129 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =8.0 A/dm²; aumento 1000 x.

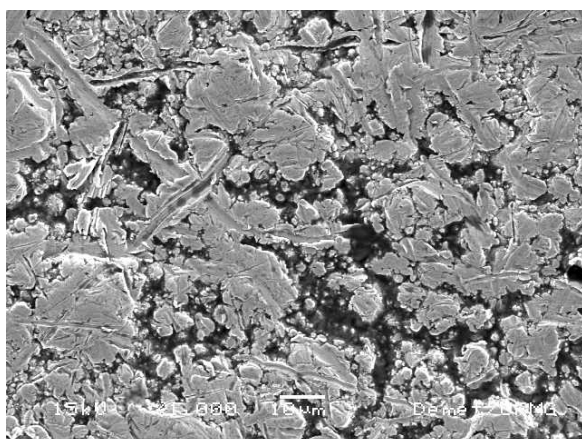


Figura 130 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =8.0 A/dm²; aumento 1000 x.

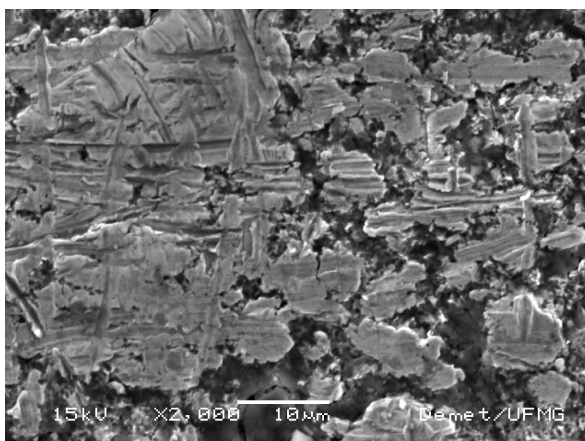


Figura 131 – Micrografia do eletrodepósito de níquel; DC =8.0 A/dm²; aumento 2000 x.