

MORFOLOGIA E POROSIDADE DE NÍQUEL ELETRODEPOSITADO EM COBRE¹

*E.L.S. Cecconello
V. C. Lins
M.M.R. Castro*

Resumo

Fricção e desgaste são fenômenos de superfície de importância considerável, especialmente em componentes industriais, e podem resultar em perdas econômicas e até em acidentes de maior gravidade. Diante disto, é de extrema importância minimizar seus efeitos. O uso de revestimentos tem melhorado as propriedades tribológicas dos materiais. Especificamente na indústria do aço, utiliza-se a aplicação de revestimentos de níquel sobre um substrato de cobre. Este revestimento destina-se a aumentar a vida útil de placas de molde de lingotamento contínuo, aumentando a resistência ao atrito e ao desgaste por abrasão entre o aço e as placas de cobre. Características tais como alta dureza, alta resistência ao desgaste, bom acabamento e aderência total da camada revestida são parâmetros de alta importância no bom desempenho do revestimento de níquel e, por conseguinte, no atendimento da vida útil desejada do componente. O objetivo deste trabalho consiste na caracterização morfológica e determinação da porosidade do recobrimento de níquel eletrodepositado em um banho de sulfamato de níquel, usando-se técnicas de dissolução anódica. As variáveis de processo a serem avaliadas são a densidade de corrente, e o acabamento superficial das amostras

Palavras-chave: Porosidade; Morfologia; Níquel; Eletrodeposição.

¹ *Contribuição técnica ao 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, a ser realizado em Belo Horizonte, 19-22 de julho de 2005*

² *Engenheiro Mecânico, Empresa Magnesita Service Ltda, Belo Horizonte*

³ *Dr., Membro da ABM, Professor Adjunto, Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG*

1 INTRODUÇÃO

Fricção e desgaste são fenômenos de superfície de importância considerável, especialmente em componentes industriais, e podem resultar em perdas econômicas e até em acidentes de maior gravidade. Diante disto, é de extrema importância minimizar seus efeitos.

O uso de revestimentos tem melhorado as propriedades tribológicas dos materiais.

Especificamente na indústria do aço, utiliza-se a aplicação específica de revestimentos de níquel sobre um substrato de cobre. Este revestimento destina-se a aumentar a vida útil de placas de molde de lingotamento contínuo, aumentando a resistência ao atrito e ao desgaste por abrasão entre o aço do lingote e as placas de cobre. Características tais como alta dureza, alta resistência ao desgaste, bom acabamento e aderência total da camada revestida são parâmetros de alta importância no bom desempenho do revestimento de níquel e, por conseguinte, no atendimento da vida útil desejada do componente.

O eletrocrescimento de um metal sobre outro envolve dois aspectos distintos [1]:

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

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

Poros e trincas em revestimentos metálicos são interrupções localizadas do material de revestimento que podem ser definidas como segue [2]:

- a) poros são vazios expandidos predominantemente em três dimensões, os quais não são preenchidos por material líquido ou sólido, e
- b) trincas são falhas com expansão predominantemente em uma dimensão.

Estes defeitos podem ser classificados como [2]:

- (i) poros e trincas passantes, atravessando o revestimento inteiro, da superfície até o substrato, e
- (ii) poros e trincas não passantes, subdivididos em não passantes abertos (abertos para a superfície mas não atingindo o substrato) e fechados (totalmente restritos ao interior do revestimento ou substrato).

Em geral, a porosidade nos eletrodepósitos é analisada qualitativamente por técnicas tais como o teste de ferrocianeto, o teste eletrográfico, o teste de água quente e ensaios em câmara de névoa salina. Estas técnicas são baseadas na observação e contagem dos poros, e, conseqüentemente, não são sensíveis a poros de dimensões menores.

Basicamente, as técnicas de medição de porosidade podem ser divididas em duas categorias: (i) técnicas nas quais poros individuais são detectados por observações físicas, químicas ou eletroquímicas, e (ii) técnicas nas quais a porosidade total é obtida através de medições de permeação de gases, e análises químicas ou eletroquímicas. Medições eletroquímicas são mais apropriadas para determinação da porosidade efetiva do revestimento, incluindo exposição do substrato através de poros ou trincas passantes. Estas técnicas podem ser divididas em medições de potenciais de circuito aberto, medições de corrente anódica, medições de resistência de polarização, medidas da carga obtida durante o processo de polarização anódica potenciodinâmica, e, recentemente, medições de carga voltamétrica cíclica. Esta última técnica tem o aspecto positivo do curto tempo de análise (em torno de um minuto). As cargas envolvidas na análise de porosidade na técnica de voltametria cíclica são em torno de 100 vezes menores que aquelas necessárias para determinar a porosidade através de outras técnicas. Como conseqüência, um nível menor de interferência na amostra pode ser obtido, com maior confiabilidade e melhor precisão.

Algumas causas de porosidades em revestimentos são atribuídas aos processos de limpeza prévia, rugosidade superficial, forma da peça sendo revestida, condição metalúrgica da superfície (inclusões metálicas e não metálicas) e bolhas de hidrogênio geradas durante o recobrimento [3]. Adicionalmente, um metal eletrodepositado está usualmente sujeito a tensões de tração ou compressão devido a diferenças nos parâmetros da rede cristalina dos materiais eletrodepositados e do substrato [3]. A medição destas forças tem sido um assunto de considerável interesse na indústria da eletrodeposição, pois estas forças podem causar trincas e afetar de forma adversa as propriedades do revestimento.

Um dos principais efeitos observados em metais eletrodepositados sobre condições de alta densidade de corrente é a formação de estruturas dendríticas ou depósitos porosos [3]. Esta morfologia está associada com o processo de eletrocristalização e com interações entre o substrato e o revestimento. No caso do sistema níquel / cobre, estas interações não apresentam efeitos significativos devido à similaridade entre seus parâmetros celulares e estrutura cristalina (CFC).

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

O objetivo deste trabalho consiste na determinação da porosidade e no estudo das características morfológicas do recobrimento de níquel puro, depositado eletroliticamente usando-se um banho de sulfamato de níquel. As variáveis de processo a serem avaliadas são a densidade de corrente, e o acabamento superficial das amostras. A morfologia do depósito foi avaliada usando-se microscopia eletrônica de varredura. A determinação da porosidade foi feita usando-se a técnica de voltametria anódica.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação do Substrato e Eletrodeposição do Níquel

O substrato utilizado foi composto de peças de cobre eletrolítico, com pureza de 99,9%. Foram preparadas 40 amostras nas dimensões de 60 mm x 65 mm x 10 mm, identificadas através de uma marcação seqüencial numérica de 01 a 40.

As amostras de cobre foram diferenciadas em relação ao acabamento superficial conforme Tabela 1.

Tabela 1. Acabamento superficial das amostras de cobre – pré-niquelagem

Acabamento do substrato	Lotes	número de amostras
sem acabamento	amostras ímpares	20
polimento com disco 3M Roloc Scotch - Brite ^{MR} Surface AMF (equivalente a lixa grana 320)	amostras pares	20

A eletrodeposição foi efetuada utilizando-se um eletrólito de sulfamato de níquel, sem aditivos orgânicos, consistindo de 450 g/L de sulfamato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 30 g/L de ácido bórico (H_3BO_3). Durante o processo de eletrodeposição, ácido sulfâmico foi adicionado de forma a manter o pH na faixa de 4,0.

O processo de eletrodeposição foi executado em cinco densidades de corrente no modo galvanostático:

- ⇒ 1.5 A dm^{-2} em 36 horas de processo;
- ⇒ 2.3 A dm^{-2} em 52 horas de processo;
- ⇒ 3.0 A dm^{-2} em 72 horas de processo;
- ⇒ 5,0 A dm^{-2} em 24 horas de processo;
- ⇒ 8.0 A dm^{-2} em 14 horas de processo;

sendo o tempo de processo calculado para se obter um depósito com espessura entre 0,8 a 1,0 mm.

2.2 Medição da Porosidade Através da Dissolução Anódica Voltamétrica

A técnica de dissolução anódica voltamétrica consiste na polarização anódica do substrato / revestimento e a medição da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato.

A aplicação da voltametria anódica requer algumas condições específicas. Primeiro, o substrato não deve reagir quimicamente com a solução de dissolução / passivação. Segundo, o substrato deve passivar quando anodicamente polarizado. Terceiro, o revestimento deve permanecer inerte ou apenas reagir levemente na faixa de potencial de passivação do substrato.

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

$$\theta = \frac{Q_{pass}}{Q_{pass}^0} \quad [1]$$

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

As condições necessárias para aplicação desta técnica são:

1. o substrato não pode sofrer ataque químico na solução de dissolução / passivação,
2. o substrato deve se passivar e o revestimento se manter inerte ou apresentar pequena taxa de reação na região do potencial de passivação.

Devido a estas restrições, o índice de porosidade foi obtido por comparação da densidade de carga de passivação do substrato sem revestimento (densidade de carga de passivação padrão) com aquela envolvida na passivação do substrato revestido, de acordo com a seguinte expressão:

$$\theta_i = \frac{Q_{pass} - (1 - \theta_{i-1})Q_{rev}}{Q_{pass}^0} \times 100 \quad [2]$$

onde θ_i é a porosidade na i -ésima interação; θ_{i-1} , a porosidade na interação anterior; Q_{rev} é a carga de dissolução / passivação para o revestimento puro; Q_{pass}^0 , a carga de passivação padrão para o substrato sem revestimento e Q_{pass} é a carga de dissolução / passivação para o substrato revestido. A porosidade é obtida pela equação [2] através de interações até que a diferença esteja menor que 1% entre duas interações subseqüentes, e utilizando como valor para a primeira interação igual a 0,5.

O eletrólito usado para efetuar a voltametria foi uma solução de sulfeto de sódio (Na_2SO_3) com pH=9. Todas as soluções preparadas com água destilada e graus químicos analíticos.

Além da análise dos revestimentos através da técnica de dissolução anódica voltamétrica, foi efetuada microscopia eletrônica de varredura (MEV) em amostras não usinadas, a fim de identificar a morfologia do depósito de níquel para cada faixa de densidade de corrente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em virtude das restrições para a aplicação da técnica voltamétrica, foi realizado um estudo prévio do comportamento voltamétrico do níquel e do cobre na solução de dissolução / passivação para identificar as faixas de potencial para as reações anódicas. As Figuras 1 e 2 apresentam as curvas de corrente em função do

potencial, curvas de dissolução anódica voltamétrica do cobre e do níquel, respectivamente. Para o eletrodo de cobre sem revestimento, foi observado o início da passivação próximo a -0,42 V, com pico em -0,13 V e corrente de pico de 11,9 mA cm⁻². Ponte et al [3] relataram o início da passivação do cobre em -0,43 V, com pico de passivação em -0,25 V, e corrente de pico de 3,4 mA.cm⁻², inferior à observada no presente trabalho. Para o níquel puro, a reação anódica iniciou em aproximadamente -0,50 V, com densidade de carga em torno de 25 μA cm⁻², mas sendo considerada insignificante. Estes valores são idênticos aos resultados de Ponte et al [3]. A reação se tornou significativa a partir de potenciais mais positivos, maiores que 0,15 V, faixa na qual o processo de passivação do cobre estava praticamente completo.

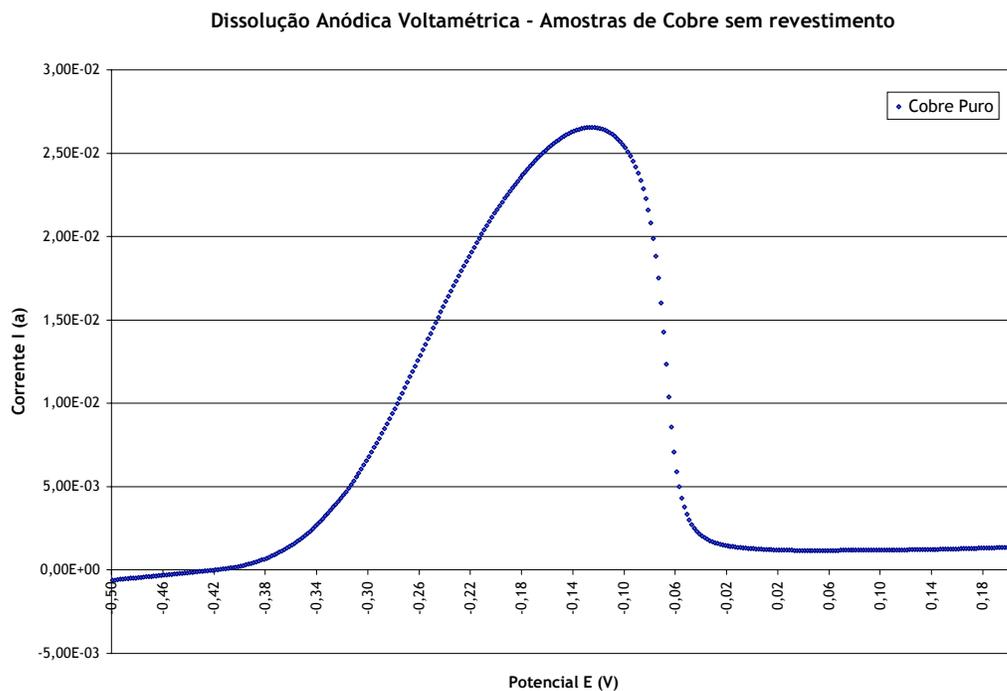


Figura 1. Dissolução anódica voltamétrica da amostra de cobre.

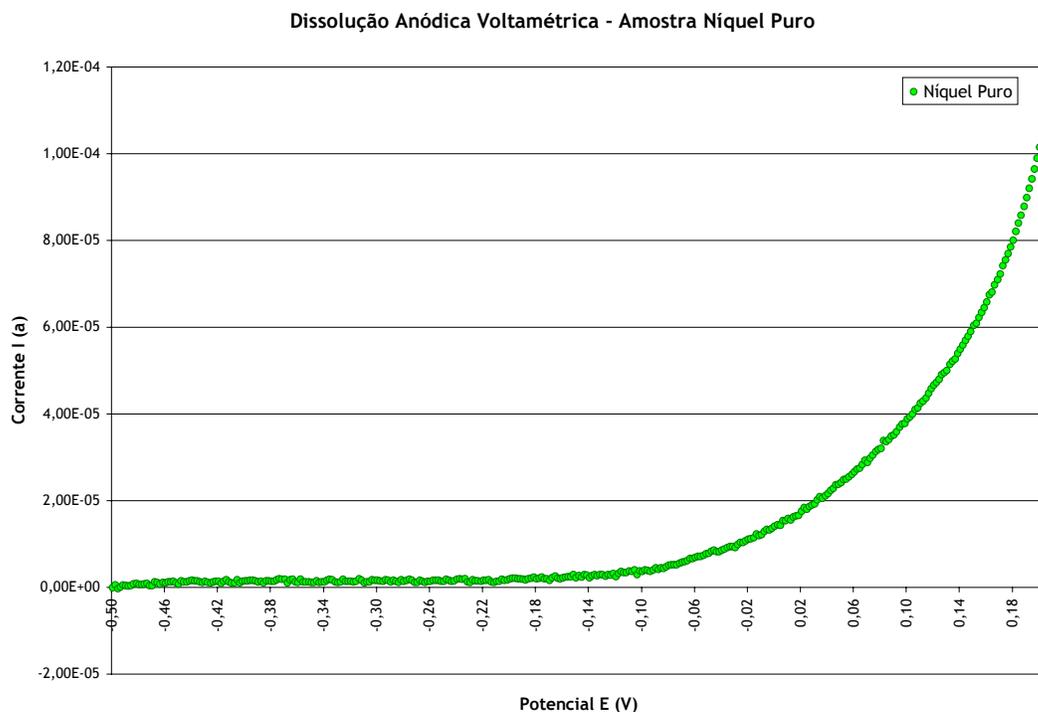


Figura 2. Dissolução anódica voltamétrica da amostra de níquel.

Não foi observada uma correlação direta entre a densidade de corrente utilizada na eletrodeposição e a porosidade medida, como mostrado nas Tabelas 2 e 3, sugerindo que outros fatores, tais como concentração do eletrólito e reações de evolução do hidrogênio e do oxigênio, podem influenciar a porosidade da camada de revestimento.

Entretanto, nas faixas de densidade de corrente superiores (5.0 e 8.0 A dm⁻²) foi observado um aumento significativo na porosidade (Tabela 3), possivelmente ocasionado pela maior concentração de hidrogênio na dupla camada, fruto do aumento da taxa de reação de evolução deste elemento em altas densidades de corrente. Ponte et al observaram um comportamento para o recobrimento de níquel de diminuição da porosidade até um valor mínimo de 2% e uma densidade de carga de deposição de 1200 mC/cm². O decréscimo na porosidade foi associado à maior densidade de corrente de deposição, levando à uma maior taxa de nucleação e um conseqüente grande número de grãos mais finos [4]. Para maiores valores de densidade de carga, observou-se um aumento da porosidade. Ponte e Maul [2] relataram que para densidades de corrente mais altas que um determinado limite, devido a efeitos de transporte de massa, a porosidade tende a aumentar, o que foi constatado por Fan et al [5].

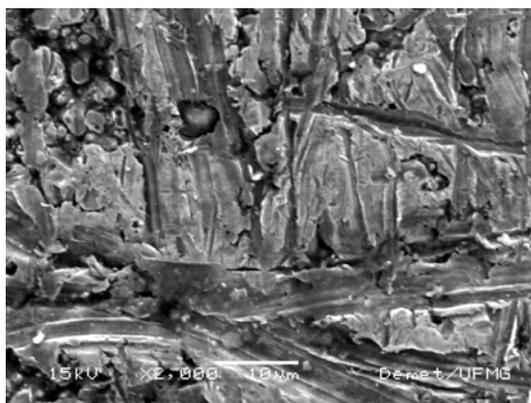
Tabela 2. Porosidade do eletrodeposição de níquel em cobre, sem polimento.

Densidade de corrente (A/dm ²)	Q _{Pass}	Porosidade (%)
1,5	1,2727.10 ⁻³	0,2449
2,3	2,3196.10 ⁻³	0,5673
3,4	1,0639.10 ⁻³	0,1806
5,0	4,7480.10 ⁻³	1,3151
8,0	2,2460.10 ⁻³	0,5446

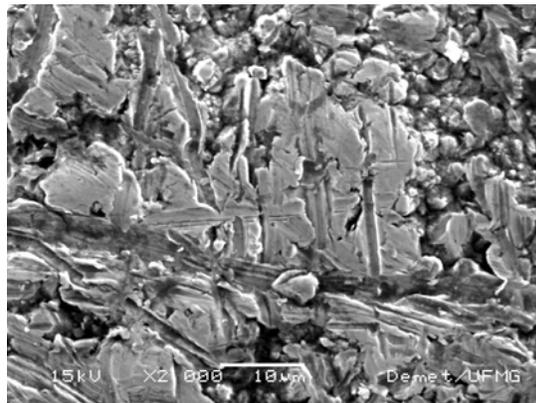
Tabela 3. Porosidade do eletrodeposição de níquel em cobre, com polimento.

Densidade de corrente (A/dm ²)	Q _{Pass} (C/dm ²)	Porosidade (%)
1,5	9,9752.10 ⁻⁴	0,1602
2,3	1,1070.10 ⁻³	0,1939
3,4	4,7033.10 ⁻³	1,3013
5,0	5,5638.10 ⁻³	1,5663
8,0	2,0671.10 ⁻²	6,2186

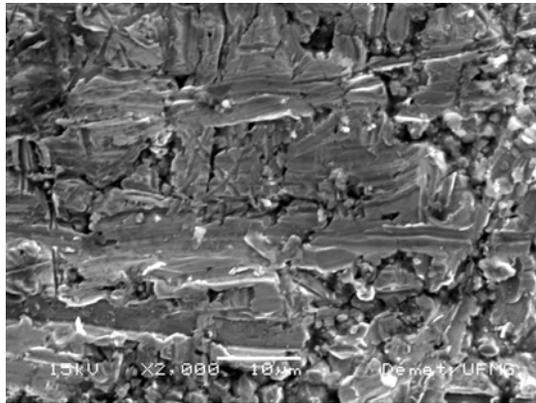
A análise morfológica (Figura 3) mostrou pequenas diferenças nas características do revestimento das faixas analisadas, sendo verificada grande similaridade entre as amostras.



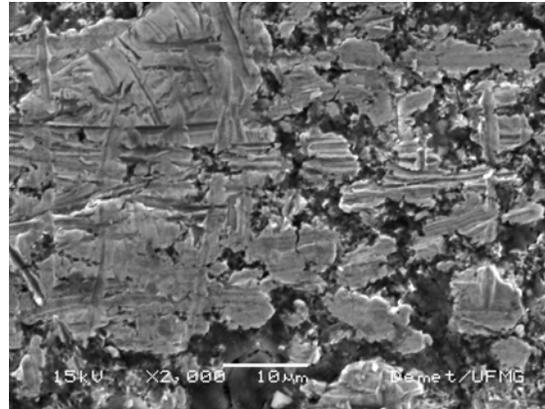
DC = 1,5 A dm⁻² ; 2000 x



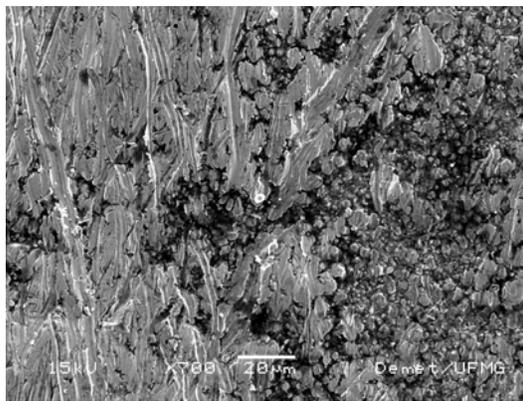
DC = 3,4 A dm⁻² ; 2000 x



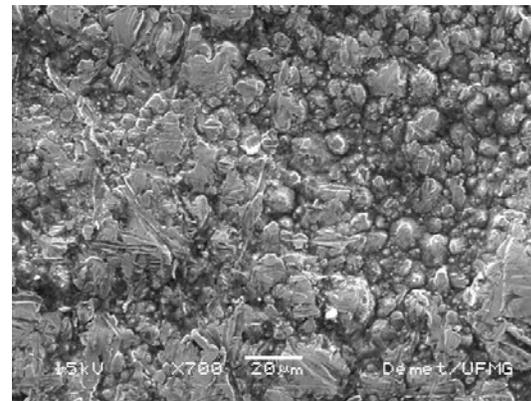
DC = 5,0 A dm⁻² ; 2000 x



DC = 8,0 A dm⁻² ; 2000 x



DC = 2,5 A dm⁻² ; 700 x



DC = 3,4 A dm⁻² ; 700 x

Figura 3. Micrografia MEV do revestimento de níquel em substrato de cobre. DC=8.0 Adm⁻²

Entretanto, é possível identificar estruturas mais compactas nas densidades de correntes mais baixas, consistente com os valores de porosidade menores obtidos nestas faixas.

3 CONCLUSÕES

Nas faixas de densidade de corrente superiores (5.0 e 8.0 A dm⁻²) foi observado um aumento significativo na porosidade.

Realizando-se a análise morfológica do recobrimento de níquel, usando a microscopia eletrônica de varredura, foi possível identificar estruturas mais compactas nas densidades de correntes mais baixas, consistente com os valores de porosidade menores obtidos nestas faixas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AGOSTINHO, S. M. L. **Introdução à Engenharia Eletroquímica**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1990.
- 2 PONTE, H. A, MAUL, A M. Porosity determination of nickel coatings on copper by anodic voltammetry. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32 , pp. 641-646, 2002.
- 3 PONTE, H. A, GOMES, A C. T., MAUL, A M., PONTE, M.J.J.S. Voltametric anodic dissolution (VAD) applied to the quantitative analysis of coating discontinuities – influence of electrodeposition parameters. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34 ,pp. 147-150, 2004.
- 4 CELIS, J. P., Roos, J. R., FAN, C. **Transactions of Institute Metal Finishing**, v. 69, pp. 15, 1991.
- 5 FAN, C., CELIS, J.P., Roos, J. R. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, pp. 2917, 1991.

MORPHOLOGY AND POROSITY OF NICKEL ELECTRODEPOSITED ON COPPER¹

E.L.S.Cecconello²
V. C. Lins³
M.M.R.Castro³

Resumo

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

Key-words: Anodic voltammetry; Electrodeposited nickel; Continuous ingot casting mold; Porosity.

¹ Technical contribution to the 60^o Annual Congress of the Brazilian Association of Metallurgy and Materials, Belo Horizonte, July, 19-22, 2005

² Corrosion and Surface Engineering Laboratory, Chemical Engineering Department, Federal University of Minas Gerais, Rua Espirito Santo 35, 6^o floor, Belo Horizonte, Brazil, zip code 30160-030, telephone number + 55 31 32381773, fax number + 55 31 32381789, erikc@magnesitaservice.com.br

³ Corrosion and Surface Engineering Laboratory, Chemical Engineering Department, Federal University of Minas Gerais, Rua Espirito Santo 35, 6^o floor, Belo Horizonte, Brazil, zip code 30160-030, telephone number + 55 31 32381773, fax number + 55 31 32381789, vanessa.lins@terra.com.br