



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ROSEANA FLORENTINO DA COSTA PEREIRA

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS NANOCOMPÓSITOS
DE Ni-Co/SiC ELETRODEPOSITADOS SOBRE AÇO CARBONO

RECIFE

2017

ROSEANA FLORENTINO DA COSTA PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS
NANOCOMPÓSITOS DE Ni-Co/SiC ELETRODEPOSITADOS SOBRE AÇO
CARBONO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação do
Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade
Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do
grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e
Fabricação

Linha de pesquisa: Revestimentos contra a corrosão

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Alice Gomes de Andrade
Lima

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

P436d Pereira, Roseana Florentino da Costa.
Desenvolvimento e avaliação de revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC eletrodepositados sobre aço carbono / Roseana Florentino da Costa Pereira. - 2017.
145 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Orientadora: Profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Mecânica. 2. Nanocompósito Ni-Co/SiC. 3. Deposição galvanostática. 4. Revestimento. 5. Aço estrutural. 6. Resistência à corrosão. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino. (Orientador). II. Lima, Maria Alice Gomes de Andrade. (Orientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-300

ROSEANA FLORENTINO DA COSTA PEREIRA

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS
NANOCOMPÓSITOS DE Ni-Co/SiC ELETRODEPOSITADOS SOBRE AÇO
CARBONO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação do
Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade
Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do
grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e
Fabricação

Linha de pesquisa: Revestimentos contra a corrosão

Aprovado em: 27/07/2017

Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a Maria Alice Gomes De Andrade Lima (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (1^o Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Oscar Olímpio De Araújo Filho (2^o Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Magda Rosângela Santos Vieira (1^o Examinador externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Ivanilda Ramos De Melo (2^o Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico ao bom Deus, à Nossa Senhora, à minha
família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao longo dos anos de trabalho que resultaram nesta tese, pessoas e instituições me ajudaram, ensinando e apoiando. Agora que alcanço meus objetivos, não poderia deixar de reconhecê-las.

Agradeço a Deus por ter me concebido inteligência, saúde e forças para desenvolver este trabalho com sucesso, em meio às dificuldades. Por todas as súplicas atendidas, muito obrigada!

Agradeço aos meus pais: Maria Assunção da Costa e José Florentino Pereira, minhas irmãs Lusiana e Emiliana, que jamais deixaram de incentivar a busca pelo conhecimento. Vocês estiveram presentes, mesmo que à distância, em todas as etapas destes 4 anos de pesquisa. Obrigada pela estrutura familiar e apoio durante esta caminhada, sempre rezando por mim e aceitando as frequentes ausências dedicadas à tese.

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), e ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (COMPOLAB), pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e pela infraestrutura fornecida.

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho e à Profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima, meus orientadores, pela credibilidade a mim delegada e liberdade concedida para o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores: Dra. Magda Rosângela Santos Vieira, pelo suporte e questionamentos valiosos; e Dr. Maxime Montoya, pela disponibilidade e contribuições valiosas.

Ao Prof. Dr. Flávio José da Silva, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE e ao Prof. Dr. Celso de Melo, do Departamento de Física da UFPE, que me permitiram usar seus laboratórios, sem os quais não haveria a conclusão desta obra.

Agradeço ao apoio obtido junto à CAPES, FINEP, CNPq, PETROBRAS, ANP E FACEPE pelos convênios firmados que possibilitaram a estruturação dos laboratórios de pesquisa.

Aos funcionários do CTG: Janaína Cirino, Walter Leandro e Rubens Andrade que contribuíram de forma espetacular para o desenvolvimento deste trabalho. Aos companheiros de laboratório: Dra Ivanilda Ramos, Wolney Cosme, Jeniffer Silva, Diogo Alves, Pulkra Silva, Diana Frazão. Foi muito bom trocar conhecimento com vocês e compartilhar o mesmo espaço de trabalho.

Aos companheiros de trabalho do NIATE-UFPE, em especial aos coleguinhas de Química, agradeço por me darem o suporte necessário para a conclusão da etapa experimental.

Ao Instituto Federal de Pernambuco – Campus Cabo de Santo Agostinho, pela redução de carga horária concedida para dedicação ao desenvolvimento da tese. Também agradeço aos meus alunos do curso de Meio Ambiente que torceram a vibraram comigo a cada etapa concluída.

Agradeço a Celso Lima, pelo amor, companheirismo e comemorações feitas com muita pizza desde um dia produtivo de experimentos até a publicação de artigos.

Agradeço aos meus queridos amigos: comadre Edkarlla Sousa Dantas de Oliveira, pelos momentos de ciência e irmandade partilhados; Thaís Xavier e Marcelo Vilela pelos inúmeros temakis e reflexões sobre a vida. Também agradeço a todos os amigos que fiz nesta etapa e que, de alguma forma, contribuíram e torceram por mim. A todos o meu muito obrigada pois sem o apoio de vocês, o caminho seria muito difícil.

RESUMO

No presente trabalho, revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC foram desenvolvidos por codeposição de nanopartículas de SiC em um banho eletrolítico com níquel e cobalto, utilizando o aço API 5L X80 como substrato. A influência da densidade de corrente catódica nas propriedades dos depósitos foi investigada e correlacionada com a eficiência de corrente. A morfologia e composição química da superfície e secção transversal dos revestimentos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) e relacionadas aos resultados de microdureza Vickers (HV) e difração de raios-X (DRX). A adesividade foi verificada pela indentação Rockwell C. Medidas de potencial de circuito aberto (PCA), curvas de polarização potenciodinâmica (PP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em solução de NaCl 3,5% para investigar a resistência à corrosão. Os resultados mostraram que os revestimentos obtidos possuem morfologia de grãos ramificados em forma de agulha, com valores de microdureza mais elevados do que a microdureza do aço carbono e estrutura de fase cúbica de face centrada com orientação preferencial do plano (220). Através da análise da secção transversal dos depósitos, verificou-se que os mesmos eram formados por camadas intermediárias com composições e microdurezas distintas, de acordo com a densidade de corrente catódica aplicada. Os revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC deslocaram o potencial de corrosão para valores mais nobres e aumentaram a resistência à polarização, que resultou em taxas de corrosão mais baixas quando comparadas ao aço API 5L X80 sem revestimento. O revestimento obtido na condição de 55 mA/cm^2 obteve as melhores propriedades de resistência à corrosão e o estudo cinético realizado nesta corrente revelou que a formação do revestimento ocorre através da deposição de camadas com caráter autocatalítico.

Palavras-chave: Nanocompósito Ni-Co/SiC. Deposição galvanostática. Revestimento. Aço estrutural. Resistência à corrosão.

ABSTRACT

In the present work, Ni-Co / SiC nanocomposite coatings were developed by codepositioning of SiC nanoparticles in an electrolytic bath with nickel and cobalt using API 5L X80 steel as substrate. The influence of cathodic current density on deposit properties was investigated and correlated with current efficiency. The morphology and chemical composition of the surface and cross-section of the coatings was analyzed by scanning electron microscopy coupled with X-ray dispersive energy (SEM-EDS) and related to the results of Vickers microhardness (HV) and X-ray diffraction (XRD). The adhesiveness was verified by the Rockwell C indentation. Open circuit potential (PCA) measurements, potentiodynamic polarization curves (PP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed in a 3.5% NaCl solution to investigate corrosion resistance. The results showed that the coatings obtained have a needle shaped branched grain morphology, with microhardness values higher than the carbon steel microhardness and a cubic face structure with a preferred orientation of the plane 220. Through the cross-sectional analysis of the deposits, it was found that they were formed by intermediary layers with different compositions and microhardness, according to the applied cathodic current density. Ni-Co / SiC nanocomposite coatings shifted corrosion potential to nobler values and increased bias resistance, which resulted in lower corrosion rates when compared to uncoated API 5L X80 steel. The coating obtained under the condition of 55 mA / cm² obtained the best corrosion resistance properties and the kinetic study carried out in this chain revealed that the formation of the coating occurs through the deposition of layers with an autocatalytic character.

Keywords: Ni-Co/SiC nanocomposite. Galvanostatic electrodeposition. Coating. Structural steel. Corrosion resistance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Diferentes tipos de compósitos de matriz metálica.....	24
Figura 2.2	Esquema genérico para eletrodeposição em metais.....	30
Figura 2.3	Mecanismos de codeposição de partículas em uma deposição de metal.....	32
Figura 2.4	Representação esquemática das diferentes possibilidades de codeposição.....	34
Figura 2.5	Tipos de perfis do revestimento produzido por eletrodeposição.....	37
Figura 2.6	Padrões para avaliação da aderência de uma camada ao substrato.....	46
Figura 2.7	A) Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. B) Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo relacionado a A).....	49
Figura 2.8	A) Curvas de polarização catódica e anódica; B) Curva anódica com região de passivação.....	50
Figura 3.1	Esquema representativo do corpo-de-prova elaborado para o ensaio de eletrodeposição.....	52
Figura 3.2	Montagem do sistema para eletrodeposição.....	54
Figura 3.3	Fluxograma das etapas desenvolvidas nesta trabalho.....	56
Figura 3.4	Representação esquemática para medição da microdureza ao longo da secção transversal dos revestimentos.....	59
Figura 3.5	Montagem experimental para ensaios eletroquímicos.....	60
Figura 4.1	Micrografias da preparação da superfície do aço API 5L X80, com aumento de 500x: A) usinada; B) lixada e polida; C) após ativação química.....	62
Figura 4.2	Espectro de EDS para o aço API 5L X80.....	63
Figura 4.3	Espectro de DRX da superfície do aço API 5L X80 preparado para eletrodeposição.....	64
Figura 4.4	Imagem de MET das nanopartículas de SiC.....	64
Figura 4.5	Espectro de EDS para SiC nanoparticulado.....	65
Figura 4.6	Espectro de DRX das nanopartículas de SiC utilizados neste trabalho.....	66
Figura 4.7	Transientes de potencial para a deposição galvanostática do compósito Ni-Co/SiC sobre aço carbono, a diferentes densidades de corrente catódica.....	67
Figura 4.8	Micrografias obtidas por MEV para os revestimentos obtidos sob as condições de densidade de corrente catódica: A) 20 mA/cm ² ; B) 30 mA/cm ² ; C) 40 mA/cm ² ; D) 50 mA/cm ² ; E) 55 mA/cm ² ; F) 60 mA/cm ² ; 65 mA/cm ² . Aumentos de 21.200 x (esquerda) e 49.700 x (direita).....	68
Figura 4.9	Superfície do revestimento obtido em 30 mA/cm ² onde é possível verificar região de nucleação e crescimento.....	69
Figura 4.10	Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 20 mA/cm ²	71
Figura 4.11	Efeito da densidade de corrente no teor de níquel, cobalto e SiC incorporados ao revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC.....	72
Figura 4.12	Espessura média encontrada para os revestimentos produzidos por deposição galvanostática.....	79

Figura 4.13	Micrografias eletrônicas de varredura da interface do aço API 5L X80 eletrodepositado com Ni-Co/SiC, sob diferentes condições de densidade de corrente catódica: A) 20 mA/cm ² ; B) 30 mA/cm ² ; C) 40 mA/cm ² ; D) 50 mA/cm ² ; E) 55 mA/cm ² ; F) 60 mA/cm ² ; 65 mA/cm ² . Aumento: 1200x. Ataque: Nital 0,5% por 20 s	80
Figura 4.14	Secção transversal dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC, sob diferentes condições de densidade de corrente catódica: A) 20 mA/cm ² ; B) 30 mA/cm ² ; C) 40 mA/cm ² ; D) 50 mA/cm ² ; E) 55 mA/cm ² ; F) 60 mA/cm ² ; 65 mA/cm ² . Aumento: 3 000x. Ataque: solução 1:1 de HNO ₃ e CH ₃ COOH por 5 s.....	81
Figura 4.15	Valores de microdureza medidos na superfície dos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC.....	84
Figura 4.16	Valores de microdureza versus a distância da interface substrato / revestimento compósito Ni-Co/SiC.....	86
Figura 4.17	Indentação Rockwell na superfície dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC em aço carbono, com aumento de 50x: A) 20 mA/cm ² ; B) 30 mA/cm ² ; C) 40 mA/cm ² ; D) 50 mA/cm ² ; E) 55 mA/cm ² ; F) 60 mA/cm ² e G) 65 mA/cm ²	88
Figura 4.18	Difratogramas em função da densidade de corrente catódica. A) 20 mA/cm ² ; B) 30 mA/cm ² ; C) 40 mA/cm ² ; D) 50 mA/cm ² ; E) 55 mA/cm ² ; F) 60 mA/cm ² ; 65 mA/cm ²	90
Figura 4.19	Monitoramento do potencial de corrosão dos revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC e do aço API 5L X80 em meio de NaCl 3,5% (m/v).....	94
Figura 4.20	Diagramas EH versus pH dos sistemas: A) Fe-O-H, B) Co-O-H e C) Ni-O-H, a 25°C e 1 atm.....	96
Figura 4.21	Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC e do metal base como função da densidade de corrente catódica.....	99
Figura 4.22	Diagrama de Nyquist medido nos revestimentos nanocompósitos Ni-Co/SiC obtidos a diferentes densidades de corrente catódica e no metal base, sem revestimento.....	105
Figura 4.23	Diagrama Bode (log Z) medido nos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC obtidos a diferentes densidades de corrente catódica e no metal base, sem revestimento.....	106
Figura 4.24	Diagrama Bode Ângulo de Fase (φ) medido nos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC obtidos a diferentes densidades de corrente catódica e no metal base, sem revestimento.....	107
Figura 4.25	Circuito equivalente para os revestimentos de Ni-Co/SiC e metal base em solução de NaCl 3,5% (m/v).....	109
Figura 4.26	Micrografias obtidas por MEV para o revestimento obtido na condição de corrente catódica de 55 mA/cm ² nos intervalos de: A) 10 min; B) 20 min; C) 30 min; D) 40 min; E) 50 min; F) 60 min. Aumentos de: 21.200 x (esquerda) e 49.700 x (direita).....	113
Figura 4.27	Percentual da composição química do revestimento nanocompósito desenvolvido a 55 mA/cm ² em diferentes tempos de deposição.....	115
Figura 4.28	Espessura média encontrada para os revestimentos obtidos na condição de corrente catódica de 55 mA/cm ² em diferentes tempos de deposição.....	117

Figura 4.29	Micrografias obtidas por MEV da secção transversal dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC, obtido na condição de corrente catódica 55 mA/cm ² nos tempos: A) 10 min; B) 20 min; C) 30 min; D) 40 min; E) 50 min; F) 60 min. Aumento de 3000x. Ataque: solução 1:1 de HNO ₃ e CH ₃ COOH por 5 s.....	118
Figura 4.30	Valores de microdureza medidos nas superfície do revestimento obtido na condição de 55 mA/cm ² em diferentes tempos de deposição galvanostática.....	120
Figura 4.31	Valores de microdureza versus a distância da borda externa do revestimento obtido na condição de 55 mA/cm ² em diferentes tempos de deposição galvanostática.....	121
Figura 4.32	Difratogramas em função do tempo de deposição. A) 10 min; B) 20 min; C) 30 min; D) 40 min; E) 50 min; F) 60 min.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Defeitos comuns em materiais compósitos.....	52
Tabela 3.1	Composição química percentual (%) do aço API 5L X80.....	53
Tabela 3.2	Composição do banho eletrolítico.....	55
Tabela 3.3	Condições para eletrodeposição.....	56
Tabela 4.1	Dados relativos à eficiência de corrente durante a deposição.....	78
Tabela 4.2	Composição da secção transversal dos revestimentos em função da distância da superfície.....	82
Tabela 4.3	Efeito da densidade de corrente no tamanho de grão e no coeficiente de textura.....	92
Tabela 4.4	Valores de potencial para os sistemas eletrólito metal/base e eletrólito/revestimento.....	95
Tabela 4.5	Valores de potencial de corrosão e pH dos sistemas eletrólito/metal base e eletrólito/revestimento.....	97
Tabela 4.6	Potencial padrão de redução das espécies Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}	98
Tabela 4.7	Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% (m/v) para monitorar a corrosão do aço API 5L X80 eletrodepositado com Ni-Co/SiC.....	101
Tabela 4.8	Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da Figura 4.30 para os sistemas eletrólito/revestimento e eletrólito/metal base.....	110
Tabela 4.9	Composição da secção transversal dos revestimentos em função da distância da superfície.....	119
Tabela 4.10	Efeito da densidade de corrente no tamanho de grão e no coeficiente de textura.....	123

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO	19
1.2	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	CORROSÃO: DEFINIÇÃO E CONTEXTO	22
2.2	REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA	23
2.2.1	Aplicações dos CMMs	25
2.2.2	Revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC	26
2.3	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA PARA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CMMS	28
2.3.1	Vantagens da técnica de deposição eletrolítica	29
2.3.2	Aspectos gerais da deposição eletrolítica	30
2.3.3	Processos que ocorrem na interface metal-solução e modelos teóricos para eletrodeposição de compósitos de matriz metálica	31
2.3.4	Efeitos paramétricos na deposição eletrolítica de compósitos de matriz metálica	34
2.3.5	Tipos de codeposição	38
2.4	DEFEITOS COMUNS EM REVESTIMENTOS COMPÓSITOS.....	40
2.5	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS	42
2.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à energia dispersiva de raios-X	42
2.5.2	Difração de raios-X (DRX)	43
2.5.3	Microdureza Vickers	45
2.5.4	Teste de aderência Rockwell C	46
2.5.5	Técnicas eletroquímicas de estudo da corrosão	47
3	METODOLOGIA	52
3.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	52
3.2	COMPOSIÇÃO DO BANHO	53
3.3	PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO	54
3.4	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODEPOSIÇÃO	56
3.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS E REVESTIMENTOS PRODUZIDOS	57
3.5.1	Microscopia Ótica (MO)	57

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	57
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS):	57
3.5.4 Análise de Difração de Raios-X (DRX)	58
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	58
3.6.1 Medida da microdureza	58
3.6.2 Teste de aderência Rockwell C	60
3.7 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DO COMPORTAMENTO CORROSIVO	60
3.7.1 Potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (OCP)	61
3.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):	61
3.7.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP)	61
3.8 ESTUDO CINÉTICO PARA OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO	62
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO SIC NANOPARTICULADO	64
4.3 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO	66
4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS	67
4.4.1 Morfologia e percentual da composição química dos revestimentos	67
4.4.2 Eficiência de corrente	78
4.4.3 Caracterização da seção transversal dos revestimentos	79
4.5 MICRODUREZA VICKERS	83
4.6 AVALIAÇÃO DA ADESIVIDADE DOS REVESTIMENTOS	88
4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	89
4.8 ENSAIOS DE CORROSÃO	94
4.8.1. Potencial de circuito aberto (PCA)	94
4.8.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP)	99
4.8.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	104
4.9 CINÉTICA DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA	113
4.9.1 Morfologia e percentual da composição química da superfície dos revestimentos	113
4.9.2 Morfologia e percentual da composição química da secção transversal	116
4.9.3 Microdureza na superfície e na secção transversal	119
4.9.4 Difração de raios-X	122
5 CONCLUSÕES	125
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
APÊNDICE A	137
APÊNDICE B	139

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema frequente que pode ocasionar elevados custos, acidentes e danos ambientais. Diversos setores industriais são atingidos e cada vez mais alternativas eficientes de proteção vem sendo demandadas (OLIVEIRA et al., 2017). Dentre os métodos de proteção, grande interesse é dado aos revestimentos que tem como primeira função interpor entre o meio e o substrato, uma barreira física que impeça ou retarde o acesso ao meio corrosivo (PEREIRA et al., 2017). Desse modo, diversas pesquisas são voltadas ao desenvolvimento de revestimentos que visem diminuir a degradação e aumentar a vida útil de dispositivos e materiais (BAHADORMANESH e DOLATI, 2010). Nesse sentido, o processo de eletrodeposição constitui-se de um dos métodos mais utilizados para revestir superfícies metálicas, conferindo a estas, proteção contra a corrosão quando submetidas à influência do meio ambiente (AMADEH e EBADPOUR, 2013). Através desta técnica, é possível preparar um revestimento superficial composto por ligas ou películas heterogêneas de diferentes metais (ÖZKAN et al., 2013).

A eletrodeposição de ligas metálicas, a partir de metais do grupo do ferro (níquel, cobalto e ferro) para a produção de revestimentos e novos materiais é motivada pela grande variedade de aplicações dessas ligas no campo tecnológico, devido a suas propriedades magnéticas, estabilidade, ductilidade e resistência à corrosão (OLIVEIRA et al., 2017). A eletrodeposição simultânea de metais deste grupo, especialmente níquel e cobalto, é caracterizada por um fenômeno conhecido por codeposição anômala, onde o metal menos nobre se deposita preferencialmente ao metal mais nobre, na maioria das condições de deposição (ZHOU et al., 2017).

Atualmente, há uma tendência crescente de utilização do método da eletrodeposição para obtenção de revestimentos compósitos, a qual é denominada codeposição induzida. O termo “codeposição induzida” descreve uma situação em que um metal ou partícula inerte não pode ser eletrodepositado a partir de uma solução aquosa isolada na sua forma iônica pura e sim, codepositado na presença de outro íon metálico, visando a formação de uma liga metálica ou compósito (KHORSAND et al., 2015). Um exemplo de codeposição induzida são as ligas de Ni-Co com o SiC nanoparticulado, produzindo um revestimento nanocompósito por eletrodeposição. Muitos autores têm investigado o processo de eletrodeposição utilizando nanopartículas inertes para obter revestimentos compósitos e alcançar uma combinação de propriedades, tais como resistência ao desgaste e à corrosão, elevada inércia química e

propriedades antioxidantes (BAHADORMANESH e DOLATI, 2010, LOW, WILLIS e WALSH, 2006). Estas partículas que ficam dispersas na matriz metálica podem ser óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2), nitretos (Si_3N_4), carbetos (SiC , WC), diamante ou grafite. Outros materiais como partículas metálicas e poliméricas também são amplamente estudadas para alcançar propriedades específicas (KHORSAND et al., 2015; WANG et al., 2015; RUDNIK e SYREK, 2014; YANG e CHENG., 2011).

Os revestimentos de Ni-Co/SiC vem sendo estudados devido às suas propriedades mecânicas favoráveis que abrem uma gama de aplicações em microtecnologia e em revestimentos de baixa espessura (KHORSAND et al., 2015; WANG et al., 2015). Yang e Cheng (2013a) afirmaram que o revestimento Ni-Co/SiC melhorou significativamente as propriedades mecânicas (incluindo dureza e consequente aumento da resistência ao desgaste) e a resistência à corrosão-erosão do aço X65 utilizado nos sistemas de hidro-transporte na produção de areias betuminosas. Shi et al. (2006) reportaram que o aumento da concentração de SiC no banho pode aumentar a resistência à corrosão do nanocompósito fabricado quando exposto a uma solução de NaCl 0,5 M.

Bakhit (2015) analisou a influência do tamanho da partícula de SiC na estrutura e nas propriedades tribológicas do nanocompósito e encontrou que o aumento da concentração das partículas de SiC incorporadas no nanocompósito de Ni-Co resulta no aumento da microdureza. Outros pesquisadores (WANG et al., 2015; YANG e CHENG, 2013b; DAI et al., 2011; BAHADORMANESH e DOLATI, 2010) também indicaram vantagens da aplicação do revestimento Ni-Co/SiC na superfície do aço-carbono, das quais pode ser destacada a alta aderência devido à compatibilidade mecânica na interface revestimento/substrato, evitando uma elevada concentração de tensão com posterior falha na interface.

Muita atenção tem sido dada à determinação dos parâmetros de processo para a eletrodeposição, entre eles, densidade de corrente catódica, temperatura, características das partículas, composição do banho, pH, etc, que influenciam nas propriedades e no desempenho do revestimento (OLIVEIRA et al, 2017). Dentre esses parâmetros, a influência da densidade de corrente catódica, aplicada na obtenção de depósitos pela técnica galvanostática, é considerada de maior relevância (ZHOU et al., 2017). Ao mesmo tempo em que a otimização da deposição é desenvolvida, o estudo das propriedades mecânicas e de resistência do revestimento torna-se de extrema importância para alcançar as propriedades desejáveis (BAKHIT et al., 2014).

No processo de controle e prevenção da corrosão, de uma forma geral, deve-se realizar a seleção dos materiais e equipamentos baseada nas características do meio a que estes ficarão expostos e suas solicitações (WOLYNEC, 2013). É imprescindível a realização de ensaios que verifiquem o desempenho destes materiais frente às condições de corrosão (KHORSAND et al., 2015).

Adicionalmente, deve ser considerado que a indústria do petróleo possui frequentes e graves problemas de corrosão relacionados às atividades de extração, transporte, processamento, distribuição e armazenamento de produtos (LARI BAGHAL et al., 2013). Esta ação corrosiva conjunta do meio que atua principalmente em estruturas de aço carbono, ocorre principalmente quando este material está em contato com fluidos com elevada concentração de cloretos, dentre eles, a água do mar e a água produzida (GHAZANLOU et al., 2016). Baseado nesta problemática, o presente trabalho foi motivado pela busca de alternativas à corrosão do aço carbono.

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa foi desenvolver um revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC através da eletrodeposição em aço carbono API 5L X80 e caracterizar suas propriedades. Para tanto, foram necessários os seguintes objetivos específicos:

- Fabricar revestimentos compósitos de Ni-Co e SiC nanoparticulado por deposição eletrolítica sobre o substrato de aço carbono, utilizando a técnica galvanostática;
- Avaliar a influência da densidade de corrente catódica na morfologia e o percentual da composição química nos revestimentos obtidos e avaliar a secção transversal através da utilização da Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS);
- Investigar a influência de densidade de corrente catódica na eficiência do processo de eletrodeposição;
- Avaliar a microdureza Vickers na superfície e na secção transversal dos revestimentos e correlacionar com o percentual da composição química;
- Avaliar a adesividade dos revestimentos obtidos através do ensaio de indentação Rockwell C;
- Determinar a estrutura cristalina, orientação preferencial e tamanho de grãos dos revestimentos obtidos por meio das análises de Difração de Raios-X (DRX);
- Investigar a resistência à corrosão dos revestimentos quando expostos a solução de NaCl 3,5% (m/v) através das técnicas eletroquímicas: Potencial de Circuito Aberto (PCA), Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- Realizar estudo cinético sobre a formação do revestimento obtido na condição de densidade de corrente que produziu revestimentos com resistência à corrosão mais elevada.

1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nos mais variados setores: indústrias petrolíferas, petroquímicas, navais, de construção civil, automobilística, meios de transportes, meios de comunicação e obras de arte (FURTADO, 2010; NUNES, 2007). Suas consequências podem ser de ordem econômica como é o caso da corrosão de tubulações, equipamentos, veículos, eletrodomésticos etc., acarretando prejuízo financeiro devido à manutenção, substituição dos materiais corroídos e paradas de produção (GENTIL, 2011). Em outros casos, a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com consequências para a preservação da natureza, para o homem, como ocorre quando tubulações de condução de gases combustíveis são deterioradas e há vazamento de produtos, contaminando o meio ambiente, causando incêndios ou perdas de vidas humanas (AMADEH e EBADPOUR, 2013).

Entre os materiais utilizados nas atividades industriais, o aço destaca-se como o material-base para muitas operações e está sujeito à corrosão (YANG e CHENG, 2013a; BAKHIT e AKBARI, 2012). Com a finalidade de prevenir problemas e melhorar a resistência do aço à corrosão, numerosas técnicas têm sido empregadas e estão constantemente sendo otimizadas. São exemplos: a proteção catódica, a adição de elementos de liga na composição do metal base e o uso de tratamentos de superfície, no qual a eletrodeposição de revestimentos metálicos é um dos métodos mais populares (GENTIL, 2011; TICIANELLI e GONZALEZ, 2013). Como uma técnica tradicional de tratamento de superfície, a deposição eletrolítica ou eletrodeposição tem sido empregada para a modificação da superfície de substratos metálicos. Uma vertente da eletrodeposição, a deposição de nanocompósitos, utiliza partículas inertes dispersas em uma matriz metálica para obter uma combinação de propriedades não alcançável por nenhum dos materiais empregados separadamente (WANG *et al.*, 2015; ÖZKAN, HAPÇI e KAZMANLI, 2013).

Com o avanço das tecnologias e consequente aumento da disponibilidade de nanopartículas inertes, como o SiC, há o crescente interesse no desenvolvimento de estudos envolvendo codeposição induzida, em vista da gama de revestimentos que podem ser obtidos a partir da combinação destas partículas com a matriz metálica (WANG *et al.*, 2015; LARI BAGHAL *et al.*, 2013). Baseado nisso, a produção de revestimentos nanocompósitos é apontada como uma medida de proteção de materiais com grande potencial de estudo e aplicação.

Em particular, os revestimentos compósitos formados a partir da liga Ni-Co possuem boa adesão e têm sido investigados pelas suas propriedades mecânicas, magnéticas, antioxidantes e tribológicas, além de serem termicamente estáveis e resistentes à corrosão (BAKHIT, 2015; LARI BAGHAL et al., 2013). A incorporação de nanopartículas de SiC no revestimento, ao invés de atuar na espessura do revestimento, desempenha um papel fundamental na melhoria das propriedades e da eficiência do revestimento (AMADEH e EBADPOUR, 2013).

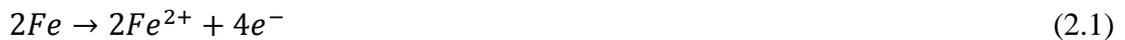
Após uma investigação na literatura acerca dos revestimentos compósitos de matriz Ni-Co, percebeu-se que a maior parte dos trabalhos objetivaram a investigação da preparação deste revestimento em substratos menos complexos como, por exemplo, cobre, níquel e carbono vítreo e a otimização de suas propriedades. Poucos estudos foram desenvolvidos utilizando o aço carbono como substrato e, neste caso, nenhuma pesquisa envolvendo o aço API 5L X80, um material muito importante na indústria e que requer proteção contra a corrosão. A necessidade de estudo da eletrodeposição em substratos, como aço carbono, ocorre por causa da influência da evolução de hidrogênio durante a formação dos revestimentos (KHORSAND et al., 2015; TICIANELLI e GONZALEZ, 2013), gerando dificuldades de reprodução dos parâmetros experimentais determinados na literatura. Além disso, são raras as contribuições sobre estrutura cristalina, adesividade, bem como informações detalhadas acerca da espessura e cinética de formação do revestimento Ni-Co/SiC mesmo que nos substratos já estudados.

Em face do que foi exposto, o estudo da produção de revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC eletrodepositados em aço carbono e a verificação de suas propriedades é de alta relevância.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO: DEFINIÇÃO E CONTEXTO

Corrosão é a deterioração de materiais, especialmente metálicos, pela ação eletroquímica ou química do meio. A corrosão eletroquímica é um fenômeno que requer um ânodo, um cátodo, um caminho de condução iônica, por exemplo, uma solução de eletrólito, e um contato elétrico para o fluxo de elétrons entre o ânodo e o cátodo. As reações anódica e catódica durante a corrosão do aço em solução aquosa neutra contendo oxigênio (O₂) dissolvido podem ser escritas como mostrado a seguir nas Equações 2.1 e 2.2, respectivamente (GENTIL, 2011):



Vários fatores afetam a corrosão dos metais incluindo velocidade do fluido, concentração de oxigênio dissolvido, temperatura de operação e muitos outros. Este fenômeno se inicia no momento em que a superfície é exposta a um ambiente onde o metal, na maioria dos casos, tende a se reverter para a sua forma mais estável, como óxidos, sulfetos, silicatos (FERREIRA, 2012). Esta deterioração pode levar a alterações prejudiciais em seu desempenho, tornando-o inadequado para o uso e possibilitando danos associados, como contaminação do meio causada pelo vazamento de substâncias contidas em reservatórios construídos com o material.

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis, automobilísticas, nos meios de transportes: aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelho de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas.

A corrosão é essencialmente um problema econômico sendo o seu custo proveniente de diversas fontes: substituição de estruturas e equipamentos corroídos; custo da produção interrompida (para trocas e reparos) ou reduzida; diminuição da vida útil dos equipamentos e das medidas necessárias para evitar ou prevenir o problema. Vale ressaltar que cerca de 2% dos metais usados em todo o mundo são destruídos pela corrosão e que cerca de 25% da produção

anual de aço destinam-se a substituir as peças destruídas pela corrosão (YANG e CHENG, 2011).

Em alguns casos, além das consequências de ordem econômica, a corrosão também poderá ocasionar graves acidentes com sérias consequências, tanto para a preservação da natureza quanto para o homem, como por exemplo, a perfuração de tubulações de condução de gases combustíveis que pode causar incêndios ou contaminação, queda de pontes e viadutos. Pode-se verificar, portanto, que a corrosão é importante tanto do ponto de vista tecnológico quanto do ponto de vista social.

As estruturas metálicas enterradas em solos agressivos ou submersas em águas doces ou salgadas podem estar expostas à corrosão eletroquímica ou à corrosão eletrolítica. Segundo Wolynech (2013) a corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, as reações anódicas e catódicas. Ocorre com frequência em gasodutos, oleodutos, adutoras de água potável, cabos telefônicos enterrados, tanques de postos de gasolina e outros. Já a corrosão eletrolítica se caracteriza por ser um processo eletroquímico (não espontâneo), que se dá com aplicações de corrente elétrica externa.

A durabilidade dos materiais, face às possibilidades de ocorrência de corrosão, depende tanto da natureza do meio em que os mesmos ficarão expostos, como das condições de exposição. Considerando que o processo de corrosão ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas, sob influência do ambiente de exposição, revestimentos protetores constituem uma importante ferramenta de prevenção contra a corrosão. Os principais tipos de revestimentos empregados no combate e controle da corrosão são: revestimentos orgânicos, revestimentos não-metálicos inorgânicos e revestimentos metálicos. Englobando esta classificação, os revestimentos compósitos de matriz metálica surgem como uma opção promissora aos revestimentos tradicionais, por motivos que estão descritos a seguir.

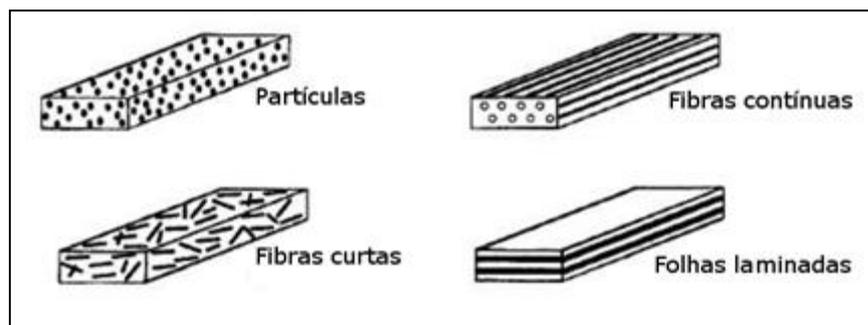
2.2 REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Um compósito de matriz metálica (CMM) é um material compósito constituído por uma matriz e um reforço. Com a fabricação de CMM torna-se possível obter efeitos sinérgicos aos se combinar diferentes materiais para criar compósitos que apresentem propriedades especiais que nenhum de seus constituintes possui isoladamente. CMM têm sido alvo de estudos

de muitos pesquisadores devido à sua combinação de propriedades como resistência ao desgaste, à corrosão, estabilidade térmica, elétrica e magnética.

A matriz nos CMM é um metal ou liga na qual o reforço é incorporado. Alumínio, magnésio, titânio, cobalto e níquel são as matrizes metálicas mais comuns (ARRABAL, PARDO e MERINO, 2010; CÂRÂC, BUND e THIEMIG, 2007; CHEN, BAI e TAN, 2002). Fibra de carbono, alumina, carbetto de silício e uma ampla variedade de partículas inertes são usadas como reforço embutido na matriz (KHORSAND et al., 2015; AMADEH e EBADPOUR, 2013; BAGHAL et al., 2013). Geralmente, existem quatro tipos de compósitos de matriz metálica com diferentes microestruturas, entre eles, CMM reforçados com partículas, CMM reforçadas com fibras curtas (descontínuas) e CMM reforçadas com fibras contínuas ou folhas laminadas (YANG, 2013), como mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1- Diferentes tipos de compósitos de matriz metálica



Fonte: Adaptado de Yang (2013).

Com relação aos metais não-reforçados e outros compósitos, a singularidade e as vantagens dos CMM podem ser enumeradas como:

- Maior economia de peso devido à alta relação força-peso;
- Estabilidade dimensional excepcional;
- Maior estabilidade a temperaturas elevadas;
- Melhora significativa nas características de fadiga cíclica;
- Maior resistência e rigidez, condutividade elétrica e condutividade térmica;
- Melhores propriedades geométricas das seções transversais;
- Estabilidade à radiação (laser, U.V., nuclear, etc.);
- Pouca ou nenhuma contaminação (sem problemas de absorção de umidade).

2.2.1 Aplicações dos CMMs

A aplicação dos revestimentos compósitos de matriz metálica é direcionada principalmente para três objetivos: decoração e proteção, propriedades especiais e materiais estruturais (XUE e YU, 2013; YANG, WANG e JIANG, 2012; LIU et al., 2011).

Revestimentos compósitos de níquel químico e níquel acetinado sintetizados com SiO_2 , SiC , BaSO_4 , caulinita, etc, são amplamente utilizados para decoração e proteção. Por exemplo, para obter revestimentos compósitos fluorescentes de diferentes cores, o níquel deve ser sintetizado com pigmentos fluorescentes de cores variadas para resultar em revestimentos decorativos (BIESTEK, 1984). Revestimentos compósitos geralmente apresentam desempenho muito melhor do que as tintas comuns como proteção de uma superfície. Por exemplo, propriedades anticorrosivas de revestimentos compósitos de níquel contendo partículas de Al_2O_3 pode melhorar a resistência à corrosão de 3 a 5 vezes, comparado a revestimentos comuns de Ni-Cr.

Revestimentos CMM também são empregados como revestimentos funcionais devido a suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, tais como elevada dureza, boa resistência ao desgaste, condutividade e estabilidade térmica. Particularmente, materiais formados por uma matriz de alumínio reforçada com SiC particulado têm sido utilizados na aplicação de pistões. O menor coeficiente de expansão térmica dos CMMs em comparação às ligas convencionais de alumínio permite a redução na folga entre o pistão e a parede do cilindro com um melhor desempenho (LIEW et al., 2013).

Em geral, carbetos são materiais muito duros de modo que quando combinados com uma matriz metálica adequada, um compósito com aplicações para corte, moagem e perfuração pode ser desenvolvido. Por exemplo, o corte de rochas na perfuração de poços petrolíferos é realizado por brocas com insertos de WC/Co, um compósito de matriz metálica. Revestimentos compósitos de Ni-diamante são sintetizados para ferramentas de moagem, incluindo arquivos de agulhas, brocas, etc. Algumas partículas possuem propriedades lubrificantes, incluindo grafite e politetrafluoretileno (PTFE) que podem formar revestimentos compósitos autolubrificantes com Cu, Ni, Fe e Cu-Sn (PARIDA, 2011; XIA et al., 2007).

A possibilidade de obter propriedades químicas desejáveis é outra razão pela qual os revestimentos CMMs tem sido utilizados consideravelmente. Geralmente, em ambientes atmosféricos e marinhos ou em presença de um meio químico, revestimentos compósitos de

matriz Ni ou Zn reforçados com partículas de SiO₂ e Al podem ser empregados devido às ótimas propriedades anticorrosivas (SRIVASTAVA et al., 2012). Verificou-se que os revestimentos compósitos de Ni-SiC têm uma resistência à corrosão muito melhor do que o revestimento de Ni quando expostos ao ambiente atmosférico. Sob condição de altas temperaturas, a superioridade dos revestimentos CMMs anticorrosivos permite que revestimentos compósitos de Ni-SiO₂ e Ni-ZrO₂ apresentem um bom emprego a 1000°C, e que suas propriedades antioxidantes sejam muito melhores do que os revestimentos de Ni comuns. Entretanto, CMMs podem melhorar a catálise de uma variedade de reações eletroquímicas. Por exemplo, a redução dos íons hidrogênio (H⁺) pode ser catalisada nos compósitos de Ni-WC, Ni-ZrO₂ e Ni-MoS₂ durante processos eletroquímicos (YANG, 2013; GUTIERREZ *et al.*, 2012; NAGARAJA *et al.*, 2011).

Além disso, para metais como Ag e Au que possuem elevada condutividade e baixa resistência de contato, e apresentam baixa dureza e baixa resistência ao desgaste, pode ser incorporada uma segunda fase composta por partículas ao metal para formar revestimentos compósitos. A resistência ao desgaste e condutividade podem ser melhoradas. Revestimentos CMMs tais como Ag-Al₂O₃, Ag-MoS₂, AgTiO₂, Au-WC, Au-SiC, etc., têm sido empregados como materiais de contato elétrico em diferentes equipamentos (NGUYEN e HENAGER JR, 2013; SAVOINI et al., 2012.)

2.2.2 Revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC

O níquel é um metal resistente amplamente utilizado na fabricação de revestimentos compósitos, entretanto, estudos mostram que suas propriedades mecânicas e químicas em sistemas compósitos podem ser melhoradas pela inserção de Co, formando uma matriz Ni-Co. Os compósitos obtidos a partir da matriz Ni-Co apresentam boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e magnetismo (DRYDEN et al., 2016; WANG et al., 2015).

A incorporação de uma segunda fase composta de partículas, tais como SiC particulado, caracterizada por uma elevada microdureza, boa estabilidade e resistência ao desgaste e à corrosão em elevadas temperaturas, poderia dotar os revestimentos de matriz Ni-Co de uma combinação única de propriedades, unindo as vantagens da liga Ni-Co e das partículas. Este fato conduz a uma extensa variedade de aplicações dos revestimentos compósitos baseados em Ni-Co na indústria automobilística, aeroespacial e em outros tipos de indústrias devido à sua boa adesão ao substrato, baixa tensão residual, elevada dureza e propriedades antidesgaste e anticorrosão (ÖZKAN et al., 2013; YANG, 2013).

A incorporação de partículas nano-dimensionadas exibe melhor performance do que as microdimensionadas. Há uma tendência na utilização de partículas de reforço com diâmetro inferior a 100 nm (GHAZANLOU et al. 2016). Estes revestimentos compósitos podem apresentar melhores propriedades mecânicas e químicas além de possuir aplicação em microtecnologia e em revestimentos de baixa espessura (DRYDEN et al., 2016; BAKHIT, 2015).

As pesquisas sobre revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC têm sido focados em três tópicos: investigação do efeito dos parâmetros na estrutura e propriedades dos revestimentos; caracterização e desempenho para várias aplicações industriais e modelagem do mecanismo de deposição e a cinética de crescimento na incorporação das partículas de SiC na matriz Ni-Co. A busca da otimização e utilização de outras técnicas também tem motivado alguns pesquisadores. Há estudos sobre a utilização de técnicas de eletrodeposição que utilizam corrente pulsada e corrente pulsada reversa que obtiveram revestimentos com propriedades satisfatórias (GHAZANLOU et al., 2016; YANG e CHENG, 2013a; RANJITH, KALAIIGNAN e PARUTHIMAL, 2010).

Yang (2013) investigou o efeito benéfico do Co^{2+} no revestimento co-depositado Ni-SiC. Os resultados mostraram que a presença de Co^{2+} no banho modifica a matriz de Ni para uma solução sólida de Ni-Co, que ajuda a refinar o tamanho de grão do revestimento nanocompósito e melhora o teor de SiC nanoparticulado disperso na matriz e, conseqüentemente, resulta em uma elevada microdureza.

Shi et al. (2006) investigaram a influência da concentração de nanopartículas, da densidade de corrente, agitação e temperatura do banho eletrolítico na composição e propriedades dos revestimentos de Ni-Co/SiC. Foi encontrado que a adição de SiC nanoparticulado ao eletrólito desloca o potencial de redução dos cátions de Ni e Co para valores mais negativos, entretanto, isto não afeta significativamente o mecanismo eletroquímico da reação. Os pesquisadores recomendaram preparar o revestimento compósito Ni-Co/SiC por eletrodeposição em um banho contendo 15 g/L a temperatura de 40°C, densidade de corrente de 20 mA/cm², e taxa de agitação de 120 rpm, sob substrato de cobre. A microdureza e resistência ao desgaste e à corrosão dos revestimentos preparados aumentaram com o aumento do teor de SiC no banho. Também foi demonstrado que as nanopartículas de SiC codepositadas estavam uniformemente distribuídas na matriz Ni-Co e isso contribuiu para o aumento significativo da microdureza e resistência ao desgaste dos depósitos estudados.

Estudo desenvolvido por Bakhit (2015) mostrou que o aumento na concentração de cobalto no banho eletrolítico aumentou o teor deste elemento em revestimentos de Ni-Co/SiC. Além disso, a incorporação de nanopartículas de SiC foi melhorada significativamente como uma função da concentração de cobalto. Foi observado que a morfologia da superfície estudada foi alterada de piramidal para esférica devido ao aumento do teor de cobalto. Adicionalmente, a estrutura de fase dos depósitos que antes era cúbica de face centrada, passou a coexistir no revestimento as fases cúbico de face centrada e hexagonal compacto, que exibiram dureza e resistência à corrosão mais elevadas.

Guglielmi (1972) desenvolveu um modelo para explicar a dispersão de partículas inertes em revestimentos metálicos definindo uma relação quantitativa entre a taxa de incorporação das partículas e os parâmetros do processo. Este modelo será detalhado mais adiante. No trabalho de Bahadormanesh e Dolati (2010), o modelo de Guglielmi para codeposição foi modificado para a condição de alta concentração de partículas. O modelo modificado foi empregado para explicar o efeito dos parâmetros na cinética de codeposição das partículas. Os resultados indicaram que uma elevação na densidade de corrente durante a codeposição resulta em duas consequências: a redução da adsorção física e uma elevada probabilidade de ocorrência de adsorção química.

2.3 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA PARA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CMMS

Geralmente, CMMSs podem ser produzidos por três diferentes metodologias que processam as matérias-primas em diferentes estados físicos: sólido (metalurgia do pó), líquido (deposição eletrolítica, fundição com agitação mecânica, conformação por spray, *squeeze casting* e processamento reativo), e vapor (deposição física de vapor). Em particular, a técnica de deposição eletrolítica destacou-se das demais técnicas devido às grandes vantagens que podem ser alcançadas. Desde a década de 90, uma ampla variedade de revestimentos compostos incorporando micro e nanopartículas inertes foram desenvolvidos pela técnica de deposição eletrolítica, e dentre as partículas utilizadas, podem ser citadas: Al₂O₃ (LIU et al., 2011), SiC (ÖZKAN et al., 2013), Cr (ZHAO, ZHOU e ZHANG, 2009), diamante (CHEN et al., 2002), SiO₂ (TUAWERI e WILCOX, 2006), Si₃N₄ (XIA et al., 2007), TiO₂ (PARIDA et al., 2011), ZrO₂ (ESPITIA-CABRERA et al., 2003), WC (HARSHA, DWIVEDI e AGRAMAL, 2007), etc.

2.3.1 Vantagens da técnica de deposição eletrolítica

Como mencionado anteriormente, a tecnologia de deposição eletrolítica não é a única maneira de fabricar revestimentos compósitos. Esta técnica destaca-se dos outros métodos de fabricação pelas vantagens únicas que estão listadas a seguir.

A temperatura de operação durante o processo de deposição eletrolítica é baixa quando comparado a métodos de trabalho que utilizam elevadas temperaturas, como por exemplo, a metalurgia do pó, cujas temperaturas de operação situam-se entre 500°C e 1000°C. Dessa forma, os métodos de trabalho à quente dificilmente são empregados para sintetizar CMMs com matérias orgânicas ou materiais de baixo ponto de fusão. Entretanto, a fabricação de revestimentos compósitos por deposição eletrolítica é conduzida em solução, com controle de temperatura geralmente entre 25°C e 60°C, não excedendo 90°C (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Além disso, não há reação ou difusão acontecendo na matriz e na segunda fase (partículas) de modo que as características do compósito são mantidas. Se houver qualquer necessidade de reação e difusão ocorrendo entre eles, um pós-tratamento térmico poderia ser conduzido de modo que os revestimentos compósitos sejam capazes de obter as novas propriedades (GHAZANLOU et al., 2016).

Uma segunda vantagem da deposição eletrolítica é o baixo custo pois os equipamentos são de uso comum e uma série de eletrólitos podem ser utilizados para fabricar vários revestimentos compósitos. Também seria possível modificar o equipamento sem grandes dificuldades de modo a suspender as partículas no eletrólito com a finalidade de melhorar as propriedades do revestimento (FURTADO, 2010).

As possibilidades de um revestimento compósito eletrodepositado podem ser diversas. Um tipo de matriz metálica é capaz de comportar muitos tipos de partículas com diferentes propriedades, enquanto um único tipo de partícula pode ser envolvido em diferentes matrizes metálicas para compor diferentes revestimentos. Além disso, através da modificação do eletrólito ou dos parâmetros de deposição, o teor das partículas no revestimento compósito tem uma grande faixa de variação, que permite o ajuste das propriedades dos revestimentos fabricados. Portanto, embora os revestimentos compósitos sejam compostos pela mesma matriz metálica e fase dispersa, as propriedades dos revestimentos, tais como características mecânicas, físicas e químicas podem ser alteradas pelo controle do processo de eletrodeposição. Devido a este recurso, “revestimentos compósitos com gradiente funcional” têm sido

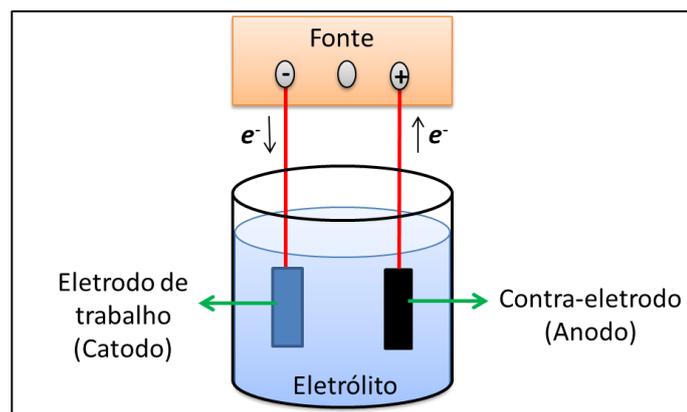
desenvolvidos, pelos quais as propriedades da superfície e da interface podem funcionar eficientemente devido à variação gradual do teor de partículas com a espessura do revestimento de forma a satisfazer necessidades específicas (YANG, 2013).

Também é possível economizar matérias-primas ao utilizar a técnica de deposição eletrolítica. Revestimentos compósitos podem ser depositados na superfície de um substrato barato para obter a mesma função que os componentes feitos de materiais valiosos. Desta forma, a deposição eletrolítica pode economizar matérias-primas e reduzir os custos para melhorar o desempenho econômico (PRASAD, 1996).

2.3.2 Aspectos gerais da deposição eletrolítica

A deposição eletrolítica ou eletrodeposição consiste essencialmente na imersão de um objeto a ser coberto em uma célula eletrolítica contendo um eletrólito e um contra eletrodo, seguido de uma conexão entre os dois eletrodos para uma fonte de energia externa, tornando o fluxo de corrente possível (Figura 2.2). O objeto a ser recoberto, conhecido como cátodo, é conectado ao terminal negativo da fonte alimentadora, de tal maneira que os íons metálicos são reduzidos a átomos metálicos que, eventualmente, formam o depósito na superfície. Quando mais de um elemento é depositado, este processo passa-se a ser chamado electrodeposição (FERREIRA, 2012; NUNES, 2007).

Figura 2.2- Esquema genérico para eletrodeposição em metais



Fonte: Autora

O eletrólito presente na célula eletrolítica é um condutor iônico onde espécies químicas contendo o metal de interesse são dissolvidas num solvente (sais simples ou complexos de metais) ou trazidos para o estado líquido para formar um sal fundido (OLIVEIRA et al., 2015). O solvente mais frequente é a água, mas frequentemente, vários compostos orgânicos e outros

líquidos iônicos tem sido empregados para determinados processos de eletrodeposição. Além dos íons e partículas a serem depositados, o banho eletrolítico possui vários constituintes associados, compreendendo o meio condutor necessário ao fluxo de corrente e funcionando também como agente tamponante do pH da solução do nível requerido (RANJITH, KALAIIGNAN e PARUTHIMAL, 2010).

O ânodo da célula eletrolítica é, geralmente, constituído do mesmo metal a ser depositado ou de um material altamente condutor, inerte e insolúvel no banho sob as condições atuantes. Como ânodos inertes, podem ser utilizadas placas de platina, titânio, grafita e aço inox, a depender das condições do meio. A deposição processa-se pela passagem de uma corrente através da célula, onde a fonte da força eletromotriz poderá ser uma bateria ou um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada retificada (FERREIRA, 2012). Devido à diferença de potencial imposta, os íons metálicos entram na solução por dissolução do ânodo (no caso de ânodo solúvel) e movem-se na direção do cátodo, sobre o qual são depositados em estado metálico. Em se tratando de ânodo do tipo insolúvel, a reação eletroquímica neste eletrodo consistirá na descarga de íons negativos (oxidação) e, usualmente em meio aquoso, pelo despreendimento de oxigênio e hidrogênio pela decomposição da água (OLIVEIRA et al., 2015).

2.3.3 Processos que ocorrem na interface metal-solução e modelos teóricos para eletrodeposição de compósitos de matriz metálica

A transferência de carga na interface entre o eletrodo e solução causa redução (Equação 2.3) ou oxidação (Equação 2.4) de alguma espécie presente no eletrólito ou no eletrodo.

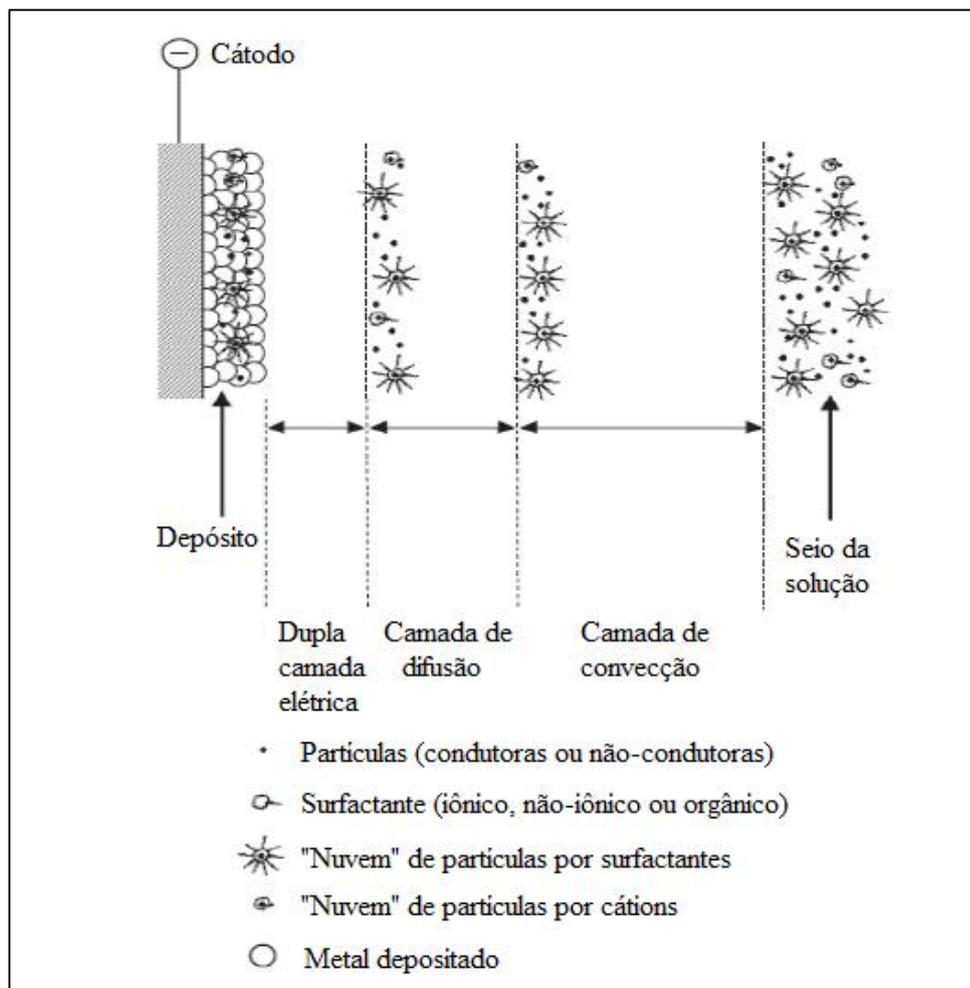


O processo total é guiado pela Lei de Faraday (Equação 2.5), onde “N” corresponde ao número de mols envolvidos, “q” corresponde à carga, “n” é o número de mols de elétrons trocados e “F” representa a constante de Faraday (96.500 C/mol) (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; BRENNER, 1963). Pela Lei de Faraday, a quantidade de todos os elementos liberados no cátodo ou no ânodo, durante eletrólise, é proporcional à quantidade de carga que passa através da solução pela Equação 2.5.

$$N = \frac{q}{nF} \quad (2.5)$$

Apesar da simplicidade da forma termodinâmica da Equação 2.5, existem vários processos intermediários que ocorrem entre o deslocamento dos íons metálicos do seio da solução até a sua incorporação à rede cristalina do substrato na forma de átomo metálico (BARD, 2001). A Figura 2.3 mostra esquematicamente o processo envolvido na codeposição de partículas no crescimento das camadas metálicas durante a deposição eletrolítica (LOW, WILLS e WALSH, 2006).

Figura 2.3- Mecanismos de codeposição de partículas em uma deposição de metal



Fonte: Adaptado de LOW, WILLS e WALSH, (2006).

O processo de incorporação da partícula na matriz metálica durante a eletrocodeposição pode ser descrito através das etapas a seguir:

- Transferência das partículas do seio da solução até a superfície do cátodo;
- Interação e adsorção das partículas com a superfície do eletrodo;
- Incorporação das partículas pelo crescimento da matriz metálica.

O primeiro modelo que foi proposto para explicar a deposição eletrolítica de um metal reforçado com partículas foi proposto por Guglielmi (1972). De acordo com esse mecanismo, o processo de eletrodeposição ocorre em duas etapas. Primeiramente, as partículas são fracamente adsorvidas na superfície do cátodo pelas forças de Van der Waals com um alto grau de cobertura superficial, que pode ser descrito pela isoterma de adsorção de Langmuir. Em segundo lugar, as partículas são fortemente adsorvidas na superfície, pelas forças de Coulomb sob o efeito do campo elétrico aplicado, e incorporadas pelo crescimento da matriz metálica.

De acordo com o modelo de Guglielmi (1972), a fração de volume de partículas incorporadas, α , pode ser expressa na Equação 2.6 como:

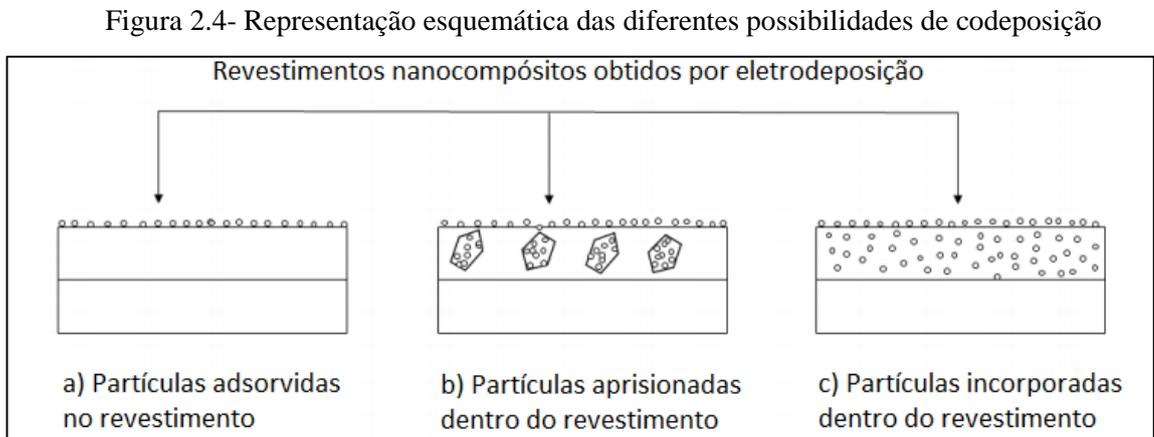
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{zF\rho_m V_o}{M_m i_o} \cdot e^{(B-A)\eta} \cdot \frac{kc_b}{kc_b+1} \quad (2.6)$$

Onde M_m e ρ_m são a massa molar e a densidade do metal depositado, respectivamente; i_o é a densidade de corrente escolhida, z é a valência do metal eletrodepositado, F é a constante de Faraday, η é o sobrepotencial do eletrodo, c_b é a concentração das partículas no seio da solução e k é a constante da isoterma de Langmuir. A principal limitação deste modelo é que informações importantes são negligenciadas como tamanho da partícula e hidrodinâmica, ou seja, a transferência de massa das partículas. Apesar desta limitação, o mecanismo proposto por Guglielmi tem sido amplamente aceito, permitindo considerar quantitativamente a influência da concentração de partículas e da densidade de corrente na taxa de incorporação das partículas no revestimento (WANG, CHENG e WEI, 2003).

Brenner (1963) propôs um mecanismo composto de cinco etapas consecutivas, as quais podem ser identificadas durante o processo de codeposição de partículas inertes: (1) formação das nuvens iônicas nas partículas; (2) transferência de massa das partículas por convecção em direção ao cátodo (substrato); (3) transferência de massa das partículas para a superfície do cátodo por difusão através de uma camada limite hidrodinâmica; (4) adsorção dos íons livres e íons eletroativos adsorvidos sobre as partículas no cátodo e, finalmente; (5) eletrorredução dos íons adsorvidos acompanhado da incorporação das partículas durante o crescimento da matriz metálica.

O modo de incorporação das partículas na matriz metálica depende principalmente dos parâmetros do processo de deposição eletrolítica. Alguns dos principais parâmetros incluem a densidade de corrente aplicada, a velocidade de agitação do banho e a composição do eletrólito.

Um diagrama esquemático da incorporação ou aprisionamento de partículas em uma matriz metálica é mostrado na Figura 2.4.



Fonte: Adaptado de Malatji e Popoola (2016)

A agitação do banho permite que as partículas sejam transportadas para o cátodo, enquanto a densidade de corrente aplicada e a composição do eletrólito são responsáveis pela formação das “nuvens” iônicas em torno das partículas introduzidas. Existem três possibilidades de incorporação das partículas na matriz metálica (MALATJI e POPOOLA, 2016):

- Revestimentos que são apenas cobertos por partículas adsorvidas em sua superfície (Figura 2.4-a);
- Revestimentos que contém aglomerados de partículas aprisionadas de maneira não-uniforme (Figura 2.4-b) e
- Revestimentos contendo partículas aprisionadas de maneira uniforme na matriz metálica (Figura 2.4-c).

A maneira pela qual as partículas são incorporadas ao revestimento determina a qualidade do depósito obtido. Revestimentos contendo partículas uniformemente distribuídas e realmente aprisionadas apresentam propriedades superiores às demais formas de incorporação.

2.3.4 Efeitos paramétricos na deposição eletrolítica de compósitos de matriz metálica

A dispersão física de partículas inertes no eletrólito e a eletromigração das partículas em direção à superfície do cátodo são reconhecidos como dois processos comuns que estão

envolvidos na incorporação das partículas em revestimentos metálicos durante a deposição eletrolítica (LOW, WILLS e WALSH, 2006).

A codeposição de partículas nano-dimensionadas com revestimentos metálicos pode ser influenciada por uma série de parâmetros, incluindo o banho eletrolítico (composição, concentração, temperatura, agitação e aditivos); padrão de corrente (corrente direta, corrente pulsada e corrente de pulso reverso); características da partícula (tamanho, forma e volume), e as características do eletrodo. Muitos testes têm sido realizados para investigar os efeitos dos parâmetros na codeposição de nanopartículas (AHMAD e MOHAMED, 2014; KUMAR, KALAINAN e MURALIDHARAN, 2013; NGUYEN e HANAGER, 2013; ÖZKAN et al., 2013).

Uma vez que o teor de nanopartículas incorporadas ao revestimento é associado à adsorção das partículas durante a deposição eletrolítica, existe uma maior possibilidade das partículas se adsorverem no revestimento quanto maior sua concentração no eletrólito. Portanto, no emprego de métodos de deposição apropriados para mitigar a aglomeração de partículas (agitação da solução) deve haver o cuidado para que este método não cause a dessorção das nanopartículas da superfície do cátodo durante a redução da matriz metálica. A agitação excessiva pode ocasionar uma diminuição na quantidade aprisionada no revestimento e, por isso, deve ser feita uma consideração balanceada sobre adsorção e aglomeração das nanopartículas no revestimento (GHAZANLOU et al., 2016).

Tem sido demonstrado que, à medida que o tamanho das nanopartículas torna-se menor, mais partículas podem ser incorporadas por unidade de volume do revestimento. Shao et al. (2002) encontrou que a quantidade de partículas de Al_2O_3 de 50 nm em um revestimento de níquel foi muito maior do que a quantidade de partículas de Al_2O_3 300 nm no revestimento. Outra investigação mostrou que nanopartículas de SiC de 20 nm podem levar a uma maior dispersão em um revestimento de níquel do que partículas de 1 μm (2004).

A influência da temperatura na composição do revestimento e, conseqüentemente, teor de nanopartículas tem sido estudado e associado às propriedades do revestimento. Geralmente, temperaturas mais elevadas podem melhorar a atividade das nanopartículas no banho eletrolítico, o que pode ser benéfico para a codeposição do material nanoparticulado (VAEZI, SADRNEZHAAD e NIKZAD, 2008). Entretanto, quando a temperatura do banho é demasiadamente elevada, o movimento termodinâmico dos íons metálicos é significativamente elevado, o que dificulta a incorporação das nanopartículas no revestimento.

Conforme referido, a fim de incorporar as nanopartículas inertes no revestimento metálico, a suspensão e solvatação (“nuvem”) das partículas deve ocorrer uma vez que elas necessitem de mais energia do que os íons metálicos para a difusão e convecção até a superfície do cátodo (substrato). Assim, a uma baixa densidade de corrente catódica, espera-se depositar íons metálicos, em vez de nanopartículas, na superfície do cátodo (ÖZKAN et al., 2013). Com a elevação da densidade de corrente catódica, mais energia é fornecida para promover a convecção e difusão da “nuvem” de nanopartículas, resultando no aumento do teor de nanopartículas no revestimento. Contudo, quando a densidade de corrente aplicada excede um determinado valor, nenhum efeito adicional é observado na mobilidade das partículas, mas ainda aumenta progressivamente a mobilidade dos íons metálicos. Por esse motivo, a concentração de nanopartículas em torno da superfície do cátodo diminui, causando a redução do teor de nanopartículas no revestimento (YANG, 2013).

Além disso, a agitação do banho eletrolítico deve manter as nanopartículas suspensas no eletrólito e transportar efetivamente as partículas até a superfície do cátodo. Isto eleva a porcentagem de nanopartículas no revestimento (PRASAD, 1996). No entanto, uma agitação excessiva pode criar forças hidrodinâmicas vigorosas no eletrólito, removendo as partículas da superfície do cátodo antes de serem incorporadas ao revestimento e, então, reduzir o teor de partículas no depósito (BAKHIT, 2015).

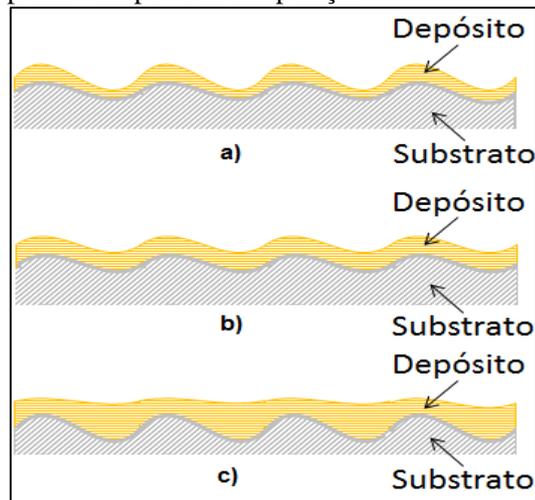
Várias formas de utilização da densidade de corrente para obter depósitos tem sido utilizadas para possibilitar a incorporação de concentrações mais elevadas de partículas, entre elas, a eletrodeposição por corrente direta e corrente pulsada tem sido adotadas. Por exemplo, revestimentos nanocompósitos de Ni-W/TiO₂ foram preparados na superfície do aço carbono através da eletrodeposição por corrente direta e por corrente pulsada por Kumar et al. (2013).

Um outro fator de grande importância na deposição eletrolítica é a preparação da superfície sobre a qual serão produzidos os revestimentos. É fundamental que, inicialmente, a superfície esteja perfeitamente limpa, livre de depósitos, produtos de oxidação e gorduras (FERREIRA, 2012). Parte destas substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados), detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio originados de ácidos fracos). Depois dessa limpeza, ainda resta sobre a superfície do substrato uma camada de óxidos metálicos que podem ser removidos através de abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço, lixas d’água) ou por decapagem química

com soluções ácidas (OLIVEIRA et al., 2015). Finalizando o processo de limpeza, o objeto deve ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme, completamente limpa.

Devem ser mencionadas ainda, as operações posteriores à deposição: lavagem, secagem, que podem ser seguidas de um polimento adequado com abrasivos leves, como trípoli, rouge, alumina, pedra-pomes, dependendo das características do produto obtido (RANJITH, KALAIIGNAN e PARUTHIMAL, 2010). A depender da rugosidade da superfície e da capacidade do metal preencher, durante a eletrodeposição, as pequenas ranhuras e arranhões deixados após o polimento, o depósito pode assumir três tipos de perfis de revestimento (Figura 2.5). Fica clara, então, a importância do preparo adequado da superfície para que o revestimento obtido possua características uniformes e homogêneas em toda a extensão da peça.

Figura 2.5 – Tipos de perfis do revestimento produzido por eletrodeposição



Legenda: a) nível negativo; b) nível geométrico c) nível verdadeiro. Fonte: Adaptado de Brenner (1963).

As variáveis de deposição estão intrinsecamente relacionadas de forma que, se uma delas for alterada, as demais também deverão ser, considerando que nenhuma variável ou parâmetro tem efeito independente (OLIVEIRA et al., 2015). Assim, as condições experimentais podem ser alteradas visando um controle sobre a formação e crescimento dos eletrodepósitos, para que estes possuam propriedades como, por exemplo, brilho, dureza, aderência e condutividade elétrica. Dependendo do arranjo de átomos na rede cristalina, é possível obter depósitos com estruturas distintas.

Depósitos de granulação grossa, em forma de espirais ou pirâmides, podem ser formados quando a velocidade de crescimento dos cristais é superior à velocidade de nucleação (FERREIRA, 2012). Depósitos de granulação fina, de formato regular e homogêneo, são

resultados quando a velocidade de crescimento dos cristais é comparável à velocidade de nucleação. Já depósitos pulverulentos ocorrem quando os cristais não conseguem crescer, pois sua velocidade de crescimento é inferior à velocidade de nucleação (GARCIA, 2012).

2.3.5 Tipos de codeposição

Os banhos eletrolíticos, por si só, não exibem quaisquer características especiais, mas é o processo de revestimento (junção do banho, da passagem de corrente, e os efeitos das variáveis sobre a composição do depósito) que caracteriza cada um dos cinco tipos de depósitos. O efeito das variáveis sobre a composição da liga depositada é mais bem estudado a partir da classificação dos processos em cinco tipos: codeposição regular, codeposição irregular, codeposição equilibrada, codeposição anômala e codeposição induzida (BRENNER, 1963). Qualquer um dos cinco tipos de codeposição pode ocorrer em banho contendo íons complexos e esta divisão não é arbitrária, mas, é baseada nas especificidades únicas de cada tipo.

- **Codeposição regular**

A codeposição regular é normalmente regida por fenômenos difusionais, cuja teoria auxilia na previsão dos efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito. As variáveis do processo são determinadas pelas concentrações dos íons metálicos na camada de difusão catódica. A porcentagem do metal mais nobre no depósito aumenta em função direta dos seguintes fatores: o aumento na composição total do metal no banho, a diminuição da densidade de corrente, a elevação da temperatura do banho e o aumento da agitação mecânica do mesmo; os quais incrementam o conteúdo do íon metálico na camada de difusão do cátodo (BRENNER, 1963). A codeposição regular muito provavelmente ocorrerá em banhos contendo íons simples do metal, mas poderá ocorrer em banhos contendo íons complexos. É altamente provável que ela ocorra em banhos nos quais os potenciais de equilíbrio dos metais estejam bem distanciados e com que não formem soluções sólidas (PRASAD, 1996).

- **Codeposição irregular**

A codeposição irregular é caracterizada pelo maior grau de influência do potencial de ativação do que pelo fenômeno da difusão. O efeito de algumas variáveis de deposição na composição do revestimento são de acordo com a teoria da difusão, entretanto, outros efeitos são contrários à teoria da difusão. O efeito das variáveis de deposição sobre a composição do depósito é muito menor do que sobre os sistemas de deposição regular de ligas. A codeposição irregular, muito provavelmente, ocorrerá em soluções de íons complexos, particularmente com

sistemas cujos potenciais de equilíbrio dos metais que estão sendo depositados, são marcadamente afetados pela concentração dos agentes complexantes. É possível que a codeposição irregular ocorra em sistemas nos quais os potenciais dos metais que estão sendo depositados estejam próximos e com metais que formam soluções sólidas (BARD e FALKNER, 2001).

- **Codeposição de equilíbrio**

Este tipo de codeposição está caracterizado pela deposição de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais depositáveis, ou seja, a razão molar dos íons metálicos é equivalente à razão molar dos metais eletrodepositados. O sistema em equilíbrio é singular, porque a relação dos metais no depósito é a mesma que existe no banho (PRASAD, 1996).

- **Codeposição anômala**

Ocorre quando o metal menos nobre deposita-se preferencialmente. Com um determinado banho de deposição, a codeposição anômala ocorrerá apenas sob certas condições de concentração e variáveis operacionais, não ocorrendo aleatoriamente e, por esta razão, ocorre raramente. Ela está mais frequentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um ou mais dos três metais do grupo do ferro (ferro, níquel e cobalto) e pode ocorrer em banhos contendo íons simples e complexos de metais. O fenômeno vem sendo estudado por vários trabalhos uma vez que a sua elucidação proporcionara um grande avanço no conhecimento disponível sobre a polarização dos eletrodos em geral e, em particular, a deposição de ligas (BRENNER, 1963).

- **Codeposição induzida**

A codeposição induzida ocorre quando um dos componentes, como molibdênio, tungstênio ou carbeto de silício, não podem ser depositados isoladamente. Apesar deste fato, estes componentes podem ser depositados facilmente se houver a presença de metais do grupo do ferro. Os metais que estimulam a deposição são chamados de metais indutores e, os que não se depositam individualmente, recebem o nome de metais relutantes. Os efeitos das variáveis da deposição sobre a composição das ligas de codeposição induzida são mais errantes e imprevisíveis do que os efeitos sobre a codeposição de ligas de qualquer dos outros tipos de deposição (BARD e FALKNER, 2001).

É possível classificar os três primeiros tipos de codeposição em sistemas de deposição normal, onde o metal mais nobre é depositado preferencialmente, ao contrário dos dois últimos, em que o metal menos nobre tem preferência.

2.4 DEFEITOS COMUNS EM REVESTIMENTOS COMPÓSITOS

Em comparação com os metais, os materiais compósitos têm a desvantagem de serem mais susceptíveis aos danos. Estes podem ocorrer durante as fases de processamento da matéria-prima, fabricação da peça, manuseio, transporte e armazenagem. Possuem diversas formas como descontinuidades das fibras, porosidade, delaminações, áreas pobres ou ricas em reforço ou em operações que envolvam abrasão e/ou erosão (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Quando um compósito é exposto aos efeitos ambientais, como temperatura, umidade e radiação ultravioleta, as suas propriedades físicas e mecânicas podem sofrer degradações. A maior parte dos danos é resultado de impactos de baixa energia, que originam danos imperceptíveis à inspeção visual. Algumas vezes, esses danos são provocados por impactos de alta energia, podendo causar delaminações e fratura (LEVY NETO e PARDINI, 2006).

Segundo Rezende, Costa e Botelho (2011), os principais defeitos em materiais compósitos podem ser classificados como dispostos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Defeitos comuns em materiais compósitos

Tipo de defeito	Especificação do defeito
Lasca	Um pequeno pedaço quebrado na borda ou na superfície
Rachadura	Uma separação real do laminado, visível na superfície oposta, e se estendendo através da espessura.
Micro rachaduras	Rachaduras finas ou sob a superfície de um laminado.
Delaminação de borda	Separação das camadas de materiais à beira de um laminado.
Delaminação interna	Separação das camadas de um material em um laminado.
Inclusões (metálico)	Partículas metálicas incluídas em um laminado.
Inclusões (não metálico)	Partículas não metálicas incluídas em um laminado.
Fratura	Ruptura da superfície do laminado sem penetração total.
Bolha de ar	Aprisionamento de ar dentro e entre as camadas de reforço.
Casca de laranja	Superfície irregular que se assemelha a uma casca de laranja.
Borbulha	Pequena elevação, aguda ou cônica, na superfície de um laminado.
Pites	Cratera na superfície de dimensão da mesma ordem de grandeza que sua profundidade.
Porosidade	Presença de numerosos poços visíveis.

Um dos principais defeitos observados em revestimentos compósitos 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. Outro defeito muito comum encontrado na área em estudo deste trabalho é a delaminação, que pode ser originada também por mau processamento do material compósito ou ser ocasionada ainda por propagação de trinca ocasionada por esforço ou até por ação química de corrosão. Esta trinca pode conduzir a uma infiltração no revestimento e gerar um deslocamento do material compósito em seu substrato, que pode ser outra camada de compósito ou até uma base metálica onde este foi aplicado (CECCONELLO, 2006; MAUL, 2001).

Alguns defeitos 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).

Poros em revestimentos eletrodepositados 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 (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Em revestimentos cristalinos, segundo 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. De modo geral, pode-se dizer que a porosidade diminui na seguinte ordem:

revestimentos mistos (amorfo e micro cristalinos) > revestimentos cristalinos > revestimentos amorfo (CECCONELLO, 2006).

2.5 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS

Técnicas que têm sido utilizadas para a caracterização da estrutura e das propriedades do CMMs incluem microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), teste de microdureza, ensaios eletroquímicos de corrosão, etc. Por exemplo, Zimmerman et al. (2002) utilizou as técnicas de MEV, DRX e MET para caracterização microestrutural dos revestimentos compósitos fabricados. A concentração das partículas no revestimento foi determinada por EDS, e a microdureza foi medida pelo ensaio de microdureza Vickers. Özkan et al. (2013) avaliou o comportamento anticorrosivo do revestimento Ni-SiC através de curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A seguir, são apresentadas algumas técnicas comumente utilizadas para a avaliação superficial de corpos-de-prova.

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que serve para analisar a microestrutura de um determinado material. Esta análise é muito importante, pois permite: entender as correlações microestrutura-defeitos-propriedades; e prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

Nesta técnica, a amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons de alta energia. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia e cristalografia). À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações superficiais. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (MALISKA, 2004; GOODHEW e HUMPHREYS, 2001).

O microscópio eletrônico de varredura tem seu potencial melhor utilizado com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise dos

raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região sub-micrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações do percentual da composição química dentro de um grão (MALISKA, 2004). A Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) é aplicada em conjunto com o MEV.

2.5.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica da Difração de Raios X tem grande importância na análise microestrutural do material uma vez que fornece informações sobre a natureza e orientação dos cristais, permitindo identificar as fases e estruturas cristalinas presentes no material. Além disso, é possível obter a proporção das fases presentes na amostra, as quais são proporcionais às áreas dos picos obtidos na análise (RAMANAUSKAS et al., 2004). O funcionamento do DRX é devido à incidência de raios X sobre a amostra que gira em torno do seu próprio eixo. O feixe de raios X é difratado somente quando são satisfeitas as condições geométricas definidas pela lei de Bragg (representada pela Equação 2.7), que relaciona o ângulo formado entre os raios X incidentes e a superfície da amostra, o comprimento de onda e o espaçamento interplanar da amostra (GEMELLI, 2001).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.7)$$

As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas deve ser de aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular. Desta forma, um difratograma de uma substância cristalina apresenta um conjunto de picos em diferentes valores de 2θ e com diferentes intensidades que são características do composto que está sendo analisado, permitindo a identificação da composição química da amostra (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2009).

Para a identificação de fases cristalinas, um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos é mantido atualizado pelo International Center for Diffraction Data – ICDD.

Informações referentes a mais de 70 000 compostos cristalinos estão disponíveis, tais como, a posição dos picos, de acordo a distância interplanar e a intensidade dos picos, cujas identificações são realizadas por comparações entre os resultados obtidos nas análises de DRX e as cartas de identificação. É importante ressaltar que a dificuldade de identificação de um

composto aumenta progressivamente com a elevação do número de fases cristalinas presentes na amostra (MANSUR et al., 2012).

Através da interpretação dos dados obtidos no difratograma, é possível extrair informações sobre os revestimentos compósitos de matriz metálica, como textura cristalográfica. A distribuição das orientações cristalográficas dentro de um policristal em muitos casos não é aleatória e é chamada textura cristalográfica. Esta orientação cristalográfica preferencial afeta as propriedades físicas e mecânicas do material devido à anisotropia de propriedades dos cristais, individualmente (RAMANAUSKAS et al., 2004). Pode ser utilizada a Equação 2.8 para o cálculo da textura cristalográfica (KEIJSER et al., 1982):

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum(I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

Onde $I_{(hkl)}$ é a intensidade do determinado pico obtido na amostra e $I_{0(hkl)}$ é a intensidade de uma amostra padrão orientada, isto é, dos dados do JCPDS.

O estudo da textura cristalográfica de um revestimento compósito de matriz metálica pode levar à compreensão da aplicação prática do material, bem como conduzir à obtenção de conclusões importantes sobre os mecanismos de mudança da microestrutura policristalina envolvidos nos processos durante a produção e otimização do revestimento. Por isso, a textura é uma ferramenta muito importante para o estudo dos mecanismos que ocorrem nos processos metalúrgicos (deformação plástica, recristalização, solidificação, etc.) e fornece informações sobre a produção do material e de seu posterior desempenho, como por exemplo, possibilidade de aplicação contra a corrosão (MALATJI e POPOOLA, 2016).

Para o cálculo do tamanho de grão, pode ser utilizado o método do *Single Line* (equação de Scherrer) baseado nas linhas de difração do plano de maior intensidade em todas as amostras. Ao adotar a função PseudoVoigh, a amplitude integrante pode ser calculada utilizando valores de intensidade de pico dos perfis. O componente de Cauchy (β_C) do perfil pode ser obtido através da fórmula empírica da Equação 2.9 (SRIVASTAVA et al., 2007):

$$\frac{\beta_C}{\beta} = 2,0207 - 0,4803 \left(\frac{2w}{\beta}\right) - 1,7756 \left(\frac{2w}{\beta}\right)^2 \quad (2.9)$$

Onde w é a largura do pico à meia altura e β é a amplitude integrante. Durante o cálculo, pode-se assumir que o tamanho do grão, $t = \frac{\lambda}{\beta_C \cdot \cos\theta}$, onde λ e θ são o comprimento de onda e o ângulo de difração.

As intensidades dos picos de difração da amostra a ser analisada (que apresenta textura) são comparadas com as intensidades dos respectivos picos de uma amostra praticamente isenta de textura (padrão), e determinadas experimentalmente através da análise de DRX de uma amostra em forma de pó compactado. Apesar da determinação da amostra estar na forma de pó, o que não ocorre na análise de revestimentos compósitos, muitos trabalhos vêm sendo realizados comprovando que o cálculo textura cristalográfica pode ser realizado para amostras sólidas e planas (RAMANAUSKAS et al., 2004).

2.5.3 Microdureza Vickers

A dureza é a resistência à penetração de um metal duro no outro. Os ensaios de dureza são executados em equipamentos de penetração correlacionados a deformação e resistência dos materiais. Esta propriedade é largamente utilizada para especificar e comparar materiais, bem como nos estudos de pesquisas mecânicas e metalúrgicas (SOUZA, 1982).

A dureza Vickers (HV) consiste em um ensaio que causa uma impressão sobre a superfície do material através da penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga. O termo “microdureza” usualmente se refere a indentações estáticas provocadas por cargas menores que 1 kgf. O valor de microdureza obtido é calculado com base na relação entre a carga aplicada (F) e a área de impressão permanente (A). Entretanto, o microdurômetro não fornece o valor da área da impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide. Conhecendo as medidas das diagonais, é possível calcular a diagonal média (d) e a área da impressão deixada pela pirâmide de base quadrada. Essa relação é expressa pela Equação 2.10 (LEVY NETO e PARDINI, 2006):

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}} = \frac{F \cdot 2 \operatorname{sen} 68^\circ}{d^2} \Rightarrow HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2} \quad (2.10)$$

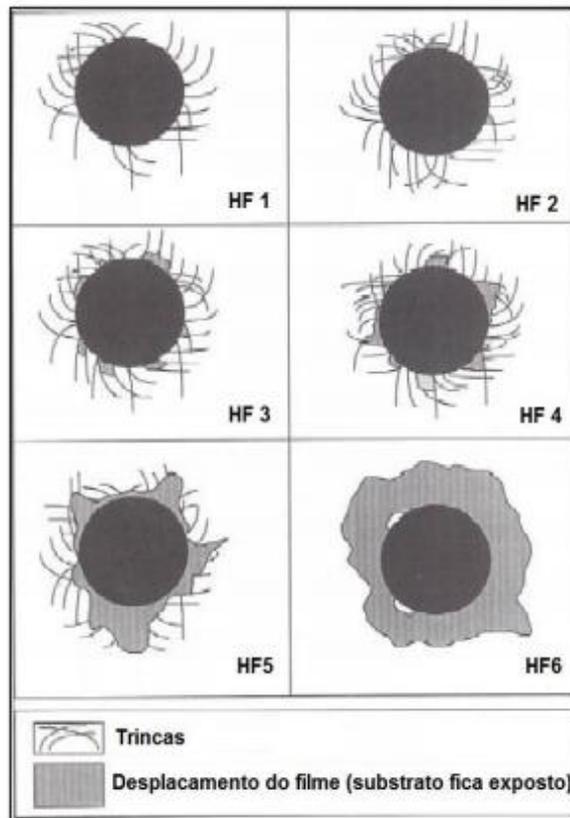
Na fórmula anterior, a carga deve ser expressa em quilograma-força (kgf) e o comprimento da diagonal média deve ser expresso em milímetros (mm). No entanto, o equipamento utilizado calcula automaticamente e fornece o valor final. Para revestimentos compósitos de matriz metálica, a adição de um reforço cerâmico provoca um aumento na dureza do material e que, pra maiores frações de reforço incorporado à matriz, é esperado os maiores valores de dureza (RESENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

2.5.4 Teste de aderência Rockwell C

Para avaliar a aderência de filmes finos, pode-se realizar o teste de indentação Rockwell C, seguindo as diretrizes contidas na *Verein Deutscher Ingenieure 3824* (VDI 3824). Devido à impossibilidade de determinar as forças de adesão atuando entre o revestimento e o substrato (VIDAKIS, ANTONIADIS, BILALIS, 2003), algumas metodologias podem ser adotadas para classificar a adesão, sendo que elas sofrem influência por todas as propriedades do compósito formado, como dureza, módulo de elasticidade, tensões internas, resistência à quebra e espessura da camada, entre outras (VEREIN DEUTCHER INGENIEURE, 2001).

O teste de aderência Rockwell C da VDI 3824 avalia o tamanho e o tipo de delaminação e fissuras formadas em torno da impressão do indentador conforme os padrões da Figura 2.6 para as indentações que apresentem os padrões semelhantes a HF 1, HF 2, HF 3 e HF 4, pode-se considerar que a adesão da camada ao substrato é boa. Para HF 5 e HF 6, a aderência pode ser insatisfatória (VEREIN DEUTCHER INGENIEURE, 2001).

Figura 2.6- Padrões para avaliação da aderência de uma camada ao substrato.



Fonte: Adaptado de VEREIN DEUTCHER INGENIEURE (2001).

De acordo com Betiuk (2012), as características do teste:

- Rápido e fácil, utiliza o durômetro Rockwell C padrão;
- Permite uma comparação qualitativa para um determinado sistema de revestimento/substrato;
- Não aplicável para comparação de sistema de revestimento/substrato diferentes;
- Adequado para substratos com dureza na faixa de 55 HRC a 70 HRC; para outros materiais, as cargas de teste podem ser adaptadas, desde que todos os substratos tenham a mesma dureza;
- Existem algumas limitações para aplicar o teste em revestimentos depositados por deposição química de vapor (CVD).

2.5.5 Técnicas eletroquímicas de estudo da corrosão

Várias técnicas são empregadas para a constatação e avaliação da corrosão, entre elas encontram-se as técnicas eletroquímicas. Estas técnicas, além de analisarem a corrosão como fenômeno eletroquímico, apresentam grande confiabilidade e são técnicas aceleradas de avaliação, não demandando longos períodos de ensaio.

2.5.5.1 Medida do potencial de corrosão (E_{corr})

O potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial de circuito aberto (OCP) é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. O E_{corr} é uma representação entre os processos anódicos e catódicos que ocorrem na interface eletroquímica. O conhecimento do E_{corr} pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos. Através do acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é possível avaliar se houve degradação do material, o tempo de estabilização do processo corrosivo e se os produtos de corrosão promoveram proteção ao material (WOLYNEC, 2013).

O potencial de corrosão consiste na medida da diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, colocados em contato com um meio, onde o eletrodo é constituído do metal analisado. De acordo com os potenciais obtidos, têm-se a probabilidade de ocorrer corrosão. Existe uma correlação entre o E_{corr} e a condição de haver corrosão. Esta medida é uma técnica não destrutiva, não necessita de equipamentos caros e é um dos

parâmetros eletroquímicos mais fáceis de determinar experimentalmente (WOLYNEC, 2013). Por causa desta simplicidade, a medida do potencial de corrosão tem sido utilizada também em estudos de corrosão influenciada por micro-organismos por muitos anos, e pode ser aplicada tanto em laboratório como em campo (TICIANELI e GONZALEZ, 2013).

As medidas de potencial de corrosão são realizadas em função do tempo de imersão. De acordo com Nagaraja et al. (2011), geralmente o aumento do potencial indica que o meio tem tendência oxidante com possibilidade de formação de filmes protetores (óxidos do metal ou filmes inibidores). Ao contrário, se o potencial diminui é porque o meio apresenta características redutoras ou não oxidantes, e pode indicar dissolução ativa ou formação de filme catódico.

2.5.5.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

O método da impedância eletroquímica ou método de impedância AC, também conhecido como espectroscopia de impedância eletroquímica, aplica um potencial de eletrodo de corrente alternada com diferentes valores de frequência (GENTIL, 2011). A espectroscopia de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

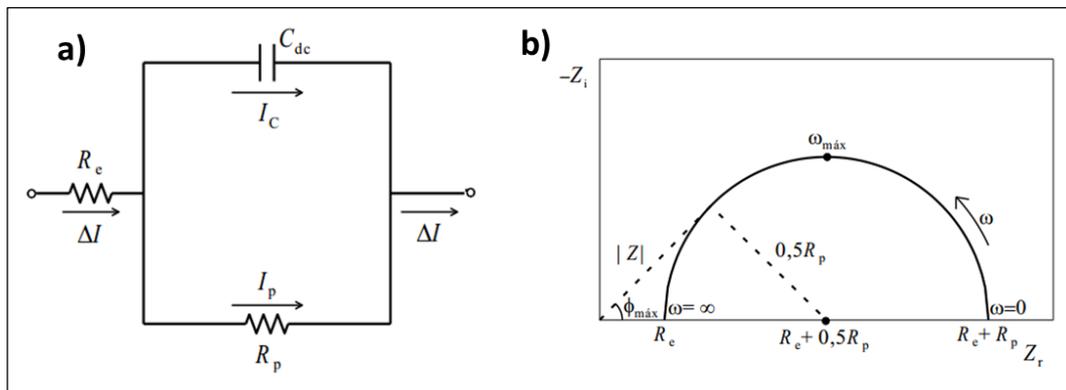
As medidas de impedância eletroquímica podem ser realizadas de acordo com o arranjo de uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência conectados a um potenciostato que, por sua vez, é controlado por um microcomputador acoplado com um detector de resposta em frequência. A aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento (GARCIA, 2012; DENARO, 1974).

A interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representado por um circuito elétrico equivalente ao da Figura 2.8-a, onde é considerado que as reações envolvidas são de natureza simples. Para um processo de corrosão que pode ser representado pelo circuito da Figura 2.8-a, os valores experimentais $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$, determinados pela técnica de impedância, deverão satisfazer a Equação 2.11 (WOLYNEC, 2013).

$$\left[Z_r - \left(R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.11)$$

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais pode ser seguida através da representação gráfica de Nyquist, onde os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ são representados diretamente num gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Assim, para um processo corrosivo que satisfaça o circuito equivalente da Figura 2.7-a e, portanto, a Equação 2.11, a representação de Nyquist é indicada na Figura 2.7-b (WOLYNEC, 2013).

Figura 2.7-a) Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. b) Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo relacionado a a).



Fonte: (WOLYNEC, 2013)

Esta representação acima é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de fase (ω) estão do lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{máx}$ e, para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e . Também é possível fazer a representação linear dos dados experimentais, entretanto este tópico não será abordado (WOLYNEC, 2013).

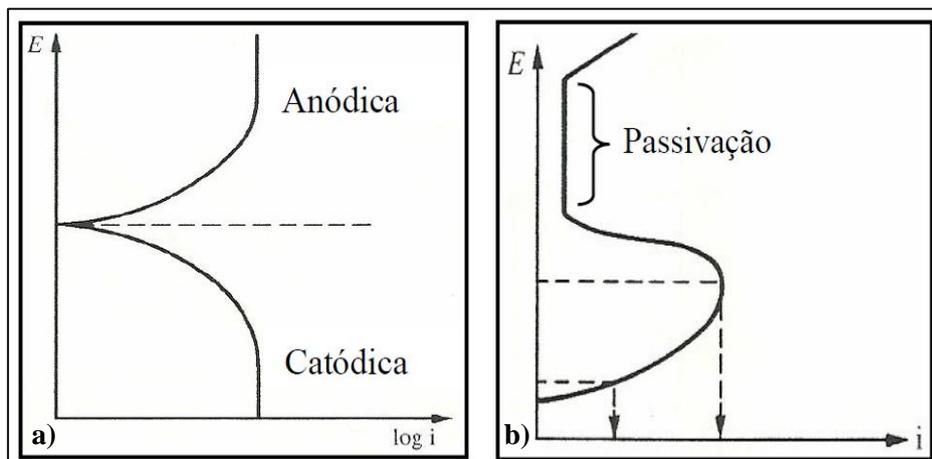
Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização e, os declives de Tafel têm que ser determinados pelo método das curvas de polarização.

2.5.5.3 Curvas de polarização

A técnica de curvas de polarização consiste na aplicação de sobrepotenciais em relação ao potencial de corrosão, tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo, assim, uma polarização no metal e medindo simultaneamente a corrente que circula entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. As curvas de polarização permitem, pela observação da magnitude dos valores numéricos de corrente medidos e das formas que descrevem após plotadas, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento (NUNES, 2007).

Segundo Gentil (2011), por meio das curvas de polarização é possível obter informações sobre a morfologia do ataque (localizado ou generalizado), efeito de revestimentos protetores, informações de dados cinéticos (densidade de corrente) e termodinâmicos (potencial de corrosão). A polarização pode ser feita de dois modos: controlando o potencial (potenciostática ou potenciodinâmica) ou a corrente aplicada (galvanostática ou galvanodinâmica). A partir dos potenciais e das correntes obtidas constroem-se as curvas de polarização que representam as reações catódica e anódica (Figura 2.8-a).

Figura 2.8-a) Curvas de polarização catódica e anódica; b) Curva anódica com região de passivação.



Fonte: (FERREITA, 2012).

Através do comportamento que a corrente elétrica assume nas curvas anódicas é possível notar indícios de formação de películas protetoras quando o metal sofre algum tipo de passivação (Figura 8-b). Neste caso, a corrente se situa em valores bastante baixos. Por outro

lado, quando a corrente varia ao longo do processo de polarização indicando a ausência de película passivadora, pode-se dizer que está ocorrendo uma dissolução ativa, ou seja, o metal está sendo corroído. Além dessas informações, ainda é possível verificar a corrente de corrosão em alguns casos (GENTIL, 2011).

A resistência à polarização (R_p) pode ser determinada utilizando a equação de Stern-Geart apresentada na Equação 2.12 (WOLYNEC, 2013):

$$R_p = \frac{(\beta_a \cdot \beta_c)}{2,303 \cdot j_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.12)$$

Onde β_a e β_c são os declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. A taxa de corrosão (r_{corr} em mm por ano) pode ser calculada através Equação 2.13 (WOLYNEC, 2013):

$$r_{corr} = 0,00327 \cdot \frac{i_{corr} \cdot M}{n \cdot d} \quad (2.13)$$

Onde M , n e d são a massa molar, equivalente eletroquímico e a densidade do metal testado, respectivamente.

Uma medida indireta de porosidade percentual (P_{CP}) também pode ser determinada com base nos valores de j_{corr} utilizando a Equação 2.14 (SANTOS et al., 2006):

$$P_{CP} = \frac{i_{corr} (REVESTIMENTO)}{i_{corr} (METAL BASE)} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

Verifica-se, assim, que as curvas de polarização experimentais são uma importante ferramenta de investigação de processos corrosivos. Além disso, essas curvas podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão tais como taxas de corrosão, declives de Tafel, possíveis alterações no mecanismo de dissolução do metal e no mecanismo de redução da espécie catódica, além de se obter as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) (WOLYNEC, 2013).

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

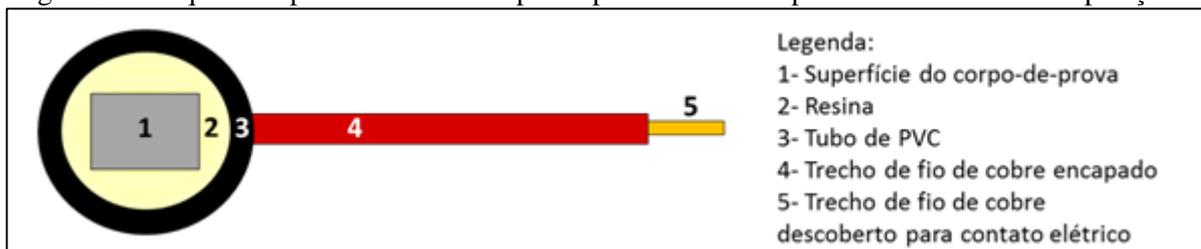
Foram confeccionados corpos-de-prova de aço carbono API 5L X80 com dimensões aproximadamente de 15 x 10 x 10 mm. Os corpos-de-prova foram retirados de um tubo do aço API 5L X80 por meio de máquina de serra e posterior processo de fresamento e acabamento. A composição química do aço API 5L X80 foi analisada e fornecida pela empresa Simisa Simioni LTDA e está apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química percentual (%) do aço API 5L X80

C	S	Mn	Al	Si	P	Ti	V
0,080	0,001	1,820	0,037	0,300	0,009	0,021	0,024
Cr	Ni	Cu	Nb	Mo	W	Fe	
0,170	0,010	0,010	0,081	0,200	0,003	97,230	

Cada corpo-de-prova foi soldado a um fio de cobre para a obtenção do contato elétrico durante a eletrodeposição. Estes corpos-de-prova foram embutidos em resina epóxi para delimitação de uma das faces de trabalho, que foi limitada para aproximadamente 150 mm². Esta área foi escolhida para estudo após observação dos trabalhos disponíveis na literatura (DRYDEN et al., 2016; ÖZKAN et al., 2013; NGUYEN e HANAGER JR, 2013). Na Figura 3.1 é apresentado um esquema representativo de um dos corpos-de-prova que foram utilizados neste trabalho.

Figura 3.1- Esquema representativo do corpo-de-prova elaborado para o ensaio de eletrodeposição.



Fonte: Autora

A superfície a ser eletrodepositada foi submetida ao processo de lixamento utilizando-se uma politriz com circulação de água e rotação de 250 rpm, usando sequência de lixas de granulometrias 220, 320, 400 e 600 (BAKHIT, 2015). Após o lixamento, foi realizado o polimento das amostras com o auxílio de alumina em suspensão líquida de 1µm (YANG e CHENG, 2013a) e foi mantida em óleo mineral para prevenir a oxidação.

Posteriormente, a superfície submetida ao lixamento e polimento foi lavada em solução contendo 30g/L de Na_2CO_3 e 10g/L de NaOH à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) para remoção de resquícios de óleo. Em seguida, as amostras foram ser imersas em solução de HCl 1:1 (v:v) por 20 segundos para ativação da superfície, lavadas em solução saturada de bicarbonato de sódio por 20 segundos e lavadas em água deionizada. As amostras foram secas por jato de ar quente por 1 minuto e deixadas em dessecador para serem pesadas em balança analítica após 20 min (YANG e CHENG, 2013b).

3.2 COMPOSIÇÃO DO BANHO

O solvente utilizado na preparação das soluções eletrolíticas e na lavagem das vidrarias foi água deionizada purificada pelo tratamento do sistema Milli-Q (condutividade de $0,001 \text{ mS/cm}^2$ a 25°C). A composição do banho eletrolítico utilizado no processo de eletrodeposição foi estabelecida conforme descrito na Tabela 3.2 (YANG e CHENG, 2013a). Todos os reagentes utilizados possuíam grau de pureza elevado. Optou-se por utilizar a mesma composição de banhos eletrolíticos disponíveis na literatura, uma vez que uma série de estudos já foi realizada por outros autores visando ajustar as concentrações de íons.

Tabela 3.2- Composição do banho eletrolítico.

Reagente	Fórmula molecular	Concentração (g/L)	Concentração (mol /L)
Sulfato de níquel hepta-hidratado	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200	0,712
Cloreto de níquel hexa-hidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70	0,294
Sulfato de cobalto hepta-hidratado	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60	0,213
Citrato de sódio di-hidratado	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	0,102
Ácido bórico	H_3BO_3	30	0,485
Carbeto de silício (50-60 nm)	SiC	30	0,748

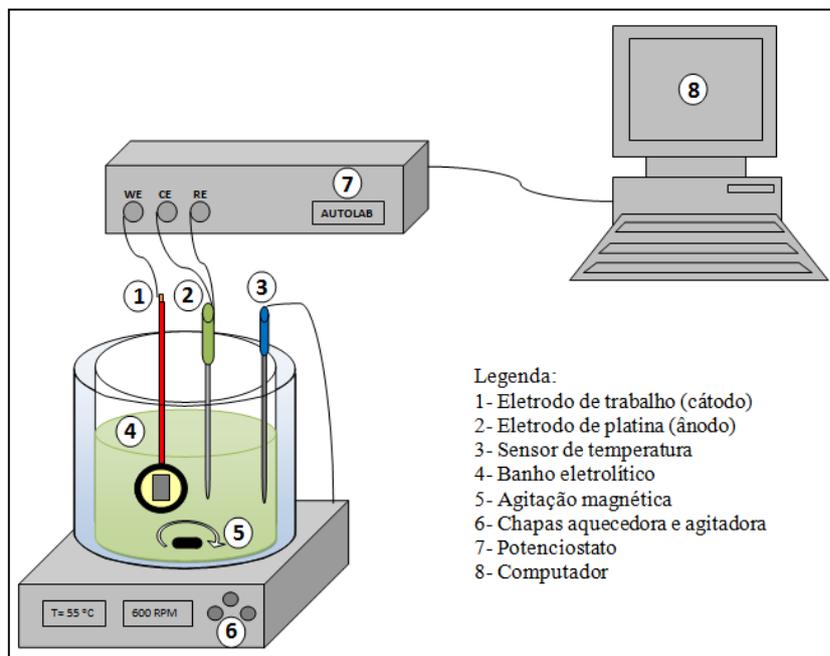
O citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) atuou como agente indutor (níquel e/ou cobalto) formando complexos estáveis que possuem potenciais de redução próximos. Como fontes de níquel foram utilizadas duas espécies de sais do metal: sulfato e o cloreto (FERREIRA, 2012). O sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) é um sal de baixo custo, entretanto seu ânion não se reduz no cátodo e nem se oxida no ânodo durante o processo. O uso do cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), adicionalmente ao sulfato de níquel, ocorreu para melhorar a dissolução anódica, reduzindo a polarização e incrementando a condutividade do banho. Como agente estabilizador, foi utilizado o ácido bórico (H_3BO_3) na função principal de manutenção do pH durante a formação do filme (BAKHIT, 2015).

Informações fornecidas pelo IO-LI-TEC indicam que o carvão de silício utilizado era composto de nanopartículas de β -SiC, com densidade de $3,216 \text{ g/cm}^3$, estrutura romboédrica centrada, área superficial específica de $90 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio entre 50 e 60 nm. Para evitar a aglomeração das nanopartículas, o banho eletrolítico foi submetido à agitação magnética a 600 rpm por 24h, sendo esta agitação mantida durante a eletrodeposição (YLMAZ, HAPÇI e ORHAN, 2014).

3.3 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Para a realização dos experimentos de eletrodeposição, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de vidro Pyrex® com volume de 100 mL. A deposição foi conduzida com controle galvanostático no substrato de aço carbono (cátodo) conectado a um eletrodo de platina (ânodo) com área geométrica de $1,26 \text{ cm}^2$, sendo padronizada uma distância de $1,5 \text{ cm}^2$ para evitar queda ôhmica. Um potenciostato AUTOLAB Galvanostat foi utilizado para controle da densidade de corrente e registro dos dados através do programa NOVA 1.11. O sistema descrito acima está representado no esquema da Figura 3.2.

Figura 3.2 - Montagem do sistema para eletrodeposição



Fonte: Autora.

Os parâmetros de eletrodeposição utilizados estão apresentados na Tabela 3.3. Considerando que estudos disponíveis na literatura foram dedicados ao ajuste dos parâmetros na deposição de revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC em diversos substratos (BAKHIT, 2015; AHMAD, MOHAMED, 2014; YANG, 2013; BAHADORMANESH,

DOLATI, 2010) e, uma vez que o presente estudo foi realizado em aço carbono, a alteração do substrato requer a alteração nos valores de corrente. Neste caso, a densidade de corrente catódica torna-se o parâmetro de maior relevância devido à condutância do aço API 5L X80 ser distinta dos demais substratos (cobre, níquel, carbono vítreo e outros), o que interfere diretamente na passagem da corrente elétrica e, conseqüentemente, na redução das espécies. Por esta razão, optou-se por variar somente os valores de densidade de corrente catódica (20-60 mA/cm²), sendo mantidos constantes os demais parâmetros.

Tabela 3.3- Condições para eletrodeposição

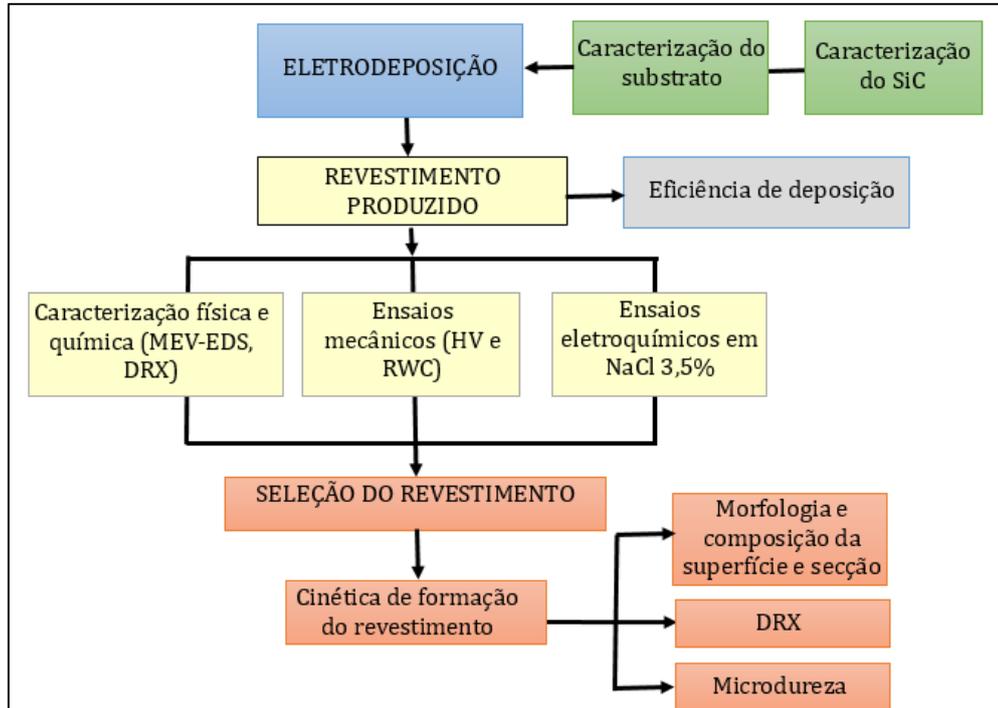
Parâmetros	Faixa
Densidade de corrente catódica (mA/cm ²)	20, 30, 40, 50, 60
Temperatura (°C)	55 ± 1
Velocidade de agitação (rpm)	600
pH	4,5 ± 0,1
Tempo (min)	60

A temperatura do banho foi mantida em 55 ± 1°C (ZHOU et al., 2017) e a agitação magnética (barra magnética) mantida em 600 rpm. Para isto, o banho foi mantido em banho-maria por meio de uma chapa agitadora e aquecedora, controlada por um termopar. O pH do banho foi mantido em 4,5 sendo ajustado com NH₄OH ou H₂SO₄ quando necessário (SRIVASTAVA et al., 2012). Ao final 60 min de eletrodeposição, as amostras foram retiradas e pesadas para posterior cálculo da massa depositada (OLIVEIRA et al., 2015).

A Figura 3.3 apresenta o fluxograma onde estão apresentadas as etapas de organização da metodologia. Em uma etapa prévia à obtenção dos revestimentos, foi realizado a caracterização da superfície do substrato durante o processo de preparo da superfície. Também foi realizada a caracterização das nanopartículas de SiC.

Os revestimentos produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de raios-X. A caracterização mecânica dos revestimentos foi realizada por meio de ensaios de microdureza Vickers, adesividade Rockwell C (HWC). A resistência à corrosão foi investigada por ensaios de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% (m/v). Adicionalmente, os depósitos foram analisados por difração de raios-X.

Figura 3.3- Fluxograma das etapas desenvolvidas nesta trabalho.



Após a realização destas etapas, a condição que apresentou as melhores propriedades foi selecionada para estudo cinético de formação do revestimento.

3.4 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODEPOSIÇÃO

Para os cálculos, o teor de SiC no compósito foi considerado, entretanto, somente os íons de níquel e cobalto foram reduzidos no cátodo, enquanto as partículas cerâmicas só foram mecanicamente aprisionadas pelo crescimento das camadas metálicas. A eficiência foi calculada de acordo com a Equação 3.1: (RUDNIK e SYREK, 2014).

$$\eta = \frac{m_M}{m_{M,t}} \cdot 100\% = \frac{m_{M/SiC} - m_{SiC}}{m_{M,t}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Onde: η é a eficiência de corrente e $m_{M/SiC}$, m_M e m_{SiC} são as massas do compósito, da matriz e do SiC no compósito, respectivamente.

A massa do compósito (m_M) foi determinada gravimetricamente, enquanto o teor de SiC incorporado foi calculado de acordo com a concentração em massa das partícula no depósito. A massa teórica da matriz ($m_{M,t}$) foi calculada de acordo com a Equação 3.2:

$$m_{M,t} = \frac{100\% \cdot Q}{2F \left(\frac{(\%Co)}{M_{Co}} + \frac{(\%Ni)}{M_{Ni}} \right)} \quad (3.2)$$

Onde Q é a carga total que flui através do circuito durante a eletrólise (determinada colorimetricamente), $\%Co$ e $\%Ni$ são as porcentagens de cobalto e níquel nos depósitos; M_{Co} e M_{Ni} são as massas molares do cobalto e do níquel, respectivamente.

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS E REVESTIMENTOS PRODUZIDOS

3.5.1 Microscopia Ótica (MO)

A superfície do substrato foi analisada utilizando o microscópio ótico invertido ZEISS Observer Z1M com a finalidade de avaliar o preparo da superfície sobre a qual foram obtidos os depósitos. Foi avaliada a superfície usinada, polida e submetida à ativação química em HCl (1:1) sob aumento de 500x.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiu visualizar as nanopartículas de SiC. Para isso, foi preparada uma suspensão do SiC em álcool isopropílico por meio de um banho ultrassônico durante 20 min para dispersão das partículas (CALBERTO, 2011). Uma alíquota da suspensão foi gotejada em uma grade de níquel recoberta com filme de Formvar. Após 24 horas de secagem à temperatura ambiente, a amostra foi analisada no equipamento de MET da marca Morgagni 268D 100 kV (FEI).

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS):

A superfície do metal base (API 5L X80) após ativação química e as nanopartículas de SiC foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura. As composições químicas foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI TM 3000, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.

A morfologia da superfície dos revestimentos obtidos foi observada por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan MIRA3, do Departamento de Física da UFPE. As amostras foram previamente recobertas por um filme de ouro, seguindo metodologia tradicional da técnica, através de um processo de pulverização catódica (*Sputtering*). Foi utilizado um metalizador de marca CARON MODEL 2050-4, com uma espessura de camada de ouro fina de 20 nm e uma corrente de 5 a 6 Ampere durante 2 minutos para melhorar a

condutividade elétrica na superfície (RODBARI et al., 2016). Foi possível realizar observações dos revestimentos com aumentos em torno de 20.000x e 50.000x, entre 15 kV e 30 kV. Já as composições químicas dos depósitos foram determinadas pelo módulo de EDS acoplado ao MEV HITACHI TM 3000.

A medição da espessura foi estimada conforme a norma ASTM B 748-90 (2010), onde o valor encontrado consistiu da média de cinco medições ao longo de toda a secção transversal dos depósitos. Para as observações, cada amostra foi embutida de forma que sua seção transversal fosse submetida à preparação metalográfica. Esta preparação consistiu em realizar o lixamento dos corpos-de-prova em politriz, utilizando lixas d'água de granulometrias de 220, 320, 400, 600 e 1200 granas respectivamente. Ao término do lixamento, a amostra foi polida com pasta de diamante de 1µm, utilizando lubrificante para evitar a oxidação da amostra. Cada amostra foi submetida ao ataque químico com Nital 0,5% por 10 segundos e foram analisadas no MEV HITACHI TM 3000 acoplado ao EDS. A seção transversal também foi analisada após ataque em solução de HNO₃ e CH₃COOH (1:1) por 5s, para revelação das camadas e microvazios nos revestimentos (CALBERTO, 2011).

3.5.4 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a estrutura cristalina, a orientação preferencial e o tamanho de grão dos revestimentos obtidos. Também foram realizadas análises no substrato API 5L X80, as partículas de SiC 50-60 nm. As medições foram realizadas no Difratômetro SHIMADZU XRD-7000 (radiação Cu-K α) do Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural da UFPE. O registro do difratograma foi realizado utilizando uma faixa de medição de 20° a 100° para um ângulo de 2 θ , com velocidade de medição de 1°/min (YANG e CHENG, 2013a), tensão 40 kV e corrente 30 mA. Para o estudo sistemático da textura, determinou-se a textura cristalográfica (TC) de cada plano presente nas amostras de revestimento e o tamanho de grão.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.6.1 Medida da microdureza

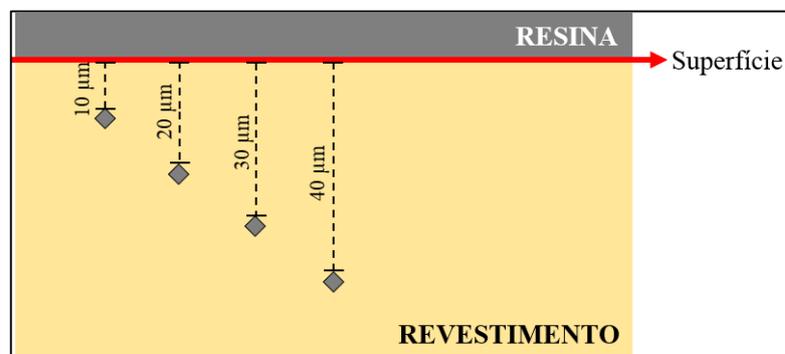
A determinação da microdureza de Vickers dos revestimentos foi realizada conforme a norma ASTM E384-11e1 (2012) através de um microdurômetro digital EMCOTEST DuraScan. Este equipamento expressa medidas de microdureza, com base no ensaio padrão de

medição dos seguintes parâmetros: resistência à indentação permanente submetida a uma carga estática.

A microdureza dos revestimentos foi analisada em duas regiões: na superfície e na secção transversal. A análise da superfície consistiu em 10 medições que foram realizadas diretamente sobre a superfície, obtendo-se então um valor médio. A carga aplicada foi de 200g por 15s (YANG e CHENG, 2013b). As indentações foram observadas utilizando a lente objetiva de 60 x.

A medição da microdureza na secção transversal do revestimento, ao longo da espessura, foi realizada em uma linha diagonal tomando como base a distância da superfície (borda externa) do revestimento, de onde partiram as indentações a uma distância de 10 μm , 20 μm , 30 μm e assim por diante, de acordo com a espessura do revestimento. A carga aplicada foi reduzida para 10 g e aplicada por 15 s. Esta redução da carga permitiu determinar a microdureza em vários pontos da secção transversal e, assim, estabelecer variação da microdureza ao longo da espessura. A Figura 3.4 apresenta um desenho esquemático da medição de microdureza na secção perfil transversal dos revestimentos obtidos.

Figura 3.4- Representação esquemática para medição da microdureza ao longo da secção transversal dos revestimentos.



Fonte: Autora

A fim de obter resultados os mais confiáveis possíveis, algumas precauções foram tomadas: a distância entre o centro da impressão e a borda da peça foi superior a duas vezes a diagonal; e a distância entre os centros de duas impressões foi superior a três vezes a diagonal da base da diagonal impressa (ASTM E384-11e1, 2012). Por esta razão, a quantidade de regiões analisadas na secção de cada amostra dependeu das normas do experimento e da espessura.

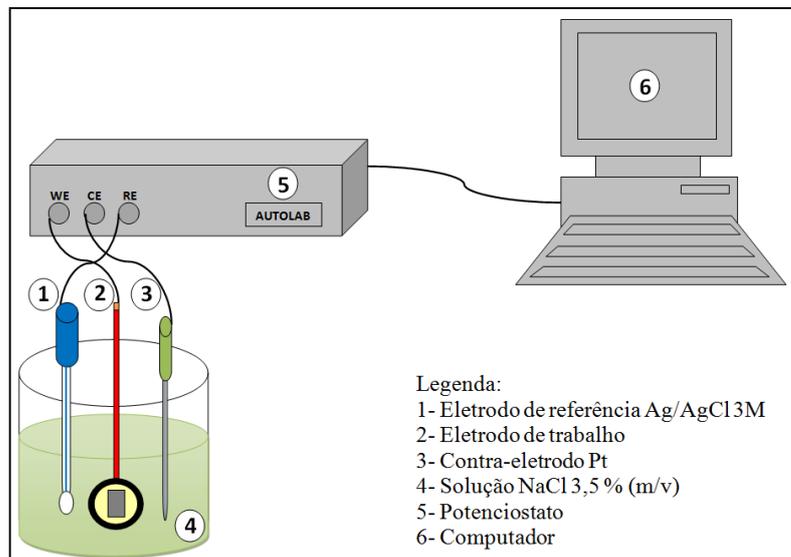
3.6.2 Teste de aderência Rockwell C

Para a realização deste ensaio, foi utilizado um durômetro Pantec modelo RASN, com ponta cônica de diamante (com 120° de conicidade), utilizando ensaio de dureza Rockwell C, conforme norma VDI 3824, com carga de 150 kgf. Após a realização das indentações, a presença de delaminação e fissuras em torno da impressão do indentador foi avaliada utilizando um Microscópio Invertido ZEISS Observer Z1M, para comparação com os padrões apresentados na Figura 2.6, determinados pela norma VDI 3824.

3.7 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DO COMPORTAMENTO CORROSIVO

Para os ensaios eletroquímicos foram utilizadas células de vidro com capacidade de 100 mL com três eletrodos: um corpo-de-prova eletrodepositado (eletrodo de trabalho após a eletrodeposição), um eletrodo de referência de Ag/AgCl KCl (3M) e um contra-eletrodo de platina (Figura 3.5). Os ensaios foram obtidos com o auxílio do potenciostato AUTOLAB GALVANOSTAT acoplado a um computador e controlado pelo programa NOVA 1.11.

Figura 3.5– Montagem experimental para ensaios eletroquímicos.



Fonte: Autora

Todos os testes eletroquímicos descritos a seguir foram realizados em triplicata, com o objetivo de se observar a reprodutibilidade do método, para os sistemas eletrólito/revestimento e eletrólito/metálico base seguindo as recomendações da norma ASTM G13-14.

3.7.1 Potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (OCP)

O potencial de corrosão foi monitorado por 24 horas de imersão dos corpos-de-prova na solução de NaCl 3,5% (m/v), à temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$). Este monitoramento permite verificar a estabilização do potencial de corrosão. Em seguida, procedeu-se à realização do ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Curvas de Polarização.

3.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):

Para a medida de EIE, o mesmo eletrodo de trabalho imerso na solução de NaCl 3,5% (m/v) durante 24 horas foi analisado. A medida da EIE foi realizada com intervalo de frequência de 10 mHz a 100000 Hz e amplitude de 10 mV (BAKHIT, 2015). As curvas obtidas por EIE foram ajustadas e analisadas utilizando o software Nova 2.0. Após a realização do ensaio de EIE, cada sistema foi submetido à análise das curvas de polarização.

3.7.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP)

Os testes foram realizados utilizando uma faixa de varredura de -400mV a + 800mV em relação ao potencial de corrosão e taxa de varredura de 1 mV/s. O potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) foram calculadas pela intersecção das curvas anódicas e catódicas de Tafel utilizando o método de extrapolação da reta de Tafel pela interface do programa NOVA 2.0. Foi calculada a resistência à polarização (R_p), a taxa de corrosão (r_{corr}) e a medida de porosidade percentual (P_{CP}).

Todas as etapas de caracterização e estudo sobre os revestimentos obtidos por deposição galvanostática tornaram possível a escolha da condição de densidade de corrente que produziu depósitos com melhores propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão. A condição escolhida foi submetida ao estudo cinético que será descrito a seguir.

3.8 ESTUDO CINÉTICO PARA OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO

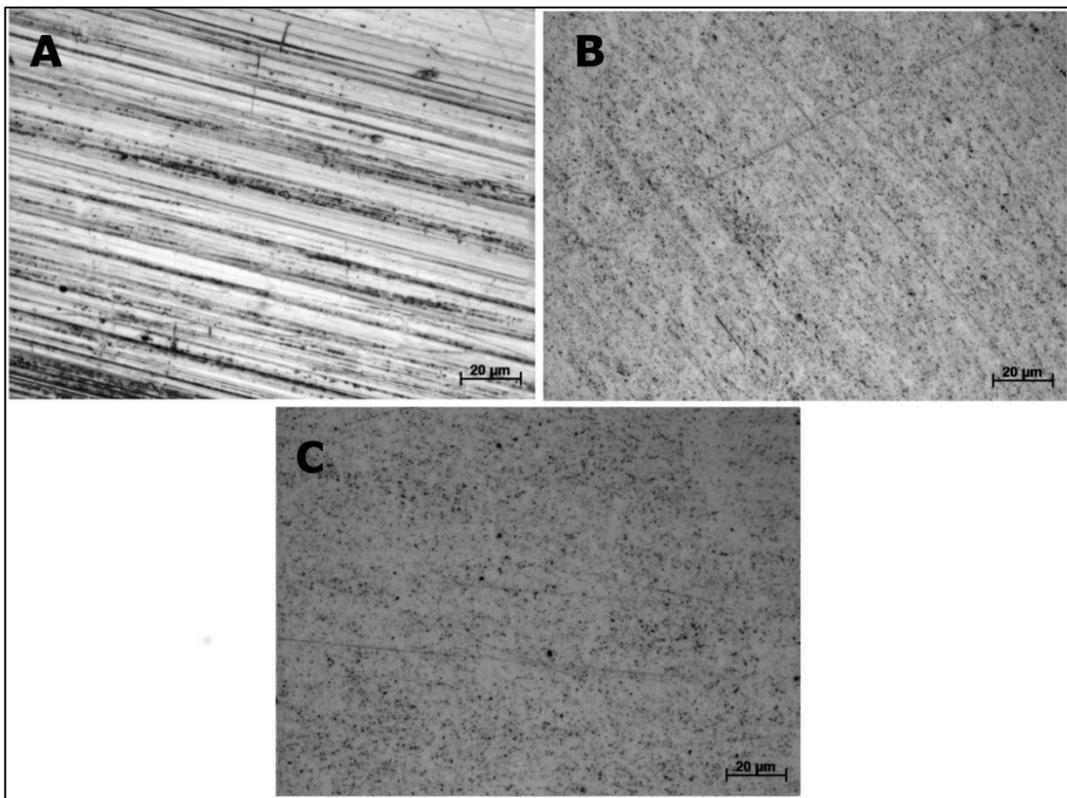
Foi escolhida a condição de densidade de corrente catódica que resultou no revestimento compósito com maior resistência à corrosão e foi realizado um estudo cinético. Amostras do revestimento foram produzidas durante 60 min, com intervalos de 10 min. Os revestimentos obtidos em cada intervalo de tempo foram analisados seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente quanto a: morfologia e composição química na superfície e secção transversal (MEV-EDS); estrutura cristalina (DRX) e microdureza Vickers na superfície e na seção transversal das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

Inicialmente, as etapas de preparação da superfície do substrato foram avaliadas através de microscopia ótica. Procurou-se verificar a reprodutibilidade do tratamento de lixamento e polimento bem como identificar as características da superfície sobre a qual os revestimentos foram eletrodepositados. A Figura 4.1 apresenta as micrografias da superfície do API 5L X80 antes e durante o preparo para o processo de eletrodeposição. As imagens foram obtidas no Microscópio Invertido ZEISS Observer Z1M, com aumento de 500x.

Figura 4.1 – Micrografias da preparação da superfície do aço API 5L X80, com aumento de 500x: A) usinada; B) lixada e polida; C) após ativação química.

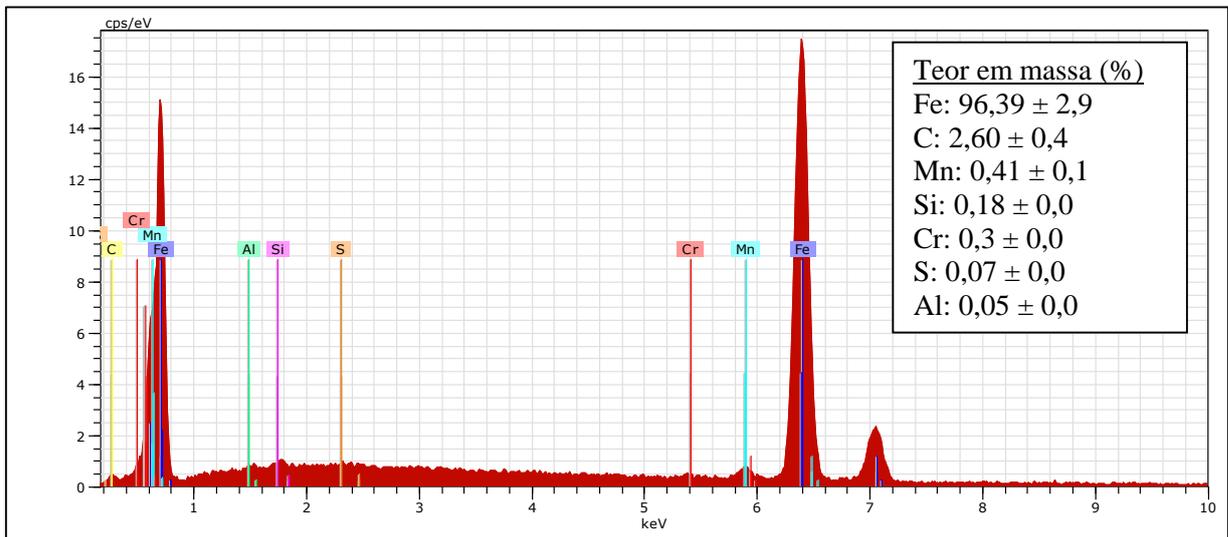


Na Figura 4.1.A é possível visualizar a superfície usinada do corpo-de-prova obtido por fresagem e acabamento. Na Figura 4.1.B, observa-se a superfície do substrato submetida aos processos de lixamento e polimento (conforme descrito no item 3.1) onde foram retirados riscos e marcas mais profundas. Apesar desta etapa, alguns riscos permaneceram na superfície devido à granulometria da alumina utilizada (1µm), uma vez que não era necessário um elevado grau de perfeição no acabamento da amostra, mas obter uma superfície homogênea, livre de óxidos e padronizada. Na Figura 4.1.C é mostrada superfície lixada, polida e submetida à ativação química em HCl (1:1), onde observou-se uma suavização na aparência da superfície.

As marcas de usinagem na superfície do aço (Figura 4.1.A) podem refletir no perfil dos revestimentos depositados de acordo com a profundidade dos picos e vales da peça. Por esta razão, nos estudos sobre eletrodeposição, recomenda-se a utilização de superfícies polidas a nível metalográfico para evitar a interferência da geometria da superfície e obter melhores resultados. Segundo Ferreira (2012), para o êxito da deposição, é fundamental que, inicialmente, a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa, livre de depósitos, produtos de oxidação e gorduras. O tratamento do substrato para receber os depósitos deve padronizar a superfície de forma a permitir a ancoragem do revestimento. Uma vez que há o nivelamento da superfície do substrato, espera-se que os depósitos obtidos possuam boa aderência, uniformidade e aparência.

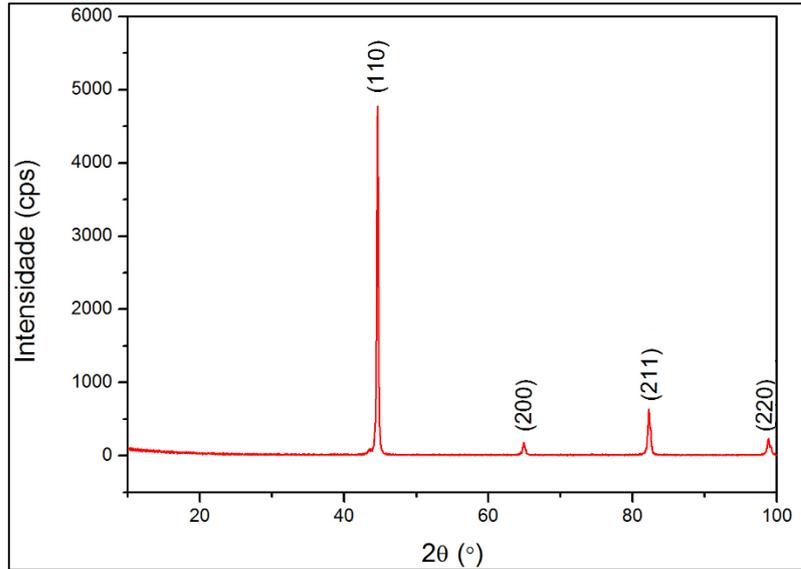
O percentual da composição química da superfície preparada para receber os depósitos foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS) e está apresentada na Figura 4.2. O espectro de EDS qualitativo obtido para a superfície do aço API 5L X80 indicou que todos os elementos, os que estão em maior quantidade são: ferro, carbono e manganês, conforme esperado a partir da composição química apresentada na metodologia (Tabela 3.1).

Figura 4.2. Espectro de EDS para o aço API 5L X80.



O espectro de DRX do aço API 5L X80 está mostrado na Figura 4.3 onde foi detectado apenas a presença de Fe, cuja estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado segundo o banco de dados JCPDS. Os pontos dos picos referentes a esta fase foram os ângulos de 2θ : $44,70^\circ$; $64,96^\circ$; $82,30^\circ$ e $98,84^\circ$.

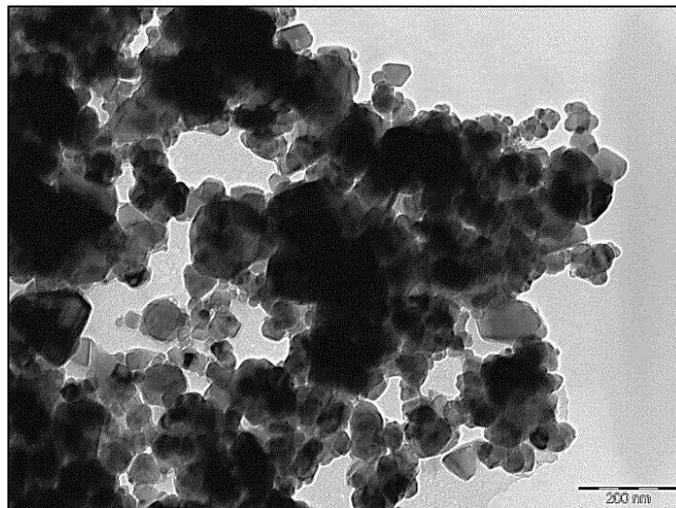
Figura 4.3- Espectro de DRX da superfície do aço API 5L X80 preparado para eletrodeposição.



4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO SiC NANOPARTICULADO

A Figura 4.4 mostra a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas de SiC. Como pode ser observado, as nanopartículas possuem tendência de simetria morfológica (aparência quase esférica), com a presença de partículas maiores do que a informação que foi fornecida.

Figura 4.4- Imagem de MET das nanopartículas de SiC.



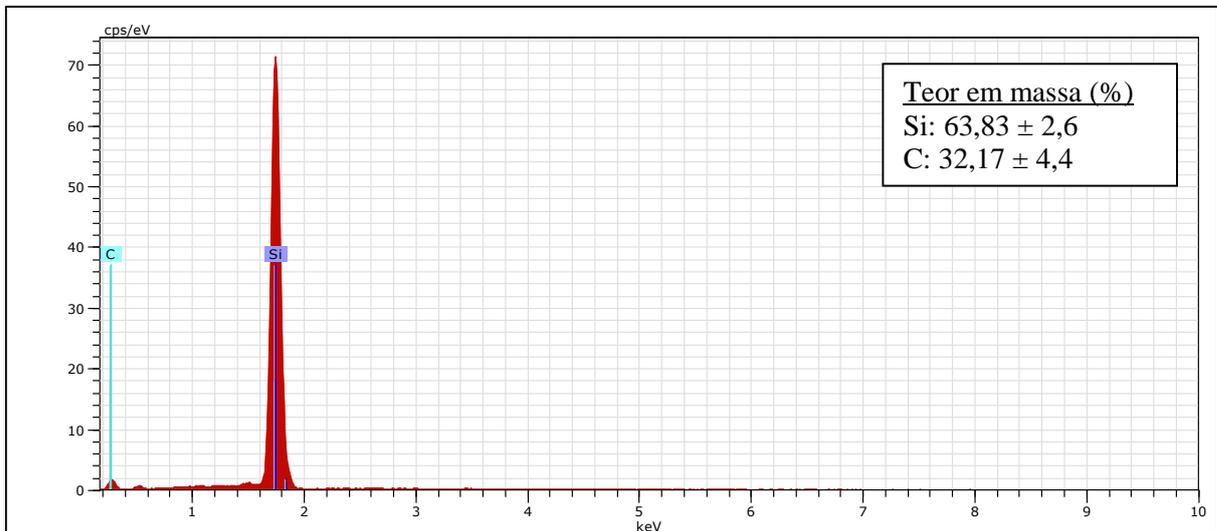
Nanopartículas possuem maior área superficial por unidade de massa quando comparadas a partículas maiores. Para o sucesso na incorporação uniforme de nanopartículas em uma matriz metálica é fundamental que medidas de dispersão deste material sejam adotadas (BARD e FAULKNER, 2001). Dadas as características intrínsecas das nanopartículas de SiC,

como tamanho, área superficial e capacidade de aglomeração/dispersão, observa-se uma forte tendência à aglomeração na Figura 4.4. Adicionalmente, a elevada área superficial das nanopartículas de SiC aliada à alta energia de superfície promoveu a elevada tensão interfacial entre as partículas e a água, causando a aglomeração desse material em meio aquoso (SINGH et al., 2007). Esta aglomeração pode atuar reduzindo a área ativa de contato de forma que, em vez de obter um revestimento compósito com nanopartículas distribuídas uniformemente, há a incorporação destes aglomerados na matriz metálica.

Segundo Bowen e colaboradores (2005), a aglomeração de partículas nanométricas pode gerar aglomerados de 10 a 20 vezes maiores do que as nanopartículas isoladas. O aglomerado formado durante a eletrodeposição devido à dispersão ineficiente conduz à formação de um revestimento nanocompósito com falhas estruturais. A utilização de medidas para dispersão das partículas como a agitação prévia do banho eletrolítico e a manutenção desta agitação durante a eletrodeposição é essencial para maximizar a incorporação na forma de partículas nanométricas e não de aglomerados micrométricos (GUTIERREZ et al., 2012).

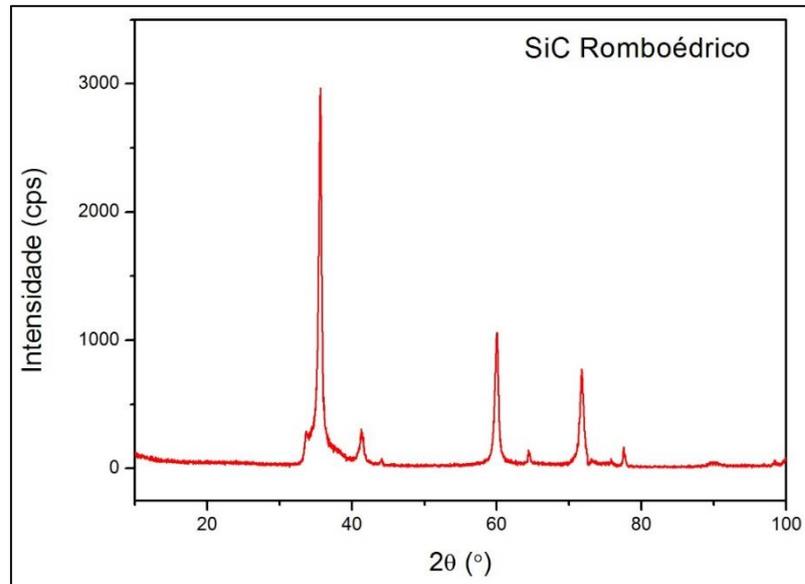
A Figura 4.5 mostra o espectro de EDS para as nanopartículas de SiC, confirmando a presença dos elementos Si e C.

Figura 4.5- Espectro de EDS para SiC nanoparticulado.



A Figura 4.6 apresenta o espectro de DRX cuja presença dos picos característicos do SiC no difratograma confirmou que o sólido nano-particulado tratava-se do SiC. De acordo com as informações do banco de dados JCPDS, os picos identificados relativos aos ângulos de difração 2θ : $34,40^\circ$; $35,55^\circ$; $41,29^\circ$; $59,89^\circ$; $64,38^\circ$; $71,65^\circ$ e $77,51^\circ$ correspondem ao SiC romboédrico.

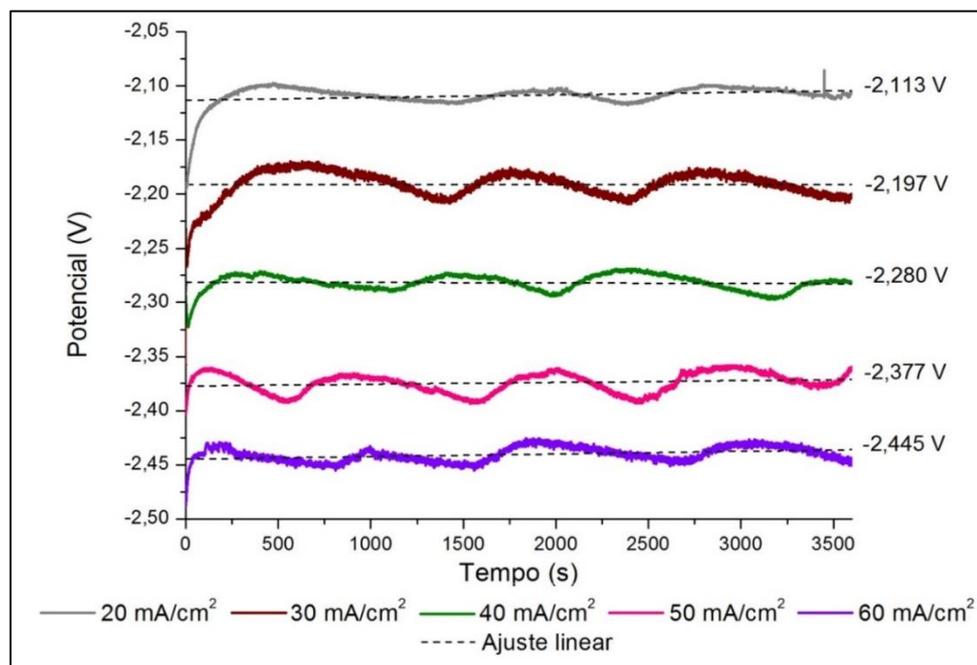
Figura 4.6- Espectro de DRX das nanopartículas de SiC utilizados.



4.3 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

No presente trabalho, foram obtidos revestimentos eletrodepositados em várias condições de densidade de corrente catódica, que foi mantida constante por 3600 s. Na Figura 4.7 encontram-se representados os transientes de potencial para cada condição de deposição.

Figura 4.7- Transientes de potencial para a deposição galvanostática do composto Ni-Co/SiC sobre aço carbono, a diferentes densidades de corrente catódica.



Após iniciado o processo de deposição para cada condição, observa-se que o potencial oscilou em torno de um valor médio (definido no gráfico por uma reta pontilhada). Os

potenciais atingidos para cada condição, como consequência da corrente aplicada, tornaram-se mais negativos à medida que as densidades de correntes de deposição foram mais catódicas.

Considerando a superfície do substrato um condutor ôhmico, esta oscilação no potencial pode ser associada à Lei de Ohm descrita na Equação 4.1 abaixo:

$$E = R.I \quad (4.1)$$

onde:

- E é a diferença de potencial elétrico ou o potencial medido no transiente (V),
- I é a intensidade de corrente aplicada na deposição galvanostática (A),
- R é a resistência elétrica da superfície (Ω)

Considerando que a densidade de corrente aplicada é fixada em cada condição, a resistência elétrica do substrato varia à medida que o depósito é formado uma vez que a superfície é continuamente alterada, logo o transiente de potencial é uma medida das reações que ocorrem na interface. Desta forma, a oscilação do potencial ocorre como resposta à variação da resistência elétrica da superfície do substrato em vista dos processos de nucleação e crescimento dos depósitos (DENARO, 1974).

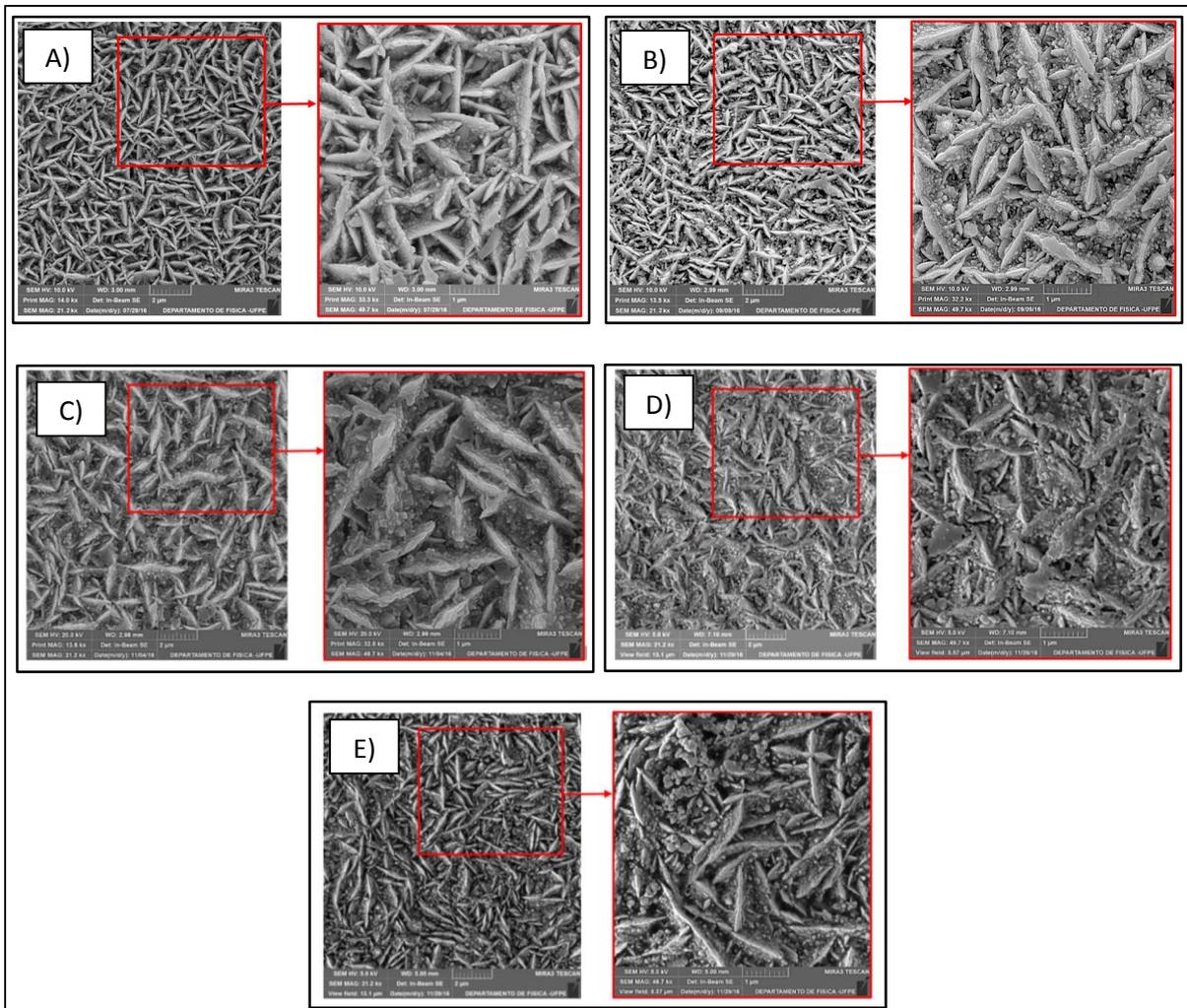
Pode-se acrescentar que o comportamento das curvas é semelhante ao descrito por Bard e Faulkner (2001) para redução dos íons metálicos sobre um substrato metálico. Nos instantes iniciais, o potencial tende a mudar devido ao carregamento da dupla camada elétrica até que se chegue a um potencial de redução dos íons metálicos em solução. Quando a concentração das espécies eletroativas próximas ao eletrodo de trabalho (substrato) torna-se próximo de zero, o potencial torna-se mais negativo para compensar o efeito capacitivo.

4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS

4.4.1 Morfologia e percentual da composição química dos revestimentos

As imagens apresentadas na Figura 4.8 foram obtidas a partir da observação por microscopia eletrônica de varredura da morfologia dos revestimentos obtidos para as condições de densidade de corrente catódica de 20, 30, 40, 50 e 60 mA/cm², respectivamente, em dois diferentes aumentos.

Figura 4.8- Micrografias obtidas por MEV para os revestimentos obtidos sob as condições de densidade de corrente catódica: A) 20 mA/cm²; B) 30 mA/cm²; C) 40 mA/cm²; D) 50 mA/cm²; E) 60 mA/cm². Aumentos de 21.200 x (esquerda) e 49.700 x (direita).



Ao analisar as micrografias é possível notar que há o recobrimento de toda a superfície do metal base e que a morfologia sofre alterações com a densidade de corrente catódica aplicada. Todos os revestimentos obtidos apresentaram superfície com perfis irregulares de grãos em forma de lamelas, característicos de soluções sólidas ricas em cobalto (RUDNIK e SYREK, 2014). Segundo Rudnik e Syrek (2014), a presença de cobalto nos revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC favorece o desenvolvimento de rugosidade superficial pela presença de lamelas ou grãos ramificados em forma de agulhas.

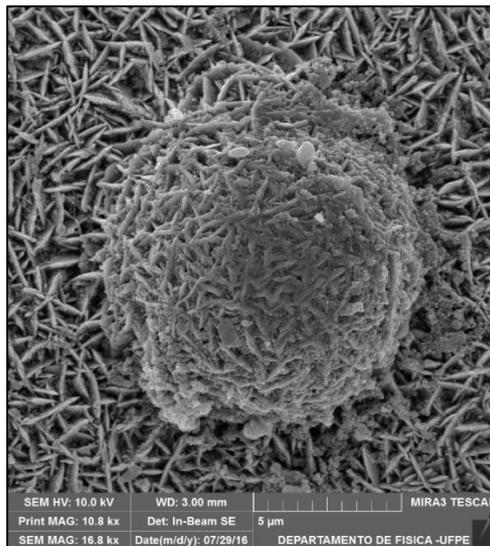
Observa-se também a presença de estruturas globulares situadas entre as lamelas associadas à presença de níquel e carbeto de silício no revestimento (NGUYEN e HANAGER, 2013). A presença de níquel em revestimentos cuja matriz metálica é composta por Ni-Co se dá pela formação de estruturas globulares do tipo “cauliflower”, que consistem em agregados de grãos de níquel em forma de couve-flor (CALBERTO, 2011). Neste caso, uma superfície

com elevada rugosidade (rica em cobalto) apresenta-se vantajosa para a deposição de níquel e o aprisionamento de nanopartículas de SiC. As formações globulares localizadas entre as lamelas podem ser associadas às nanopartículas de SiC recobertas por níquel (VAEZI, SADRNEZHAAD e NIKZAD, 2008).

Observa-se uma tendência à densificação do revestimento à medida que são empregadas densidades de correntes cada vez mais elevadas. O desenvolvimento das formações globulares pode atuar reduzindo os espaços vazios entre as lamelas, promovendo a compactação dos depósitos.

Durante a eletrodeposição, a redução dos cátions na superfície do substrato forma um átomo adsorvido e ocorre sua migração na superfície para um sítio energeticamente favorável. Outros átomos do eletrodepósito agregam-se ao primeiro, formando o núcleo de uma nova fase. O núcleo cresce paralelamente ou perpendicularmente à superfície e é possível a formação de vários núcleos de crescimento (BRETT e BRETT, 2016). A adição de nanoparticulados no banho eletrolítico e sua posterior adsorção à superfície também atua como pontos de nucleação e crescimento durante a eletrodeposição (ÖZKAN et al., 2013). Na Figura 4.9 está indicada a formação de um sítio de nucleação e crescimento do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC obtido na condição de 20 mA/cm².

Figura 4.9- Micrografia obtida por MEV do revestimento obtido em 20 mA/cm² onde é possível verificar região de nucleação e crescimento.



Yang et al. (2009) investigaram o efeito do íon Co^{2+} na codeposição de SiC nanoparticulado em um banho eletrolítico contendo Ni^{2+} . Os depósitos foram obtidos utilizando placas de níquel puro como substrato e controle galvanostático de 30 mA/cm^2 . Foi verificado que a presença do cobalto nos revestimentos modificou drasticamente a morfologia da matriz de Ni, de uma estrutura nodular, para uma solução sólida de Ni-Co, com uma estrutura ramificada regular.

Yang e Cheng (2013b) prepararam revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC eletrodepositados sobre aço API X65 utilizando a técnica de corrente pulsada na condição de 50 mA/cm^2 . Os resultados mostraram que a corrente aplicada alterou a morfologia dos depósitos de uma estrutura ramificada acicular para uma estrutura parcialmente nodular, onde as lamelas tornaram-se menores e mais próximas, com grãos mais finos.

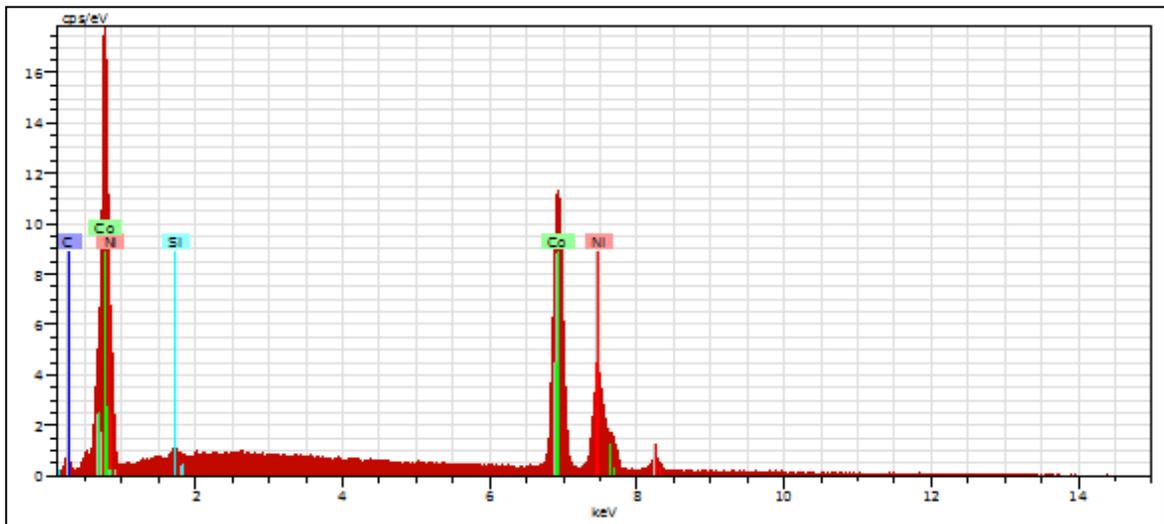
Rudnik e Syrek (2014) encontraram resultados semelhantes ao encontrados no presente trabalho. Os autores realizaram a eletrodeposição de SiC nanoparticulado utilizando banhos contendo somente íons Ni^{2+} e íons os Ni^{2+} e Co^{2+} em conjunto, por meio da técnica potenciostática e utilizando como substrato o cobre. Observações microscópicas das superfícies mostraram a presença de perfis irregulares de agulhas ramificadas características de cristais de cobalto com estrutura hexagonal e soluções sólidas ricas em cobalto. Através da análise da morfologia dos depósitos, foi concluído que a incorporação das nanopartículas era governada principalmente pela morfologia da matriz que compunha o compósito. As maiores concentrações de SiC aprisionados nos compósitos foram observadas para revestimentos de matriz Ni-Co com maiores teores de cobalto devido à elevada rugosidade superficial, quando comparado a compósitos obtidos somente com matriz de níquel.

Bahadormanesh e Dolati (2011) obtiveram revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC eletrodepositados sobre placas de cobre utilizando a técnica galvanostática, com densidades de corrente de 10, 20 e 40 mA/cm^2 . Eles concluíram que a incorporação das nanopartículas de SiC alterou a morfologia da superfície do Ni-Co, de densa e irregular pelo tipo “cauliflower” na superfície do Ni-Co/SiC.

Para investigar a relação entre a composição dos depósitos e a densidade de corrente aplicada durante a deposição, o percentual da composição química dos revestimentos fabricados foi analisada por EDS, acoplado ao MEV. Cada amostra teve quatro regiões analisadas para verificar a uniformidade de composição na superfície.

A Figura 4.10 apresenta o espectro de EDS referente à análise química da superfície do revestimento eletrodepositado na condição de 20 mA/cm². Os demais espectros encontram-se inseridos no Apêndice A. Nesta etapa, foram adicionadas duas novas condições experimentais de densidade de corrente catódica (55 e 65 mA/cm²) buscando compreender melhor os dados que serão discutidos a seguir. De acordo com os resultados, foram observados picos de absorção relativos aos elementos Co, Ni, C e Si.

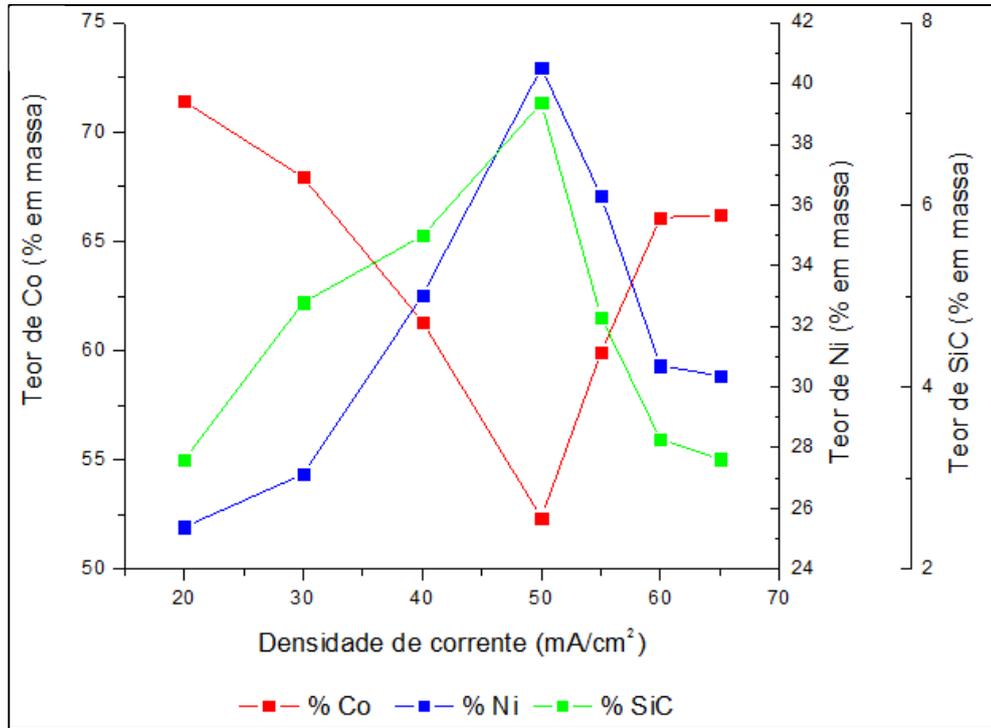
Figura 4.10- Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 20 mA/cm².



A observação dos espectros de EDS (Figura 4.10 e Apêndice A) revela que a intensidade dos picos de Ni e Co é aumentada pela elevação da densidade de corrente catódica. Segundo Bakhit et al (2014), esta pode representar uma prova adequada que indica que a taxa de redução dos cátions aumenta como uma função da densidade de corrente catódica.

O efeito da densidade de corrente na composição química dos revestimentos obtida pela análise MEV-EDS está apresentada na Figura 4.11. Por ser uma técnica analítica, o MEV-EDS apresenta suas limitações, uma vez que a análise química é semi-quantitativa. Para mais, elementos com baixo número atômico (< 4) não são reconhecidos pelo detector EDS (GOODHEW e HUMPHREYS, 2001), o que pode dificultar a identificação de alguns compostos. Apesar da limitação, a análise de EDS é viável tendo em vista a possibilidade de determinação do teor de elementos em escala micro- e nanométrica associada à estimativa da composição real e da homogeneidade de distribuição dos elementos. Por outro lado, existem técnicas que também podem fornecer a composição química das amostras, no entanto, não seria possível determinar a composição em localizações específicas da amostra.

Figura 4.11- Efeito da densidade de corrente no teor de níquel, cobalto e SiC incorporados ao revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC.



Os valores encontrados neste trabalho (Figura 4.11) foram criteriosamente comparados aos de trabalhos disponíveis na literatura, que utilizaram a técnica de EDS acoplado à MEV para a quantificação da composição química do revestimento e interpretação dos resultados (ÖZKAN et al., 2013; BAKHIT, 2015; BAKHIT et al., 2014; RUDNIK e SYREK, 2014; LARI BAGHAL et al., 2013; ÖZKAN et al., 2013; YANG e CHENG, 2013a; YANG e CHENG, 2013b; BAKHIT e AKBARI, 2012; SRIVASTAVA et al., 2012; RANJITH, KALAIIGNAN e PARUTHIMAL, 2010; SHI et al., 2006; ZIMMERMAN et al., 2002). Adicionalmente, estes autores trataram a soma das concentrações de Si e C como forma de quantificar o teor de SiC nos revestimentos. Apesar de ser uma forma particular de tratamento de dados, adotou-se neste trabalho a mesma forma de interpretação para fins de comparação com os trabalhos encontrados na literatura e, por essa razão, a interpretação dos dados a seguir deve ser considerada válida.

De acordo com o percentual da composição química apresentada na Figura 4.11, observa-se a deposição preferencial (entre 52 e 71% em massa) para o metal menos nobre (no caso, o cobalto), apesar de estar em menor proporção no banho eletrolítico (17 % em massa). Na codeposição destas espécies, a quantidade de íons Co^{2+} reduzidos tende a ser superior à quantidade de íons Ni^{2+} . É um fenômeno conhecido, uma vez que a deposição anômala de uma liga é característica de metais do grupo do ferro (Co, Ni e Fe) (ÖZKAN et al. 2013). Isto

significa que a redução dos íons Ni^{2+} (como um metal mais nobre) é inibida enquanto a deposição dos íons Co^{2+} (menos nobre) é potencializada. Segundo Brenner (1946), a observação da deposição preferencial dos íons Co^{2+} na eletrodeposição de revestimento à base da liga Ni-Co pode ser classificada como codeposição anômala.

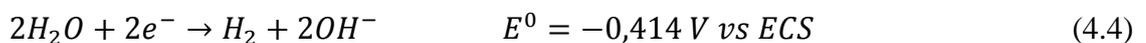
A deposição do níquel é termodinamicamente favorecida em relação ao cobalto, embora seus potenciais de redução estejam próximos, sua termodinâmica indicaria que eles iriam depositar em proporção aproximada às concentrações em solução (DRYDEN et al., 2016). A deposição do níquel ocorre em um único estágio ocorrendo a transferência de elétrons para a espécie ativa de níquel, que resulta em níquel metálico, de acordo com a Equação 4.2 (KHARMASHI et al., 2015):



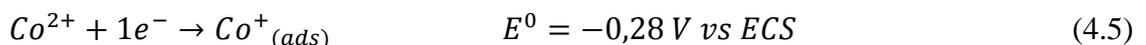
Algumas espécies ativas de níquel complexam com os íons citrato presentes no meio, gerando outra espécie ativa $NiCit^{-}$, que de forma mais lenta também propiciará a redução de níquel metálico sobre o substrato, conforme descrito na Equação 4.3:



Com a deposição do níquel, inicia-se simultaneamente a reação de evolução de hidrogênio de acordo com a Equação 4.4 (STRMCNIK et al., 2016):



Diferentemente do níquel, cuja redução ocorre em uma única fase, a deposição do cobalto ocorre através de uma transferência eletrônica em dois estágios apresentada nas Equações 4.5 e 4.6 (IGNATOVA E LIVOVA, 2015):



A primeira etapa corresponde à redução dos íons Co^{2+} livres a íons Co^{+} . A segunda etapa é um processo rápido de redução dos íons monovalentes a cobalto.

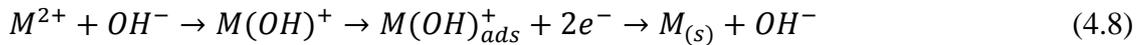
Da mesma forma que o níquel na Equação 4.3, alguns íons Co^{2+} estarão complexados com o citrato, de modo que esse íon complexo $CoCit^{-}$ propiciará a redução de cobalto na superfície através da Equação 4.7:



Com o tempo, os íons complexos difusivos de cobalto ($CoCit^{-}$) atingem mais lentamente o eletrodo. O atraso na redução também está associado a processos puramente químicos, que precedem a própria redução, e a dissociação dos complexos adsorvidos (DRYDEN et al., 2016).

Entretanto, apesar das reações apresentadas acima indicarem maior facilidade de deposição do níquel, os dados da Figura 4.11 apontam que ocorre uma deposição altamente preferencial do cobalto. Esta ocorrência é atribuída à formação e adsorção de hidróxidos de metais MOH^+ devido à elevação do pH na proximidade da superfície do cátodo (BAI e HU, 2002). A reação de evolução do hidrogênio causa o aumento da concentração de OH^- próximo à superfície do cátodo. Por consequência, hidróxidos mono-metálicos MOH^+ são formados e adsorvidos na superfície do depósito. Uma vez que o íon Co^{2+} é mais reativo que o íon Ni^{2+} , maior quantidade de espécies hidroxiladas de cobalto será formada e disponível para ser adsorvida na superfície. Desse modo, o alto teor de Co no revestimento está associado à maior adsorção do $Co(OH)^+$, quando comparado à espécie $Ni(OH)^+$ (KHARMASHI et al., 2015).

Os íons OH^- livres complexam com os íons Co^{2+} e Ni^{2+} , formando $Co(OH)_{ads}^+$ e $Ni(OH)_{ads}^+$, respectivamente. O $Co(OH)_{ads}^+$ adsorve no cátodo mais facilmente do que o $Ni(OH)_{ads}^+$, reduzindo simultaneamente a $Co_{(s)}$ bem como bloqueando os locais de deposição, reduzindo assim a taxa de deposição das espécies de Ni de acordo com a Equação 4.8 (STRMCNIK et al., 2016):



Onde M representa átomos de Co ou Ni. O íon OH^- formado no fim da reação favorece a formação de $M(OH)^+$ e melhora a adsorção de $M(OH)_{ads}^+$.

Dadas as Equações 4.2 a 4.8 anteriormente apresentadas que explicitam os fenômenos químicos que ocorrem na superfície do substrato durante a eletrodeposição, deve-se verificar também, as características específicas dos íons de cobalto e níquel. O cobalto apresenta número atômico 27; na forma de íons Co^{2+} , possui atividade química de 1,88 e forma compostos hexacoordenados, apresentando geometria octaédrica. Já o níquel, na forma iônica de Ni^{2+} apresenta número atômico 28, atividade química de 1,91 e número de coordenação igual a 4, com geometria quadrado planar (CALLISTER & RETHWISCH, 2016; ATKINS & JONES, 2011). Os íons Ni^{2+} apresentam menor número de coordenação e geometria quadrado-planar (que é extremamente favorável à movimentação das espécies ativas) além de maior tendência a receber elétrons (atividade química). Estas propriedades configuram o caráter mais nobre do níquel e, desta forma, seria coerente esperar uma maior velocidade difusional da espécie ativa Ni^{2+} quando comparado a Co^{2+} . Em contrapartida, o cobalto apresenta um próton a menos em relação ao níquel, o que pode tornar a espécie ativa menor e, conseqüentemente, mais rápida. Esta diferença de propriedades possibilita que as espécies ativas com diferentes esferas de solvatação apresentem velocidades difusionais distintas.

Apesar da codeposição anômala, observa-se uma tendência de diminuição do teor de cobalto à medida que a densidade de corrente aumenta até atingir 50 mA/cm^2 . O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do cátodo; este que é particularmente elevado quando o potencial do cátodo é muito modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do cátodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre (cobalto), aumentando sua proporção no depósito. De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do cátodo. A uma certa densidade de corrente a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próximo do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (RANJITH, KALAIIGNAN e PARUTHIMAL, 2010).

Apesar da tendência de diminuição do teor de cobalto no revestimento com o aumento na densidade de corrente, a partir da condição de 55 mA/cm^2 observa-se que a concentração de cobalto tende a aumentar até atingir 65 mA/cm^2 . Segundo Oliveira (2015), há casos em que os efeitos da densidade de corrente na composição do depósito, a depender do tipo de codeposição, refletem em um número confuso de variações. Somente em sistemas onde ocorre codeposição regular, esta relação pode ser totalmente previsível. Nos sistemas de codeposição anômala, o conteúdo do metal mais nobre na liga pode tanto aumentar, quanto diminuir ou permanecer praticamente constante quando a densidade de corrente é variada (BRENNER, 1963).

De acordo com os dados apresentados na Figura 4.11, é evidente que os teores de Si e C nos revestimentos aumentam com a elevação da densidade de 20 mA/cm^2 até 50 mA/cm^2 . Para além deste valor, os teores de Si e C diminuem drasticamente a partir da condição de 55 mA/cm^2 até a densidade de corrente de 65 mA/cm^2 . Por consequência, uma elevada densidade de corrente tende a reduzir o teor de SiC nanoparticulado nos revestimentos.

Geralmente, o movimento de íons e partículas é controlado por um campo elétrico e pela agitação do eletrólito. Desde que a taxa de agitação foi mantida constante neste trabalho, o efeito do campo elétrico desempenha um papel essencial no processo de eletrodeposição. Para aprisionar partículas inertes de SiC na matriz metálica, é necessário que seja formada uma “nuvem” de cátions, que precisa de mais energia do que íons metálicos para convecção e difusão até a superfície do cátodo (GUGLIELMI, 1972). Assim, a baixas densidades de corrente, a

deposição de íons metálicos na superfície do substrato é preferencial em relação às partículas de SiC.

Com o aumento da densidade de corrente catódica, mais energia é fornecida para aumentar a convecção e a difusão da “nuvem” de partículas, resultando no aumento do teor de partículas de SiC no revestimento obtido e, assim, a resistência à corrosão e propriedades mecânicas são melhoradas. Contudo, quando a densidade de corrente catódica excede um certo valor, neste trabalho 50 mA/cm^2 , um aumento adicional na densidade de corrente não afetaria a mobilidade das partículas inertes, mas aumentaria a mobilidade dos íons metálicos (BAHADORMANESH e DOLATI, 2010). Neste caso, o aumento da densidade também pode atuar interferindo nas interações eletrostáticas entre as nanopartículas e as esferas de solvatação de forma que as espécies ativas prefiram o movimento difusional individual, em vez de continuar na “nuvem de partículas”. Por esta razão, a concentração de partículas de SiC na superfície do cátodo diminui com a deposição eletrolítica, resultando na redução do teor de SiC no revestimento.

O processo de deposição das partículas de SiC tem dependência das esferas de coordenação formadas em torno da superfície da nanopartícula (BARD e FAULKNER, 2001). A utilização de nanopartículas de SiC permite uma área superficial superior para adsorção de carga das espécies iônicas presentes no meio, favorecendo a formação de esferas de coordenação ao redor dessas partículas. Mediante afinidade das espécies (iônicas ou com polarização parcial, no caso da água) com a partícula de SiC, esta apresentará diferentes velocidades difusionais para atingir o substrato, a depender do tipo de espécie ativa envolvida (Co^{2+} ; Ni^{2+} ; H_2O).

Yang et al. (2009) estudaram os efeitos da adição de íons Co^{2+} na codeposição de nanopartículas de SiC e na matriz de Ni. Nanocompósitos de Ni-SiC foram fabricados por eletrodeposição galvanostática de SiC nanoparticulado (45 nm) e um banho de sais de níquel. Os autores adotaram placas de níquel puro como substrato e ânodo. A presença de Co^{2+} no banho modificou a matriz de Ni, com morfologia “couliflower”, em uma matriz de Ni-Co como morfologia em forma de agulhas regulares e ramificadas. Os autores verificaram que a inserção de Co^{2+} na matriz metálica de Ni formou uma nova matriz composta de uma solução sólida de Ni-Co. A incorporação de SiC no nanocompósito aumentou de 2,1% para 6,6% após a adição de Co^{2+} e este aumento resultou no refino de grão da matriz. O efeito benéfico de íons Co^{2+} adicionados ao banho composto por níquel e SiC foi atribuído ao fato das espécies Co^{2+} serem

adsorvidas nas nanopartículas de SiC muito mais fácil em comparação do Ni^{2+} devido à maior reatividade do cobalto. Isto pode fornecer à superfície da partícula uma carga mais positiva, o que significa que as forças de atração eletrostáticas entre as nanopartículas de SiC e a superfície do cátodo (com carga negativa) serão favorecidas.

De acordo com Rudnik e Syrek (2014), a “nuvem” de cátions adsorvidos na superfície do SiC pode garantir a atração eletrostática entre as partículas e o cátodo, mas somente a redução desses íons metálicos garante a inserção permanente e estável do nanoparticulado na matriz metálica. Ainda segundo os autores, esta incorporação é seriamente dependente da densidade de corrente e das condições hidrodinâmicas que, por sua vez, determinam o tempo de adesão à superfície do cátodo que deve ser suficiente para a sua incorporação.

Foi relatado que banhos eletrolíticos adicionados de uma elevada concentração de partículas inertes (acima de 20 g/L), como SiC, tendem a produzir revestimentos com teor destas partículas mais elevado, quando comparado a banhos com baixa concentração destas partículas (até 5 g/L) (ZHOU et al., 2017; HUANG, HU e PAN, 2011; VAEZI, SADRNEZHAAD e NIKZAD, 2008). Khorsand e colaboradores (2015) compararam banhos de sais de Ni e Co com concentração de partículas de 2 e 30 g/L e obtiveram revestimentos com maior teor de SiC no banho com elevada concentração de nanoparticulado, utilizando a técnica de deposição galvanostática.

No presente trabalho, a concentração de SiC nanoparticulado adicionado ao banho eletrolítico foi 30 g/L. Quando banhos com elevada concentração de partículas são utilizados, há uma maior possibilidade das partículas adsorverem no revestimento e, conseqüentemente, os depósitos apresentarão maiores teores de SiC (YANG, 2013). Entretanto, nestes banhos com elevada concentração de SiC nanoparticulado, a aglomeração de partículas torna-se um problema, pois a distribuição uniforme da fase de reforço na matriz é dificultada (BAKHIT, 2015).

De acordo com a Figura 4.11, o maior teor de SiC (7,12%) foi observado para a condição de 50 mA/cm², enquanto o menor valor (3,20%) foi encontrado para as condições de 20 mA/cm² e 65 mA/cm², apesar de que nestas últimas condições, os teores de Ni e Co serem distintos. Entretanto, vale salientar que o comportamento apresentado pelo teor do níquel seguiu a mesma tendência do teor de SiC indicando a possibilidade de uma correlação durante a deposição. Estudos apontam que a incorporação da fase cerâmica no revestimento pode ser melhorada à medida que o elemento mais nobre é depositado (BAKHIT, 2015; WANG et al, 2015;

BAGHAL et al., 2013). A elevação do teor de SiC incorporado ao revestimento é devido ao aumento da densidade de corrente que gera um sobrepotencial mais alto, fornecendo mais energia para a adsorção de partículas inertes, como as de SiC (SRIVASTAVA et al., 2012).

4.4.2 Eficiência de corrente

A Tabela 4.1 apresenta os dados relacionados aos ensaios de deposição. Analisando os valores relativos à massa do compósito depositado na Tabela 4.1, verifica-se um aumento sucessivo nos valores desde a condição de 20 mA/cm² até a 55 mA/cm². A partir deste ponto, o aumento na densidade de corrente catódica não deposita quantidades superiores de compósito no substrato.

Tabela 4.1- Dados relativos à eficiência de corrente durante a deposição.

Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Massa do compósito (g)	Massa teórica da matriz (g)	Tempo de deposição (min)	Eficiência de corrente (%)
20	0,0321	0,0356	60	90,23
30	0,0474	0,0541	60	87,67
40	0,0601	0,0691	60	86,84
50	0,0723	0,0893	60	80,94
55	0,0805	0,0979	60	82,24
60	0,0734	0,1019	60	72,04
65	0,0728	0,1157	60	62,96

Ao analisar os valores de eficiência de corrente, é possível verificar sua redução à medida que a densidade de corrente catódica aumenta. A eficiência de corrente foi mais elevada na condição de 20 mA/cm² e assumiu valor mais baixo na densidade de corrente foi 65 mA/cm². Esta redução da eficiência de corrente pode ser atribuído ao aumento da polarização da superfície do cátodo à medida que a densidade de corrente catódica aumenta.

Segundo Roque (2010), seria possível esperar que a densidade de corrente mais adequada fosse aquela de maior valor aplicado, pois o tempo de deposição seria mínimo e, consequentemente, o rendimento do ponto de vista comercial seria maior. Entretanto, Bakhit e colaboradores (2015) ponderam que, além do efeito da polarização catódica, o aumento da densidade de corrente tende a favorecer a reação de redução de hidrogênio (Reação 4.3). Esta reação é considerada uma das reações mais importantes que ocorre no cátodo e foi apresentada no item 4.4.1.

A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência (STRMCNIK et al., 2016). As

moléculas de hidrogênio formadas na superfície do cátodo devem se desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, finalmente, escapar para a atmosfera. A facilidade deste despreendimento é função da tensão interfacial metal/banho (DAI et al., 2011). Em casos de alta tensão interfacial, bolhas de hidrogênio ficam aprisionadas na superfície do cátodo. A redução do íon metálico para formação do revestimento não pode ocorrer no local de aderência da bolha (DRYDEN et al., 2016). A deposição ocorre, então, em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato obtendo-se, como resultado, revestimentos com pites circulares (AHMAD e MOHAMED, 2014).

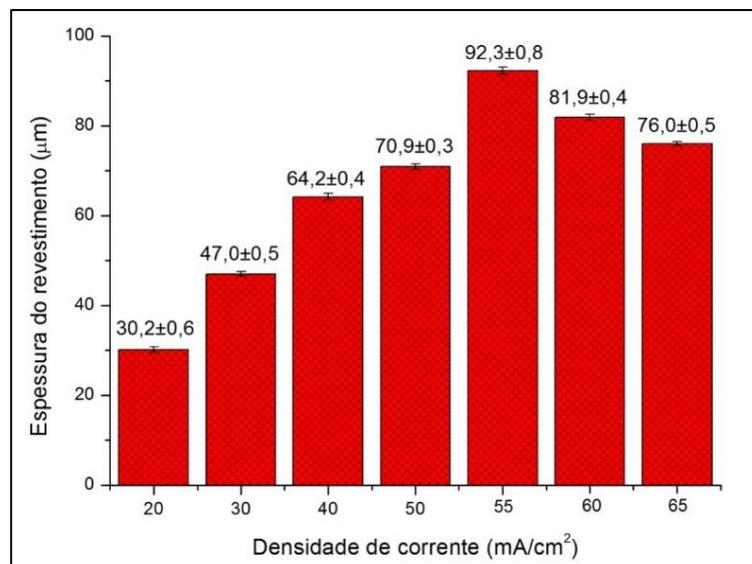
Ao comparar o efeito da adição de SiC em banhos eletrolíticos, Vaezi e colaboradores (2008) observaram que a presença do nanoparticulado gerou um efeito positivo na eficiência de corrente, embora a melhoria da deposição não foi elevada. Segundos os autores, quando as partículas de SiC colidem com a superfície do cátodo, as condições para formação do depósito são estabelecidas e a eficiência aumenta.

A observação da seção transversal dos revestimentos será abordada na próxima seção, sendo fornecidas informações adicionais sobre os depósitos obtidos.

4.4.3 Caracterização da seção transversal dos revestimentos

A medição da espessura foi realizada ainda por microscopia eletrônica de varredura e consistiu de uma média de 5 medições em cada amostra. Na Figura 4.12 estão indicados os valores médios de espessura dos depósitos, com os respectivos desvios-padrão.

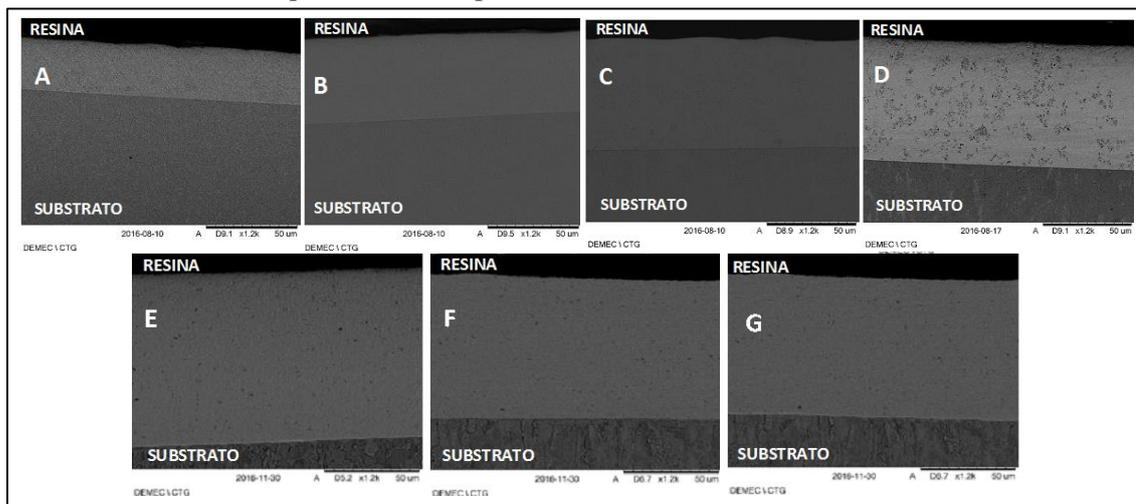
Figura 4.12- Espessura média dos revestimentos produzidos.



Os valores de desvio-padrão relativo às medições foram baixos, indicando que a espessura dos revestimentos obtidos era uniforme ao longo da amostra. Observando os dados apresentados no gráfico acima, pode-se verificar que os valores de espessura apresentaram o mesmo comportamento observado nos valores referentes à massa do compósito (Tabela 4.1) e que foi discutido no item 4.4.4. A espessura do revestimento atinge valor máximo na condição de 55 mA/cm^2 e, a partir deste valor, os revestimentos obtidos tornam-se menos espessos.

Na Figura 4.13 são apresentadas as imagens obtidas por MEV das secções transversais dos depósitos obtidos, onde as amostras foram atacadas com Nital 0,5% (v/v) por 20 s. Os revestimentos fabricados apresentaram espessura uniforme, sem defeitos ou cavidades na interface revestimento/substrato indicando boa aderência.

Figura 4.13- Micrografias obtidas por MEV da interface do aço API 5L X80 eletrodepositado com Ni-Co/SiC, sob diferentes condições de densidade de corrente catódica: A) 20 mA/cm^2 ; B) 30 mA/cm^2 ; C) 40 mA/cm^2 ; D) 50 mA/cm^2 ; E) 55 mA/cm^2 ; F) 60 mA/cm^2 ; G) 65 mA/cm^2 . Aumento: 1200x. Ataque: Nital 0,5% por 20 s.

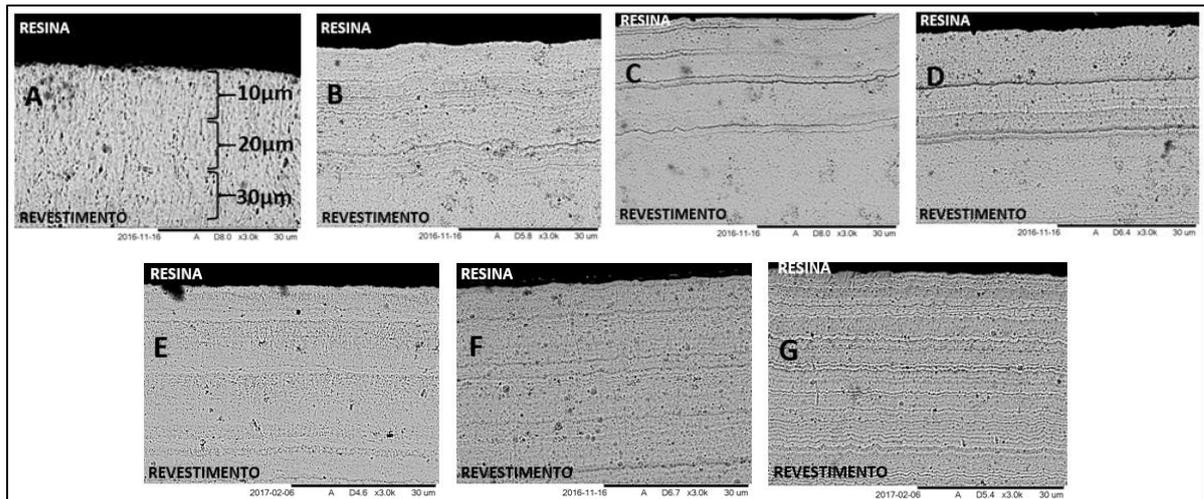


A espessura de um revestimento é função de sua finalidade. Para aplicação em alguns campos da engenharia, onde o aspecto decorativo é irrelevante, a espessura da camada pode variar de 50 a 500 μm . O tempo de exposição do substrato será tanto menor, quanto menor a espessura do revestimento e mais agressivo o ambiente de exposição. Pode-se então, concluir que para minimizar a exposição do metal base, tanto devido a descontinuidades presentes na camada do compósito, quanto sua própria corrosão desenvolvendo-se perpendicularmente, é desejável um aumento de espessura de camada (PANOSSIAN, 1993). Por esta razão, no quesito espessura, o revestimento obtido a 55 mA/cm^2 apresenta-se o mais adequado. Entretanto, deve-

se deixar claro que a espessura não é o único fator determinante para impedir o acesso ao substrato, mas o nível de compactação que será discutido nos próximos itens.

Visando compreender melhor o mecanismo de formação do revestimento, as amostras da secção transversal foram reveladas em solução de ácido nítrico (HNO_3) e ácido acético (CH_3COOH) 1:1 por 5 s. Esta etapa teve a finalidade de verificar a uniformidade de composição transversalmente à secção do revestimento. As micrografias estão apresentadas na Figura 4.14 e indicam que os revestimentos formados são compostos de camadas múltiplas, com morfologias distintas e presença de microvazios.

Figura 4.14- Micrografias obtidas por MEV da secção transversal dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC, sob diferentes condições de densidade de corrente catódica: A) 20 mA/cm^2 ; B) 30 mA/cm^2 ; C) 40 mA/cm^2 ; D) 50 mA/cm^2 ; E) 55 mA/cm^2 ; F) 60 mA/cm^2 ; 65 mA/cm^2 . Aumento: 3000x. Ataque: solução 1:1 de HNO_3 e CH_3COOH por 5 s.



De acordo com a Figura 4.14-A, a secção transversal do revestimento obtido na condição de 20 mA/cm^2 apresenta uma estrutura pseudo-colunar com as colunas orientadas na direção do campo elétrico. A codeposição das nanopartículas conduz à interrupção do crescimento colunar. Segundo Bakhit e Akbari (2012), o número de microvazios na estrutura de um revestimento eletrodepositado diminui com o aumento da densidade de corrente aplicada. A probabilidade de formação de microvazios durante a deposição aumenta especialmente quando as partículas estão aglomeradas (CALBERTO, 2011). Neste caso, a baixa quantidade de SiC aprisionada no revestimento aliada ao baixo teor de níquel não foi suficiente para atuar preenchendo os microvazios gerados pela deposição do cobalto, que era o elemento majoritário no depósito.

Comparando-se o efeito da densidade de corrente na formação dos revestimentos, a morfologia pseudo-colunar identificada na amostra da condição de 20 mA/cm^2 (Figura 4.14-A)

torna-se lamelar a partir da condição de 30 mA/cm² (Figura 4.14-B). Ocorre, então, o refinamento das lamelas que tornam-se mais numerosas e definidas ao longo da secção transversal. Observa-se então, que os revestimentos formados apresentam uma sequência de camadas múltiplas e intermediárias com características e porosidades distintas, formadas durante a eletrodeposição.

A utilização de revestimentos multi-camadas pode ser uma alternativa para a redução de porosidades pelo fato de ser baixa a probabilidade de poros, de camadas distintas, coincidirem. O aumento da espessura da camada de revestimentos também é uma medida de interesse uma vez que revestimentos nobres mais espessos protegem o substrato mais efetivamente (PANOSSIAN, 1993). Assim, ao lado do aumento da espessura, lança-se mão da utilização de revestimentos compostos com camadas múltiplas, ou seja, camadas constituídas de revestimentos com composições distintas. Estas apresentam duas funções: diminuição do número de poros capazes de expor o substrato e alteração do mecanismo de corrosão (BRETT e BRETT, 2016).

A partir da observação de camadas distintas na secção transversal das amostras na Figura 4.14, foram escolhidas três áreas para análise de EDS: nas distâncias de 10 µm, 20 µm e 30 µm, partindo da borda do revestimento cujas composições químicas estão mostradas na Tabela 4.2

Tabela 4.2- Composição da secção transversal dos revestimentos em função da distância da superfície.

Distância da superfície	Concentração em massa			Concentração em massa		
	Co (%)	Ni (%)	SiC (%)	Co (%)	Ni (%)	SiC (%)
	20 mA/cm²			30 mA/cm²		
10 µm	68,06	26,52	5,42	49,35	41,50	8,39
20 µm	58,35	36,87	4,78	52,52	38,31	9,15
30 µm	65,49	30,22	4,29	61,67	30,31	8,59
	40 mA/cm²			50 mA/cm²		
10 µm	40,19	46,20	13,61	53,10	40,60	8,02
20 µm	51,06	39,94	9,00	48,66	43,75	7,16
30 µm	44,24	45,32	10,44	46,29	45,32	6,30
	55 mA/cm²			60 mA/cm²		
10 µm	57,31	34,06	8,64	56,42	35,27	8,31
20 µm	57,30	35,86	6,84	51,06	39,75	9,19
30 µm	53,60	39,93	6,47	57,21	32,01	10,78
	65 mA/cm²					
10 µm	53,42	37,33	9,24			
20 µm	57,73	33,82	8,46			
30 µm	57,09	35,78	7,12			

A análise de EDS (Tabela 4.2) aponta que há uma variação no teor dos elementos através da espessura dos revestimentos, ao contrário do esperado, confirmando a formação de camadas intermediárias com composições diferentes no mesmo depósito. A região distante de 30 μm da borda externa está mais próxima do substrato do que as regiões de 20 μm e 10 μm e, considerando sua maior proximidade do substrato, a camada formada a 30 μm foi depositada primeiramente e, sobre ela, foram depositadas as demais camadas.

O percentual da composição química a 30 μm indica a presença de cobalto preferencialmente no revestimento que cria condições de rugosidade superficial para o aprisionamento do SiC nanoparticulado na próxima camada. Considerando o percentual da composição química analisada na região de 20 μm , observou-se o aumento no teor de SiC quando comparado à região de 30 μm . Este aumento associado ao aumento de espessura da camada, que leva ao maior número de regiões com microvazios devido à interposição de Ni e Co para o aprisionamento das nanopartículas. O percentual da composição química da região de 10 μm , que é a mais externa e próxima da superfície, apresentou um aumento no teor de SiC quando comparado à camada anterior de 20 μm . A presença de uma camada estável de Co e Ni, aliada à presença de SiC já aprisionado, amplia a área superficial fazendo com que novas partículas possam migrar para sítios mais estáveis energeticamente e serem aprisionadas pela redução das espécies ativas.

Esta tendência é observada em todas as amostras estudadas e foi atribuída às velocidades difusionais distintas das espécies iônicas e da “nuvem de partículas” ao longo do processo de deposição. Observa-se, portanto, que todas as amostras possuem regiões onde a concentração de SiC é máxima e regiões onde sua concentração é mínima formando um gradiente funcional. Também é possível observar claramente a competição entre os cátions Ni^{2+} e Co^{2+} uma vez que, a depender da distância da superfície do revestimento, existem regiões onde o Co^{2+} não é majoritário. Estes resultados indicam que os revestimentos obtidos possuem secção transversal não-homogênea devido à presença de camadas intermediárias, cujas características individuais deverão refletir conjuntamente nas propriedades químicas e mecânicas analisadas na superfície.

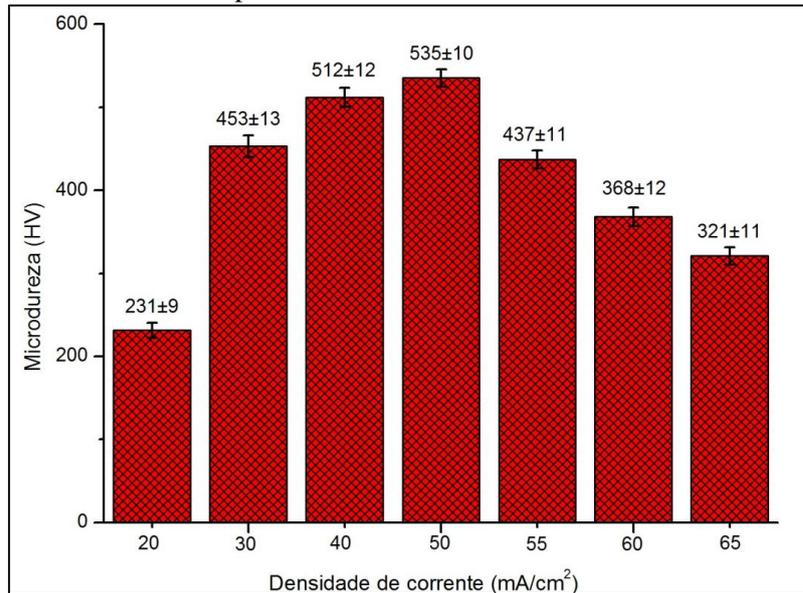
4.5 MICRODUREZA VICKERS

A investigação da microdureza Vickers foi realizada através de indentações na superfície e ao longo da secção transversal dos revestimentos obtidos. A Figura 4.15 apresenta o efeito da densidade de corrente na microdureza determinada na superfície dos revestimentos

de Ni-Co/SiC. Os valores do gráfico mostram a média e o desvio padrão relativo a 10 medições realizadas por amostra.

Inicialmente, a microdureza medida na superfície apresenta uma tendência de aumento com a densidade de corrente catódica, e atinge um valor máximo de 535 HV para o depósito obtido na condição de 50 mA/cm². A partir desse valor, a elevação da densidade de corrente implica no decaimento da microdureza dos depósitos, até atingir a condição de 65 mA/cm². Comparando os dados sobre microdureza (Figura 4.15) e teor de SiC (Figura 4.11) da superfície dos nanocompósitos, é possível perceber que os valores seguem a mesma tendência com a densidade de corrente catódica.

Figura 4.15- Valores de microdureza medidos na superfície dos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC.



A microdureza do revestimento obtido na condição de 20mA/cm² apresentou o valor mais baixo dentre todos os depósitos produzidos. Aliado ao menor teor de SiC na amostra, a existência de microvazios na superfície (Figura 4.8) na secção transversal, com estrutura pseudo-colunar (Figura 4.14-A) podem ter influenciado diretamente o resultado encontrado. Segundo Bakhit e Akbari (2012), a formação de microvazios diminui a microdureza de revestimentos compósitos de matriz metálica.

A microdureza do metal base apresentou valores em torno de 252 HV, próximo ao encontrado para o revestimento obtido na condição de 20 mA/cm² que foi de 231 HV, indicando que apesar deste revestimento possuir espessuras em torno de 30 μm, sua camada recobre o substrato uniformemente alterando as propriedades de microdureza da superfície do aço.

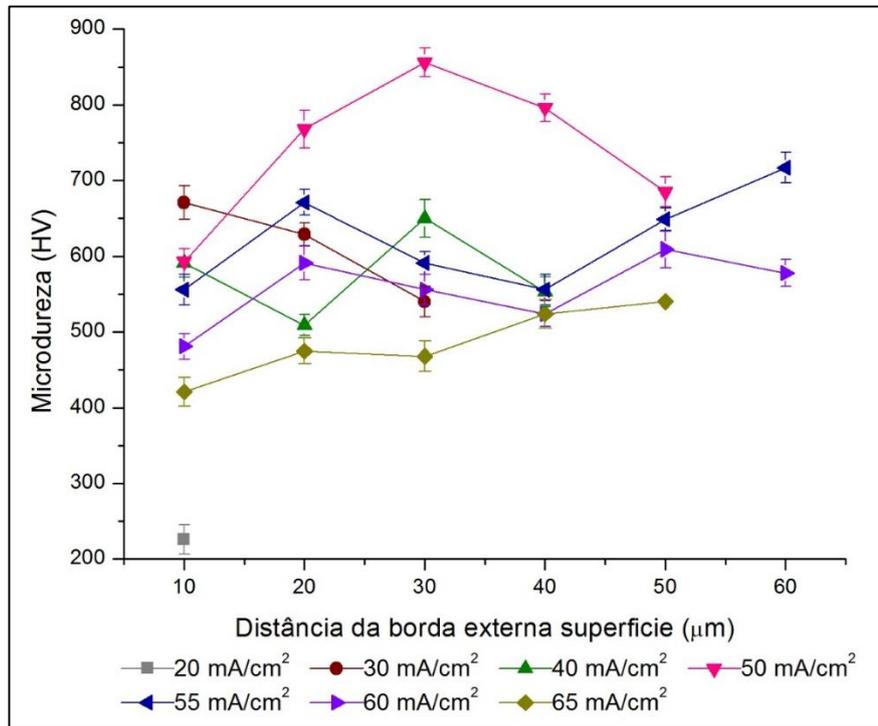
De acordo com Bahadormanesh e colaboradores (2011), a microdureza de compósitos de matriz metálica depende de vários fatores, entre eles: (i) a concentração de partículas, (ii) o tamanho da fase dispersa, (iii) o espaçamento entre partículas, (iv) a distribuição das partículas, (v) a morfologia das partículas, (vi) a estrutura e propriedades mecânicas da matriz, e (vii) interfaces das partículas.

Syrek (2014) desenvolveu estudos em que encontrou que a microdureza de revestimentos de níquel puro situa-se na faixa de 570-580 HV, enquanto revestimentos de cobalto (independente do teor deste elemento) apresentaram microdureza na faixa de 260-290 HV. Isto ocorreu devido às diferentes estruturas cristalográficas do cobalto e do níquel, bem como os diferentes tamanhos de grão. A autora ainda mencionou que a presença de SiC não afetou as propriedades mecânicas da matriz quando as porcentagens da fase cerâmicas são muito baixas (em torno de 0,5% em massa).

Srivastava et al. (2007) não relatou nenhum melhoramento na dureza de compósitos de Ni-Co (68% Co) reforçado por nanopartículas de SiC e a liga correspondente (cerca de 300 HV), apesar do fato de ser observada alteração na morfologia dos depósitos. O autor verificou que a incorporação das nanopartículas de SiC não ocorreu de forma satisfatória e, deste modo, não atuou corretamente como reforço na matriz. No presente trabalho, visto que foi observada uma correlação entre a microdureza (Figura 4.14) e o teor de SiC (Figura 4.11) nos revestimentos, este pode ser um indicativo que as partículas estavam dispersas na matriz de Ni-Co. Srivastava também mencionou o efeito de endurecimento de revestimentos de Ni através da inserção de Co na matriz, que reflete na mudança gradual da morfologia, estrutura cristalina e refino dos grãos da matriz (BAKHIT, 2015).

As variações de composição na secção transversal (Tabela 4.2) dos revestimentos motivaram o estudo da microdureza nesta região. A Figura 4.16 apresenta os valores de microdureza determinados na secção transversal dos revestimentos de Ni-Co/SiC. Cada valor representa a média de 5 medições realizadas e cada perfil foi realizado em uma linha diagonal tomando como base a superfície (borda externa) do revestimento, de onde partiram as indentações (Figura 3.7). Observa-se uma flutuação nos valores de microdureza ao longo da secção transversal de todas as amostras que pode ser associada à variação da composição de cada revestimento devido à concorrência das espécies ativas durante a eletrodeposição, como foi apresentado na Tabela 4.2.

Figura 4.16- Valores de microdureza versus a distância da superfície do revestimento compósito Ni-Co/SiC.



Na Figura 4.16, comparando as microdurezas determinadas na regiões mais próximas e mais distantes da borda externa do revestimento, observa-se que houve um aumento na microdureza para todos os revestimentos, exceto os obtidos nas condições de 30 e 40 mA/cm² onde foi observada uma redução. Este aumento da microdureza na região mais interna do revestimento pode indicar região com maior densificação e compactação comprovando a migração de espécies durante a deposição para sítios energeticamente mais favoráveis (BRETT e BRETT, 2016).

Fixando a distância de 10 µm da borda externa (interface revestimento/resina), os valores de microdureza neste ponto aumentam à medida que densidades de corrente mais elevadas são aplicadas na obtenção dos revestimentos. Esta tendência de elevação da microdureza na camada inicial do depósito é observada de 20 mA/cm² até a condição de 55 mA/cm² e, a partir desta condição de corrente, os valores tendem a diminuir. Conforme discutido na secção 4.4.3, a partir de um determinado valor, um aumento adicional na corrente catódica não afeta a mobilidade das nanopartículas, mas, das espécies iônicas (BAHADORMANESH e DOLATI, 2010). Adicionalmente, as interações eletrostáticas entre as espécies ativas e o SiC, que mantém a “nuvem de partículas”, podem ser vencidas de forma que menos partículas conseguem chegar à superfície do cátodo através da difusão (WANG et al, 2015).

O comportamento apresentado pela microdureza nas secções transversais foi diverso para todas as densidades de corrente aplicadas. Por exemplo, na condição de 30 mA/cm^2 a microdureza decresce sucessivamente à medida que se afasta da borda externa. Observando a composição química na secção transversal (Tabela 4.2), há uma variação nos teor de cobalto e do teor SiC nas camadas mais internas, o que ocasiona a diminuição da microdureza à medida que se distancia da borda externa.

Na condição de 50 mA/cm^2 , a microdureza aumenta sucessivamente a 10, 20 e $30 \mu\text{m}$ da borda externa e ao comparar com a composição química nesta região (Tabela 4.2) observou-se o aumento e a redução do teor de cobalto seguida da diminuição do teor de SiC com aumento do teor de níquel. Em seguida, foi observada a diminuição dos valores de microdureza nas distâncias de 40 e $50 \mu\text{m}$.

Já nas condições de 40, 55, 60 e 65, o perfil de microdureza apresentou alternância dos comportamentos de elevação e diminuição ao longo da secção transversal à medida que se distancia da borda externa. Desta forma, observa-se que a sobreposição de camadas que formam o revestimento, além de possuírem composições diferentes, apresentaram microdurezas distintas com variação ao longo da secção transversal.

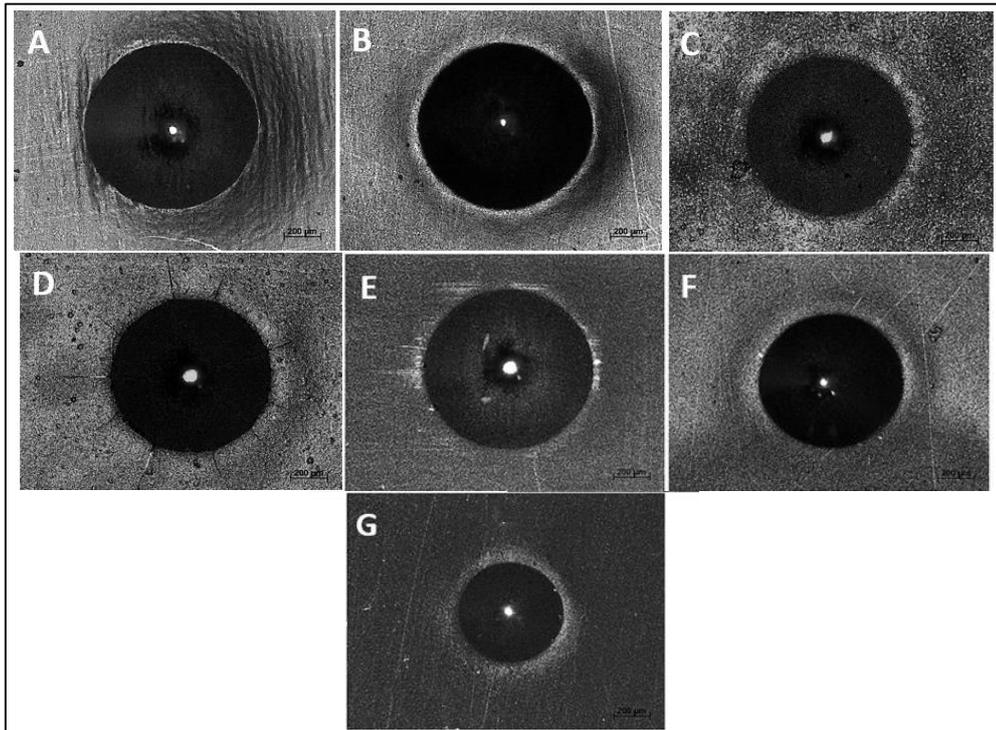
Lari Baghal, Heydarzadeh Sohi e Amadeh (2012) estudaram o gradiente funcional formado no revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC eletrodepositado em placas de alumínio pela técnica de corrente pulsada. Os autores avaliaram o perfil de microdureza na secção transversal do revestimento e verificaram que o tamanho das indentações aumentou à medida que houve o distanciamento da borda externa. Neste caso, os autores relacionaram o comportamento observado com o teor de SiC na secção transversal que foi inferior nas camadas mais internas do depósito.

Ao comparar a análise de microdureza realizada na superfície das amostras (Figura 4.15) e a análise realizada na secção transversal (Figura 4.16), observa-se uma diferença significativa entre os valores. A microdureza da secção transversal, excetuando-se a condição de 20 mA/cm^2 , apresentou valores superiores ao medido na superfície das amostras. A medição realizada na secção transversal permitiu analisar cada nível do revestimento. Entretanto, a medição na superfície do revestimento refletiu a contribuição conjunta de cada camada (composição e estrutura cristalina) e da presença defeitos como microvazios e aglomerações de SiC.

4.6 AVALIAÇÃO DA ADESIVIDADE DOS REVESTIMENTOS

A Figura 4.17 mostra a superfície do revestimento de Ni-Co/SiC após ensaios estáticos de indentação Rockwell C, onde foi utilizada a carga de 150 kgf. As micrografias foram realizadas por meio do Microscópio Invertido ZEISS Observer Z1M no aumento de 50 x.

Figura 4.17- Indentação Rockwell na superfície dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC em aço carbono, com aumento de 50x: A) 20 mA/cm²; B) 30 mA/cm²; C) 40 mA/cm²; D) 50 mA/cm²; E) 55 mA/cm²; F) 60 mA/cm² e G) 65 mA/cm².



Nota-se que todas as amostras apresentaram o empilhamento de material do revestimento (“pile-up”) nas adjacências do perímetro da indentação, o que resultou na formação de bordas, ou seja, uma deformação plástica. Este empilhamento é caracterizado como uma falha coesiva no revestimento e ocorreu de forma mais pronunciada nos revestimentos obtidos nas condições corrente de 20 e 30 mA/cm² (Figuras 4.17-A e B). Neste caso, infere-se que o revestimento acompanhou a subida dessas bordas, sem que ocorresse o seu desprendimento a partir da interface do substrato. Este comportamento foi atribuído por Vidakis e colaboradores (2003) à ação das forças interfaciais que são tão fortes que mesmo na região onde o substrato se acumula não há indicação de delaminação. Esta observação foi encontrada para todas as amostras do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC depositada sobre o aço API 5L X80.

Microtrincas radiais podem ser observadas ao redor do perímetro de indentação na amostra referente à condição de 50 mA/cm² resultado de uma fratura frágil pois nesta condição, o revestimento possui maior teor de SiC incorporado e, portanto, é mais duro (Figura 4.17-D). A propagação das microtrincas no revestimento é linear, no entanto, a superfície do substrato não se revela. A perda de aderência na camada do revestimento não é verificada nem quando as microtrincas cruzam a borda formada pelo acúmulo de revestimento. Desta forma, os revestimentos não apresentaram falhas adesivas quando depositado sobre aço API 5L X80 nas condições deste trabalho.

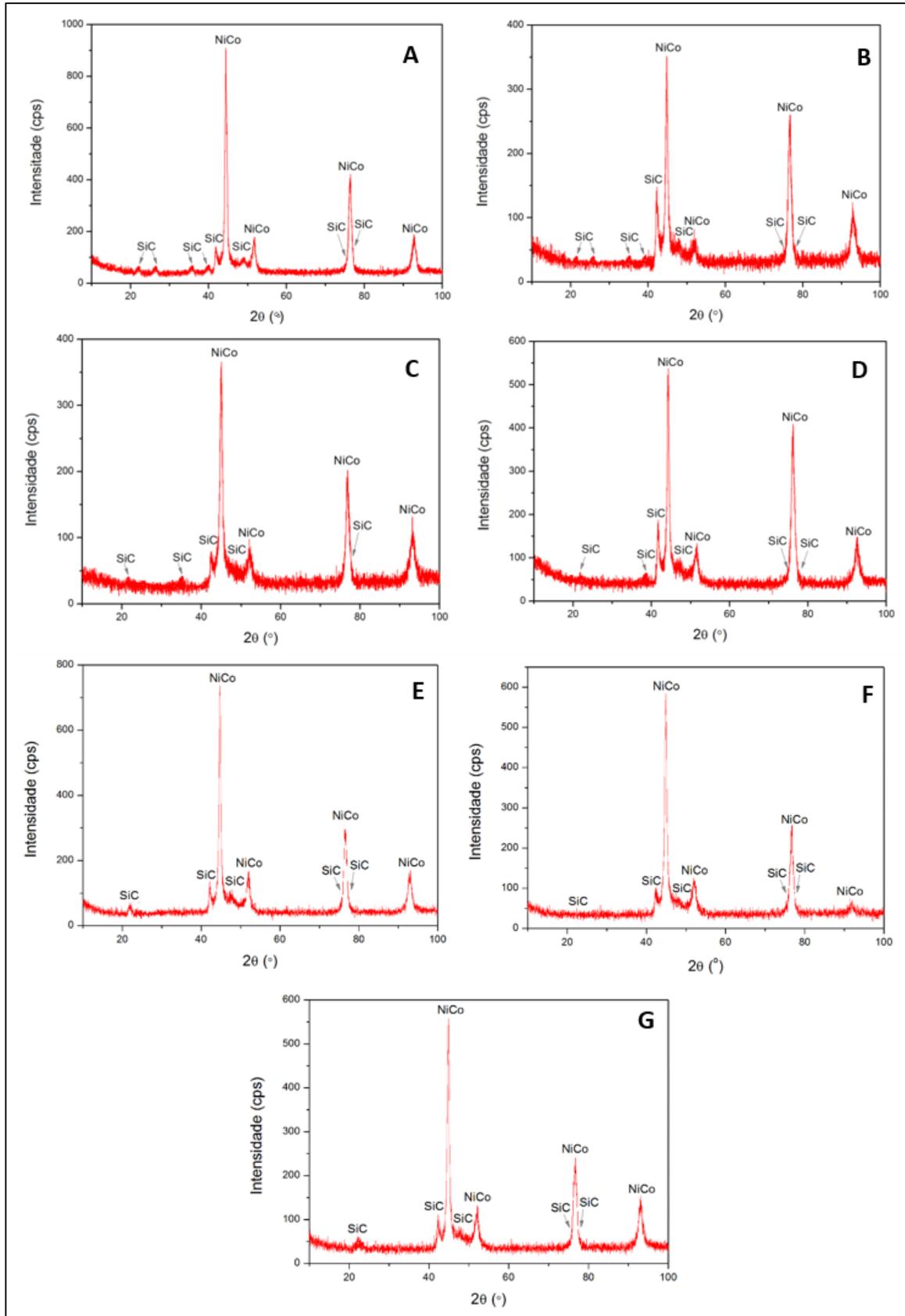
Segundo Lari Baghal e colaboradores (2012), a adesão interfacial é uma propriedade composta, de modo que um filme regular depositado em condições idênticas exibe uma excelente adesão a um substrato específico, mas deficiente em outro substrato. No presente trabalho, independente das condições de corrente catódica, os revestimentos obtidos apresentaram adesividade adequada. Este fato pode ser explicado pela alta compatibilidade mecânica na interface revestimento/substrato, evitando assim uma elevada concentração de tensão e, por consequência, falha na interface (LIEW et al., 2013).

As observações ópticas das amostras examinadas fornecem facilmente informações viáveis e aplicáveis, especialmente quando são utilizadas em análises comparativas. De acordo com os padrões qualitativos constantes na norma VDI 3198 (Figura 2.7), verifica-se que os revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC obtidos neste trabalho são compatíveis com o padrão HF1 que corresponde à adesão interfacial “aceitável”, indicando qualidade dos revestimentos.

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises de DRX foram realizadas com o objetivo de caracterizar as fases presentes nos revestimentos produzidos sob as diferentes condições de densidade de corrente catódica e os espectros estão apresentados na Figura 4.18. Os picos de pequena intensidade da faixa de 2θ 20-40° e individualmente 42,68; 45,72; 75,36 e 78,05 indicam a presença de SiC com estrutura romboédrica. Considerando que o teor em massa de SiC é menor do que 10% para todos os revestimentos obtidos, e que as concentrações de Ni e Co são mais elevadas, os picos relacionados à presença do SiC nos revestimentos são fracos (BAKHIT et al., 2015). Além disso, uma vez que espécies ativas de Ni e Co estão presentes no banho eletrolítico, uma solução de duas fases sólidas, que é rica em Ni e Co, foi formada e identificada (LARI BAGHAL, HEYDARZADEH e AMADEH, 2012).

Figura 4.18- Difratoogramas em função da densidade de corrente catódica. A) 20 mA/cm²; B) 30 mA/cm²; C) 40 mA/cm²; D) 50 mA/cm²; E) 55 mA/cm²; F) 60 mA/cm²; G) 65 mA/cm².



Os difratogramas ilustram que a matriz do revestimento compósito é formada por uma solução sólida de Ni-Co com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), com orientação preferencial (220) seguido pelos planos (111), (311) e (200) que correspondem aos respectivos valores do ângulo de difração 2θ : 44,46°; 76,26°; 92,62° e 51,60°. Em geral, materiais constituídos por duas fases são menos resistentes à corrosão do que materiais que apresentam uma fase única porque células galvânicas podem ser formadas entre as fases (ao longo do contorno de grão) e facilitar a corrosão, especialmente quando as fases diferem quanto à atividade química (LIEW et al., 2013). Adicionalmente, a resistência à corrosão das fases cúbicas de face centrada (CFC) e Hexagonal compacta (HC) é mais elevada do que a resistência à corrosão das fases cúbica de corpo centrado (CCC) devido ao maior fator de empacotamento atômico (NGUYEN e HANAGER JR, 2013).

Na Figura 4.18, verifica-se que as amostras apresentam diferentes intensidades dos picos correspondendo a diferentes planos do cobalto, do níquel e do SiC, de acordo com a mudança nas condições de densidade de corrente. Estas alterações indicam diferentes graus de cristalinidade das amostras (MANSUR et al., 2012). As fases reveladas através da análise de DRX foram compostas dos mesmos elementos quantificados pela análise de EDS que foi apresentada na Figura 4.11 e discutida no item 4.4.3.

A intensidade dos picos de difração da matriz Ni-Co torna-se mais baixa à medida que a densidade de corrente aumenta na faixa de 20-40 mA/cm². Em seguida, a intensidade desses picos aumenta para os revestimentos obtidos em 50-55 mA/cm², e sofre uma diminuição na condição de 60 mA/cm², seguida de estabilização. Dentre os picos relativos ao SiC, particularmente em 42,68°, a intensidade de difração aumenta entre as condições de 20-50 mA/cm², seguida de uma diminuição até a condição de 65 mA/cm². Este comportamento tem relação com o teor de SiC na superfície das amostras de modo que o pico torna-se mais intenso à medida que mais SiC é depositado nos compósitos. Segundo Yang e Cheng (2013)a, a incorporação de SiC nos compósitos de Ni-Co/SiC aumenta a taxa de nucleação e reduz o crescimento do grão, diminuindo a intensidade e a largura dos picos relativos ao Ni-Co.

A textura cristalográfica e o tamanho de grãos (TC) dos revestimentos nanocompósitos foram calculados para quatro diferentes planos: (111), (200), (220) e (311), resultando em valores de TC randômicos de cada plano que estão apresentados na Tabela 4.3. Também estão inseridos na Tabela 4.4 os valores de tamanho de grão calculadas a partir da análise da largura à meia altura do pico de DRX relativo ao plano (220), para todas os revestimentos.

Tabela 4.3- Efeito da densidade de corrente no tamanho de grão e no coeficiente de textura.

Densidade de corrente	Tamanho de grão (nm)	Textura Cristalográfica (%)			
		(111)	(200)	(220)	(311)
20 mA/cm ²	105,01	12,83	5,54	55,57	26,06
30 mA/cm ²	98,85	15,66	7,11	52,46	24,87
40 mA/cm ²	82,19	17,30	8,48	52,36	20,82
50 mA/cm ²	53,97	18,24	8,17	49,95	23,64
55 mA/cm ²	54,02	18,60	10,23	44,03	27,14
60 mA/cm ²	56,28	20,44	10,58	55,25	23,25
65 mA/cm ²	56,87	20,46	9,62	53,27	16,65

De acordo com Bakhit et al. (2015), a orientação preferencial de um plano (hkl) é associada a valores de $TC_{(hkl)} \geq 33,33\%$. Desse modo, de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.3, todos os revestimentos estudados apresentaram, independente da densidade de corrente catódica, o plano (220) como orientação preferencial. Entretanto, a porcentagem de $TC_{(hkl)}$ nas amostras muda em função da densidade de corrente catódica. Apesar da estrutura cristalina encontrada nos revestimentos estudados ser CFC, que possui o maior fator de empacotamento quando comparado às demais estruturas cristalinas, a orientação preferencial do plano (220), possui a mais baixa densidade de empacotamento entre os planos identificados. Inicialmente, a TC do plano (220) diminui nas amostras à medida que valores mais elevados de corrente catódica são utilizados e atinge um valor mínimo em 55 mA/cm² (44,03%). Em seguida, a TC do plano (220) aumenta para os revestimentos obtidos em 60 e 65 mA/cm². Dentre todas as amostras, os revestimentos obtidos nas condições de 20 mA/cm² e 60 mA/cm² apresentaram as maiores proporções do plano (220).

A TC relativa aos planos (111), que possuem a maior densidade de empacotamento nas estruturas CFC, aumentou continuamente em toda a faixa de corrente aplicada (+ 8,12%). A quantidade dos planos (200) e (311) variou em toda a faixa de corrente catódica de forma que não foi observada nenhuma tendência de aumento ou diminuição da TC desses planos.

A orientação preferencial é um fator significativo na resistência à corrosão. Ramanauskas e colaboradores (2004) sugeriram que a alta resistência à corrosão de ligas Zn-Ni é devido à presença predominante de planos cristalográficos com elevada densidade de empacotamento. Analisando os dados da Tabela 4.3, é interessante ressaltar que a amostra referente à condição de 55 mA/cm² é a única em que a diminuição da TC para o plano (220) é acompanhada da elevação do TC dos demais planos, todos com densidade de empacotamento mais elevada. Consequentemente, pode-se esperar que o revestimento nanocompósito de Ni-

Co/SiC obtido na condição de 55 mA/cm^2 apresenta uma melhor resistência à corrosão em relação às demais condições aplicadas, devido à menor densidade dos planos (220).

Analisando os valores de tamanho de grão na Tabela 4.3, observa-se a diminuição do tamanho de grão à medida que a densidade de corrente catódica aumenta atingindo valor mínimo para o revestimento obtido na condição de 50 mA/cm^2 . Este comportamento foi análogo ao observado no teor de SiC no revestimento. Segundo Lari Baghal, Heydarzadeh e Amadeh (2012), a quantidade de nanopartículas de SiC incorporadas ao revestimento compósito de Ni-Co/SiC atua como refinador de grão. Isto mostra que o aumento da densidade de corrente catódica contribuiu para diminuir o tamanho do grão devido à maior incorporação de SiC que atua como refinador de grão. A partir da condição de 55 mA/cm^2 , o tamanho do grão assume valores mais elevados em vista da redução na incorporação das nanopartículas de SiC no revestimento.

Yang e Cheng (2013b) preparam o revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC eletrodepositado em aço X65 por meio da técnica de corrente pulsada. Os autores calcularam o tamanho de grão através dos dados do DRX e verificaram a redução do tamanho de grão ocorreu quando o ciclo ativo de trabalho diminuiu ou a frequência do pulso aumentou. Segundo os autores, as partículas incorporadas fornecem locais de nucleação para eletrocristalização e assim aumentam o processo de nucleação, enquanto retardam o crescimento do cristal.

Por outro lado, o tamanho de grão é um fator importante para avaliar as propriedades mecânicas de um material policristalino, em especial a dureza e resistência à corrosão. Estudos têm mostrado que a incorporação de partículas de reforço promove a taxa de nucleação e reduz o crescimento do grão (WASEKAR et al., 2016; YANG e CHENG, 2013b; SRIVASTAVA et al. 2007). A redução do tamanho de grão da matriz é uma via efetiva para aumentar a microdureza de revestimentos compósitos.

Bakhit et al. (2015) associaram a redução do tamanho de grão em revestimentos de matriz metálica Ni-Co à formação de OH^- na interface cátodo/eletrólito que são capazes de bloquear o crescimento dos cristais. Segundo Srivastava, Grips e Rajam (2007), esta alcalinização na superfície do cátodo perturba o crescimento do cristal pelo estímulo de novos sítios de nucleação e, conseqüentemente, ocorre a redução do tamanho de grão.

Em um revestimento compósito, os grãos adjacentes geralmente possuem diferentes orientações cristalográficas e um contorno de grão em comum, de modo que durante a

deformação plástica, o escorregamento ou o deslocamento de discordâncias devem ocorrer neste contorno, de um grão A para outro B. Além disso, o contorno de grão funciona como uma barreira a estes deslocamentos, e a desordem atômica nos contornos de grão resulta na descontinuidade dos planos de escorregamento entre um grão e outro. Espera-se que um material com grãos mais finos possua maior dureza e resistência mecânica do que um material com grãos grosseiros, pois os primeiros possuem maior número de contornos de grão (SRIVASTAVA et al., 2015).

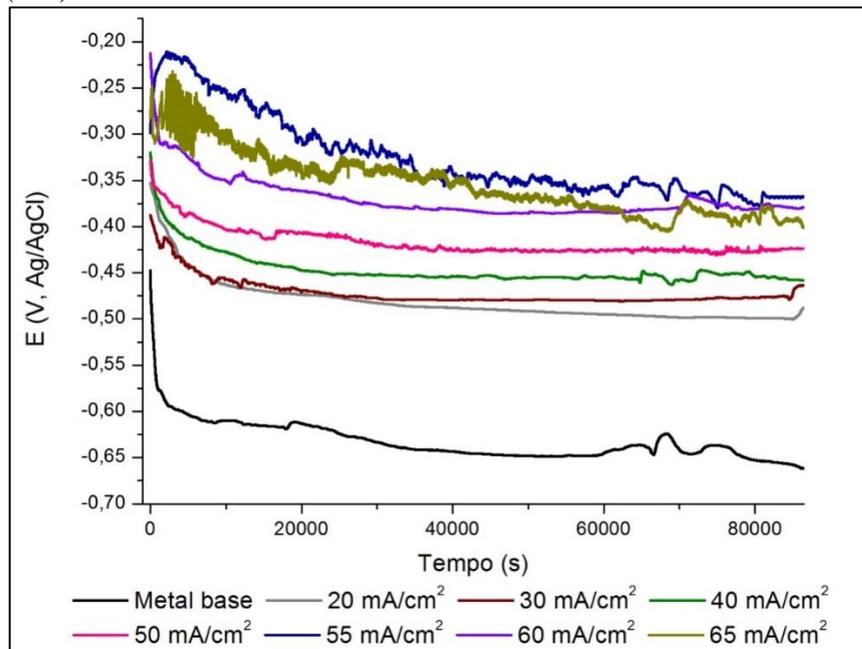
4.8 ENSAIOS DE CORROSÃO

Com o objetivo de compreender os aspectos eletroquímicos associados à caracterização dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC, foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização para os revestimentos produzidos e para o metal base, para fins de comparação.

4.8.1. Potencial de circuito aberto (PCA)

A Figura 4.19 mostra o gráfico com a evolução do potencial de circuito aberto em relação ao tempo, para sistemas eletrólito/metal base e eletrólito/revestimento, onde o eletrólito foi uma solução de NaCl 3,5% (m/v).

Figura 4.19- Monitoramento do potencial de corrosão dos revestimentos compósitos de Ni-Co/SiC e do aço API 5L X80 em meio de NaCl 3,5% (m/v).



No sistema eletrólito/metal-base, o valor do potencial do PCA foi mais negativo, indicando uma maior tendência do metal-base sofrer corrosão. O potencial do metal base apresentou uma tendência a estabilização mais lenta, sendo observadas variações após os 60000 s, que podem ser atribuídas à formação e desprendimento de produtos de corrosão na superfície, desestabilizando a dupla-camada elétrica. Após as 24 horas de exposição, o metal base apresentou potencial em torno de $-0,650 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Analisando os instantes iniciais da Figura 4.19, observa-se o decaimento do potencial de corrosão em todos os sistemas, exceto para o depósito obtido na condição de 55 mA/cm^2 , cujo potencial de corrosão inicialmente apresentou tendência a atingir valores mais positivos. O decaimento observado para as demais amostras ocorreu de maneira mais acentuada para o revestimento obtido na condição de 60 mA/cm^2 . A variação inicial do E_{PCA} ocorre devido à formação da dupla camada elétrica, através da acomodação de cargas na superfície e da formação de produtos de corrosão (ÖZKAN et al., 2012).

Nos sistemas eletrólito/revestimento, o E_{PCA} dos corpos-de-prova das condições de 20, 30, 40, 50 e 60 mA/cm^2 apresentou tendência a estabilizar após 40 000 s até 65 000s. Em seguida, observou-se que o E_{PCA} variou a partir de 65 000s até o tempo final de imersão nessas mesmas condições. Os valores de potencial observados acima foram reunidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores de potencial para os sistemas eletrólito metal/base e eletrólito/revestimento.

	$E_{\text{inicial}} \text{ (V, Ag/AgCl)}$	$E_{\text{final}} \text{ (V, Ag/AgCl)}$
Metal base	-0,44774	-0,66172
20 mA/cm ²	-0,35282	-0,48807
30 mA/cm ²	-0,38745	-0,46384
40 mA/cm ²	-0,32023	-0,45816
50 mA/cm ²	-0,32859	-0,42386
55 mA/cm ²	-0,29868	-0,36761
60 mA/cm ²	-0,21283	-0,37934
65 mA/cm ²	-0,28186	-0,40106

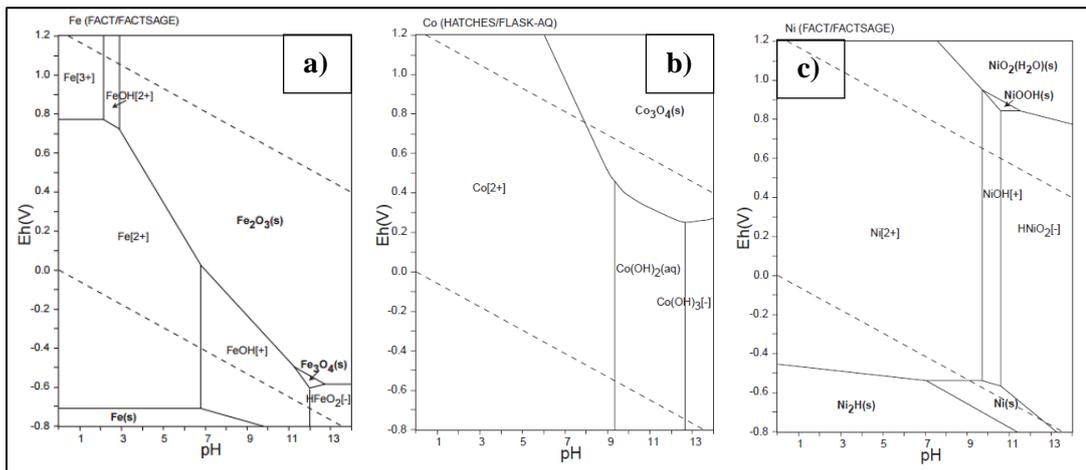
Ao final do tempo de imersão, os revestimentos nanocompósitos obtidos em todas as condições de densidade de corrente catódica (Tabela 4.4) apresentaram valores de potencial de circuito aberto mais nobres (entre $-0,488$ e $-0,367 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$), quando comparados ao metal base ($-0,661 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$). A presença dos revestimentos de Ni-Co/SiC eletrodepositados sobre o aço

API 5L X80 deslocou os E_{PCA} para regiões de potenciais mais positivos, indicando comportamento menos ativo da superfície e menor tendência à corrosão.

Todos os revestimentos obtidos apresentaram E_{PCA} mais catódicos (negativos) quando comparados ao metal base. Comparando-se as condições de densidade de corrente, os valores de potencial apresentaram-se bem distintos, onde os revestimentos obtidos sob densidades de corrente catódica mais elevadas resultaram em potenciais de circuito aberto mais nobres até a condição de 55 mA/cm^2 . Esta tendência de melhoramento das propriedades até a condição de 55 mA/cm^2 e posterior diminuição a partir de 60 mA/cm^2 já foi observada no teor de SiC (Figura 4.11), na determinação da espessura (Figura 4.12), microdureza (Figura 4.15) e textura cristalográfica (Tabela 4.3). Estes resultados apontam que a resistência à corrosão dos revestimentos deve aumentar de acordo com a ordem das condições de corrente: 20, 30, 40, 50, 60, 65, 55 mA/cm^2 .

As medidas de potencial de circuito aberto podem ser relacionadas às previsões termodinâmicas de domínio da imunidade, corrosão ou passivação do Fe, do Co e do Ni pelos diagramas de Pourbaix. A Figura 4.20 apresenta os diagramas dos equilíbrios eletroquímicos E_H versus pH aos sistemas: Fe-H₂O, Co-H₂O e Ni-H₂O, a 25°C e 1 atm.

Figura 4.20- Diagramas E_H versus pH dos sistemas: A) Fe-H₂O, B) Co-H₂O e C) Ni-H₂O, a 25°C e 1 atm.



Fonte: Pourbaix (1963).

Os valores de E_{PCA} em relação do eletrodo de Ag/AgCl (3M) foram convertidos para a escala padrão de hidrogênio tendo em vista que os potenciais no diagrama (Figura 4.20) se referem a este eletrodo de referência ($V_{Pt/H_2} = V_{Ag/AgCl} + 0,213$). Como todos os sistemas partiram da mesma solução de NaCl 3,5% (m/v), o pH inicial para todas as amostras foi de 6,54.

Os valores de pH e potencial para o início e final da imersão relativos a cada sistema estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Valores de potencial de corrosão e pH dos sistemas eletrólito/metal base e eletrólito/revestimento.

	Potencial inicial (V_{P/H_2})	Potencial final (V_{P/H_2})	pH inicial	pH final
Metal base	-0,23474	-0,44872	6,54	6,68
20 mA/cm ²	-0,13982	-0,27507	6,54	6,64
30 mA/cm ²	-0,17445	-0,25084	6,54	6,59
40 mA/cm ²	-0,10723	-0,24516	6,54	6,61
50 mA/cm ²	-0,11559	-0,21086	6,54	6,65
55 mA/cm ²	-0,08568	-0,15461	6,54	6,62
60 mA/cm ²	+0,00017	-0,16634	6,54	6,60
65 mA/cm ²	-0,06886	-0,18806	6,54	6,63

Analisando o diagrama de Pourbaix para o Fe-H₂O (Figura 4.20-A) e a Tabela 4.5, o metal base sem revestimento apresentou valores de E_{PCA} situados no domínio de corrosão do ferro, confirmando dissolução ativa do metal verificada pelo monitoramento do potencial de corrosão (Figura 4.19). Os valores de potencial de eletrodo inicial e final na interface eletrólito/metal base estão na região onde os íons Fe²⁺ são estáveis, portanto, o ferro se dissolverá até que a solução atinja uma concentração de equilíbrio (GENTIL, 2011). Essa dissolução nada mais é do que a corrosão do metal base.

Para o sistema eletrólito/revestimento, através da análise das Figuras 4.20-B e 4.20-C e Tabela 4.5, verifica-se que todos os pontos estão situados no domínio de corrosão do cobalto e do níquel, confirmando a tendência dos revestimentos a sofrer dissolução ativa frente ao contato com o eletrólito. No diagrama de Pourbaix para o sistema Co-H₂O (Figura 4.20-B), o cobalto será oxidado por água aerada pela formação de Co²⁺ para todos os valores de pH em todos os valores de potencial acima do equilíbrio. O mesmo é verificado ao analisar o diagrama para o Ni-H₂O.

As previsões dos Diagramas de Pourbaix foram propostas para sistemas mais simplificados onde há, por exemplo, somente ferro e água. Neste trabalho, existe uma série de outros componentes que participam das interações e fazem com que o resultado teórico seja diferente do real, em alguns casos. Entretanto, não se deve deixar de ressaltar a importância do uso desses diagramas na interpretação dos resultados.

A investigação do potencial padrão de redução pode fornecer mais informações sobre o comportamento do revestimento. A Tabela 4.6 apresenta o potencial padrão para as reações de redução das espécies Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} .

Tabela 4.6- Potencial padrão de redução das espécies Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} .

Reação	Potencial Padrão de Redução (E°_{red})
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440 V
$\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}$	-0,277 V
$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,250 V

Dadas as informações contidas na Tabela 4.6, verifica-se a seguinte ordem de nobreza entre os elementos: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$. Apesar de verificada a tendência à dissolução do revestimento pelo gráfico de Pourbaix (Figura 4.20-B e C), este processo ocorre de forma menos intensa do que no metal base, uma vez que os potenciais de corrosão para o sistema eletrólito/revestimento são mais nobres. Deve-se atentar para o fato do níquel e do cobalto apresentarem o comportamento ativo dentro da matriz do revestimento compósito. Neste caso, como a matriz metálica é composta por Ni e Co, cujos potenciais padrão são próximos (Tabela 4.6), a baixa diferença de potencial entre estes diminui a formação de pilhas galvânicas dentro da própria matriz metálica.

Desta forma, os revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC comportam-se como um revestimento nobre, no qual a presença de descontinuidades capazes de expor o metal base constitui um fator determinante para o desempenho, uma vez que nestes locais o substrato, menos nobre, será corroído preferencialmente. Se estas descontinuidades não existissem, finas camadas de revestimentos nobres seriam suficientes para garantir a integridade do substrato. Porém, como isto não é verdade, camadas finas, muito porosas, são inadequadas para a proteção do substrato, principalmente, em ambientes de exposição agressivos (BRETT e BRETT, 2016).

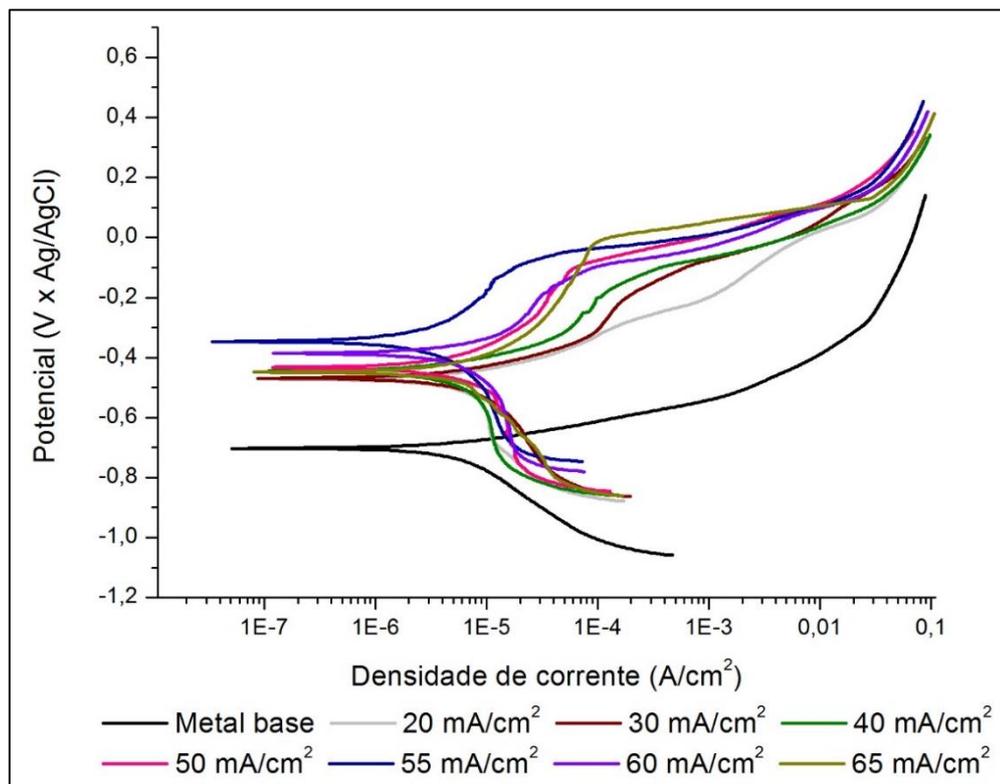
Assim, é de fundamental importância que se minimize a presença de descontinuidades capazes de expor o substrato, pois caso isto ocorra, o substrato corroerá. Ressalta-se que para qualquer tipo de revestimento, a resistência à corrosão tem o significado de ausência de corrosão no substrato. Assim, quando se deseja aumentar o desempenho de revestimentos deve-se tentar maximizar o tempo de início da corrosão do metal de substrato. No caso dos revestimentos nobres, este propósito é alcançado tanto através da minimização das

descontinuidades capazes de expor o substrato (porosidade), como pela modificação do comportamento frente à corrosão, dos revestimentos múltiplos (PANOSSIAN, 1993).

4.8.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP)

A estabilidade de um revestimento nanocompósito de matriz metálica em um eletrólito condutor é fundamental para sua aplicação prática. A resistência à corrosão dos revestimentos eletrodepositados e do metal base foi avaliada por meio das curvas de polarização potenciodinâmica registradas em solução de NaCl 3,5% (m/v) à temperatura ambiente, após 24 horas de imersão. Os resultados obtidos foram plotados em um gráfico relacionando o potencial com a densidade de corrente (Figura 4.21). Neste ensaio, foi investigado o comportamento das curvas para o metal base e os revestimento obtidos sob diversas condições de densidade de corrente catódica.

Figura 4.21- Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC e do metal base como função da densidade de corrente catódica.



Analisando o comportamento do metal base, observa-se a dissolução ativa no ramo anódico e que o substrato está sofrendo corrosão no meio. As curvas relativas aos revestimentos apresentaram comportamento distinto do metal base apesar de também indicarem dissolução anódica. A diminuição na velocidade de dissolução anódica (tendência de estabilização da

densidade de corrente) dentro da faixa ativa iniciada a aproximadamente $-0,3\text{V}$ (Ag/AgCl) alcançando um máximo até $-0,05\text{ V}$ (Ag/AgCl), caracterizando uma zona de “pseudo-passivação”, pois embora a velocidade de dissolução anódica diminua nesta faixa, a densidade de corrente anódica, mesmo de forma mais gradativa, ainda continua a aumentar.

O comportamento de pseudo-passivação pode ser previsto pela interpretação dos diagramas de Pourbaix para os sistemas Co-H₂O e Ni-H₂O onde, em cada sistema, os elementos apresentam regiões de passivação. Na faixa de potencial estabelecida neste trabalho não é esperado que ocorra a passivação do cobalto e do níquel que estão presentes na matriz dos revestimentos nanocompósitos. Entretanto, através da previsão do diagrama de Pourbaix para o sistema Co-H₂O (Figura 4.20-B), há possibilidade de formação dos produtos de corrosão Co(OH)₂, Co₃O₄ e Co(OH)₃, que conferem passivação à superfície do revestimento. Para o sistema Ni-H₂O (Figura 4.20-C), o níquel pode apresentar comportamento passivo pela formação de Ni(OH)₂, Ni₃O₄, Ni₂O₃ ou NiO₂. Entretanto, o filme formado por um destes produtos não é estável e, por isso, a passivação efetiva não ocorre no meio investigado.

Analisando o crescimento dos ramos anódicos é possível verificar que a elevação da densidade de corrente ocorre mais lentamente para as amostras dos revestimentos, quando comparados com o metal base. Na condição inicial de 20 mA/cm^2 , o revestimento obtido apresenta o formato das curvas semelhante ao observado para o metal base, entretanto, há deslocamento do potencial para valor mais nobre. Esta pequena diferença pode ser atribuída à menor espessura do depósito obtido nesta condição.

À medida que valores mais elevados de corrente catódica foram testados, observa-se que as curvas são alteradas de forma que a densidade de corrente cresce mais lentamente com o aumento do potencial no ramo anódico, principalmente para a condição de 55 mA/cm^2 . No ramo catódico é possível observar que a redução do potencial ocorre com a diminuição da densidade de corrente de forma mais rápida do que quando comparado ao metal base. Entretanto, deve-se observar que ao final do ramo anódico, a corrente final dos revestimentos aproxima-se da corrente final obtida para o metal base indicando dissolução do revestimento.

A extrapolação das partes lineares dos ramos anódico e catódico para encontrar o ponto de intersecção permitiu a determinação das densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) e potenciais de corrosão (E_{corr}). Adicionalmente, a taxa de corrosão (r_{corr}), a resistência à polarização (R_p) e a porosidade percentual (P_{CP}) foram calculadas por meio das equações 3.4,

3.5 e 3.6. Os dados eletroquímicos extraídos das curvas de polarização estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% (m/v) para monitorar a corrosão do aço API 5L X80 eletrodepositado com Ni-Co/SiC.

	E_{corr} (V x Ag/AgCl)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	j_{corr} (A.cm ⁻²)	P_{CP} (%)	r_{corr} (mm/ano)	R_p (k Ω .cm ²)
Metal Base	-0,70258	0,25948	0,23333	6,50E-03	100	0,075499	4,858
20 mA/cm ²	-0,47505	0,24638	0,22825	5,93E-03	91,3	0,06514	5,767
30 mA/cm ²	-0,46913	0,22175	0,22039	4,96E-03	76,3	0,05447	7,749
40 mA/cm ²	-0,44308	0,21469	0,22061	4,05E-04	6,23	0,04458	8,545
50 mA/cm ²	-0,43451	0,19922	0,21073	2,03E-05	0,31	0,03239	10,498
55 mA/cm ²	-0,34655	0,17903	0,21512	6,30E-06	0,09	0,00914	14,427
60 mA/cm ²	-0,38485	0,19286	0,21935	2,40E-05	0,36	0,02637	9,0268
65 mA/cm ²	-0,39940	0,18745	0,21836	3,50E-04	5,38	0,02981	6,2590

Na Figura 4.21 pode-se observar que a presença dos revestimentos na superfície do metal base deslocou os valores potencial de corrosão, tornando-os visivelmente mais positivos. Quando o potencial de corrosão é deslocado no sentido negativo, o revestimento é considerado catódico, enquanto que os revestimentos anódicos deslocam o potencial na direção positiva. Na Tabela 4.4, o potencial de corrosão (E_{corr}) variou entre -0,34655 V_{Ag/AgCl} e -0,47505 V_{Ag/AgCl}. Já o metal base apresentou E_{corr} de -0,70258 V_{Ag/AgCl}, confirmando o caráter menos do aço. Os revestimentos investigados conferiram proteção ao aço API 5L X80, visto que os valores de E_{corr} são superiores. Em especial o revestimento obtido na condição de 55 mA/cm² apresentou E_{corr} cerca de 50 % mais positivo que o metal base, corroborando com os resultados de E_{PCA} (Figura 4.19).

Analisando a Tabela 4.7, observa-se que os valores de β_a e β_c , que correspondem aos declives de Tafel para os ramos anódicos e catódicos, apresentaram valores distintos para os revestimentos comparados ao metal base, bem como entre as diferentes condições de revestimentos estudadas. Esse comportamento reforça que diferentes densidades de corrente catódicas (de deposição) resultam em revestimentos com propriedades distintas, que nesse caso é evidenciado por cinética de corrosão diferenciada. Os valores de β_a e β_c obtidos foram máximos para o metal base e diminuíram para as condições do revestimento, atingindo valor mínimo para a condição de 55 mA/cm². A variação do β_a , sugere que a proteção corrosiva dos revestimentos de Ni-Co/SiC obtidos tem predominância anódica devido ao caráter nobre dos componentes da matriz além da incorporação do SiC ao revestimento. A presença das nanopartículas de SiC no revestimento altera o potencial de redução e o potencial de corrosão

para valores mais positivos. Esta mudança nos ramos catódico e anódico ocorre devido à diminuição da área ativa do cátodo e redução do tamanho de possíveis defeitos no revestimento através da incorporação das nanopartículas de SiC (VAEZI, SADERNEZHAAD e NIKZAD, 2008).

Observando os valores de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e taxa de corrosão (r_{corr}) na Tabela 4.7, todos os revestimentos atuaram na superfície do metal base reduzindo a j_{corr} e a r_{corr} . Quando uma superfície revestida apresenta j_{corr} e r_{corr} mais baixas quando comparadas ao substrato, há um menor fluxo de corrente na superfície do cátodo. Isto indica que processos corrosivos menos intensos estão ocorrendo na superfície e, conseqüentemente, o revestimento tem caráter protetivo. Comparando-se as condições de densidade de corrente catódica, a j_{corr} e a r_{corr} foram reduzidas gradualmente de $5,93E-03 \text{ A.cm}^{-2}$ e $0,06514 \text{ mm/ano}$ (condição de deposição de 20 mA/cm^2), para $6,30E-06 \text{ A.cm}^{-2}$ e $0,00914 \text{ mm/ano}$ (condição de deposição 55 mA/cm^2). Esta redução foi seguida de elevação nos valores de j_{corr} e a r_{corr} para as condições subseqüentes.

Os valores de porosidade percentual (P_{CP}) dos revestimentos (Tabela 4.7) calculados com base nos valores de j_{corr} fornecem informações interessante sobre os compósitos obtidos. Considerando que a P_{CP} máxima ocorreu para o substrato oxidado (100%). O revestimento obtido a 20 mA/cm^2 apresentou uma P_{CP} de 91,3%, valor muito próximo do metal base desprotegido. A P_{CP} dos revestimentos tende a reduzir significativamente à medida que o depósito torna-se mais espesso até atingir a porosidade mínima na condição de 55 mA/cm^2 . Segundo Santos et al. (2006), quanto menor a i_{corr} , menor será a P_{CP} e, conseqüentemente, menos porosa será a camada de revestimento.

A porosidade do revestimento constitui um dos tipos de descontinuidade capaz de expor o metal base. Ela é afetada pela qualidade do substrato, sendo maior nos revestimentos obtidos sobre substratos rugosos e com defeitos superficiais. Daí surge a necessidade de um preparo adequado da superfície do substrato. A porosidade também é afetada pela presença de impurezas no próprio banho de eletrodeposição como, por exemplo, óleos, graxas ou partículas sólidas em suspensão. Assim, o processo de eletrodeposição deve ser cuidadosamente observado para se ter depósitos de baixa porosidade. Mesmo que estes cuidados sejam tomados, é inevitável a presença de poros nas camadas do revestimento. À medida que aumenta a espessura do depósito, a porosidade diminui, sendo esta uma das razões em se exigir espessuras entre 50 e $500 \mu\text{m}$ (PANOSSIAN, 1993).

A resistência à polarização (R_p) do revestimento de Ni-Co/SiC obtido na condição de 20 mA/cm² foi superior (5,767 kΩ.cm²) à R_p da superfície do metal base (4,858 kΩ.cm²). A partir dessa condição de deposição, a R_p dos revestimentos aumentou até atingir um valor máximo na condição de 55 mA/cm² (14,427 kΩ.cm²). A partir desta condição, o aumento na densidade de corrente foi seguido pela diminuição na R_p dos revestimentos que, apesar desta redução, a R_p ainda permaneceu superior à R_p do metal base.

A resistência à corrosão de revestimentos nanocompósitos pode ser relacionada a vários fatores importantes tais como a composição química, textura ou orientação preferencial, tamanho de grão, tensões residuais, defeitos, morfologia da superfície e rugosidade (KHAMENEH-ASL et al., 2016). A matriz metálica pode afetar a resistência à corrosão do revestimento, alterando as propriedades do material. Uma vez que o cobalto é um elemento mais ativo que o níquel, é esperado que a atividade eletroquímica dos revestimentos compósitos Ni-Co (soluções sólidas) seja maior do que em revestimentos de níquel puro, e aumente com o aumento do teor de cobalto. Revestimentos de cobalto puro são caracterizados pela resistência à corrosão mais baixa que é resultado da alta rugosidade superficial (maior superfície disponível para reações eletroquímicas) (YANG et al., 2009). A presença de níquel em revestimentos aumenta a resistência à corrosão dos depósitos (MANAZOGLU, HAPÇI e ORHAN, 2016).

Dados os dados supracitados, a elevação da resistência à corrosão dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC eletrodepositado no aço API 5L X80 pode ser associada ao aumento no teor de níquel na matriz, que ocorreu à medida que a densidade de corrente catódica foi aumentada.

Considerando que a eletrodeposição pode gerar revestimentos com crevices, lacunas e porosidades, a incorporação de partículas de reforço pode ocupar esses defeitos durante a codeposição. O tamanho desses defeitos é na ordem de micron ou inferior. Consequentemente, as nanopartículas de SiC menores que 100 nm podem preencher facilmente esses defeitos. Desta forma, a incorporação de nanopartículas melhora a resistência à corrosão através do preenchimento dos defeitos que podem iniciar processos corrosivos (KHAMENEH-ASL et al., 2016). Adicionalmente, a propriedade pouco condutora do SiC tende a elevar a resistência à polarização da superfície e sua maior concentração do depósito está relacionada ao menor número de poros, bem como maior resistividade. Por esta razão, o teor de SiC no revestimento deve ser considerado como um fator que interfere na resistência à polarização e, consequentemente, na resistência à corrosão do material.

Ao correlacionar os valores de R_p (Tabela 4.7) dos revestimentos de Ni-Co/SiC com os teores de Co e de SiC nos depósitos (Figura 4.11), foi observada uma correlação. Enquanto a R_p e o teor de SiC aumentaram com a densidade de corrente catódica, o teor de Co diminuiu. Na condição de 50 mA/cm^2 , a R_p foi alta (2ª mais elevada) e o teor de SiC foi máximo em oposição ao teor de Co (52% em massa), cuja concentração foi mínima. Apesar do revestimento obtido na condição de 50 mA/cm^2 apresentar o maior valor de R_p , a análise dos demais dados da curva de polarização (Figura 4.21) e do potencial de circuito aberto (Figura 4.19) apontaram que o revestimento obtido na condição de 55 mA/cm^2 exibiu melhor resistência à corrosão. Neste caso, o revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC apresentou menores valores de E_{corr} , i_{corr} e r_{corr} , provavelmente devido à ação conjunta de fatores como composição, espessura e textura cristalográfica.

Através da avaliação das curvas de polarização, foi possível verificar que os revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC obtidos por eletrodeposição atuaram como barreira física minimizando o processo corrosivo no aço API 5L X80 exposto ao meio de NaCl 3,5%. Para verificar esta conclusão, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados e discutidos na próxima seção.

4.8.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

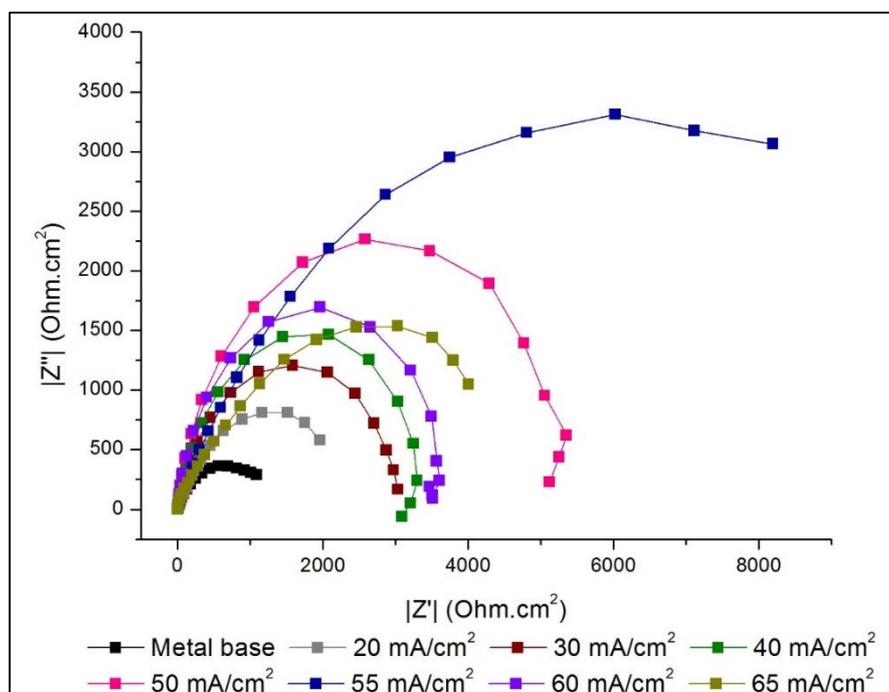
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma poderosa técnica para investigar a eficiência de revestimentos protetivos contra a corrosão de um substrato sobre o qual estão aplicados. Também é possível verificar a degradação destes revestimentos através da análise das curvas.

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam respectivamente os gráficos de Nyquist, Bode $\log|Z|$ e Bode Ângulo de Fase, para os revestimentos e para o metal base, expostos ao meio de NaCl 3,5% (m/v) isoladamente, após 24h de estabilização do potencial de circuito aberto.

Pode ser observado, através dos gráficos de Nyquist apresentados na Figura 4.22, uma região de resposta eletroquímica, representadas por um arco capacitivo, em forma de semicírculo ao longo das impedâncias real e imaginária, na região de baixa frequência. Estes arcos capacitivos introduzem componentes resistivas e capacitivas ao sistema. O tamanho do semicírculo localizado na região de baixas frequências do gráfico de Nyquist, que está relacionando com a resistência de transferência de carga do revestimento/solução

(KHAMENEH-ASL et al., 2016), aumenta com o aumento da densidade de corrente catódica que foi aplicada na obtenção dos revestimentos.

Figura 4.22- Diagrama de Nyquist medido nos revestimentos nanocompósitos Ni-Co/SiC obtidos a diferentes densidades de corrente catódica e no metal base, sem revestimento.



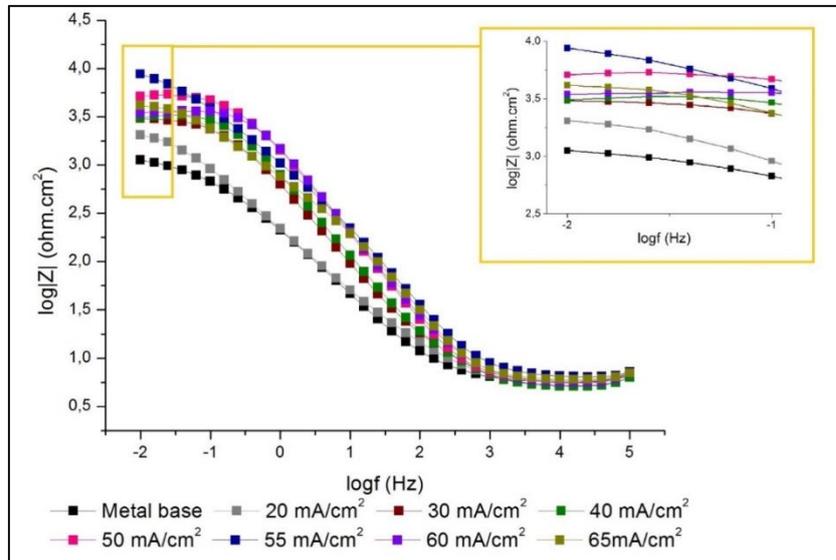
As formas dos gráficos de Nyquist para o metal base e os revestimentos nanocompósitos Ni-Co/SiC são similares em relação aos seus formatos, diferindo consideravelmente nas dimensões (tamanhos). Isto indica que o processo de corrosão pode seguir o mesmo mecanismo (MANAZOGLU, HAPÇI e ORHAN, 2016). Pode ser observado que através do aumento na densidade de corrente catódica, o diâmetro dos semicírculos também aumenta. Para o gráfico de Nyquist (Figura 4.22), o revestimento composto Ni-Co/SiC obtido na condição de corrente catódica de 55 mA/cm² exibe o maior raio de semicírculo comparado aos outros revestimento compósitos e ao metal base. A partir desta condição, o diâmetro do semicírculo diminui para os revestimentos obtidos nos valores de corrente catódica superiores. O aumento do arco capacitivo pode estar associado a uma maior resistência à corrosão, ou seja, maior caráter protetivo que pode ser atribuído ao aumento da R_P do sistema (Tabela 4.7).

Sabe-se que as partículas inertes (isto é, SiC) são quimicamente estáveis em solução de NaCl, e a incorporação de nanopartículas de SiC na matriz Ni-Co diminuiria a área ativa propensa à corrosão. Adicionalmente, o caráter mais nobre da matriz Ni-Co atua conjuntamente com a incorporação das partículas, aumentando a protetividade do material. Por conseguinte, o

raio do semicírculo capacitivo do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC foi significativamente aumentado e eles têm maior valor de impedância do que o metal base, que pode sugerir a presença de um filme protetor sobre a superfície.

No gráfico de Bode $\log|Z|$ apresentado na Figura 4.23, a taxa de corrosão pode ser estimada pelo valor do módulo de impedância ($|Z|$).

Figura 4.23- Diagrama Bode ($\log|Z|$) medido nos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC obtidos a diferentes densidades de corrente catódica e no metal base, sem revestimento.



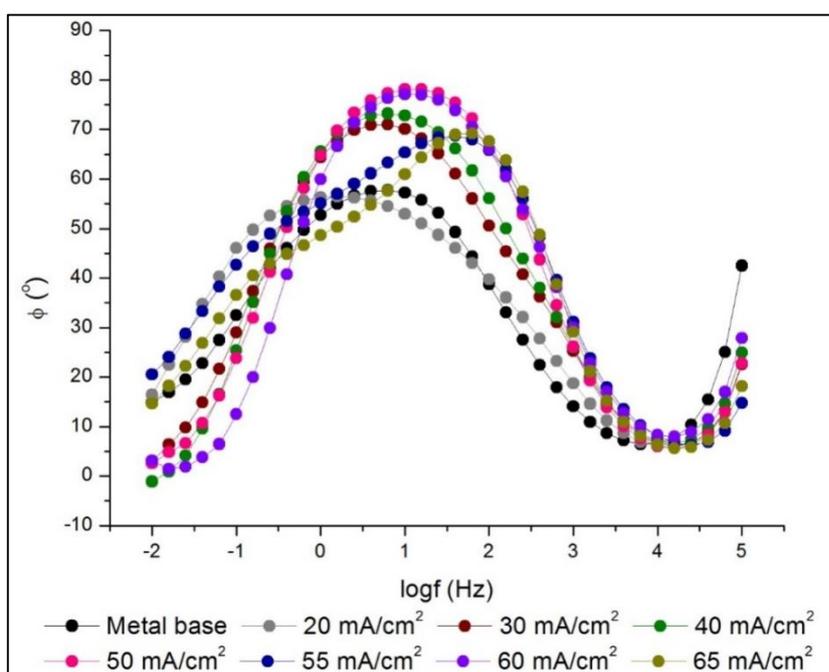
O valor mais alto de $|Z|$ implica em uma taxa de corrosão mais baixa para os revestimentos (KHAMENEH-ASL et al., 2016). Está claro que com o aumento da espessura e redução da porosidade P_{CP} (Tabela 4.10) a resistência à corrosão aumenta, assim como o valor de $|Z|$. Por esta correlação, todos os revestimentos apresentam menor taxa de corrosão quando comparados ao metal base. Dentre os depósitos, o revestimento obtido na condição de 55 mA/cm^2 apresenta maior valor de $|Z|$ e, conseqüentemente, menor taxa de corrosão. O comportamento observado pelo $|Z|$ segue as observações que foram feitas para a espessura (Figura 4.12) e porosidade percentual (Tabela 4.7).

O número de constantes de tempo dos resultados de impedância foram determinados através das mudanças no ângulo de fase em função da frequência no gráfico de Bode (Figura 4.24). O termo constante de tempo é definido como a medida da velocidade de resposta de um sistema (MANAZOGLU, HAPÇI e ORHAN, 2016). Observa-se que a mudança no ângulo de fase indicou duas constantes de tempo para todos os revestimentos e para o metal base,

identificadas pela presença de um pico mais amplo ou dois picos individuais. Duas constantes de tempo podem ser observadas nos gráficos da Figura 4.24.

Para estudos relacionados a revestimentos compósitos, diversos trabalhos consideraram que a constante de tempo nas altas frequências está relacionada à resposta do revestimento, enquanto a constante de tempo nas baixas frequências está relacionada aos fenômenos físico-químicos simultâneos na interface substrato/revestimento/eletrólito (ZHOU et al, 2017; FARAJI et al., 2013; ÖZKAN et al., 2013; KRISHNAVENI, SANKARA NARAYANANA e SESHADRI, 2009; KRISHNAVENI, LIU et al., 2009; SANKARA NARAYANANA e SESHADRI, 2008). De acordo com Mansfeld et al (1994) a região de baixa frequência está associada com a capacitância da dupla camada e/ou fenômenos difusionais de espécies químicas oxidantes através dos poros no revestimento.

Figura 4.24- Diagrama Bode Ângulo de Fase (ϕ) medido nos revestimentos compósitos Ni-Co/SiC obtidos a diferentes densidades de corrente catódica e no metal base, sem revestimento.



Comparando-se as densidades de corrente catódica, a principal diferença observada na Figura 4.24 ocorreu pelo aumento da altura dos picos quando comparados com o metal base. Este aumento ocorre sucessivamente para as amostras 20, 30, 40, 50 e 60 mA/cm², com um leve diminuição para as amostras 55 e 65 mA/cm². Nestas últimas amostras, pode-se observar mais claramente a presença de dois picos posicionados nas regiões de baixa e média frequências. O aumento na altura dos picos, quando comparado ao metal base indica que a

resposta dos sistemas eletrólito/revestimento tornou-se mais resistiva pela presença do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC recobrindo o aço API 5L X80.

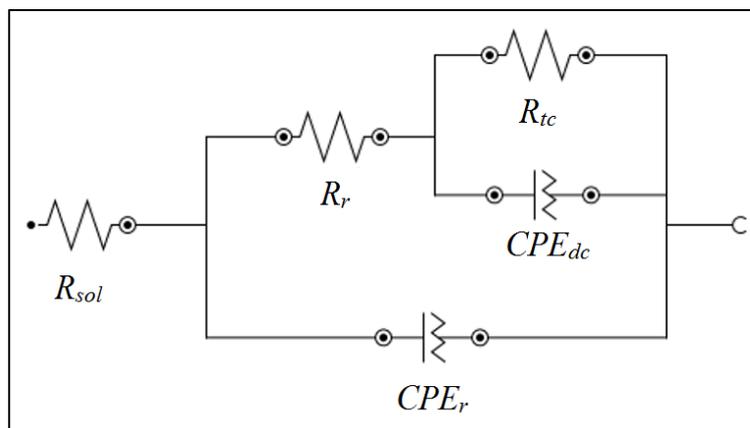
À medida que um revestimento mais espesso e com maior teor de SiC (que preenche espaços vazios) é obtido, forma-se uma barreira dificultando que o eletrólito permeie o revestimento e gere corrosão localizada. Neste caso, o revestimento obtido nas condições de 50 e 60 mA/cm², que alcançaram picos de fase mais altos, podem indicar maior densificação com menor resposta capacitiva. Para as amostras obtidas nas condições de 55 e 65 mA/cm², a divisão do pico amplo em dois picos mais aparentes pode indicar avaria das propriedades protetivas do revestimento, de forma ainda mais pronunciada para a condição de 65 mA/cm². Além disso, apesar da redução no teor de SiC para o revestimento de 55 mA/cm² quando comparado à condição de 50 mA/cm², a maior concentração de níquel pode ter resultado em uma maior densificação no depósito que foi avaliada através da formação do segundo pico de fase.

Yilmaz, Hapçi e Orhan (2014) observaram a degradação das propriedades protetoras do revestimento nanocompósito de Ni-SiC, eletrodepositado sobre o cobre, através da imersão contínua em NaCl 3,5%. Os autores verificaram a redução no diâmetro dos arcos capacitivos do diagrama de Nyquist e diminuição no ângulo de fase máximo em Bode, com o tempo de imersão.

A interpretação dos resultados da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica por circuitos elétricos equivalentes foi realizada. Em um caso ideal, um revestimento adere perfeitamente à superfície do metal base, sem imperfeições superficiais e com uma interface substrato-revestimento sem falhas. Entretanto, em condições reais, deve-se considerar as possíveis imperfeições presentes no objeto de estudo deste trabalho.

Para ajustar e analisar os dados de EIS, um circuito equivalente de duas constantes de tempo foi selecionado e está apresentado na Figura 4.25. A R_{sol} é colocada em série com todos os outros elementos do circuito equivalente, que representa a resistência do eletrólito. R_{tc} e CPE_{dc} são a resistência de transferência de carga na interface do metal-eletrólito e a capacitância não ideal da dupla-camada, respectivamente. R_r e CPE_r também estão relacionados à resistência e a capacitância não-ideal do revestimento.

Figura 4.25- Circuito equivalente para os revestimentos de Ni-Co/SiC e metal base em solução de NaCl 3,5% (m/v).



Neste trabalho, o elemento de fase constante (CPE) foi utilizado para representar as capacitâncias (capacitância da dupla-camada e capacitância do revestimento) devido à rugosidade e heterogeneidade da superfície do eletrodo de trabalho (presença de poros, regiões de deposição não uniforme). Além disso, a escolha do elemento de fase constante proporciona um ajuste mais preciso do comportamento da impedância da camada dupla elétrica e do revestimento, uma vez que os efeitos de desvios à idealidade foram considerados.

R_r é a resistência relacionada aos caminhos condutores de íons, tais como poros e fissuras que se desenvolveram no revestimento. Este componente reflete a capacidade de resistir à penetração do eletrólito e pode ser utilizado para avaliar o desempenho protetor dos revestimentos. Quando o eletrólito penetra no revestimento, a constante dielétrica do revestimento muda e, por consequência, CPE_r assume outros valores. É importante ressaltar que a permeação do eletrólito no revestimento também está relacionada à porosidade e espessura (YILMAZ, HAPÇI e ORHAN, 2014).

Para o sistema metal-base eletrólito, o circuito equivalente da Figura 4.25 também foi ajustado, tendo em vista que a resistência do revestimento R_r foi substituída pela resistência da camada de óxidos porosa, R_{co} , formada naturalmente durante a exposição à solução de NaCl.

A Tabela 4.8 apresenta os valores dos componentes obtidos a partir dos ajustes dos circuitos para os revestimentos e o metal base. O valor da R_s não apresentou variações significativas ao comparar os sistemas eletrólito/metal base e eletrólito/revestimento indicando estabilidade da solução de NaCl 3,5%. Entretanto, a presença dos revestimentos depositados sobre o metal base resultou na elevação da resistência da superfície (revestimento) determinada por R_r e na diminuição da CPE_r , quando comparados com o sistema eletrólito/metal base.

Tabela 4.8- Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da Figura 4.30 para os sistemas eletrólito/revestimento e eletrólito/metal base.

	R_{sol} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_r ou R_{co} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_r ou CPE_{co} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	N	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dc} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n
Metal base	5,67	59	$1,21 \times 10^{-3}$	0,637	1380	$25,7 \times 10^{-6}$	0,067
20 mA/cm ²	5,85	330	$1,01 \times 10^{-3}$	0,662	2670	$11,5 \times 10^{-6}$	0,219
30 mA/cm ²	5,61	1700	338×10^{-6}	0,805	3150	$9,0 \times 10^{-6}$	0,321
40 mA/cm ²	5,45	1810	254×10^{-6}	0,836	4080	$9,0 \times 10^{-6}$	0,344
50 mA/cm ²	5,74	2580	128×10^{-6}	0,901	5270	$3,35 \times 10^{-6}$	0,534
55 mA/cm ²	5,53	3470	$64,9 \times 10^{-6}$	0,906	14000	$2,52 \times 10^{-6}$	0,604
60 mA/cm ²	5,62	1920	126×10^{-6}	0,884	6350	$9,0 \times 10^{-6}$	0,587
65 mA/cm ²	5,15	2143	$1,18 \times 10^{-3}$	0,763	4280	$9,7 \times 10^{-6}$	0,537

O revestimento obtido em 20 mA/cm² apresentou aumento de 560% na R_r e diminuição de 16% na CPE_r , quando comparado aos dados obtidos no sistema eletrólito/metal base. Apesar da elevação da resistência à corrosão da superfície devido à presença do depósito obtido na condição de 20 mA/cm², este resultado foi o menos expressivo quando os demais revestimentos são avaliados pois nesta condição o revestimento é menos espesso e altamente poroso, de forma que sua atuação no metal base não é efetiva. Este fato já foi observado através das medidas de OCP, e curvas de polarização, onde foi observado o menor distanciamento do resultados obtidos para o metal base. Desta forma, verifica-se que, na condição de 20 mA/cm², o revestimento obtido apresentou o menor desempenho quando comparado aos demais depósitos.

Dando continuidade, a R_r relativa à condição de 30 mA/cm² foi cerca de 515% superior à R_r da condição de 20 mA/cm², sendo este um aumento considerável. De uma forma geral, a R_r assume valores cada vez mais elevados até atingir a condição de 55 mA/cm², decaindo ligeiramente em 60 e 65 mA/cm². A R_r relativa à condição de 55 mA/cm² foi cerca de 5880% superior à R_r do metal base. A incorporação das nanopartículas de SiC atua preenchendo alguns poros no revestimento e, desta forma, impede a difusão adicional dos íons cloreto ao longo da interface do revestimento. Entretanto, o teor de SiC incorporado à matriz Ni-Co não foi o único fator responsável pela elevada R_r obtida na condição 55 mA/cm², mas também a maior espessura, a melhor textura cristalográfica, menores taxas de corrosão, menos porosidade percentual e maior resistência à polarização dentre as condições testadas. Este fato comprova a influência conjunta das demais características do revestimento (% Co, % Ni, textura

cristalográfica, espessura, porosidade, etc.) que resultaram em propriedades de resistência à corrosão distintas.

Através da observância de CPE_r , há a tendência de redução da capacitância dos revestimentos, atingindo o valor mínimo para a condição de 55 mA/cm². Este comportamento também pode ser atribuído à menor área de contato dos depósitos com eletrólito, bem como a dificuldade de acesso do eletrólito dentro dos poros do revestimento. Dessa forma, o meio corrosivo ao passar pelos poros do revestimento atinge com maior dificuldade a interface revestimento/metal base. No caso do metal base, CPE_{co} é mais elevada devido à maior área de contato da superfície com o eletrólito. Os resultados de curvas de polarização, apresentados no item anterior, também apontaram resultados semelhantes.

O índice n mede a perfeição do elemento de fase constante e assume valores entre 0 e 1 e sendo mais próximo do valor unitário à medida que o CPE se aproxima de um capacitor perfeito. O n que acompanha o CPE_r apresenta valor mínimo de 0,637 para o metal base e tende a 1 à medida que a densidade de corrente se aproxima de 55 mA/cm². Valores de n acima de 0,5 valores indicam que o revestimento possui superfície rugosa com menor densidade de poros, corroborando com os valores de porosidade percentual (Tabela 4.7).

A R_{tc} representa a resistência à transferência de carga cujo valor é uma medida da transferência de elétrons através da superfície e é inversamente proporcional à taxa de corrosão (YANG, WANG e JIANG, 2012). Uma dupla-camada elétrica é formada na interface entre o eletrodo (superfície do revestimento ou metal base) e o eletrólito circundante a partir do momento em que a imersão é iniciada. Os altos valores de R_{tc} e os baixos valores de CPE_{dc} implicam que os revestimentos apresentam uma melhor capacidade de proteção contra a corrosão. O valor de R_{tc} dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC é evidentemente mais elevado que o valor para o metal base. Os valores de R_{tc} aumentam significativamente com o aumento da densidade de corrente aplicada na obtenção do revestimento até 55 mA/cm², indicando correlação com a porosidade percentual e o nível de densificação do revestimento nesta condição. Após atingir valor máximo de R_{tc} , há uma tendência de decaimento para as correntes superiores. O n que acompanha o CPE_{dc} tem valores de variam entre 0,219 (20 mA/cm²) e 0,604 (55 mA/cm²) indicando que a interface revestimento/metal base que, inicialmente apresenta comportamento de um eletrodo poroso, tende ao comportamento de uma superfície rugosa. Esta tendência capacitiva é observada para as amostras referentes à densidade de deposição na faixa 50 - 65 mA/cm².

Segundo Özkan e colaboradores (2013) observaram que a R_{tc} aumentou drasticamente com o aumento do teor de SiC no revestimento compósito. Em seu trabalho, com o ajuste dos dados eletroquímicos ao circuito tipo R(R(RC)C), a resistência à transferência de carga aumentou de 12,95 a 25,05 $k\Omega \cdot cm^2$ e foi atribuído ao aumento do teor de SiC codepositado de 1,4 a 5,9 % em massa. Apesar deste aumento, os valores de CPE_{dc} apresentaram tendência de redução manifestada na mesma ordem de grandeza.

Vários fatores podem influenciar na resistência à corrosão de revestimentos obtidos por eletrodeposição, entre eles, a espessura do depósito, a composição do revestimento, o tamanho de grão, a estrutura cristalina, porosidade, compactação além de falhas e heterogeneidades que podem imprimir características de rugosidade distintas.

A corrosão de revestimentos de matriz Ni-Co pode ocorrer de duas formas: na superfície do depósito e/ou dentro dos poros. Se a superfície do substrato estiver completamente coberta, a espécie corrosiva tende a difundir aos longo desses poros para interagir com a superfície do substrato. As partículas nanométricas de SiC utilizadas neste estudo, apesar de estarem incorporadas à matriz metálica, não foram capazes de preencher completamente todos os poros do revestimento e permitiram a penetração de íons cloreto para a interface. No entanto, observou-se uma melhoria significativa na resistência à corrosão para os revestimentos compósitos Ni-Co/SiC com teores de SiC e com espessura mais elevados.

De acordo com Yilmaz, Hapçi e Orhan (2014), com a incorporação de nanopartículas de SiC na matriz de Ni-Co, a área metálica efetiva propensa à corrosão diminui. As curvas de polarização (Figura 4.21) e EIE (Figuras 4.22, 4.23 e 4.24) confirmaram que a deposição de partículas de SiC nos revestimentos compósitos, bem como o revestimento como um todo, contribuiu para redução das taxas de corrosão do aço API 5L X80. Conseqüentemente, a resistência à corrosão dos revestimentos compósitos foi melhorada. Neste ponto, chegamos à conclusão que o revestimento obtido na condição de 55 mA/cm^2 foi escolhido com o melhor desempenho dentre as condições de corrente testadas para ser avaliado quanto à cinética de formação do revestimento cujos resultados estão apresentados no item a seguir.

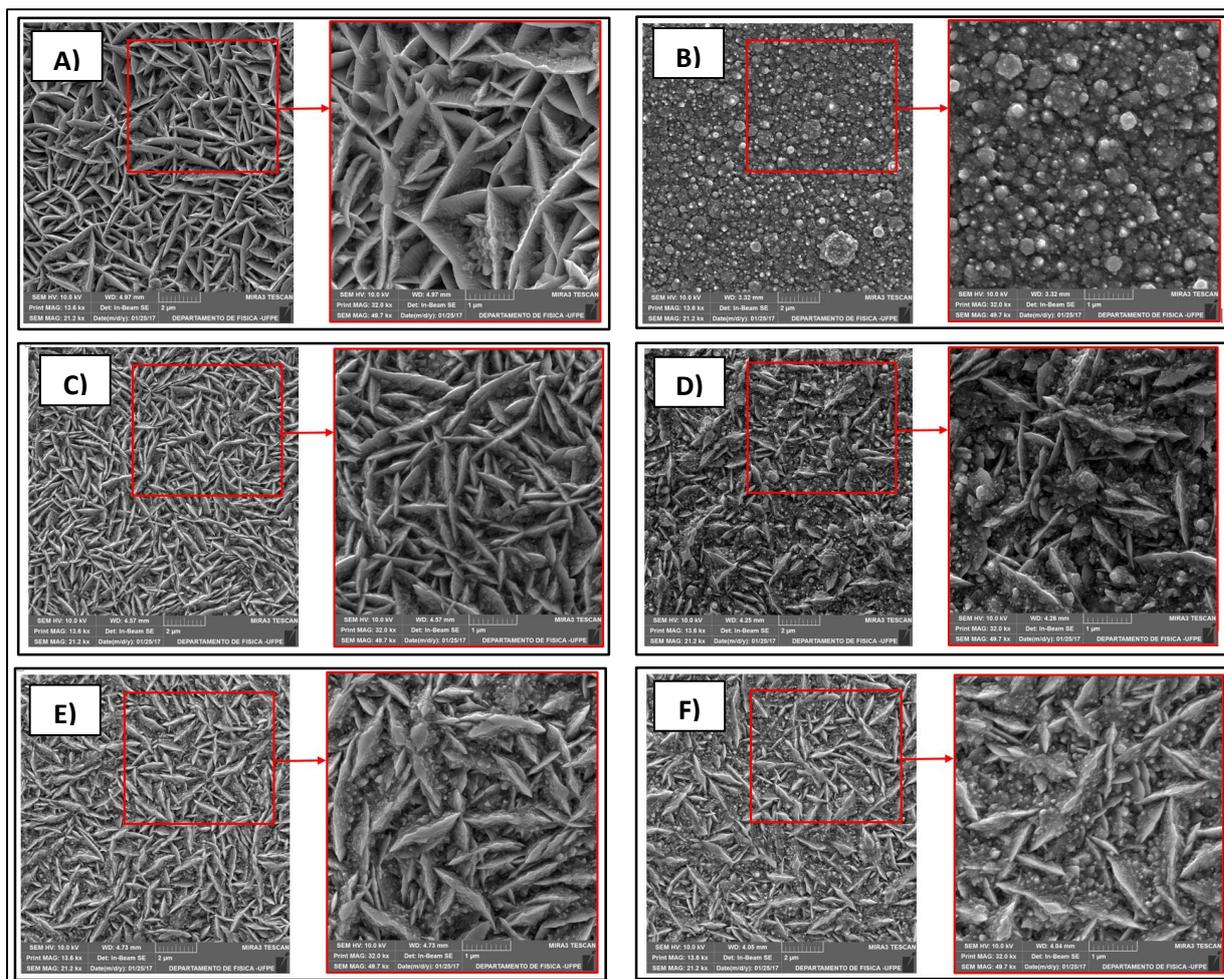
4.9 CINÉTICA DE DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA

4.9.1 Morfologia e percentual da composição química da superfície dos revestimentos

A cinética de deposição foi realizada para o revestimento obtido na condição de 55 mA/cm² que apresentou o melhor desempenho protetivo. Então, os revestimentos foram desenvolvidos nos tempos de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min e foram analisados quanto à morfologia e ao percentual da composição química da superfície e secção transversal, espessura, microdureza e estrutura cristalina.

Na Figura 4.26 estão apresentadas as morfologias de superfície dos revestimentos obtidos na condição de 55 mA/cm² e nos diferentes tempos da cinética. Verifica-se o recobrimento da superfície e que a morfologia variou ao longo do tempo de deposição.

Figura 4.26- Micrografias obtidas por MEV para o revestimento obtido na condição de corrente catódica de 55 mA/cm² nos intervalos de: A) 10 min; B) 20 min; C) 30 min; D) 40 min; E) 50 min; F) 60 min. Aumentos de: 21.200 x (esquerda) e 49.700 x (direita).



No tempo de deposição de 10 min (Figura 4.26-A), observa-se que o revestimento desenvolvido apresenta morfologia superficial em forma de agulhas ramificadas, típicas de revestimentos ricos em cobalto, formando uma camada com elevada porosidade. Entre os espaços das agulhas, é possível observar formações globulares em menor concentração, atribuídas à presença de carbeto de silício recoberto por níquel depositados.

O revestimento obtido após 20 min de deposição (Figura 4.26-B) apresenta uma morfologia completamente distinta do revestimento obtido em 10 min (Figura 4.26-A). Observa-se a presença de estruturas do tipo “cauliflower” atribuída à revestimentos ricos em níquel, indicando que nesta superfície, o elemento mais nobre (níquel) está em maior concentração apesar da codeposição anômala. Isto indica que o níquel, cuja deposição ocorreu entre os espaços das agulhas de cobalto, preencheu os espaços e formou uma nova camada. Segundo Rudnik & Syrek (2014), a deposição do cobalto fornece rugosidade superficial para a deposição de níquel e aprisionamento do carbeto de silício.

Após 30 min de deposição (Figura 4.26-C), o revestimento obtido apresenta novamente a presença de agulhas de menor dimensão quando comparadas com as agulhas obtidas em 10 min de deposição (Figura 4.26-A). Observa-se novamente formações globulares entre as agulhas que estão em maior quantidade, indicando que o revestimento obtido após 30 min é mais rico em cobalto. Entretanto, é possível verificar a redução dos espaços vazios entre as agulhas de cobalto devido à maior quantidade de formações globulares (níquel e carbeto de silício) reduzindo a porosidade da camada. Esta redução de espaços vazios pode indicar maior teor de níquel, quando comparado com o revestimento obtido em 10 min de deposição.

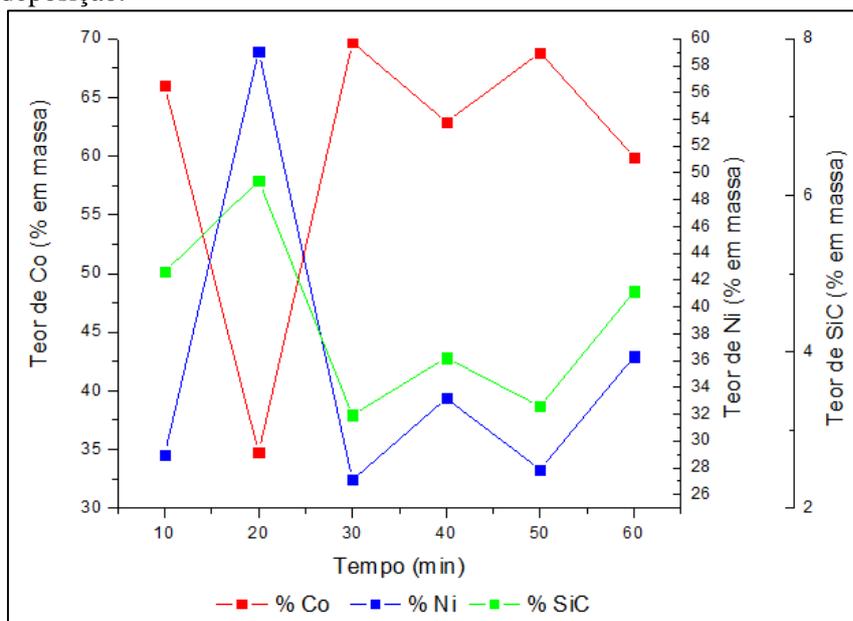
O revestimento obtido com 40 min de deposição (Figura 4.16-D) apresenta superfície com menor número de agulhas. As estruturas globulares que se formaram entre as agulhas preencheram os espaços vazios de forma que recobriram parcialmente as estruturas de cobalto. Esta observação indica que a concentração de níquel na superfície do revestimento obtido em 40 min é superior à concentração do mesmo elemento na superfície do revestimento obtido em 30 min (Figura 4.26-C).

Para o tempo de deposição de 50 min (Figura 4.26-E), ampliam a quantidade de estruturas em forma agulhas (cobalto) na superfície do revestimento, entretanto, com menos espaços vazios. A superfície do revestimento obtido em 50 min apresentou menor porosidade do que foi observado nas superfícies obtidas nos tempos de 10 min (Figura 4.26-A) e 30 min (Figura 4.26-C). Já para o superfície do revestimento obtido após 60 min de deposição, são

observadas estruturas globulares que atuaram reduzindo os espaços vazios entre as agulhas de cobalto formadas nos 50 min.

Para complementar a análise da superfície, o percentual da composição química dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC estão apresentadas na Figura 4.27.

Figura 4.27- Percentual da composição química do revestimento nanocompósito desenvolvido a 55 mA/cm^2 em diferentes tempos de deposição.



De acordo com a Figura 4.27, inicialmente a superfície do depósito formado após 10 min era formada principalmente por cobalto, como foi observado na Figura 4.24-A pela presença de estruturas em forma de agulhas. Após 20 min de deposição, o revestimento formado era rico em níquel e o teor de SiC também aumentou, caracterizando a morfologia “cauliflower” observada na Figura 4.24-B. Após 30 min e nos tempos subsequentes, o percentual da composição química da superfície dos revestimento variou de forma que a cada intervalo tempo, há alternância entre a elevação do teor de cobalto que produz uma camada rica neste elemento, e a elevação dos teores de níquel e carbeto de silício, que atuam preenchendo os espaços vazios e se depositando nas irregularidades causadas pela presença de cobalto na camada anterior.

De acordo com as Equações 4.2 e 4.3, o processo de deposição se inicia com a redução das espécies ativas do níquel (Ni^{2+} e $NiCit^-$). Entretanto, ao mesmo tempo em que ocorre a redução destas espécies, ocorre a reação de formação de hidrogênio (H_2) e íons hidroxila (OH^-), conforme a Equação 4.4. Os íons OH^- formam hidróxidos mono-metálicos de níquel e, preferencialmente de cobalto, que adsorvem na superfície do cátodo e sofrem redução como

na Equação 4.8. Forma-se então uma camada de revestimento rica em cobalto, como foi observado no tempo de 10 min (Figura 4.24-A). Esta primeira camada de cobalto fornece rugosidade para adsorção do SiC e atua abaixando a energia superficial para a redução do níquel. Deste modo, forma-se uma segunda camada rica em níquel que preenche os espaços vazios entre as agulhas de cobalto e aprisiona o SiC após 20 min (Figura 4.24-B). Nos tempos subsequentes, há a alternância entre camadas ricas em cobalto e camadas ricas em níquel e SiC, depositando-se sequencialmente e criando condições para que a próxima camada se forme preenchendo os vazios e promovendo a densificação dos revestimento. Em face do exposto, o revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC apresenta características autocatalíticas, onde a deposição de uma camada favorece e estimula a deposição da camada subsequente e assim por diante (BRETT & BRETT, 2016).

Diferentemente dos resultados abordados na Figura 4.11 onde todos os revestimentos obtidos nas diversas densidades de corrente apresentaram superfície composta majoritariamente por cobalto, o revestimento obtido após 20 min de deposição era rico em níquel.

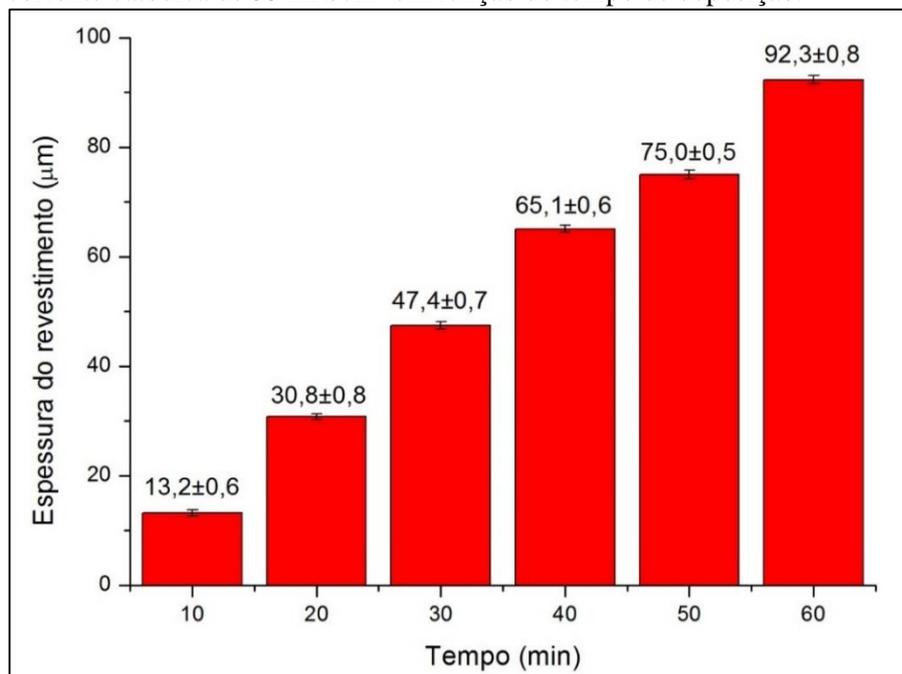
A avaliação da morfologia e do percentual da composição química da superfície do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC forneceu informações muito importantes a respeito da cinética de formação dos depósitos. Normalmente, espera-se que durante a eletrodeposição, a variação da corrente catódica altere a composição dos revestimentos devido às diferentes energias fornecidas para a migração das espécies. Entretanto, mantendo-se a densidade de corrente catódica constante em 55 mA/cm^2 , verificou-se o processo de eletrodeposição desencadeou uma série de reações que resultaram um revestimento multicamadas. A vantagem de um revestimento multicamadas é a possibilidade de desviarem o sentido do desenvolvimento da corrosão e retardar a exposição do substrato ao meio por meio do selamento de poros e defeitos existentes (PANOSSIAN, 1993).

Observa-se que a condição de 55 mA/cm^2 que foi escolhida na etapa anterior apresentou este resultado também devido à menor porosidade em relação aos demais revestimentos. A densidade catódica de 55 mA/cm^2 foi suficiente para fornecer energias aos íons de forma que foi possível maximizar as concentrações de níquel, cobalto e carbeto de silício formando camadas distintas e sucessivas que formaram o depósito.

4.9.2 Morfologia e percentual da composição química da secção transversal

Na Figura 4.28 estão apresentados os valores médios de espessura dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC produzidos na condição de 55 mA/cm² em diferentes tempos de deposição galvanostática.

Figura 4.28- Espessura média dos revestimentos obtidos na condição de corrente catódica de 55 mA/cm² em função do tempo de deposição.



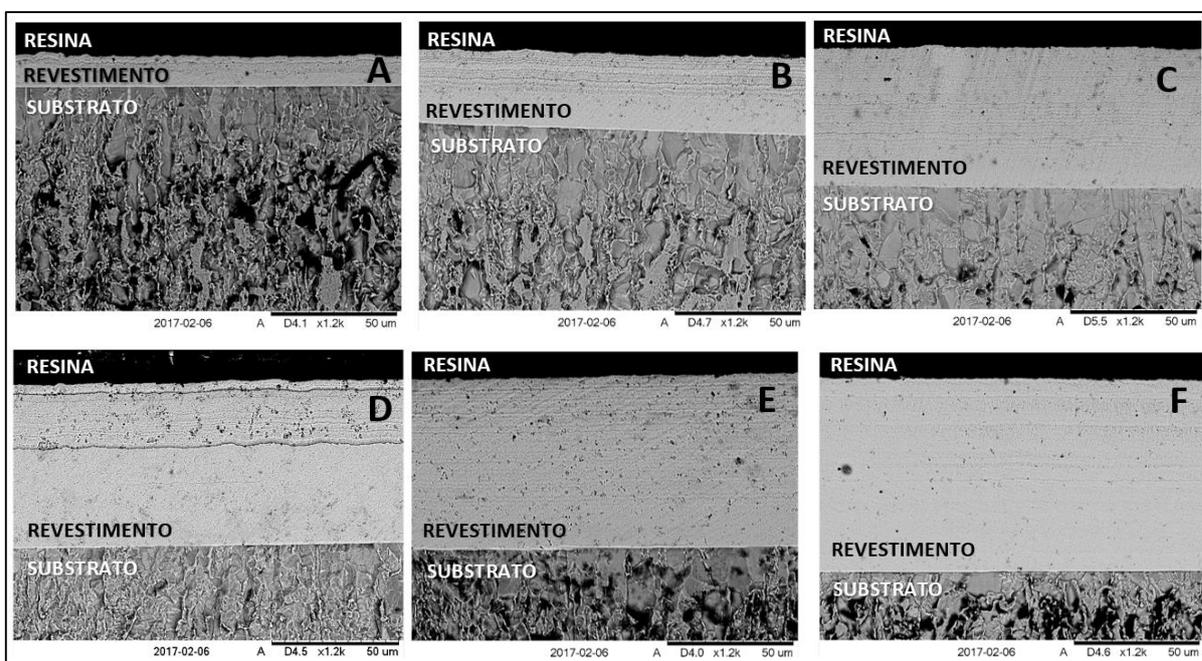
A espessura dos revestimentos varia de acordo com o tempo de deposição galvanostática. O tempo de deposição mais baixo (10 min) produz revestimentos com menor espessura, uma vez que menos energia é fornecida para a redução da espécies ativas. À medida que o tempo de deposição aumenta, a espessura tende a assumir valores mais elevados. À medida que o revestimento é formado, há o aumento da espessura em todas as etapas de forma proporcional ao tempo de deposição.

A observação da secção transversal foi realizada após o ataque químico com solução de ácido nítrico e ácido acético 1:1 por 5 s. Na Figura 4.29 estão apresentadas as micrografias da secção transversal que foram obtidas por MEV e é possível verificar a uniformidade da interface revestimento/substrato sem defeitos.

Através da observação das secções transversais é possível verificar que a presença das multi-camadas ocorre em todas as amostras, ou seja, as lamelas são formadas durante todo o tempo de deposição. Estas camadas intermediárias, formadas por lamelas mais espaçadas, situaram-se na região próxima à borda superior (interface revestimento/resina). Isto pode indicar que, a camada inicialmente formada, que apresenta morfologia de lamelas espaçadas,

torna-se mais densificada e/ou compactada à medida que a camada seguinte (superior) é depositada. A redução das espécies e o aprisionamento de SiC contribuem para o aumento da espessura do revestimento e o preenchimento dos espaços vazios. Desta forma, a região mais próxima da interface revestimento/substrato apresenta lamelas mais refinadas e morfologia mais compacta. À medida que o tempo de deposição aumenta, a região do revestimento mais próxima do substrato torna-se mais compacta que a região próxima da borda externa.

Figura 4.29- Micrografias obtidas por MEV da secção transversal dos revestimentos nanocompósitos de Ni-Co/SiC, obtido na condição de corrente catódica 55 mA/cm^2 nos tempos: A) 10 min; B) 20 min; C) 30 min; D) 40 min; E) 50 min; F) 60 min. Aumento de 3000x. Ataque: solução 1:1 de HNO_3 e CH_3COOH por 5 s.



A observação da secção transversal levou à investigação da composição química nesta região. Foi adotado o mesmo padrão usado de medidas na Figura 4.14-A: análise de 3 regiões nas distâncias de 10 μm , 20 μm e 30 μm da borda externa (interface revestimento/resina). As composições químicas da secção transversal estão apresentadas na Tabela 4.9.

Para a amostra depositada em 10 min, somente uma região da secção transversal foi investigada (10 μm) por EDS devido à baixa espessura do revestimento. Neste caso, o percentual da composição química revelou um depósito rico em cobalto. Nos demais casos, foi possível investigar a composição nas distâncias de 20 μm e 30 μm da borda externa.

Tabela 4.9- Composição da secção transversal dos revestimentos em função da distância da superfície.

Distância da superfície	Concentração em massa			Concentração em massa		
	Co (%)	Ni (%)	SiC (%)	Co (%)	Ni (%)	SiC (%)
	10 min			20 min		
10 µm	53,53	36,33	10,14	50,58	36,35	13,06
20 µm	-	-	-	53,18	34,86	11,96
30 µm	-	-	-	56,43	35,11	8,45
	30 min			40 min		
10 µm	44,99	43,33	11,68	51,01	29,26	19,73
20 µm	37,05	51,43	11,52	54,50	28,09	17,38
30 µm	30,64	60,84	8,52	55,00	31,57	13,39
	50 min			60 min		
10 µm	58,38	26,86	14,46	57,31	34,06	8,64
20 µm	54,59	32,12	13,29	57,30	35,86	6,84
30 µm	54,31	30,14	15,55	53,60	39,93	6,57

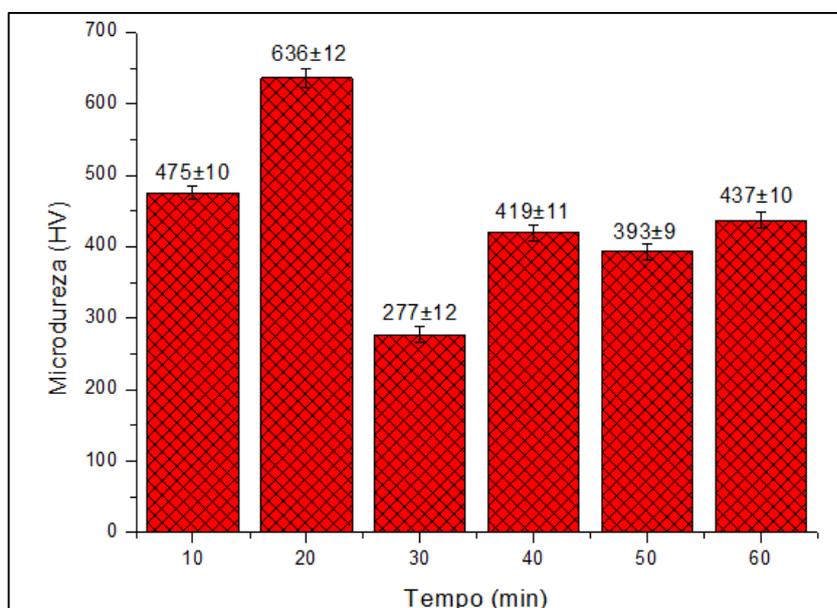
É possível observar em cada amostra, uma tendência de aumento do teor de níquel nas camadas mais internas (mais distantes das borda) o que explica a maior compactação nesta região que foi observada na Figura 4.29. O aumento do teor de níquel ocorre entre os espaços vazios criados pela formação de agulhas de cobalto e, conseqüentemente, redução dos demais proporcionalmente. O teor de SiC ocorre após adsorção na superfície do cobalto e posterior recobrimento com níquel, além da migração das nanopartículas para sítios mais estáveis, reduzindo a porosidade. Observa-se que o teor de SiC ocorre principalmente nas camadas mais externas, uma vez que após a deposição de cobalto e níquel, uma camada com SiC aprisionadas na matriz amplia a área superficial fazendo com que novas partículas sejam aprisionadas.

4.9.3 Microdureza na superfície e na secção transversal

A evolução da microdureza na superfície e secção transversal dos revestimentos foi investigada no estudo de cinética. A Figura 4.30 apresenta o efeito do tempo na microdureza determinada na superfície do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC obtido na condição de 55 mA/cm².

Analisando os valores da Figura 4.30, observa-se uma grande variação da microdureza determinada nas amostras com diferentes tempos de deposição e este comportamento pode ser associado ao teor de SiC aprisionado na superfície (Figura 4.27). Inicialmente, a superfície do revestimento obtido após 10 min de deposição apresenta microdureza de 475 HV e teor de SiC de 5,02%. No tempo de 20 min, a microdureza e o teor de SiC sofrem uma elevação para 636 HV e 6,19%, respectivamente.

Figura 4.30- Valores de microdureza medidos nas superfície do revestimento obtido na condição de 55 mA/cm² em diferentes tempos de deposição galvanostática.

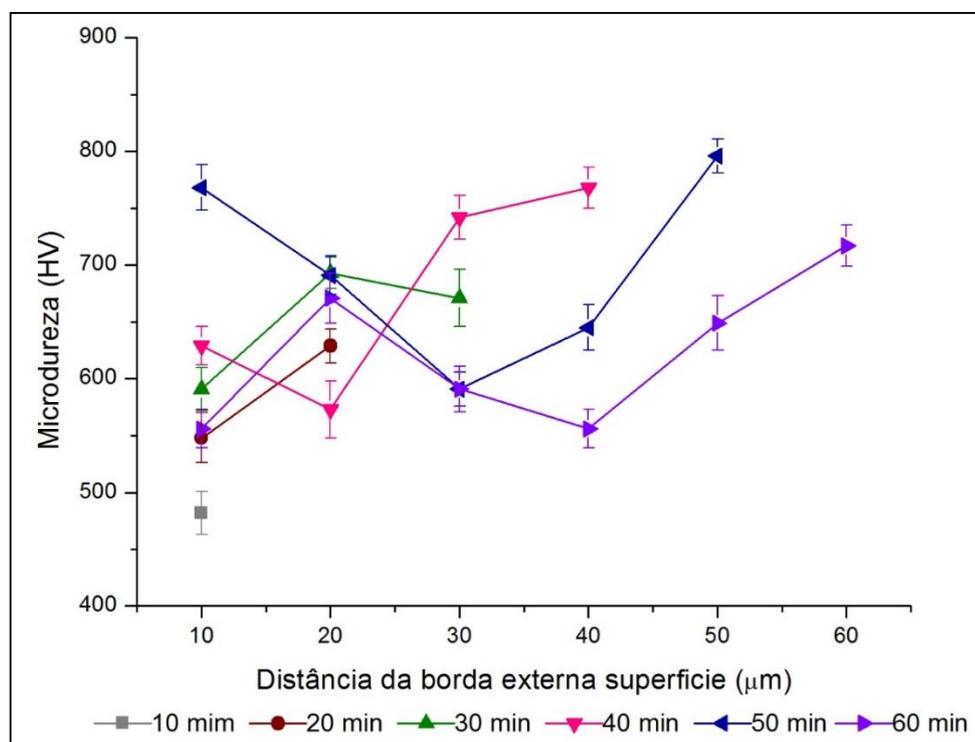


Após 30 min, a superfície formada possui teor de SiC em torno de 3,19% e, conseqüentemente, a microdureza diminuiu para 277 HV. Esta redução significativa ocorreu com uma transição entre a camada majoritária em níquel com alto teor de SiC (20 min) para uma rica em cobalto e baixo teor de SiC (30 min), como foi mostrado na Figura 4.27. Após 40 min, a microdureza aumentou para 419 HV juntamente com o teor de SiC (3,92%). Nos tempos subsequentes, os valores de microdureza oscilam de acordo com o teor de SiC na superfície do revestimento.

O comportamento observado entre os valores de microdureza da superfície relacionada às amostras da cinética realizada para a condição de 55 mA/cm² foi semelhante ao observado para as amostras obtidas nas condições de corrente entre 20 mA/cm² e 65 mA/cm² (Figura 4.15).

A investigação da microdureza na secção transversal das amostras da cinética e os resultados estão apresentados na Figura 4.31. Comparando as microdurezas determinadas nos extremos da secção transversal (regiões mais próximas e mais distantes da borda externa), observa-se que houve um aumento na microdureza para todos os revestimentos. Este aumento, que também foi observado nos resultados da Figura 4.16 para as amostras obtidas em diferentes correntes catódicas, pode estar associado à densificação e compactação nas camadas mais internas do revestimento.

Figura 4.31- Valores de microdureza versus a distância da borda externa do revestimento obtido na condição de 55 mA/cm² em diferentes tempos de deposição galvanostática.



Analisando os dados da Figura 4.31 para a distância de 10 μm (camada mais externa), os valores de microdureza neste ponto aumentam à medida que o tempo de deposição aumenta indicando que mais energia/tempo está sendo fornecida para a estruturação do depósito. Esta tendência de aumento da microdureza na camada mais externa do depósito é observada para todos os tempos de deposição, exceto para 60 min.

Considerando as camadas posteriores, o comportamento da microdureza na secção transversal foi variado. Nas condições de 20 min e 30 min, a microdureza aumenta sucessivamente com a distância da borda externa indicando uma tendência de aumento da microdureza em todas as camadas com a proximidade da interface revestimento/substrato. Já para as amostras obtidas após 40 min, 50 min e 60 min, a microdureza ao longo da secção transversal oscilou entre valores maiores e menores, uma vez que foi observada uma variação no percentual da composição química ao longo do perfil. Mais uma vez, observa-se que a sobreposição de camadas que formam o revestimento, além de possuírem composições diferentes, apresentaram microdurezas distintas com variação ao longo da secção transversal.

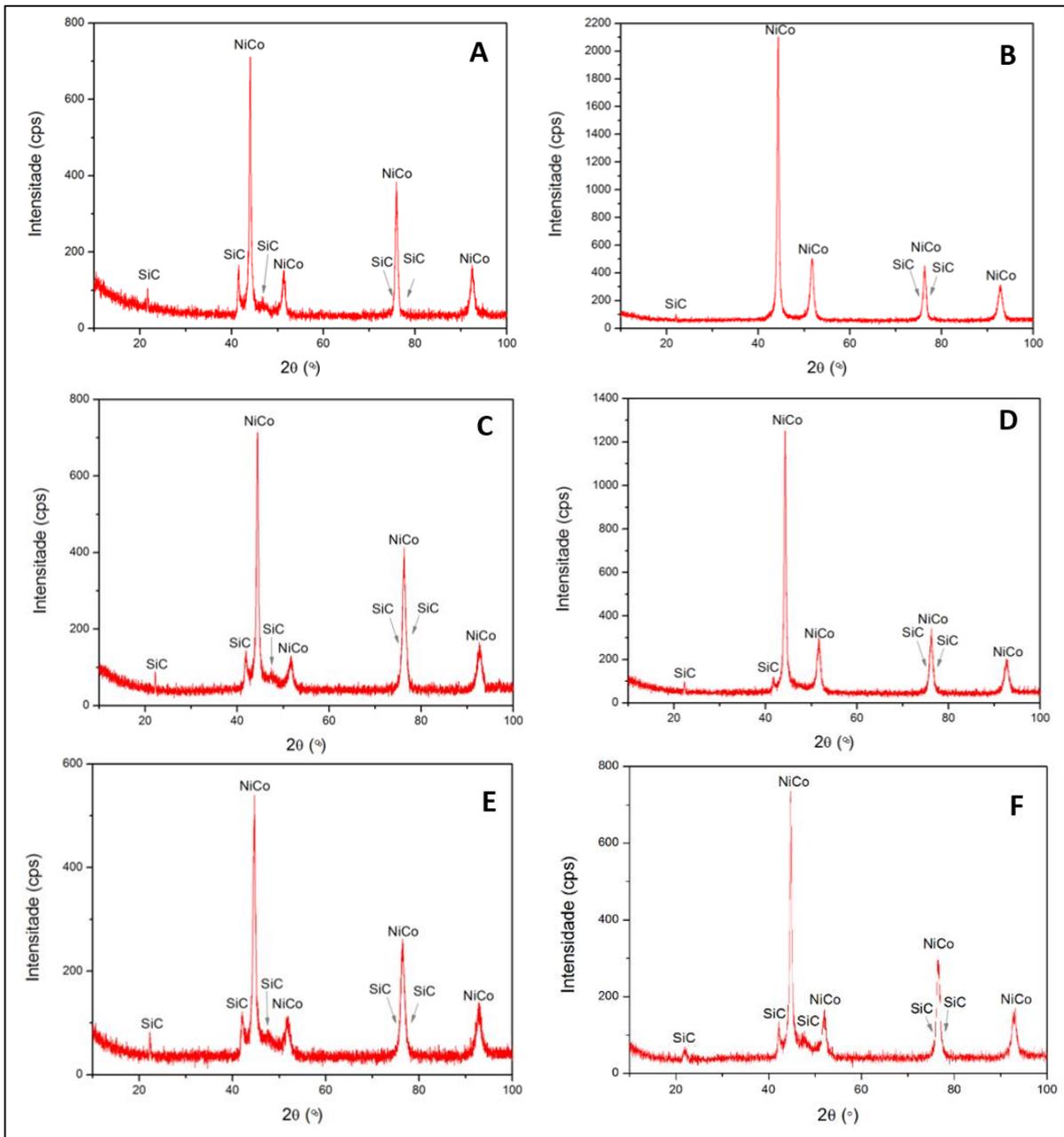
A variação no percentual da composição química observada na Figura 4.27, e conjuntamente a variação na microdureza ao longo da secção transversal (Figura 4.31) mostram

que as características do revestimentos em suas multicamadas estão sendo constantemente alteradas durante da eletrodeposição de forma a obter camadas mais internas com maior grau de densificação e, conseqüentemente, menor densidade de microvazios. Entretanto, neste contexto, podem surgir camadas intermediárias com valores de microdureza mais baixos.

4.9.4 Difração de raios-X

Os espectros obtidos na análise de DRX da superfície dos revestimentos obtidos em 55 mA/cm² estão apresentados na Figura 4.32, em função do tempo de deposição.

Figura 4.32- Difratomogramas em função do tempo de deposição. A) 10 min; B) 20 min; C) 30 min; D) 40 min; E) 50 min; F) 60 min.



Da mesma forma que na Figura 4.18, os difratogramas da Figura 4.32 ilustram que a matriz do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC possui estrutura cristalina cúbica de face centrada. A orientação preferencial do plano (220), seguida por (111), (311) e (200) que correspondem aos respectivos ângulos de difração 2θ : 44,46°; 76,26°; 92,62° e 51,60°. Estes planos identificados nas amostras da cinética foram inicialmente identificados no tópico 4.7 e diferem apenas nas intensidades. A intensidade dos picos de difração aumenta consideravelmente entre as amostras de 10 min e 20 min, reduz para 30 min, aumenta novamente em 40 min, reduz em 50 min e, por fim, aumenta após 60 min. É possível observar que o aumento da intensidade dos picos de difração ocorre ao mesmo tempo que o teor de Ni na matriz metálica aumenta e diminui quando a concentração deste elemento diminui.

A textura cristalográfica (TC) dos compósitos foi calculada a partir dos dados obtidos nos difratogramas (Figura 4.32). A Tabela 4.10 apresenta os valores de TC calculados para os planos (111), (200), (220) e (200) e o tamanho de grão calculado tomando por base o plano (220).

Tabela 4.10- Efeito da densidade de corrente no tamanho de grão e no coeficiente de textura.

Tempo de deposição (min)	Tamanho de grão (nm)	Textura Cristalográfica (%)			
		(111)	(200)	(220)	(311)
10	96,37	16,13	8,19	53,97	21,71
20	38,97	26,46	15,09	35,46	22,97
30	57,82	15,73	6,81	56,33	21,12
40	46,26	23,82	13,58	40,38	22,20
50	77,10	16,63	8,35	50,09	24,91
60	53,97	18,24	8,17	49,95	23,64

Analisando os valores de tamanho de grão na Tabela 4.14 observa-se que a superfície do revestimento após 10 min de deposição, cuja morfologia em forma de agulhas (Figura 4.26-A), com composição majoritária de cobalto (Figura 4.27), apresentou maior tamanho de grão com o valor de 96,37 nm. A presença de níquel na estrutura do revestimento atua reduzindo os espaços entre as agulhas e, conseqüentemente, reduzindo o tamanho de grão. Também é interessante ressaltar que foi observada a redução do tamanho de grão de revestimentos nanocompósitos de Ni-SiC através da adição de íons Co^{2+} ao banho eletrolítico (YANG et al., 2009).

A superfície do revestimento obtido após 20 min apresentou uma redução significativa no tamanho que grão, que atingiu o menor valor entre as amostras analisadas, cerca de 38,97

nm. Esta redução de 59% em relação à amostra de 10 min deve-se às características distintas entre a superfície do revestimento formado com 10 min e 20 min. Após 20 min, a superfície que possui estrutura do tipo “cauliflower” (Figura 4.26-B), composição química rica em níquel (Figura 4.27) e apresenta menor tamanho de grão. Como já foi mencionado, a presença de cobalto atua como agente refinador de grão na matriz Ni-Co (YANG et al., 2009), entretanto, há estudos que comprovam que o nanocompósito Ni-Co/SiC apresenta menor tamanho de grão do que o compósito Ni-SiC (VAEZI, SADRNEZHAAD e NIKZAD, 2008), e este apresenta grãos com tamanho inferior ao compósito Co-SiC (LARI BAGHAL, AMADEH, HEYDARZADEH SOHI, 2012). Nas superfícies dos revestimentos obtidas entre os intervalos de 30 min a 60 min, o tamanho de grão apresenta aumento e diminuição de seus valores que acompanha a alteração no percentual da composição química da superfície e, conseqüentemente, na morfologia dos depósitos.

Analisando a textura cristalográfica da Tabela 4.13, os revestimentos obtidos a 55 mA/cm² em diferentes tempos de deposição apresentaram o plano (220) como orientação preferencial. Este resultados foram encontrados para as amostras obtidas em diferentes densidades de corrente catódica (Tabela 4.4). Este resultado era esperado uma vez que a mudança na densidade de corrente produziu revestimentos com composições distintas, entretanto com a mesma orientação preferencial. Neste caso, o tempo de deposição atua no crescimento do revestimento que se dá pela densificação das camadas depositadas bem como a deposição de novas camadas, favorecendo o aumento da espessura do revestimento.

Da mesma forma que o tamanho de grão, a textura cristalográfica varia em função do tempo de deposição. Por exemplo, o menor valor de tamanho de grão ocorreu na superfície depositada por 20 min cujos valores de TC foram mais elevados para os planos (111) e (200), que são planos com elevada densidade atômica. Adicionalmente, a TC do plano (220) na amostra de 20 min foi a mais baixa dentre todas as amostras e este plano possui a menor densidade atômica. A TC dos demais planos não apresentou uma tendência de variação: os valores aumentaram e diminuíram aleatoriamente, à medida que o tempo de deposição atingiu valores mais elevados.

5 CONCLUSÕES

A eletrodeposição do revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC por meio de controle galvanostático foi estudada e as conclusões foram reunidas a seguir:

- O presente trabalho verificou que é possível preparar o revestimento nanocompósito de Ni-Co/SiC por deposição galvanostática em aço API 5L X80.
- Todos os revestimentos apresentaram superfície com morfologia de grãos em forma de agulha e ramificados indicando compósitos ricos em cobalto, cuja codeposição anômala foi confirmada por EDS. A presença de níquel e SiC foi associada à presença de formações globulares entre as agulhas de cobalto.
- Ao longo da secção transversal, os revestimentos apresentaram formação de camadas intermediárias com composições químicas distintas analisadas por MEV-EDS. Apesar da presença de microvazios, não foram observados defeitos na interface revestimento/substrato.
- Foi observada a redução da eficiência da eletrodeposição com a elevação da corrente catódica que foi associada ao aumento da polarização da superfície do cátodo e da evolução do hidrogênio.
- A microdureza Vickers determinada na superfície dos revestimentos apresentou correlação com o teor de SiC, entretanto, a microdureza na secção transversal variou em função da distância da superfície.
- Através do teste de indentação Rockwell C, observou-se que apesar da presença de falhas coesivas, não foi verificada perda de adesividade do revestimento eletrodepositado sobre aço carbono. A adesividade foi classificada como “satisfatória” pela norma VDI 3824.
- A densidade de corrente catódica não alterou a orientação preferencial do plano (220) e a estrutura de fase (CFC) dos revestimentos obtidos. Entretanto, observou-se a redução do tamanho de grão com o aumento do teor de SiC.
- A elevação na densidade de corrente catódica atuou produzindo depósitos com *Ecorr* mais positivos, indicando caráter anódico do revestimento. Esta alteração foi associada

à quantidade de poros através da espessura dos revestimentos, confirmada por testes de EIE.

- A maior resistência à corrosão foi alcançada para o revestimento depositado na condição de 55 mA/cm^2 que, apesar não apresentar o teor de SiC mais elevado, apresentou maior densificação, maior espessura, melhor textura cristalográfica, menores taxas de corrosão e maior resistência à polarização.
- Verificou-se que as nanopartículas de SiC incorporadas à matriz Ni-Co não foram capazes de preencher completamente todos os poros no revestimento e permitiram a penetração de íons cloreto para a interface.
- O estudo cinético revelou que a formação do revestimento nanocompósito ocorreu através da deposição de multi-camadas com caráter autocatalítico. Observou-se que o revestimento tornou-se mais compacto na região próxima à interface revestimento/substrato, onde foi observado um aumento na microdureza Vickers. A orientação preferencial do plano (220) foi mantida na superfície de todas as amostras obtidas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a concentração dos íons no banho durante a eletrodeposição para determinar com precisão a massa de nanocompósito depositada sobre a superfície.
- Investigar a morfologia e composição química dos revestimentos de Ni-SiC e Co-SiC para comparação das propriedades obtidas em Ni-Co/SiC.
- Realizar medidas de Histerese de ângulo de contato na superfície nos revestimentos obtidos para verificar possibilidade de super-hidrofobicidade da amostra obtida na condição de 20 mA/cm².
- Avaliar a evolução da resistência à corrosão do revestimento obtido na densidade de corrente catódica de 55 mA/cm² nos diversos tempos de deposição por meio de ensaios de Potencial de Circuito Aberto, Curvas de Polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e avaliar a superfície dos revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura após ensaios eletroquímicos.
- Realizar ensaios de desgaste abrasivo nos revestimentos nanocompósitos obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRABAL, A.; PARDO, M. C.; MERINO, C. A. Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. *Corrosion Science*. v. 52, p. 510-525, 2010.

AHMAD, Y. H.; MOHAMED, A. M. A Electrodeposition of Nanostructured Nickel-Ceramic Composite Coatings: A review. *International Journal of Electrochemical Society*. v. 9, p. 1942-1963, 2014.

AMADEH, A.; EBADPOUR, R. Effect of cobalt content on wear and corrosion behaviors of electrodeposited Ni-Co/WC nano-composite coatings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v. 13, n. 2, p. 1360-1363, 2013.

ASTM B748 - 90. American Society for Testing and Materials. *Standard Test Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by Measurement of Cross Section with a Scanning Electron Microscope*. 2010.

American Society For Testing And Materials. *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*. West Conshohochen, PA, United States : s.n., 2011.

ASTM E384-11e1. American Society For Testing And Materials. *Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*. 2012.

ASTM G3-14. American Society For Testing And Materials. *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*. 2014.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 5ed. São Paulo. Editora Bookman, 2011. ISBN: 9788540700383

BAHADORMANESH, B.; DOLATI, A. The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 504, n. 2, p. 514-518, 2010.

BAI, A.; HU, C. C. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel/cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*. v. 47. p. 3447 - 3456, 2002.

BAKHIT, B. The influence of electrolyte composition on the properties of Ni-Co alloy coatings reinforced by SiC nano-particles. *Surface & Coatings Technology*. v. 275, p. 324-331, 2015.

BAKHIT, B.; AKBARI, A. Effect of article size and co-deposition technique on hardness and corrosion properties of Ni-Co/SiC composite coatings. *Surface & Coatings Technology*. v. 206, p. 4964-4975, 2012.

BAKHIT, B.; AKBARI, A.; NASIRPOURI, F.; GHASEM HOSSEINI, M. Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. *Applied Surface Science*. v. 307, p. 351-359, 2014.

BARD, A. J; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2 ed. New York. J. Wiley & Sons, 2001. ISBN: 978-0-471-04372-0.

BETIUK, M. Evaluation of the PVD and CVD coating's structure using the modified method of spherical metallographic microsection (Baltest-M). Anais do *13th International Conference on Plasma Surface Engineering*. Setembro de 2012. Garmisch-Partenkirchen, Alemanha.

BIESTEK, T. Comparative corrosion testing of eight systems of electrodeposited protective-decorative Ni/Cr and Cu/Ni/Cr coatings on steel II: Field tests. *Surface Technology*. v. 21, p. 295-300, 1984.

BOWEN P.; CARRY, C. LUXEMBOURG, D.; HOFMANN, H. Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas. *Powder Technology*. v. 157. p. 100–107, 2005.

BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys* Vol. 1. New York . Academic Press, 1963. ISBN 978-1-4831-9807-1.

BRETT, C.; BRETT, A. M. *Electroquímica - Principios, Metodos e Aplicações*. 1 ed. Portugal. Editora Almedina Brasil. 2016. ISBN 9724009726.

CALBERTO, S. A. *Nickel matrix micro/nano SiC composite electrodeposition*. Projecto Final de Carrera. Escola Tecnica Superior D'Engyneria Industrial de Barcelona. 2011.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9 ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2016. ISBN 85-216-2188-5.

CÂRÂC, G.; BUND, A.; THIEMIG, D. Electrocodeposition and characterization of cobalt lanthanide oxides composite coatings. *Surface & Coatings Technology*. v. 202, p. 403-411, 2007.

CECCONELLO, E. L. S. *Morfologia e Porosidade de Níquel Eletrodepositado em Cobre*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2006. 127 p.

CHEN, W. X.; TU, J. P.; GAN, H. Y.; XU, Z. D.; WANG, Q. G.; LEE, J. Y.; LIU, Z. L. ZHANG, X. B. *Surface Coatings Technology*. v. 160, p.68, 2002.

DAI, Y.; LI, Q.; LUO, F.; GAO, H.; ZHU, H. X. Microstructure characteristics and enhanced corrosion protection properties of nanocomposite Ni–Co–TiO₂ electrodeposit formed on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. v. 89, p. 3-8, 2011.

DENARO, A.R. *Fundamentos de Eletroquímica*. 1 ed. São Paulo. Editora Edgard Blücher, 1974. ISBN 74-0683-541-37.

DRYDEN, D. M.; SUN, T.; MCCORMICK, R.; HICKEY, R.; VIDU, R.; STROEVE, P. Anomalous Deposition of Co-Ni Alloys in Film and Nonowire Morphologies from Citrate Baths. *Electrochimica Acta*. v. 220. p. 595-500, 2016.

ESPITIA-CABRERA, I.; OROZCO-HERNÁNDEZ, H.; TORRES-SÁNCHEZ, R.; CONTRERAS-GARCÍA, M. E., BARTOLO-PÉREZ, P.; MARTÍNEZ, L. Synthesis of nanostructured zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless steel and its behavior in corrosion resistance assessment. *Materials Letters*. v. 58, p. 191-195, 2003.

FARAJI, S.; RAHIM, A. A.; MOHAMED, N.; SIPAUT, C. S.; RAJA, B. Corrosion resistance of electroless Cu-P and Cu-P-SiC composite coatings in 3,5% NaCl. *Arabian Journal of Chemistry*. v. 6. n. 4. p. 379-388, 2013.

FERREIRA, F. C. Z. *Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo para proteção de aço*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, SP, 2012. 80 p.

FURTADO, P. *Pintura anti-corrosiva de metais*. 1 ed. Rio de Janeiro. Editora Livros Técnicos e Científicos S.A, 2010. ISBN 978-85-216-1727-3.

GARCIA, E. M. *Aço AISI 430 recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2012. 139 p.

GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. 1 ed. Editora Livros Técnicos e Científicos S.A, 2001. ISBN 85-216-1290-7.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6 ed. Rio de Janeiro. Editora Livros Técnicos e Científicos, 2011. ISBN 97-885-216-1804-1, 2011.

GHAZANLOU, S. I.; SHOKUH FAR, A.; NAVAZANI, S.; YAVARI, R. Influence of pulse electrodeposition parameters on microhardness, grain size and surface morphology of Ni-Co/SiO₂ nanocomposite coating. *Bulletin Material Science*. v. 39. n. 5, p. 1185-1195, 2016.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, F. J. *Electron Microscopy and Analysis*. 3 ed. Londres. Editora Taylor & Francis, 2001. ISBN 978-0748409686.

GUGLIELMI, N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *Journal of Electrochemistry Society*. v. 119, n. 8, p. 1009-1012, 1972.

GUTIERREZ, O. Y.; HRABAR, A.; HEIN, J.; YU, Y.; HAN, J., LERCHER, J. A. Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS₂/Al₂O₃ and Ni-MoS₂/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. v. 295, p. 155-168, 2012.

HARSHA, S.; DWIVEDI, D. K.; AGRAMAL, A. Influence of WC addition in Co-Cr-W-Ni-C flame sprayed coatings on microstructure, microhardness and wear behaviour. *Surface Coatings Technology*. v. 201, p. 5766-5775, 2007.

HUANG, S., HU, Y.; PAN, W. Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition. *Surface & Coatings Technology*. v. 205, p. 3872-3876, 2011.

IGNATOVA, K.; LILOVA, D. A study on the kinetics of the electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co alloy in citrate electrolyte. Part 1: The kinetic study of the independent electrodeposition of Ni and Co. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. v. 50. n. 2. p. 199-206, 2015.

KEIJSER, T. H. D.; LANGFORD, J. I.; MITTEMEIJER, E. D.; VOGLES, A. B. P. Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening. *Journal of Applied Crystallography*. v. 15. p. 308-314, 1982.

KHORSAND, S.; RAEISSIA, K.; ASHRAFIZADEHA, F.; ARENASB, M. A. Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process. *Surface & Coatings Technology*. v. 276, p. 296-304, 2015.

KRISHNAVENI, K.; NARAYANAN, T. S. N. S.; SESHARI, S. K. Corrosion resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si₃N₄ composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 480. p. 765-770, 2009.

KRISHNAVENI, K.; NARAYANAN, T. S. N. S.; SESHARI, S. K. Electrodeposited Ni-B-Si₃N₄ composite coating: Preparation and evaluation of its characteristic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 466. p. 412-420, 2008.

KUMAR, K. A.; KALAIIGNAN, G. P.; MURALIDHARAN, V. S. Direct and pulse current electrodeposition of Ni – W – TiO₂ nano-composite coatings. *Ceramics International*. v. 39, p. 2827, 2013.

LARI BAGHAL, S. M.; AMADEH, A.; HEYDARZADEH SOHI, M.; HADAVI, S. M. M. The effect of SDS surfactant on tensile properties of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposites. *Materials Science & Engineering A*. v. 559, p. 583–590, 2013.

LARI BAGHAL, S. M.; HEYDARZADEH SOHI, M.; AMADEH, A. A functionally gradiente nano-Ni-Co/SiC composite coating on aluminium and its tribological properties. *Surface & Coatings Technology*. v. 206, p. 4032-4039, 2012.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. *Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia*. 1 ed. São Paulo. Editora Edgar Blücher, 2006. ISBN 8521203977.

LIEW, K. W.; CHIA, S. Y.; KOK, C. K.; LOW, K. O. Evaluation on tribological design coatings of Al₂O₃, Ni–P–PTFE and MoS₂ on aluminium alloy 7075 under oil lubrication. *Material and Design*. v. 48, p. 77-84, 2013.

LIU, Y.; YU, S.; LIU, J.; HAN, Z.; YAN, D. Microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloy after TIG welding. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 21, p. 477-481, 2011.

LOW, C. T. J.; WILLIS, R. G. A.; WALSH, F. C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*. v. 201, p. 371-383, 2006.

MALATJI, N.; POPOOLA, P.A.I. Tribological and corrosion performance of electrodeposited nickel composite coatings. *Electrodeposition of Composite Materials*. cap. 10. Editora InTech, 2016. ISBN 978-953-51-2270-8.

MALISKA, A. M. *Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina. p.5, 2004.

MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 25. n. 3. p. 187-202, 1994.

MAUL, A. M. *Análise por Técnica Eletroquímica da Porosidade de Revestimento sobre Superfícies Metálicas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia. Curitiba, PR, 2001. 91p.

MANSUR, H. S.; ORÉFICE, R.; PEREIRA, M. Análise e caracterização de superfícies e interfaces. Biomateriais: Fundamentos e Aplicação. 1 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

NAGARAJA, B. M.; BULUSHEV, D. A.; BELOSHAPKIN, S.; ROSS, J. R. H. The effect of potassium on the activity and stability of Ni–MgO–ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane to give synthesis gas. *Catalysis Today*. v. 178, p. 132-136, 2011.

NGUYEN, B. N.; HANAGER JR, C. H. Fiber/matrix interfacial thermal conductance effect on the thermal conductivity of SiC/SiC composites. *Journal of Nuclear Materials*. v. 440, n.3, p. 11-2, 2013.

NUNES, L. P. *Fundamentos de Resistência à Corrosão*. 1 ed. Rio de Janeiro. Editora Interciência, 2007. ISBN 9-78-857-1931-62-6.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 619, p. 697-703, 2015.

OLIVEIRA, J. A. M; RAULINO, A. M. D.; RAULINO, J. L. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; SANTANA, R. A. C. Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. *Revista Matéria*. v. 22. n. 1, 2017.

ÖZKAN, S.; HAPÇI, G.; ORHAN, G., KAZMANLI, K. Electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties. *Surface & Coatings Technology*, v. 232, p. 734-741, 2013.

PANOSSIAN, Z. *Manual: Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas Vol 2*. 1ed. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo. ISBN 85-09-00099-9. 1993.

PARIDA, G., CHARIRA, D.; CHOPKAR, M.; BASU, A. Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition. *Surface & Coatings Technology*. v. 205, p. 4871–4879, 2011.

PEREIRA, R. F. C.; OLIVEIRA, E. S. D. ; VIEIRA, M. R. S. ; LIMA, M. A. G. A. ; URTIGA FILHO, S. Evaluation of Co-Ni/SiC Nanocomposite Coating Obtained by Electrodeposition on the Corrosion Resistance of API 5L X80 Steel. *Materials Research-Ibero-American Journal Of Materials (Versão Online)*. Ahead of print. p.1-10, 2017.

POURBAIX, M. *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter, Verlag. Gauthiers-villars. Paris, 1963.

PRASAD, S. Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas. *Tese do concurso para professor titular*. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB : s.n., 1996.

RAMANAUSKAS, R.; JUSKÉNAS, R.; KALINIÈENKO, A.; GARFIAS-MESIAS, L.F. Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings. *Journal of Solid State Electrochem.* v. 8, p. 416-421, 2004.

RANJITH, B.; KALAIIGNAN, G.; PARUTHIMAL, U. Ni–Co–TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath. *Applied Surface Science.* v. 257, p. 42-47, 2010.

REZENDE, M.C.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. *Compósitos Estruturais, tecnologia e prática*. 1 ed. São Paulo. Editora Artliber, 2011. ISBN 8588098628.

ROBDARI, R. J.; LUCENA, L. C.; JAMSHIDI, A.; HERNÁNDEZ, E. P.; NASCIMENTO, L. Estudo das caracterizações físico-química do nanocomposito poliestireno/óxido de grafeno de alta acidez com aplicabilidade em filmes finos. *Ciência e Tecnologia de Materiais.* v. 8. n. 2. p. 112-125, 2016.

RUDNIK, E.; SYREK, S. Studies on the codeposition of SiC nanopowder with nickel, cobalt, and Co-Ni alloys. *Journal of Coatings*, ID 659697: p. 10, 2014.

SANTOS, C. A. L.; LEITE, E.; FILHO, A. F.; PANOSSIAN, Z. Utilização de técnicas eletroquímicas na avaliação da porosidade de camadas fosfatizadas. *Corrosão e Protecção de Materias.* v. 25. n. 4. p. 114-120, 2006.

SAVOINI, B.; TARDIO, M. M.; RAMIREZ, R.; ALVES, E. Surface morphology, thermal and electrical conductivity of α -Al₂O₃ single crystals implanted with Au and Ag ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* v. 286, p. 184-189, 2012.

SHAO, I.; VERECKEN, P. M.; CAMMARATA, R. C.; SEARSON, P. C. Kinetics of particle codeposition of nanocomposites. *Journal of Electrochemistry Society*, v. 149, n. 11, p. C 610-C614, 2002.

SHI, L.; SUN, C.; GAO, P.; ZHOU, F.; LIU, W. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating. *Applied Surface Science.* v. 252, p. 3591-3599, 2006.

SINGH, B. P.; JENA, J.; BESRA, L.; BHATTACHARJEE, S. Dispersion of nano-silicon carbide (SiC) powder in aqueous suspensions. *Journal of Nanoparticle Research.* v. 9. p. 797-806, 2007.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*. 6 ed. São Paulo. Editora Bookman, 2009. ISBN 8577804607.

SOUZA, S. A. *Ensaio Mecânicos de Materiais. Fundamentos Teóricos e Práticos*. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1982. ISBN 9788521200123.

SRIVASTAVA, M., BALARAJU, J. N.; RAVISANKAR, B.; ANANDAN, C.; WILLIAM GRIPS, V. K. Influence of SiC particle size on the structure and tribological properties of Ni-Co composites. *Surface & Coatings Technology*. v. 263, p. 310–318, 2012.

STRMCNIK, D.; LOPES, P. P.; GENORIO, B.; STAMENKOVIC, V. R. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano energy*. v. 29. p. 29-36, 2016.

TICIANELLI, A. E.; GONZALEZ, R. E. *Eletroquímica Princípios e Aplicações*. 2 ed. v. 14. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2013. ISSN: 85-314-0424-X.

TUAWERI, T. J.; WILCOX, G. D. Behaviour of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of N, N-dimethyldodecylamine. *Surface Coatings Technology*. v. 200, p. 5921-5930, 2006.

VAEZI, M. R.; SADRNEZHAAD, S. K.; NIKZAD, L. Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 315, p. 176-182, 2008.

VEREIN DEUTCHER INGENIEURE. *VDI 3824: Quality assurance of PVD e CVD hard coatings*. Düsseldorf: s.n. v. 4, 2001.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of Materials Processing Technology*. v.143. p. 481-485, 2003.

WANG, S. C.; CHENG, W.; WEI, J. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. *Materials Chemistry and Physics*. v. 78, p. 574-580, 2003.

WANG, Y.; SHU, X.; GAO, W.; SHAKOOR, R. A.; KAHRAMAN, R.; YAN, P.; LU, W.; YAN, B. Microstructure and properties of Ni-Co-TiO₂ composite coatings fabricated by electroplating. *International Journal of Modern Physics B*. v. 29, p. 10-11, 2015.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol 49*. 1 ed. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo. ISSN 85-314-0749-4, 2013.

XIA, Y.; SASAKI, S.; MURAKAMI, T.; NAKANO, M.; SHI, L.; WANG, H. Ionic liquid lubrication of electrodeposited nickel-Si₃N₄ composite coatings. *Wear* v. 262, p. 765-771, 2007.

XUE, C.; YU, J. K. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites: Comparison between the methods of adding Ti into Al matrix and coating Ti onto diamond surface. *Surface & Coatings Technology* v. 217, p. 46-50, 2013.

YANG, Y. *Development of a nano-composite coating technology for improvement of carbon steel pipe to erosion-corrosion in oil sands slurry*. Thesis, University Of Calgary. Alberta, Canada, 2013. 185 p.

YANG, Y.; CHENG, Y. F. Fabrication of Ni-Co-SiC composite coatings by pulse electrodeposition - Effects of duty and pulse frequency. *Surface & Coatings Technology*. v. 216, p. 282-288, 2013a.

YANG, Y.; CHENG, Y. F. Mechanistic aspectd of electrodeposition of Ni-Co-SiC composite ano-coating on carbon steel. *Electrochimica Acta*. v. 109, p. 639-644, 2013b.

YANG, Y; CHENG, Y. F. Electrolytic deposition of Ni-Co-SiC nano-coating for erosion-enhanced corrosion of carbn steel pipes in soilsand slurry. *Surface & Coatings Technology*. v. 205, p. 3198-3204, 2011.

YILMAZ, G.; HAPÇI, G., ORHAN, G. Properties of Ni/Nano-TiO₂ Composite Coatings Prepared by Direct and Pulse Current Electroplating. *Journal of Materials Engineering and Performance*. v. 24, n. 2, p. 709-720, 2014.

ZHAO, G. G.; ZHOU, Y. B.; ZHANG, H. J. Sliding wear behaviors of electrodeposited Ni composite coatings containing micrometer and nanometer Cr particles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 19, p. 319-323, 2009.

ZHOU, Y.; XIE, F. Q; WU, X. Q.; ZHAO, W. D.; CHEN, X. A novel plating apparatus for electrodeposition of Ni-SiC composite coatings using circulating-solution co-deposition technique. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 699, p. 366-377, 2017.

ZIMMERMAN, A. F.; CLARK, D. G.; AUST, K. T.; ERB, U. Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite. *Materials Letters*. v. 52, p. 85-90, 2002.

APÊNDICE A

Figura A.1- Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 30 mA/cm².

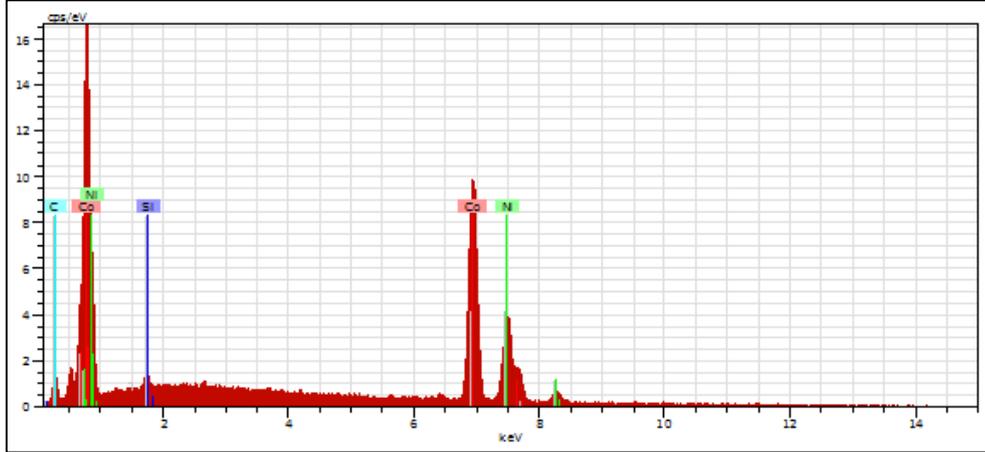


Figura A.2- Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 40 mA/cm².

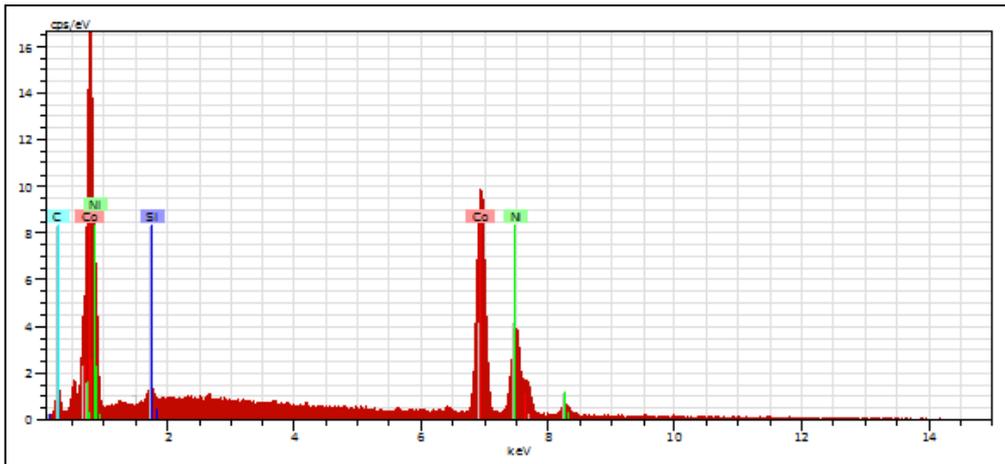


Figura A.3- Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 50 mA/cm².

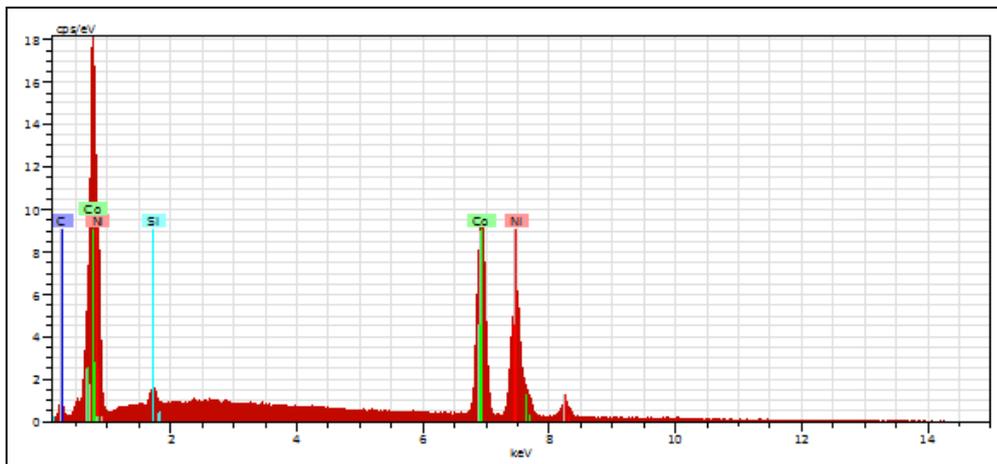


Figura A.4- Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 55 mA/cm².

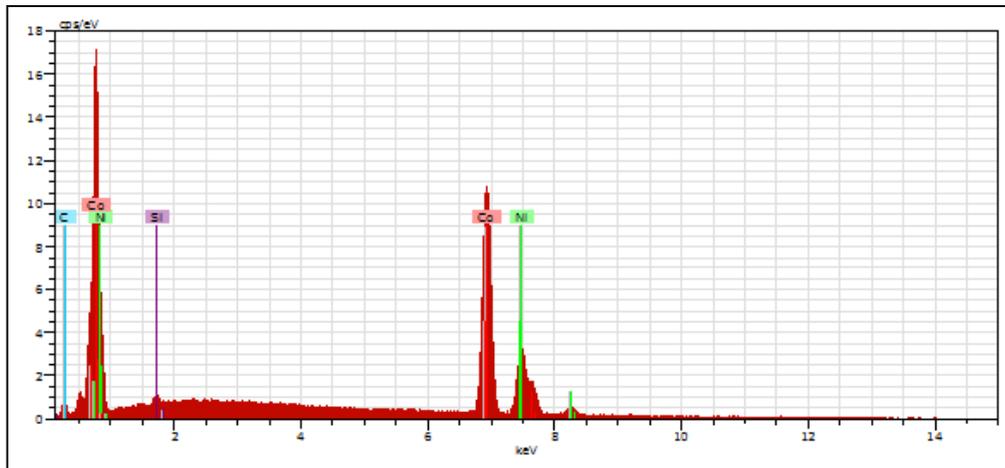


Figura A.5- Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 60 mA/cm².

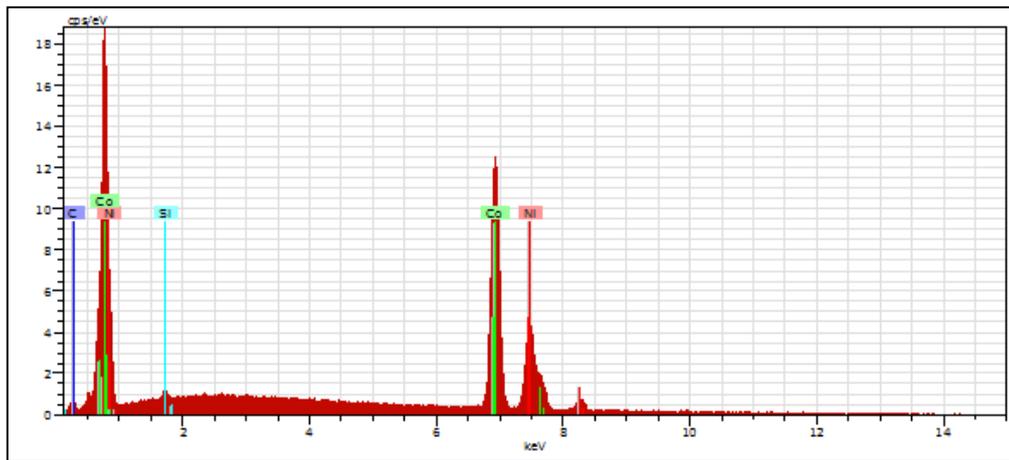
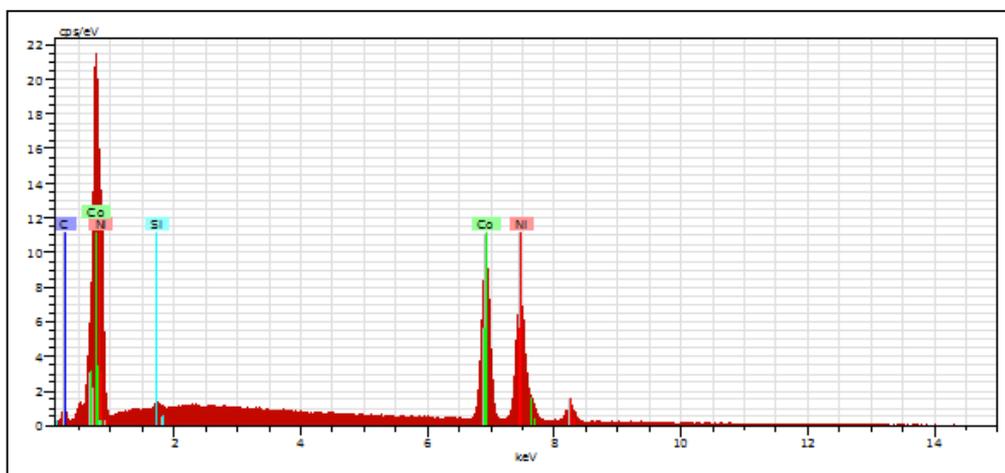


Figura A.6- Espectro de EDS do depósito obtido sob densidade de corrente catódica de 65 mA/cm².



APÊNDICE B

Artigos publicados:

- PEREIRA, R. F. C.; OLIVEIRA, E. S. D. ; SILVA, D. L. ; RIBEIRO, A. S. ; ARAUJO, O. O. ; LIMA, M. A. G. A. ; URTIGA FILHO, S. Influence of Composite Nano-Coating of Ni-Co-SiC Obtained by Electrodeposition on the Corrosion Resistance of API 5L X80 Steel. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE), v. 899, p. 317-322, 2017. 10.4028/www.scientific.net/MSF.899.317.
- PEREIRA, R. F. C.; OLIVEIRA, E. S. D. ; VIEIRA, M. R. S. ; LIMA, M. A. G. A. ; URTIGA FILHO, S. Evaluation of Co-Ni/SiC Nanocomposite Coating Obtained by Electrodeposition on the Corrosion Resistance of API 5L X80 Steel. MATERIALS RESEARCH-IBERO-AMERICAN JOURNAL OF MATERIALS (versão online), 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0025>.