

# RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE Ni SOBRE AÇO COM INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SiC E DIAMANTE<sup>1</sup>

Daniel Barboza Ferreira<sup>2</sup>  
Tânia Maria Cavalcanti Nogueira<sup>3</sup>  
Susana Losada Díaz<sup>4</sup>  
Oscar Rosa Mattos<sup>5</sup>

## Resumo

Revestimentos nanocompósitos de Ni-SiC e Ni-diamante têm sido estudados por apresentarem boa resistência ao desgaste e à corrosão. O objetivo deste trabalho foi produzir por eletrodeposição revestimentos nanocompósitos de níquel sobre aço com incorporação de nanopartículas de SiC e de diamante com pesos de revestimento inferiores aos dos encontrados na literatura. Foi investigada a influência da espessura do revestimento e do tipo de partícula na resistência a corrosão pela utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da técnica de impedância eletroquímica. Os diagramas de impedância foram obtidos em imersão em solução de NaCl 0,1M e apontaram desempenhos inferiores quanto à resistência à corrosão para ambas as amostras com incorporação de nanopartículas em relação ao revestimento de níquel puro. Estes resultados foram explicados pela observação das imagens da superfície no MEV, identificando a forma de ataque a cada revestimento.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição; Ni-SiC; Ni-diamante; Revestimentos compósitos

## CORROSION RESISTANCE OF COMPOSITE Ni COATINGS ON STEEL WITH INCORPORATION OF SiC AND DIAMOND NANOMETRIC SIZE PARTICLES

## Abstracts

Composite coatings of Ni-SiC and Ni-diamond have been studied due to their good corrosion and wear resistance properties. The objective of this work was to produce composite coatings of nickel on steel by electrodeposition with incorporation of nano-sized SiC and diamond particles with lower coating weight than those commonly found in the literature. The influence of the coating thickness and the type of the particle on the corrosion resistance were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM) observations and electrochemical impedance technique. The impedance diagrams were obtained with samples totally immersed in a NaCl 0,1M solution and indicated lower corrosion resistances for both composite coatings in comparison with pure nickel coatings. These results can be explained with the aid of SEM observations that provided information on the kind of attack occurred in each coating.

**Key words:** Electrodeposition; Ni-SiC; Ni-diamond; Composite coatings.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

<sup>2</sup> *Aluno de iniciação científica da Universidade Federal do Rio de Janeiro*

<sup>3</sup> *Professora Doutora da Universidade Federal Fluminense*

<sup>4</sup> *Pesquisadora Doutora da Universidade Federal do Rio de Janeiro*

<sup>5</sup> *Professor Doutor da Universidade Federal do Rio de Janeiro*

## INTRODUÇÃO

Revestimentos compósitos têm encontrado grande interesse atualmente para aplicações onde, juntamente com a resistência à corrosão, são exigidas resistências a altas temperaturas e ao desgaste.<sup>[1-7]</sup> Sistemas para geração de energia elétrica e energia nuclear, turbinas a gás e a diesel, pistões e cilindros em máquinas diversas são alguns exemplos.

Revestimentos compósitos consistem de um sistema heterogêneo de uma matriz metálica com incorporação de partículas micro, submicro ou nanométricas. Tais partículas podem ser óxidos com alta dureza, carbetos, diamante, lubrificantes sólidos como grafite ou mesmo microcápsulas de líquidos para aumentar a resistência ao desgaste e diminuir a fricção.

As propriedades dos revestimentos compósitos são caracterizadas na literatura em termos de microdureza, ductilidade, resistência ao desgaste, coeficiente de fricção e resistência à corrosão. Tais características variam com o tipo de partícula, seu tamanho, sua percentagem em volume e distribuição no depósito. As condições de eletrodeposição como densidade de corrente, concentração de partículas no banho e agitação determinam a composição e morfologia do revestimento.

Compósitos de Ni-SiC têm sido estudados devido à boa resistência ao desgaste e à corrosão do níquel e baixo custo do material cerâmico.<sup>[1-5]</sup> Por outro lado, compósitos de Ni-diamante começam a ser estudados devido às propriedades bem conhecidas do diamante tais como alta dureza, baixo coeficiente de fricção e inércia total a ácidos e outros ataques químicos.<sup>[6-7]</sup>

Para ambos os revestimentos a ductilidade diminui com o aumento da percentagem em volume de partículas no eletrodepósito, enquanto que a dureza e as tensões internas aumentam.<sup>[1-7]</sup> No entanto, a resistência à corrosão pode não aumentar proporcionalmente à percentagem de partículas no revestimento. Nesse caso, as características de superfície têm uma forte contribuição.

Os resultados encontrados por L.Benea e col.<sup>[1]</sup> mostraram que eletrodepósitos de Ni-SiC apresentam menores rugosidades em comparação com eletrodepósitos de Ni puro com um significativo aumento da resistência à corrosão. O tamanho das partículas usadas foi de 20nm. Por outro lado, V.Medeliené<sup>[2]</sup> encontra que eletrodepósitos de Ni-SiC apresentam resistência à corrosão equivalentes a de eletrodepósitos de Ni puro em ensaios acelerados em câmara de névoa salina. O tamanho das partículas nesse caso foi da ordem de 2 a 5  $\mu\text{m}$ . Esse comportamento foi explicado em termos das micrografias superficiais que mostraram uma distribuição cristalográfica similar para os eletrodepósitos de Ni puro e de Ni-SiC. De fato, L.Orlovskaja [3] sugere que orientações preferenciais na superfície (textura) também influenciam a resistência à corrosão mostrando que essa característica não depende somente da percentagem em volume de partículas no revestimento. Outro resultado importante encontrado por V.Medeliené [2] se relaciona com revestimentos compósitos de Ni-B<sub>4</sub>C os quais apresentaram menores resistências à corrosão que os de Ni-SiC.

Os resultados encontrados na literatura mostram que: a estrutura e rugosidade da superfície,<sup>[1,2]</sup> a natureza da partícula,<sup>[2]</sup> e até mesmo a distribuição de planos cristalográficos na superfície<sup>[2,3]</sup> podem interferir fortemente na resistência à corrosão. Este tema ainda não se encontra totalmente entendido pois a maior parte dos estudos sobre revestimentos compósitos de Ni se concentra muito mais na investigação de suas propriedades mecânicas do que na resistência à corrosão. Por outro lado, os pesos de revestimento obtidos tem sido muito altos da ordem de

200 g / m<sup>2</sup> . Seria muito importante também o conhecimento de como a diminuição do peso de revestimento influencia tanto a resistência à corrosão quanto as propriedades mecânicas do compósito, no sentido de serem obtidos revestimentos mais finos economicamente mais viáveis.

Na medida em que se diminui a espessura de um revestimento uma outra característica do eletrodepósito começa a influenciar na resistência à corrosão. Esta se encontra relacionada à porosidade do revestimento que pode deixar áreas do substrato, no caso o aço, expostas. Para depósitos de Ni sobre aço esta situação seria indesejada já que o Ni não oferece proteção galvânica ao aço. Os trabalhos encontrados na literatura, que se direcionam ao estudo da resistência à corrosão de eletrodepósitos compósitos de Ni, estão voltados apenas para a corrosão do revestimento, justamente pelo fato de serem obtidos depósitos muito espessos.<sup>[1,9]</sup>

O objetivo deste trabalho foi produzir por eletrodeposição revestimentos de níquel puro sobre aço e níquel com incorporação de nanopartículas de SiC e de diamante . Foi investigada a influência da espessura do revestimento e da natureza da nanopartícula na resistência a corrosão em solução aquosa de NaCl 0,1M pela utilização da técnica de impedância eletroquímica. A meta foi produzir revestimentos com pesos da ordem de 55 e 110 gramas de níquel por metro quadrado.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram obtidos eletrodepósitos de Ni com incorporação de nanopartículas de SiC (tamanho médio entre 25 e 50 nm) e com incorporação de partículas nanométricas de diamante (tamanho médio de 4nm). Eletrodepósitos de Ni puro também foram obtidos para comparação. Dois valores de densidade de carga de deposição foram estudados: 18 e 36 C/cm<sup>2</sup> . Estes valores fornecem depósitos com espessuras que devem ser menores que 12 um. Este valor máximo foi calculado para a carga de deposição de 36C/cm<sup>2</sup> para um processo considerando-se 100% de eficiência catódica e a densidade do níquel.

As eletrodeposições foram feitas a corrente contínua, sobre eletrodo de disco rotatório de aço com área de 0,5 cm<sup>2</sup>.a partir de um banho de Watts (Tabela 1) com pH = 4,0. A concentração das partículas em suspensão foi sempre igual a 50 g/ l. A densidade de corrente catódica foi de 20 mA/cm<sup>2</sup> e a velocidade de rotação do eletrodo 500 rpm. O banho foi previamente mantido sob agitação magnética por duas horas e, em seguida, em ultra-som por 30 minutos para evitar a aglomeração das nanopartículas. As eletrodeposições foram realizadas mantendo-se a agitação magnética do eletrólito para manter as partículas em suspensão.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi acompanhada pelo traçado de diagramas de impedância eletroquímica durante ensaios de imersão em solução de NaCl 0,1M em célula convencional a três eletrodos, onde o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo uma tela de platina cilíndrica de 200 cm<sup>2</sup> de área. As medidas de impedância eletroquímica foram obtidas por meio de um potenciostato Omnimetra PG19 e um analisador de frequência AFT Solartron 1250 acoplado a um PC no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>4</sup>Hz. Todos eletrodepósitos foram obtidos em triplicata e os diagramas apresentados correspondem a diagramas característicos para cada tipo de revestimento.

A superfície dos revestimentos antes e após os ensaios de imersão foi avaliada por microscopia ótica em microscópio Olympus modelo MIC-D e por microscopia eletrônica de varredura MEV em microscópio JEOL, mod. JSM-640 LV operando a 20 kV.

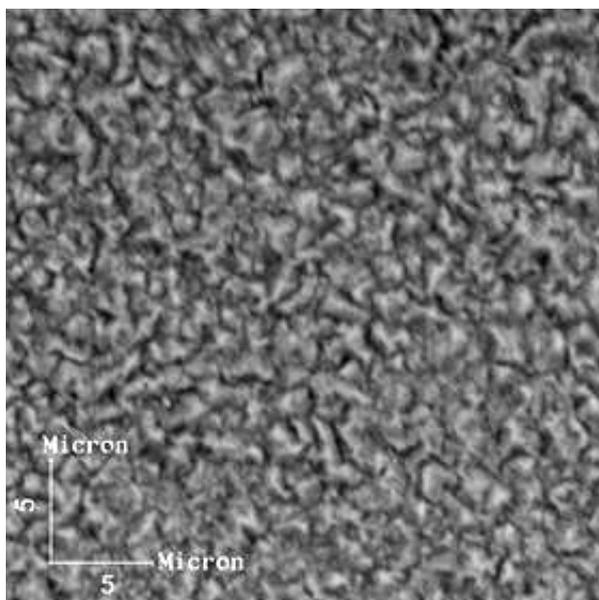
**Tabela 1-** Composição do banho de Watts

NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	240 g/l
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	60 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20 g/l
CH <sub>3</sub> COOH	6,8 g/l
Lauril sulfato de sódio	0,2 g/l

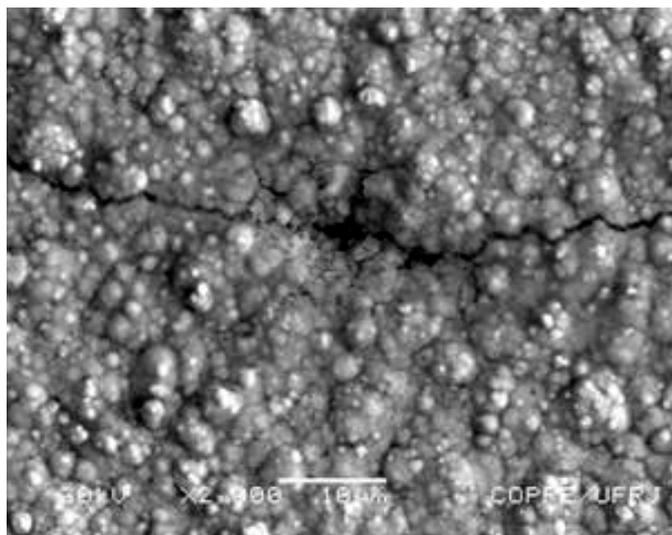
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens obtidas por MEV em amostras não submetidas ao ensaio de imersão mostram que a incorporação de partículas ocorreu tanto no caso das nanopartículas de SiC como no caso das nanopartículas de diamante, conforme se pode ver nas Figuras 1-3.

A superfície do eletrodepósito de Ni puro apresenta uma morfologia bastante regular (Figura 1). No caso da incorporação das nanopartículas de SiC a superfície apresenta uma morfologia nodular (Figura 2). A mudança de morfologia é acompanhada pelo aparecimento de fraturas no revestimento certamente como resultado da introdução de tensões no nanocompósito. A mudança na morfologia dos eletrodepósitos está provavelmente associada a uma mudança nos processos de nucleação e crescimento. Este resultado é concordante com os encontrados por L. Benea<sup>[1]</sup> e por I. Garcia<sup>[8]</sup> no caso dos revestimentos de Ni-SiC. Uma explicação para a ocorrência destas fraturas é a incorporação excessiva de partículas no revestimento. Segundo Orlovskaja,<sup>[3,4]</sup> tensões internas aumentam fortemente no revestimento quando ocorre incorporação de partículas acima de 10% em volume.

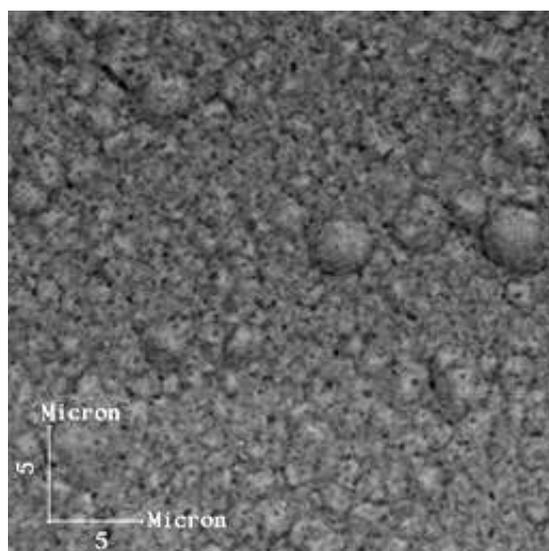


**Figura 1** – Imagem por MEV do revestimento de Ni puro com 55 g/m<sup>2</sup>



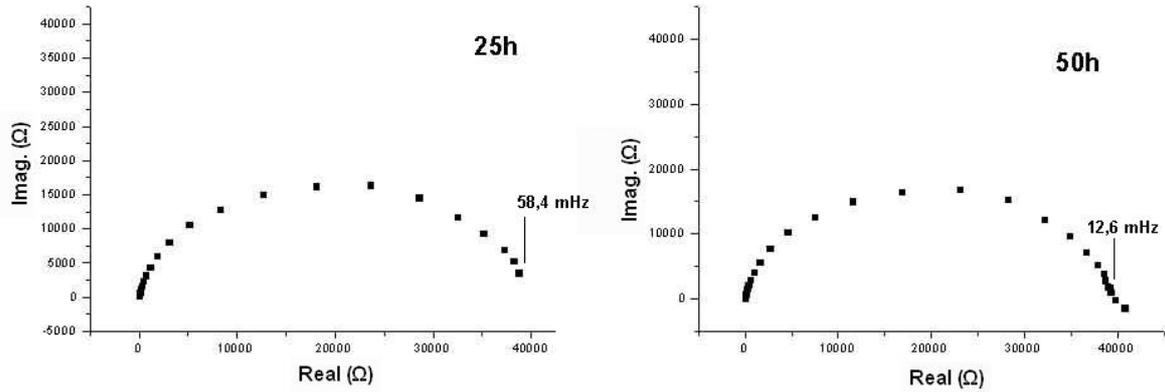
**Figura 2** – Imagem por MEV do revestimento de Ni-SiC com 55 g/m<sup>2</sup>

No caso dos revestimentos de Ni-diamante ocorre uma mudança na morfologia da superfície semelhante ao caso do Ni-SiC, no entanto não foram observadas fraturas (Figura 3).

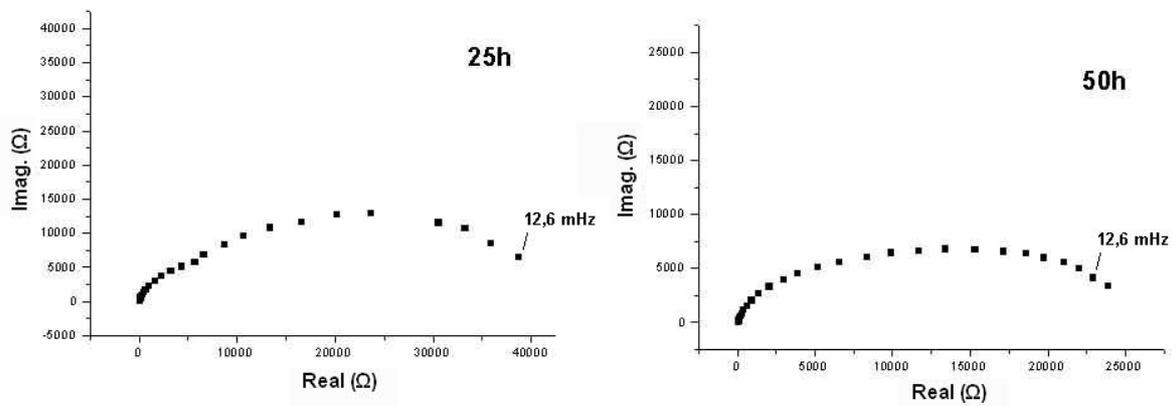


**Figura 3** – Imagem por MEV do revestimento de Ni-diamante com 55 g/m<sup>2</sup>

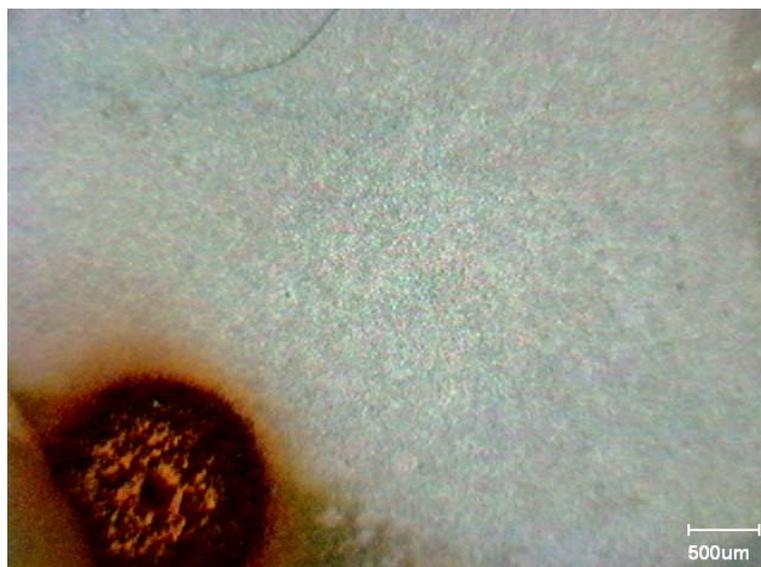
As Figuras 4 e 5 apresentam os diagramas de impedância obtidos para o revestimento de níquel puro com pesos de 55 e 110 g/m<sup>2</sup>, respectivamente. Até 25 horas de imersão não foi possível observar diferenças no comportamento das amostras. Para 50 horas de imersão o diagrama de uma das amostras com maior peso de revestimento, de uma forma não esperada, apresentou um menor valor da resistência a baixas freqüências. Esse resultado pode ser explicado pelo aparecimento de um ponto de corrosão localizada na forma de pite (Figura 6).



**Figura 4** - Diagramas de impedância eletroquímica da amostra revestida com Ni puro com 55 g/m<sup>2</sup> após 25 e 50 horas de imersão em NaCl 0,1M.

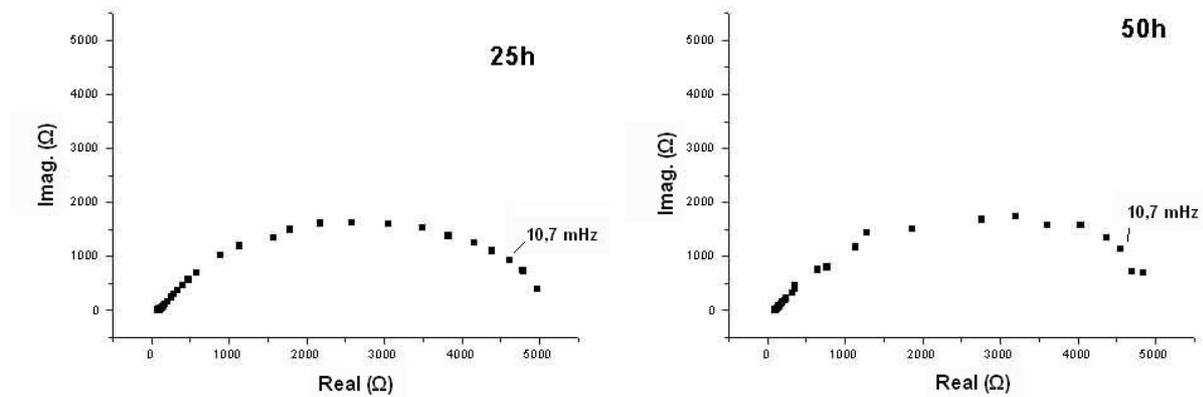


**Figura 5** - Diagramas de impedância eletroquímica da amostra revestida com Ni puro com 110 g/m<sup>2</sup> após 25 e 50 horas de imersão em NaCl 0,1M.

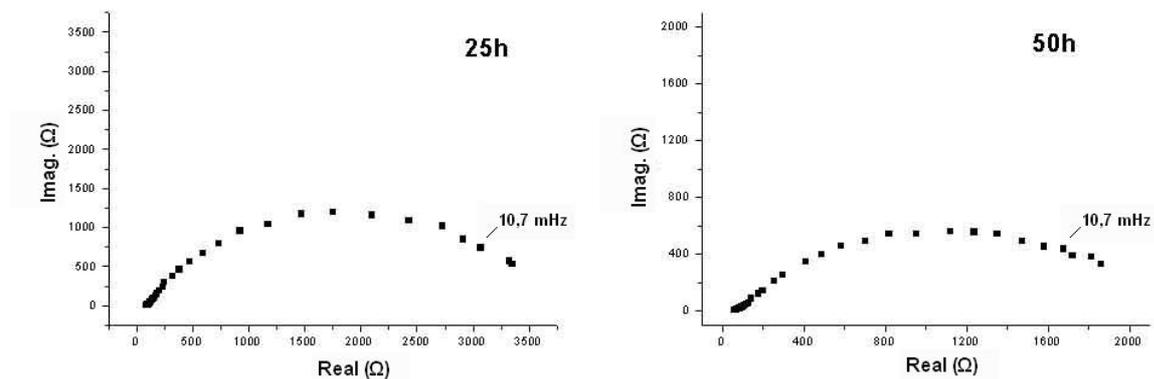


**Figura 6** – Imagem por microscopia ótica do revestimento de Ni puro com 110g/m<sup>2</sup> após 50 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M

As Figuras 7 e 8 apresentam os diagramas de impedância obtidos para o revestimento de Ni-SiC com peso de  $55 \text{ g/m}^2$  e  $110 \text{ g/m}^2$ , respectivamente após 25 e 50 horas de imersão em NaCl 0,1 M. No caso deste tipo de revestimento, observam-se resistências bastante inferiores (da ordem de um décimo) se comparadas com as do revestimento de níquel puro.

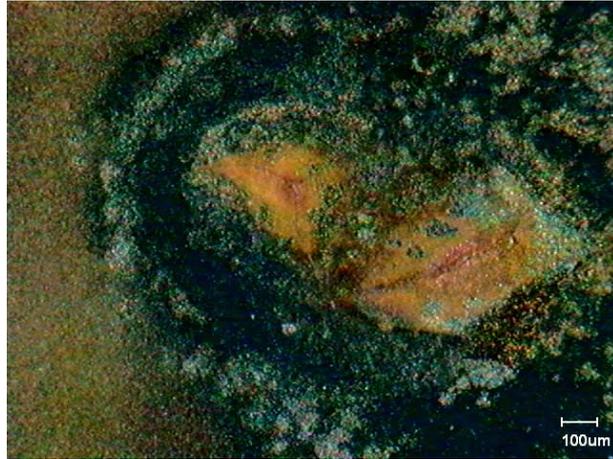


**Figura 7** - Diagramas de impedância eletroquímica da amostra revestida com Ni-SiC com  $55 \text{ g/m}^2$  após 25 e 50 horas de imersão em NaCl 0,1M.

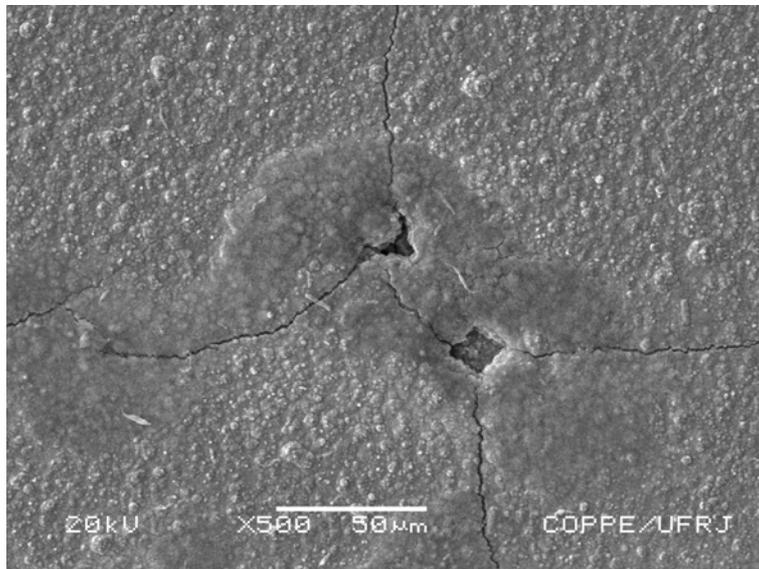


**Figura 8** - Diagramas de impedância eletroquímica da amostra revestida com Ni-SiC com  $110 \text{ g/m}^2$  após 25 e 50 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Este comportamento pode ser explicado pela observação do tipo de ataque sofrido por estas amostras. As Figuras 9 e 10 mostram fotomicrografias da amostra revestida com  $110 \text{ g/m}^2$  de Ni-SiC após 50 h de imersão. Verifica-se que o ataque ao substrato se dá principalmente através das fraturas existentes no revestimento.



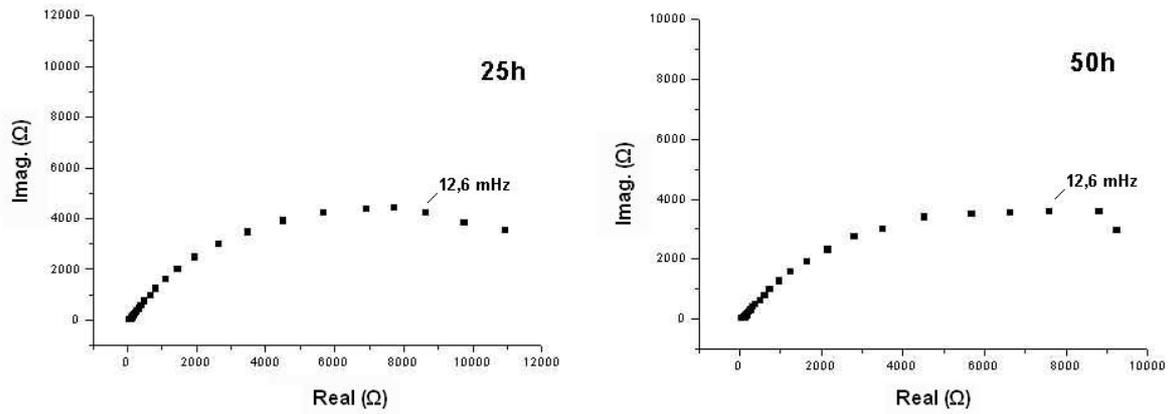
**Figura 9** – Imagem por microscopia ótica do revestimento de Ni-SiC com  $110\text{g/m}^2$  após 50 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M



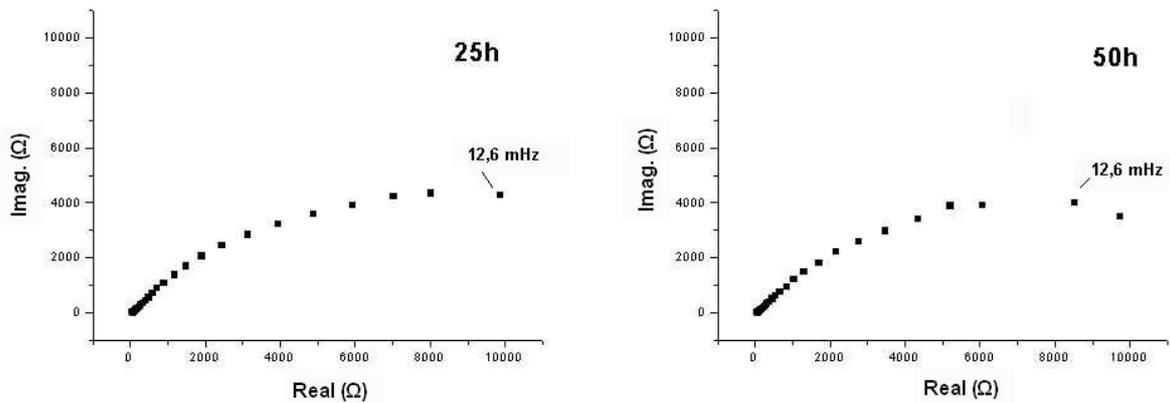
**Figura 10** – Imagem por microscopia eletrônica do revestimento de Ni-SiC com  $110\text{ g/m}^2$  após 50 horas de imersão em NaCl 0,1M

Pode-se notar ainda que o revestimento com  $110\text{g/m}^2$  apresenta, em ambos os diagramas, menores valores de resistência se comparados àquele com  $55\text{g/m}^2$  de depósito. Isto se deve provavelmente ao maior número de fraturas presentes no revestimento de maior peso, originado pelo aumento de tensões internas com o aumento da espessura.

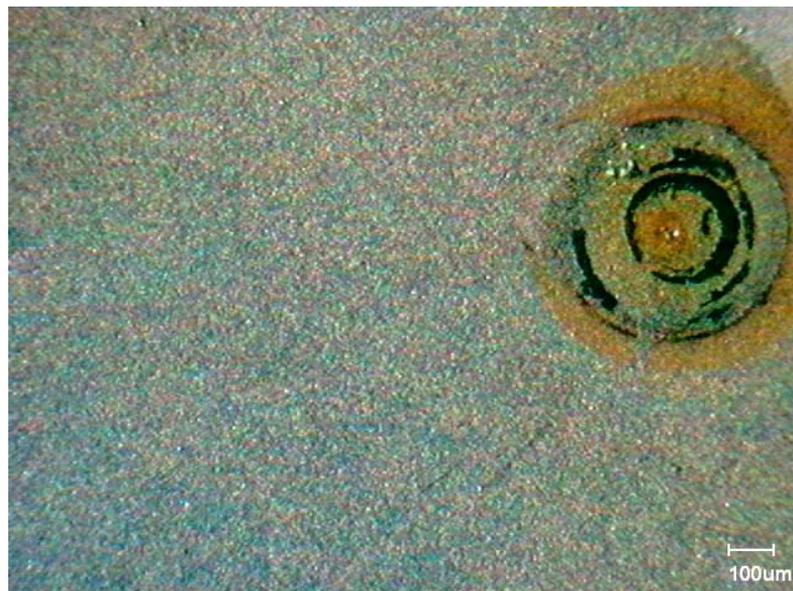
As Figuras 11 e 12 mostram os diagramas de impedância obtidos para os revestimentos de Ni-diamante com pesos de 55 e  $110\text{ g/m}^2$ , respectivamente. Este tipo de revestimento apresenta valores intermediários de resistências entre os obtidos para o níquel puro e os de Ni-SiC. Associado aos menores valores de resistências apontadas pelos diagramas de impedância eletroquímica em comparação com o revestimento de níquel puro, foi possível observar produtos de corrosão vermelha na superfície do revestimento Ni-Diamante mesmo para os menores tempos de imersão. A forma de ataque observada também foi localizada, na forma de pites como ilustrado nas Figuras 13 e 14. Este resultado caracteriza a maior susceptibilidade a este tipo de ataque do revestimento Ni-Diamante em comparação com os revestimentos de níquel puro.



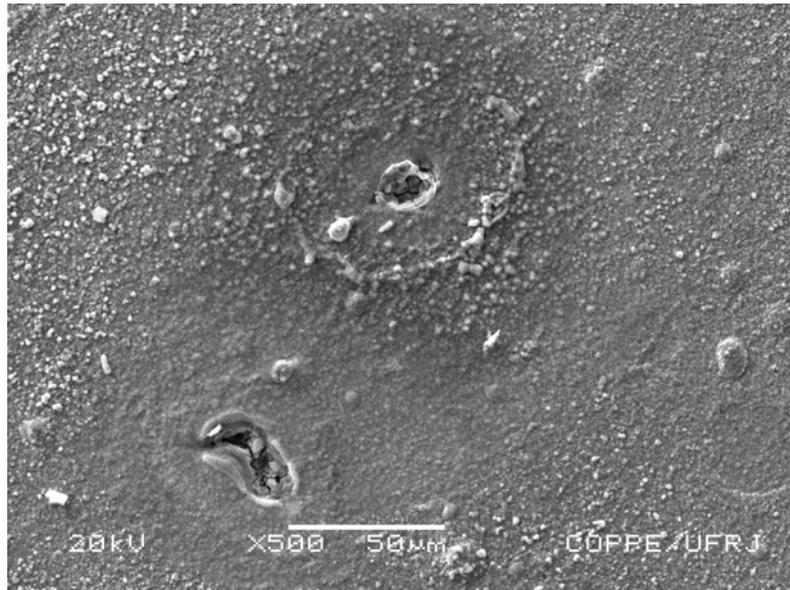
**Figura 11** - Diagramas de impedância eletroquímica da amostra revestida com Ni-diamante com 55 g/m<sup>2</sup> após 25 e 50 horas de imersão em NaCl 0,1M



**Figura 12** - Diagramas de impedância eletroquímica da amostra revestida com Ni-diamante com 110 g/m<sup>2</sup> após 25 e 50 horas de imersão em NaCl 0,1M



**Figura 13** – Imagem por microscopia ótica do revestimento de Ni-Diamante com 110g/m<sup>2</sup> após 50 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M



**Figura 14** – Imagem por microscopia eletrônica do revestimento de Ni-Diamante com 110 g/m<sup>2</sup> após 50 horas de imersão em NaCl 0,1M

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores de resistência obtidos a partir dos diagramas de impedância para frequências em torno de 11,6mHz assinaladas nos respectivos diagramas. Os valores de frequência foram escolhidos os mais baixos possíveis antes de serem observadas dispersões nas medidas. Apenas na Figura 4 (Níquel puro – 25h), o arco fecha em uma frequência superior.

**Tabela 2** - Resistências dos revestimentos estudados após 25 horas de imersão em NaCl 0,1M

	<b>Ni (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Ni-SiC (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Ni-Diamante (<math>\Omega</math>)</b>
<b>18C</b>	38810	4620	8637
<b>36C</b>	38770	3070	9872

**Tabela 3** - Resistências dos revestimentos estudados após 50 horas de imersão em NaCl 0,1M

	<b>Ni* (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Ni-SiC (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Ni-Diamante (<math>\Omega</math>)</b>
<b>18C</b>	39280	4558	7588
<b>36C</b>	22950	1675	8524

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados aqui apresentados podemos concluir que para as espessuras de revestimento obtidas, tanto para o revestimento de Ni-SiC como para o de Ni-diamante, o desempenho dos revestimentos quanto à resistência a corrosão foi inferior ao de níquel puro.

Para os revestimentos de Ni-SiC foram observadas inúmeras fraturas que expõem o substrato ao meio corrosivo, comprometendo significativamente a resistência à corrosão das amostras. Tais fraturas provavelmente são consequência de introdução de tensões no revestimento devido à incorporação de nanopartículas. Neste caso, o aumento da espessura não parece ser uma forma de resolver este problema, já que os diagramas de impedância correspondentes apontam para uma diminuição da resistência a corrosão com o aumento da espessura. Uma possível solução seria buscar a eliminação das fraturas através da alteração das variáveis de eletrodeposição.

Os revestimentos com incorporação de nanopartículas de diamante se apresentaram muito mais íntegros do que os com incorporação de nanopartículas de SiC, o que explica o seu melhor desempenho à corrosão verificado. Para o revestimento de Ni-diamante, como pode ser observado nas Tabelas 2 e 3, o aumento da espessura pode ser uma alternativa para se melhorar sua resistência à corrosão já que os revestimentos obtidos possuem espessuras extremamente baixas.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq e Capes pelo apoio bem como pela bolsa de iniciação científica (CNPq) concedida a Daniel Barboza Ferreira.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 L.Benea, P.L.Bonora, A.Borello, S.Martelli. *Wear*. 249 (2002) 995.
- 2 V.Medelenè. *Surface Coatings and Technology*. 154 (2002) 104.
- 3 L.Orlovskaja, N.Periene, M.Kurtinaitiene, G.Bikulcius. *Surface Coatings and Technology*. 105 (1998) 8.
- 4 L.Orlovskaja, N.Periene, M.Kurtinaitiene, S.Surviliene. *Surface Coatings and Technology*. 111 (1999) 234.
- 5 I.Garcia, J.Fransaer, J.-P.Celis. *Surface Coatings and Technology*. 148 (2001) 171.
- 6 W-H.Lee, S-C.Tang, K-C.Chung. *Surface Coatings and Technology*. 120- 121 (1999) 607.
- 7 E.C.Lee, J.W.Choi. *Surface Coatings and Technology*. 148 (2001) 234.
- 8 I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer. *Corrosion Science* 45 (2003) 1173-1189.