

## CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

## Claudinei Margarida de Morais

ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO DE NÍQUEL-FÓSFORO COM INCLUSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO FUNCIONALIZADO

> Belo Horizonte 2023

#### CLAUDINEI MARGARIDA DE MORAIS

#### ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO DE NÍQUEL-FÓSFORO COM INCLUSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO FUNCIONALIZADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET MG, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais. Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais. Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Belo Horizonte 2023

Morais, Claudinei Margarida de.

M827e Estudo da síntese e caracterização do recobrimento de níquelfósforo com inclusão de nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado / Claudinei Margarida de Morais. - 2018. 62 f. : il., fotos, grafs., tabs. Orientador: Claudinei Rezende Calado. Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em

Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018. Bibliografia.

1. Níquel. 2. Fósforo. 3. Revestimento de superfície. 4. Nanopartículas. I. Calado, Claudinei Rezende. II.Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca - Campus I / CEFET-MG Bibliotecária: Deiler Fraga Rabelo - CRB/6-2318



## CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO "ESTUDO DA DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO FUNCIONALIZADO EM FILMES FINOS DE NÍQUEL QUÍMICO AUTOCALÍTICOS"

Autor: Claudinei Margarida de Morais Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (ORIENTADOR) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia Centro Federal de Educação Techológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 17 de Agosto de 2018.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço e Dedico este trabalho à toda a humanidade.

"Se internamente não modificamos nada, externamente a vida continua com suas dificuldades. Antes de tudo é preciso que nos tornemos donos de nós mesmos. Enquanto alguém não saiba governar a si mesmo, tampouco saberemos governar as difíceis circunstâncias da existência." (V.M. Samael Aun Weor)

#### RESUMO

A existência de materiais que consiga propriedades bastante específicas que sirvam para atividades cada vez mais sofisticadas para a indústria faz com que sejam demandadas pesquisas em materiais como recobrimentos especializados como os nanomateriais. Nesse meio a nanociência desenvolveu-se e disseminou o seu uso. As indústrias se voltaram para nanotecnologia para dar viabilidade técnica a vários projetos cada vez mais complexos. Naturalmente, os recobrimentos superficiais também acompanharam essa demanda. Neste trabalho, estudou-se a sintetize do recobrimento de níquel-fósforo (Ni-P) e a inserção de nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado em meio a este. Experimentou-se os parâmetros do banho que influenciam diretamente as características do recobrimento tais como temperatura, pH, tipo e concentração de surfactantes bem como a concentração da própria nanopartícula. Após obter os recobrimentos desejados, analisou-se a difração de raioX para comprovar a formação desse revestimento que tem espessura aproximada de 15 micrometros. No microscópio eletrônico de varredura com aumento de até 3500 vezes observou-se as seções transversais desse recobrimento para verificar a uniformidade, espessura e a incorporação dessas nanocargas. Aplicou-se uma técnica qualitativa para se verificar a resistência à corrosão baseada na norma ASTM G48 ao recobrimento e mediu-se a hidrofobicidade da superfície das amostras no BET. Os resultados deste trabalho apontaram que a obteve-se com sucesso a síntesedo binário metálico Ni-P e incorporou-se as nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado ao mesmo. Também notou-se que aumentou a hidrofobicidade, da superfície recoberta com o óxido de zinco funcionalizado em cerca de 45% em relação ao substrato de aço AISI 1020. Incrementou-se também a resistência à com a adiçãodas nanopartículas.

Palavras-chave: Ni-P/ZnO. Recobrimento. Nanopartículas.

#### ABSTRACT

The existence of materials that achieve very specific properties that serve increasingly sophisticated activities for the industry causes research in materials such as specialized coatings such as nanomaterials to be demanded. Nanoscience has developed and disseminated its use. The industries have turned to nanotechnology togive technical viability to several increasingly complex projects. Of course, surface coatings also accompanied this demand. In this work, studies were done to synthesize the nickel-phosphorus (Ni-P) coating and to insert nanoparticles of functionalized zinc oxide in the medium. The bath parameters that directly influence the coating characteristics such as temperature, pH, surfactant type and concentration as well as the concentration of the nanoparticle itself were tested. After obtaining the desired coatings, X-ray diffraction analyzes were performed to prove the formation of this coating having a thickness of approximately 15 micrometers. In the scanning electron microscope with an increase of up to 3500 times the transversal sections of this coating were observed to verify the uniformity, thickness and the incorporation of these nanoparticles. A gualitative technique for corrosion resistance based on ASTM G48 was applied to the overcoating while the surface hydrophobicity of the samples was measured in the BET. The results of this work indicated that the Ni-P metal binary synthesis was obtained and the functionalized zinc oxide nanoparticles were incorporated into it. It was also shown that the hydrophobicity of the surface coated with the zinc oxide functionalized was increased by about 45% relative to the AISI 1020steel substrate. The corrosion resistance was also increased with the addition of the nanoparticles.

Keywords: Ni-P/ZnO. Electroless plating. Nanoparticles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Categoria geral das ligas de níquel autocatalítico	18
Figura 2 - Distribuição de nanopartículas	31
Figura 3 - Desenho esquemático dos banhos eletroquímicos	35
Figura 4 – Microscopia eletrônica do óxido de zinco funcionalizado	43
Figura 5 - Secção transversal da camada simples de Ni-P	43
Figura 6 - Secção transversal da camada dupla - 0,3 g/L de nanocarga	44
Figura 7 - Secção transversal da camada dupla - 0,7 g/L de Nanocarga	45
Figura 8 - Secção transversal da camada dupla - 0,9 g/L de nanocarga	46
Figura 9: Escala de hidrofobicidade e hidrofilicidade	47
Figura 10: ângulo formado entre a gota de água e a superfície do substrato de aço AISI 1020	48
Figura 11: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P	50
Figura 12: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com0,3 g/L	51
Figura 13: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com0,7 g/L	53
Figura 14: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com0,9 g/L	54

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Número de artigos científicos pesquisados com a palavra-chave Ni-P do ano de 1995 até2018	17
Gráfico 2 – Dureza do revestimento Ni-P de acordo com o teor de fósforo	21
Gráfico 3 - Teor de Fósforo na liga Ni-P de acordo com o pH	29
Gráfico 4 - Uso industrial do revestimento de Ni-P	32
Gráfico 5 - Resultado da análise de raio X (ZnO funcionalizado)	40
Gráfico 6 - Resultado da análise de raio X (Ni-P)	41
Gráfico 7 - Resultado da análise de raio X (Ni-P& Ni-P/ZnO funcionalizado)	42
Gráfico 8 - Resultado da análise de hidrofobicidade	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características e tipos de revestimentos de liga metálica autocatalíticas	19
Tabela 2 - Principais reações químicas entre o níquel e hipofosfito	24
Tabela 3 – Parâmetros do banho	.36
Tabela 4: Dados estatísticos de hidrofobicidade substrato de aço AISI 1020	49
Tabela 5: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobrimento de Ni-P	50
Tabela 6: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com0,3 g/L	52
Tabela 7: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com0,7 g/L	53
Tabela 8: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com0,9 g/L	55
Tabela 9: Ensaios de corrosão	56
Tabela 10: Tempo de reação das amostras mergulhadas na solução ácida até a deterioração dorecobrimento	57

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específico	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Recobrimento de níquel-fósforo (Ni-P)	16
3.1.1 Histórico	16
3.1.2 Recobrimento Ni-P autocatalítico	17
3.1.3 Uniformidade do depósito e densidade	19
3.1.4 Estrutura do revestimento	19
3 1 6 Propriedades gerais do revestimento	20
3.1.6.1 Ponto de fusão do revestimento	.20
3.1.6.2 Ductibilidade	20
3.1.6.3 Dureza	.20
3.1.6.4 Fricção e Resistência ao desgaste	.21
3.1.7 Resistência à Corrosão	22
3.1.8 Hidrofobicidade	23
3.2 Composição dos banhos	24
3.2.1 Efeito da porcentagem de fósforo na liga Ni-P	25
3.2.2 Efeito do tratamento térmico	26
3.3 Surfactantes e seus efeitos no banho de Ni-P	26
3.4 Efeito do pH do banho	28
3.5 Nanotecnologia empregada nos recobrimentos	29
3.6 Aplicações do recobrimento de Ni-P	31
4 MATERIAIS E METODOLOGIA	33
4.1 Preparação das amostras de aço AISI 1020	33
4.2 Ultrassom	33
4.3 Banho autocatalítico	33
4.4 Nanocarga de óxido de zinco funcionalizado	35
4.5 Parâmetros do banho usados nos experimentos	36
5 RESULTADOS E DISCUSÃO	38
5.1 Estudo da ação do surfactante e sua concentração	38
5.2 Temperatura do banho	38
5.3 Aiuste do pH do banho	39
5.4 Difração de raio X	39
5.4.1 Amostra de nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado	39
5.4.2 Amostra com recobrimento de Ni-P	40
5.4.3 Amostra com recobrimento de Ni-P& Ni-P/ZnO funcionalizado	41

## SUMÁRIO

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
5.5.1 Óxido de zinco funcionalizado	
5.5.2 Recobrimento Ni-P sem incorporação de nanocarga	43
5.5.3 Recobrimento camada dupla de Ni-P&Ni-P/Nanocarga com	
concentração de 0,3 g/L no banho. Aumento de 3500 vezes	
5.5.4 Recobrimento camada dupla de Ni-P&Ni-P/Nanocarga com	
concentração de 0,7 g/L no banho	
5.5.5 Recobrimento camada dupla de Ni-P&Ni-P/Nanocarga com	
concentração de 0,9 g/L no banho	45
5.6 Hidrofobicidade	46
5.6.1 Análise de hidrofobicidade no Substrato	48
5.6.2 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de Ni-P	
5.6.3 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de camada dupla de Ni-	
P& Ni-P/ZnO 0,3 g/L	51
5.6.4 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de camada dupla de Ni-	
P& Ni-P/ZnO 0,7 g/L	52
5.6.5 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de camada dupla de Ni-	
P& Ni-P/ZnO 0,9 g/L	54
5.7 Resistência à corrosão	55
6 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS	

#### 1 INTRODUÇÃO

A produção industrial crescente nos últimos anos encontrou um importante contraponto que diminui significativamente seu avanço: A existência de materiais que consiga propriedades bastante específicas.

A tecnologia de revestimento de recobrimentos está avançando rapidamente para acompanhar as novas aplicações em tecnologias na indústria petroquímica, semicondutoras, ópticas, tribológicas, decorativas, solares e médicas. As demandas de desempenho em praticamente todos os tipos de materiais de recobrimento estão aumentando continuamente. Para atender a essas demandas, revestimentos e suas estruturas estão se tornando mais complexos. Os processos e tecnologias de deposição também estão mudando rapidamente para acompanhar o ritmo avançado. Os processos convencionais de deposição estão sendo adaptados para produzir estruturas de recobrimentos com desempenho melhorado.

Umas das linhas de estudo é a incorporação de partículas e nanopartículas aosrecobrimentos para inserir uma característica específica a este. A combinação de elementos de liga, tratamentos térmicos e de superfície, bem como a infinidade de cargas e nanocargas naturais e artificiais existentes, confere ao recobrimento infinitas possibilidades de propriedades, e com isso seu uso alcança praticamente todas as áreas, e principalmente, podem adquirir propriedades, que até o momento, é conseguido apenas com elementos raros na natureza ou em materiais extremamentecaros.

A nanotecnologia estendeu-se para quase todas as áreas da sociedade e já afeta a indústria, economias, ciência e tecnologia, militar e vida humana. Numerosas indústrias se voltaram para nanociência para otimizar seus processos. Em consequência disso os recobrimentos superficiais também acompanharam essa tendência, visto que, em muitos casos as nanotecnologias de recobrimento são melhores e mais simples do que outros métodos caros e mais complicados.

Neste trabalho, estudou-se a sintetize do revestimento do binário metálico de níquel-fósforo com a inclusão de nanocargas, formando uma camada de Ni-P/ZnO funcionalizado sobre um substrato do aço AISI 1020.

#### 2 OBJETIVO

#### 2.1 Objetivo geral

Estudar a síntese da liga binária do recobrimento de níquel-fósforo (Ni-P) autocatalítico com incorporação de nanocargas neste mesmo revestimento.

#### 2.2 Objetivos específico

- a) Promover a síntese do recobrimento de níquel-fósforo autocatalítico sobre um substrato de aço AISI 1020 previamente preparado, selecionando reagentes necessários;
- b) Estudar parâmetros como surfactantes, pH e temperatura do banho de forma que, além de favorecer a reação de redução do níquel-fósforo, permita também a inclusão de nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado em meio ao recobrimento do binário metálico;
- c) Analisar e caracterizar os revestimentos obtidos através de difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura para comprovar a síntese do níquelfósforoe investigar sua uniformidade e espessura;
- d) Caracterizar os revestimentos em relação a hidrofobicidade comparando com seu substrato;
- e) Verificar qualitativamente a resistência à corrosão destes recobrimentos nos parâmetros segundo a norma ASTM G48.

#### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 3.1 Recobrimento de níquel-fósforo (Ni-P)

#### 3.1.1 Histórico

A deposição de níquel metálico a partir de solução aquosa na presença de hipofosfito foi preparada acidentalmente pelo químico por Wurtz em 1844 (MALLORY, 1990).

Entre 1869 e 1886 começou a comercializar as soluções nos Estados Unidos. A niquelagem tornou-se conhecido em todo o mundo, e em 1886, o consumo anual de níquel para revestimento aumentou (BARI, 2011).

Durante o período de 1954 a 1959, a GATC (General American Transportation Corporation) trabalhou no desenvolvimento em escala industrial de recobrimento apenas por redução química, como um processo alternativo à eletrodeposição convencional. Sua pesquisa foi considerada como a nova base científica para a deposição moderna. O trabalho sobre deposição de níquel até então, baseou-se exclusivamente no banho alcalino. Após isso, as vantagens proporcionadas pelo uso de banhos ácidos receberam maior atenção (GUTZEIT, 1959).

Uma próxima geração de recobrimentos foi o de de níquel eletrolítico contendo partículas de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de tamanho micrométrico, durante o ano de 1966. A primeira aplicação comercial utilizou os revestimentos Ni-SiC e Ni-P-PTFE em motor de combustão durante o ano de 1981. No entanto, a co-deposição de diamante e partículas de PTFE foi mais difícil do que os compostos que incorporam Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para astécnicas aplicadas nessa época. A viabilidade de incorporar as partículas finas, em escala nanométrica, dentro de uma matriz de metal liga iniciou uma nova geração de revestimentos (AGARWALA, 2016).

Atualmente o recobrimento de Ni-P é amplamente utilizado em indústria de tecnologia avançada como a automotiva, componentes eletrônicos e aeroespacial etc.

No gráfico 1 podemos ver o número de artigos científicos relacionados com o assunto recobrimento de níquel-fósforo entre os anos de 1995 até atualmente.



Gráfico 1: Número de artigos científicos pesquisados com a palavra-chave Ni-P do ano de 1995 até 2018

Fonte: Disponível em www.sciencedirect.com, acesso no dia 25/11/2018 às 08:51h.

No portal de periódicos da CAPES no site <u>www.sciencedirect.com</u> acessado nodia 25/11/2018 às 08:51h, foi pesquisado com a palavra-chave Ni-P o obtemos os resultados do gráfico 1. Estes resultados mostram o interesse crescente nos desde 1995 até 2018 com pesquisas sobre níquel-fósforo.

#### 3.1.2 Recobrimento Ni-P autocatalítico

Processo eletrolítico é um método autocatalítico em que a redução dos íons metálicos na solução se deposita com formato de uma fina película realizada através da oxidação de um composto químico presente na própria solução, isto é, o agente redutor, que fornece uma corrente interna. O processo requer que um cátion do metala ser depositado seja reduzido pelos elétrons receptores, sobre uma superfície de um substrato metálico ou a partir da superfície dos catalisadores utilizados para iniciar a deposição. A redução autocatalítica ou química destes íons metálicos acontece em meio aquoso revestindo assim o substrato de base. Neste caso, não é necessária umacorrente elétrica externa para se obter a reação (CARDOSO, 2006).

Os revestimentos de Ni-Zn-P têm alta resistência à corrosão e melhores propriedades eletroquímicas. Os recobrimentos com ZnO incorporadas apresentam melhor desempenho mecânico bem como propriedades eletroquímicas. Os revestimentos incorporados com óxido de zinco, geralmente, são brilhantes e apresentam uniformidade de dispersão (SHIBLI, 2004).

Os depósitos de Ni-Cu-P cristalinos apresentam uma melhor resistência à corrosão em comparação ao Ni-P. O A presença de tungstênio em revestimentos Ni-P provoca aumento na camada dura em até 30% e melhora resistência à corrosão. A resistência ao desgaste pode ser aumentada pela incorporação de diamantes como partículas em Ni-P. O depósito de liga de Ni-P contendo 2,5% de nanopartículas de TiO2 tem o coeficiente de fricção sete vezes maior que a do depósito puro de Ni-P. Os compostos de nanotubos Ni-P-carbono têm resistência ao desgaste cerca de 1000 vezes mais alto do que o revestimento que Ni-P.

A incorporação do ZnO modifica significativamente o revestimento de Ni-P, suas propriedades como semi-condutividade, propriedades piezoeléctricas e também sua biocompatibilidade são significativamente melhoradas. Os banhos alcalinos são vantajosos para o revestimento de Zn. Os revestimentos de Ni-Zn-P têm alta resistência à corrosão e melhores propriedades eletroquímicas (SHIBLI, 2006).

Essa reação tem a possibilidade de formação de diversas ligas como por ser visto na figura 1.





Fonte: Sudagar, 2013.

Os elementos componentes da liga influenciam as características do material a ser depositado. Na tabela 1 podemos ver a influência dos elementos da liga nas características do recobrimento.

Uso	Tipos de ligas
Proteção à corrosão	Ni-P, Ni-P-Mo, Ni-Sn-P, Co-P, Co-P-Mo, Ni-Cu-P
Resistência ao desgaste	Ni-B, Ni-B-Ti, Ni-B-Mo, Ni-B-Sn, Co-P, Co-P-W, Co-B; Ni-P-SiC, Ni-P-WC
Magnética	Au-Ni, Au-Co; Ni-Co-P, Ni-Co-B, Ni-Fe-P
Soldabilidade	Sn-Pb, Ni-P
Resistência a alta temperatura	Co-W-B, Ni-Re-P
Barreira de difusão	Ni-P

Tabela 1 - Características e tipos de revestimentos de liga metálica autocatalíticas

Fonte: SUDAGAR, 2013.

#### 3.1.3 Uniformidade do depósito e densidade

O depósito de níquel autocatalítico tem a capacidade de produzir espessura uniforme em peças com geometrias e formas complexas. Densidade do níquel autocatalítico depende do espaçamento interatômico e da porosidade, preparação e espessura da superfície. Para a mesma espessura a resistência à corrosão dos depósitos do níquel químico é maior do que a dos eletrodepositados devido à menor porosidade. A densidade dos depósitos é inferior ao níquel puro devido à presença de fósforo como constituinte de uma liga. O material cristalino é mais denso que o tipo amorfo (KUNDU, 2014).

#### 3.1.4 Estrutura do revestimento

Um teor de fósforo de menor que 7% resulta na estrutura de níquel cúbica de face centrada (FCC), enquanto uma estrutura amorfa é gerada sob um alto teor de fósforo. O teor de fósforo é determinado pelo valor de pH do banho, temperatura de

deposição e agente redutor. A maioria dos revestimentos contendo mais que 7% em peso de fósforo são de natureza amorfa e exibem boa resistência à corrosão e soldabilidade. Tais revestimentos são normalmente preparados usando banhos ácidos a temperaturas até 90°C. A altas temperaturas, que formam fosfito de níquel devido à oxidação do hipofosfito, ele irá precipitar no banho (LEE, 2009).

Estudos indicaram a presença de fases de Ni e Ni3P nestes recobrimentos que tem formato tetragonal (c / a = 0,49). A estrutura do depósito muda com aquecimento com formação de complexo fosfatos de níquel. As transformações de recozimento nãosão apenas responsáveis por variações de dureza, mas para muitos outros efeitos que permitirão que o níquel autocatalítico seja usado mais amplamente na prática. Esta propriedade levou a um interesse particular em aplicações de engenharia onde dureza elevada é necessária para resistência ao desgaste (CANNING, 1974).

#### 3.1.5 Propriedades gerais do revestimento

#### 3.1.5.1 Ponto de fusão do revestimento

Embora o Ni puro tenha um ponto de fusão de 1455°C, o ponto de fusão da liga Ni-P diminui com o aumento do teor de fósforo, e na composição eutética (11% em peso P) o ponto de fusão é 870°C (TZENG, 2006).

#### 3.1.5.2 Ductibilidade

A adição de reagentes específicos ao banho melhora a ductilidade do revestimento de Ni-P, que pode ser devido à formação de estrutura colunar independente ao longo da direção vertical sobre o substrato, auxiliando o alívio de tensões internas, e provocando refinamento do nódulo e redução de vazios (WENCHANG, 2016).

#### 3.1.5.3 Dureza

Na condição de depositado, revestimentos de Ni-P alcançam normalmente valores de dureza da ordem de 500 – 700 HV0,1. Estes valores são aproximadamente iguais a 49 – 60 HRC e são equivalentes a muitos aços temperados, porém ainda

estão abaixo dos valores encontrados para depósitos de cromo eletrodepositados (em torno de 950 HV0,1), limitando sua aplicação em situações mais severas de desgaste. Após tratamento térmico adequado, valores de dureza podem atingir até 1100 HV0,1, resultados estes até superiores que o cromo duro.



Gráfico 2 – Dureza do revestimento Ni-P de acordo com o teor de fósforo

```
Fonte: Goettems, 2017.
```

#### 3.1.5.4 Fricção e Resistência ao desgaste

Estudos mostram que a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito das ligas Ni-P-W apresentaram decréscimo significativo com o aumento do teor de W nas camadasdepositadas (AKYOLH, 2018).

Em temperaturas relativamente elevadas, dureza e resistência ao desgaste dos depósitos de Ni – W – P são melhores do que os depósitos de Ni – P. O tratamento térmico dos depósitos também melhora a dureza e resistência ao desgaste(PALANIAPPA; SESHADRI, 2008).

Inclusão de partículas de diamante aumentam substancialmente essa resistência ao desgaste e dureza (WANGA, 2018). Outros tipos de partículas com menor custo como por exemplo óxidos de silício também aumenta ou potencializa essas propriedades (BRANCO, 2003).

O níquel tem sido usado como um material versátil para proteger do desgaste e da corrosão. Sua resistência ao desgaste tem sido bem estabelecida pelo tratamento térmico adequado e como um revestimento composto pela incorporação de partículas duras, ou seja, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. ou partículas lubrificantes, ou seja, PTFE, MoS<sub>2</sub>, grafite etc. na matriz Ni-P. Revestimentos compósitos, utilizando níquel químico como matriz, têm sido aplicados nas comunidades de acabamento superficial e engenharia há muitos anos. No entanto, a dureza do revestimento de compostos Ni – P é correspondentemente diminuída com a fração volumétrica de partículas lubrificantes no revestimento, e o coeficiente de atrito se torna pior por causa das partículas duras. Verificou-se que compósitos híbridos reforçados com partículas cerâmicas de alta resistência e como por exemplo o polímero Politetrafluoretileno (PTFE) exibem melhores propriedades tribológicas do que os reforçados com partículas únicas, devido ao efeito cooperativo das respectivas vantagens. Assim, é uma abordagem promissora na produção de compósitos híbridos de matriz de Ni – P com alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito (WU, 2006)

#### 3.1.6 Resistência à Corrosão

Na natureza, quase todos os metais são encontrados em seus estados termodinamicamente estáveis que são minérios que são compostos principalmente por óxidos, sulfetos e halogenetos. A energia deve ser utilizada para extrair os metais elementares dos minérios. Consequentemente, assim que os metais elementares são extraídos de seus minérios, eles têm uma propensão para retornar aos seus compostos termodinamicamente estáveis. Na maioria dos casos, os metais formarão óxidos quando expostos à umidade. Se o óxido for poroso e não tem boa adesão ao substrato metal o metal deve corroer. Se o óxido formar uma camada impermeável compacta e tem boa adesão, o metal passivará, resultando em excelente resistência à corrosão. Em ambientes que contém íons agressivos, no entanto, o recobrimento passivo pode quebrar, resultando em corrosão localizada e taxas de corrosão muito altas. Assim, revestimentos são muito frequentemente necessários para suprimir a corrosão em metais que naturalmente não formam recobrimentos passivos protetores ou para ambientes agressivos que podem quebrar a passividade (TIWARI, 2015) (BIGDELI, 2009).

Os principais fatores corrosivos aos quais os metais estão expostos no ambiente podem ser:

a) estado físico do ambiente, seja de gás, líquido ou sólido;

b) composição química que inclui constituintes e concentrações;

c) temperatura.

Esses três fatores têm uma influência significativa na taxa de corrosão, no entanto, fatores adicionais como a velocidade da solução corrosiva (taxa de fluxo) e o estresse mecânico ou as cargas também podem desempenhar um papel importante na corrosão de metais (ZARRAS, 2014).

As ligas do recobrimento de níquel químico podem sem otimizadas para promover um recobrimento otimizado para resistência à corrosão. Os parâmetros operacionais, incluindo pH, temperatura, concentração de CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O no banho do revestimento, tem efeitos significativos no teor de cobre nos revestimentos de Ni – Cu – P. O teor de cobre nos revestimentos de 17,2% em peso, faz com que o desempenho anticorrosivo dos revestimentos Ni-Cu-P seja melhorado de forma significativa. O desempenho anticorrosivo destes revestimentos Ni-Cu-P em soluções HCI 1,0N ou 20% NaCI é superior aos revestimentos Ni-P e cobre (ZHAO, 2004).

#### 3.1.7 Hidrofobicidade

A molhabilidade é uma propriedade muito importante de uma superfície sólida. Os materiais de superfície com alta molhabilidade são amplamente empregados em microeletrônica, impressão, transporte, síntese de novos materiais e biochip. Os dois casos extremos, superhidrofilicidade com ângulo de contato da água inferior a 5º e superhidrofobicidade com ângulo de contato da água maior que 150º atraíram atenção em aplicações autolimpantes. Superhidrofobicidade é uma propriedade importante para anti-congelamento, impermeabilização, revestimento marinho, separação óleo / água, anticorrosão, etc. Estudos de superfícies superhidrofóbicas naturais como a folha de lótus, concluiu-se que a superhidrofobicidade do material é regida tanto pela energia de superfície quanto pelas micro e nano estruturas (FEIFEI, 2012).

A propriedade autolimpantes de uma superfície superidrofóbica, especialmente quando o ângulo de contato estático da água for maior do que 150º, tem importância também em revestimentos anti-adesivo (YONGQUAN, 2013).

#### 3.2 Composição dos banhos

Segundo Mallory (1990), depósito de recobrimentos autocatalíticos, numa reação de oxirredução é uma alternativa às reações em que se faz necessário inserir uma corrente elétrica externa. Neste caso, a reação ocorre inicialmente sobre o substrato para em seguida continuar a deposição sobre o próprio metal (por esse motivo é chamado autocatalítico). As principais reações químicas entre o níquel e hipofosfito são:

neaução	$Ni^{+2} + H_2O \rightarrow Ni^0 + H_2PO^{3-} + 2H^+$	E°= +25mV
Redução	$H_2PO^{2-} + H_2O \rightarrow H_2PO^{3-} + 2H^+ + 2e^-$	E°= +50mV
Oxidação	$Ni^{+2}$ + 2e <sup>-</sup> $\rightarrow Ni^0$	E°= -25mV

Tabela 2 - Principais reações químicas entre o níquel e hipofosfito

As reações da tabela 2, mostra de forma resumida, sem as reações intermediárias, a redução do níquel, inicialmente sob a forma de um sal. É uma reação espontânea em que o hipofosfito atua como agente redutor do níquel. Toda a reação ocorre em meio aquoso e ao final da reação temos como principal produto o níquel reduzido em sua forma metálica e também a reação é caracterizada por desprendimento de hidrogênio que é outro produto desta reação. O desprendimento desse gás é bem visível durante o banho do recobrimento.

A composição dos reagentes de um banho eletroquímico é geralmente muito complexa e pode ser montada com sal do metal de interesse, agente redutor, agente complexante, estabilizador, acelerador, solução tampão e um agente molhante. A função dos principais componentes do banho autocatalítico está descrito a seguir:

O sal metálico fornece íons metálicos, que são a fonte de metal na liga dos depósitos. Os tipos de sais de metais a serem utilizados dependem dos depósitos de liga que se deseja, por exemplo, dois sais de metal são necessários para revestir ligas Ni-W-P: NiSO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, e são necessários quatro sais metálicos para revestir as ligas Co-Ni-Mn-Re-P, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> (ZHANG, 2016).

O agente redutor é um doador de elétrons, e isso reduz os íons metálicos em metais. Além disso, o agente redutor geralmente fornece elementos não metálicos nos depósitos de liga, por exemplo, hipofosfito de sódio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) fornece fósforo e boro

hidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) fornece boro. Naturalmente, o agente redutor é essencial no banho. Se for necessário que o depósito de liga tenha dois elementos não metálicos, por exemplo, liga Ni-P-B, então dois agentes redutores devem ser incluídos no banho: NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> e NaBH<sub>4</sub> (KARTHIKEYAN, 2014).

O agente complexante também é conhecido como quelador, e seu papel é complexo, impedindo o aparecimento de excesso de concentração livre de íons de níquel, e assim evitando a precipitação de sais metálicos e estabilizando o banho. Experimentos indicaram que a taxa de deposição após a adição de um complexo adequado, o agente é maior do que aquele sem agente complexante. Além disso, também pode atuar como tampões de pH, evitando que o pH do banho diminua rapidamente. Assim, os banhos quase sempre têm esse agente (AHMADI, 2017).

O estabilizador pode proteger núcleos catalíticamente ativos, retardando o potencial de decomposição espontânea do banho eletroquímico. O estabilizador também é denominado inibidor catalítico. O uso excessivo de estabilizador pode diminuir a taxa de formação da camada do recobrimento e pode até fazer com que a reação do recobrimento seja completamente inibida. Por conseguinte, as quantidades de traço de estabilizador são sempre usadas, e raramente são usados acima 10 ppm O acelerador pode ativar o agente redutor e acelerar a taxa de formação da camada do revestimento. O acelerador também é chamado de exultante, e age em oposição ao estabilizador (BASKARANA, 2006).

#### 3.2.1 Efeito da porcentagem de fósforo na liga Ni-P

A variação do valor do pH não só altera as características do banho, mas também tem um forte impacto sobre a estrutura física, microdureza e propriedades eletroquímicas do revestimento. O pH da solução do banho também tem influência sobre a porcentagem de fósforo na liga, microdureza, na taxa de deposição e resistência à corrosão dos depósitos (BONIAN, 2013).

Amostras com 3 a 5% de fósforo (baixo teor de fósforo) apresentam excelente resistência ao desgaste. Eles têm excelente resistência à corrosão em soda cáustica concentrada. Recobrimentos com 6 a 9% de fósforo (fósforo médio) tem boa proteção contra corrosão e resistência à abrasão para a maioria das aplicações. Amostras com recobrimento com teor de fósforo entre 10 a 14% (alto teor de fósforo) são muito

dúcteis e resistentes à corrosão. Particularmente, eles têm resistência à corrosão contra cloretos e estresse mecânico simultâneo (ANSARI, 2015).

#### 3.2.2 Efeito do tratamento térmico

O tratamento térmico muda algumas características do revestimento de Ni-P, por exemplo, o incremento de dureza após tratamento térmico à temperatura abaixo 400º C é devido à formação de pequenos grãos de Ni3P cristalizados da estrutura amorfa, dando força ao revestimento. No entanto, a tendência decrescente na dureza do revestimento Ni-P quando submetido a uma temperatura superior a 400°C é devido à supressão da fase Ni<sub>3</sub>P mencionada anteriormente (LIEW, 2014).

O tratamento térmico a 400°C durante uma hora melhorou significativamente a densidade e estrutura do revestimento, dando origem a uma resistência à corrosão aos revestimentos (BIGDELI, 2009).

#### 3.3 Surfactantes e seus efeitos no banho de Ni-P

A introdução intencional de partículas insolúveis na solução do banho afeta, portanto, a taxa de recobrimento, a estabilidade e a vida do banho, e pode até resultar em rápida decomposição do banho, se nenhuma medida for tomada. Neste caso e preciso tornar o banho estável, adicionando estabilizadores à solução do banho. Esses tipos de estabilizadores também são conhecidos como "estabilizador de partículas". Um estabilizador é geralmente selecionado de tal forma que não afeta a cinética básica do processo de revestimento (ZHANG, 2016).

O fato de incorporar partículas nanométricas em revestimentos autocatalíticos Ni-P melhoram suas propriedades e aumenta o seu desempenho. Os resultados essenciais de tal reforço de partículas só podem ser alcançados se a fase sólida for bem dispersa no revestimento de metal. Sem dúvida, as propriedades de revestimentos compostos Ni – P é altamente dependente da dispersão estável das nanopartículas no banho de revestimento. A distribuição uniforme de partículas será afetada, devido à segregação e aglomeração de nanopartículas com alta energia superficial. Para manter a suspensão de nanopós na solução, ultrassom e agitação magnética são amplamente utilizados.

Surfactantes são frequentemente usado para separar a separação das partículas nos banhos. Os Surfactantes são responsáveis por melhorar a estabilidade e uniformidade de uma suspensão, aumentando a molhabilidade e sua capacidade de modificar a carga superficial (TAMILARASAN, 2015)

Parâmetros como agitação e a adição de surfactantes tem um efeito significativo sobre a dispersão de partículas pois não existe ligação molecular entre partículas e materiais de base e a ligação da partícula ao revestimento é puramente mecânico. Os surfactantes aumentam a estabilidade de uma suspensão aumentando a molhabilidade e a carga superficial de partículas suspensas. A carga (conhecida como o potencial zeta) de partículas também seria afetada pela quantidade de surfactante absorvido na superfície da partícula. Assim, enquanto o potencial zeta é mantido a um nível positivo, quantidades mais elevadas de algumas partículas poderiam ser incorporadas na matriz Ni-P (IMAN, 2011) (CAO 2009).

Os surfactantes são frequentemente utilizados em sistemas coloidais, onde são responsáveis pela uniformidade e estabilidade. Sendo um componente de banhos de níquel autocatalítico, os surfactantes influenciam as características da matriz de Ni-P e quantidade de sólidos incorporados. Isso está relacionado à modificação de a carga de superfície das partículas que os surfactantes são adsorvidos (ZIELIN, 2012).

Portanto, selecionando o tipo apropriado de surfactante desempenha um papel importante na prevenção de aglomeração de partículas. Um exemplo de surfactante usando para dispersar alguns óxidos é o surfactante não iônico polietilenoglicol (PEG) com a concentração de 0,3 a 1g / I (AFROUKHTEH, 2012) (JIANGA, 2018).

Em certas concentrações muitos surfactantes se juntam na solução formando micelas. A concentração em que surfactantes começam a formar micelas é conhecido como concentração crítica micelar (ELANSEZHIANA, 2009).

O surfactante cloreto de N,N-dimetil-N-2-propenil-2-propeno-1-amônio-2propenamida (polyquaternium-7, PQ7), que tem uma estrutura catiônica, é usado em banho de níquel em baixas concentrações, para aumentar a taxa deposição e também diminuir o tamanho dos grãos e com isso tornando o recobrimento nivelamento e mais brilhante (SEZER, 2012).

Outra linha de investigação dos surfactantes é destinada a melhorar a atividade de superfície do substrato, de modo a obter uma superfície de boa qualidade com uma taxa de deposição melhorada. Um surfactante é um composto que contém tanto segmentos polar e apolar. A porção apolar do surfactante é tipicamente uma longa

cadeia de hidrocarbonetos, conhecida como cauda da molécula. O grupo polar frequentemente inclui ânions e cátions como sulfato, fosfato (ZHANG, 2016).

De acordo com a natureza do seu grupo principal, os surfactantes podem ser categorizados em quatro grupos (1) O primeiro é um surfactante aniônico, que carrega uma carga negativa. Esse grupo inclui sais de sulfonato, álcool, sulfatos, alquilbenzeno, ésteres fosfóricos, e sais (2) O segundo é um surfactante catiônico, que tem uma carga positiva. Este grupo inclui poliamidas e seu sal, quaternário sais de amido, sal de aminas de cadeia longa (3) O terceiro grupo é surfactantes não iônicos que não carregam carga. Os exemplos do grupo são alquilfenóis polietilenados, etoxilatos de álcool e alcanolamidas (4) Finalmente, o quarto é surfactantes anfotéricos, que podem apresentar cargas negativas ou positivas, dependendo fatores como o pH da solução. Aminoácido de cadeia longa, betaínas e sulfobetaina são os exemplos deste tipo (ELANSEZHIANA, 2009).

Além de dispersar partículas no banho, estudos indicam que existe uma possibilidade de melhoria significativa no acabamento superficial médio das camadas de Ni – P. O acabamento superficial da camada revestida melhorou significativamente quando a concentração do agente tensoativo (surfactante) excedeu cerca de 0,6 g / I. Mas nos níveis mais baixos de concentração, o acabamento da superfície era ruim. Com SDS, partículas finas de níquel se dispersaram uniformemente na superfície do substrato, resultando em um acabamento superficial mais suave das camadas depositadas. Na presença de CTAB, a concentrações mais baixas, percebia-se aglomeração e interferia no acabamento e em concentrações mais elevadas obteve-se um acabamento superficial uniformemente melhorado da camada depositada (ELANSEZHIANA, 2009).

#### 3.4 Efeito do pH do banho

A variação do valor do pH altera as características do banho, e consequentemente a microestrutura, microdureza e propriedades eletroquímicas do revestimento. É importante manter a estabilidade do valor de pH do banho adicionando estabilizador de pH apropriado. Algumas pesquisas estudaram a influência dos valores de pH nas aparências e as propriedades dos revestimentos. Outros inspecionaram a influência de pH na solução de banho sobre o teor de fósforo, microdureza e resistência à corrosão dos depósitos (BONIAN H, 2013).

No caso da liga de Ni-P depositada a alteração do pH do meio afeta diretamente a porcentagem de fósforo na liga como visto no gráfico 3.



Gráfico 3 - Teor de Fósforo na liga Ni-P de acordo com o pH

Verificamos que o aumento do pH é inversamente proporcional à porcentagem de fósforo na liga de Ni-P.

A taxa de deposição, por outro lado, depende principalmente a reatividade do banho ou pH (ANSARI, 2017).

A estabilidade de suspensões de ZnO pode ser influenciada por uma variedade de maneiras. Partículas coaguladas ou dispersas são influenciadas pelo tipo de dispersante (surfactantes), pH ou presença de outras substâncias. Suspensões de ZnO são estáveis na faixa de pH neutro e são também mais estáveis no etilenoglicol do que em água. Surfactantes combinados com pH são parâmetros interdependentes na criação de um ambiente que estabilize essas partículas porque afetam a estabilidade da superfície e a interações da carga das destas (MARSALEK, 2014).

#### 3.5 Nanotecnologia empregada nos recobrimentos

Nanociência e nanotecnologia desenvolveu-se recentemente e disseminou o seu uso indicando que a sociedade humana entrou na era dos nanomateriais em o início do novo século. Hoje, não só a nanociência penetrou e se estendeu para quase

todas as outras disciplinas macro, mas também começou a afetar as economias, ciência e tecnologia, militar e vida humana. Numerosas indústrias se voltaram para nanociência e nanotecnologia para resolver seus problemas e avançar. Naturalmente, os recobrimentos superficiais também acompanharam essa tendência. Por que os recobrimentos que usam nanopartículas apareceu e se desenvolveu tão rapidamente? O principal motivo é que os revestimentos por si só não podiam satisfazer completamente as necessidades de aplicações críticas no avanço rápido da ciência e da tecnologia. As nanotecnologias de recobrimento são melhores e mais simples do que outros métodos caros e mais complicados (ZHANG, 2016).

A nanotecnologia tem como objetivo primordial a elaboração de moléculas construídas artificialmente em escala nanométrica. No seu processo os átomos são ligados um a um para que, quando a molécula finalizada atingir o tamanho de um nanômetro, seja possível elaborar produtos e materiais no nível atômico. Esta é a ideia central das pesquisas e a essência da nanotecnologia: construir estruturas, para que se possa confeccionar algum produto diferenciado. Como esta transformação tem como princípio a construção de estruturas a partir dos átomos, torna-se possível a modificação das estruturas de produtos já existentes para a produção de materiais diferenciados (FERREIRA, 2016).

Além disso, a adição de algumas partículas inertes, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C e nanopartículas de diamante no banho do recobrimento levam à codeposição das partículas sólidas juntamente com metais puros. A incorporação dessas partículas em uma matriz de metal altera as características de recobrimentos de metal como Ni, Cu, Zn e liga de Ni-P. Recentemente, várias experiências foram conduzidas na proteção de superfície pela criação da fina camada de grafeno. Este recobrimento impermeável impede a oxidação do substrato metálico como um revestimento inibidor da corrosão (SHARIFALHOSEINI, 2015).

O óxido de zinco tem excelente proteção ultravioleta e ação antibacteriana e tem aplicação promissora em revestimento à base de água como acabamento de cerâmica e textura e essas aplicações geralmente pertencem sistemas aquosos. Portanto, é essencial modificar a superfície da nanopartícula ZnO de modo a dispersar homogeneamente. O nanopartícula ZnO é considerado como um dos materiais mais promissores, por suas ser catalítico, possuir propriedades eletroeletrônicas, ópticas e propriedades antimicrobianas, bem como seu baixo custo e aplicações extensas em diversas áreas (TANG, 2005).

Na figura 2 é apresentado um exemplo da distribuição de nanopartículas em meio a um recobrimento de Ni-P com uma dispersão adequada. Uma boa dispersão faz com que as propriedades inerentes das nanocargas sem igualmente distribuída ao logo do recobrimento sem causar descontinuidade que poderia ser um ponto fraco.





Fonte: Ashassi, 2013.

#### 3.6 Aplicações do recobrimento de Ni-P

Devido à sua combinação única de propriedades, os recobrimentos de Ni-P autocatalítico são utilizados em vários setores industriais, em particular como revestimentos funcionais e protetores. O tratamento térmico pode ser muito útil para modificar e melhorar muitas das propriedades do material, como dureza, desgaste, resistências à corrosão além do comportamento magnético e elétrico. Isso dá aos depósitos flexibilidade que muitos outros depósitos podem não ter. No geral, as características do Ni-P autocatalítico podem ser resumidos como descrito abaixo (SHA, 2011):

a) amorfo ou cristalino no estado depositado com a presença de fraco laminagens;
b) mudanças microestruturais no depósito ocorrendo a temperatura elevada devido à cristalização da estrutura amorfa tornando os depósitos termo tratáveis para melhorar ainda mais as propriedades do material;

c) alta dureza, mas ductilidade limitada;

d) excelente resistência à corrosão e ao desgaste;

- e) lubrificação inerente e alta soldabilidade;
- f) propriedades elétricas e elétricas ajustáveis;
- g) excelente uniformidade de espessura e possível de se depositar em materiais

condutores ou não condutores;

- h) superfície antibactericida;
- i) superfície hidrofóbica e hidrofílica;
- j) antiincrustante;
- k) etc.

A incorporação de elementos metálicos adicionais no processo eletrolítico nos depósitos podem ser um meio importante de ampliar a gama de propriedades químicas, mecânicas, físicas, magnéticas e outras propriedades. Algumas ligas podem ser facilmente depositadas combinando metais que são independentemente depositados (SAHOO, 2011).

No gráfico 4, a seguir, podemos ver a aplicação destas características nas diversas áreas industriais:



#### Gráfico 4 - Uso industrial do revestimento de Ni-P

Fonte: SAHOO, 2011. MATERIAIS E METODOLOGIA

#### **3 MATERIAIS E METODOLOGIA**

#### 3.1 Preparação das amostras de aço AISI 1020

Como sugerido em Branco (2003), neste trabalho cortou-se as amostras de aço AISI 1020 com dimensões 2 x 3 cm, possuindo uma espessura de 3mm. Essas dimensões são compatíveis com as porta amostras dos aparelhos que irão fazer a caracterização dos recobrimentos como o MEV e o BET. Em seguida, para se remover a camada grosseira de oxidação, mergulhou-se estas amostras em uma solução de ácido clorídrico 35% por 3 minutos. Após isso, submeteu-se estas amostras ao acabamento superficial com lixas de 120, 320, 400, e 600# utilizando para isso um disco de lixas rotativos. Depois mergulhou-se em cetona para se retirar óleos e graxas da superfície proveniente do manuseio feito em etapas anteriores. Após isso, embalou-se essas amostras em papel toalha para preserva-las de possíveis oxidações.

#### 3.2 Ultrassom

Como mostrado em Ashassi (2013), antes de efetivamente iniciar os banhos dos recobrimentos, para dispersar as nanopartículas no banho, estas foram colocadas em um béquer e misturadas com cerca de 50 ml uma solução de álcool isopropílico, que também ajuda a dispersar, e submetidas ao ultrassom por cerca de 30 minutos até a completa desagregação das nanocargas.

Apesar de o álcool isopropílico dispersar as partículas durante a etapa de ultrassom, este reagente não possui estabilidade a uma temperatura de cerca de 90°C, que foi a temperatura utilizada para se fazer os recobrimentos, e por esse motivo outro dispersante de nanopartículas, que foi um surfactante, foi usado durante o banho de níquel.

#### 3.3 Banho autocatalítico

A solução autocatalítica contém reagentes que promovem a redução dos íons de níquel na superfície do metal base, que no caso deste estudo é o aço AISI 1020.

Então a superfície desse metal base age como plataforma catalítica para que a reação de redução aconteça.

Para Sha (2011) e também para nossos estudos, preparou-se a solução autocatalítica usando os reagentes sulfato de níquel na concentração de 30 g/L, hipofosfito de sódio 10 g/L, citrato de sódio 84 g/L e cloreto de amônio 50 g/L. O pH foi ajustado com o reagente hidróxido de amônio nas faixas indicadas conforme item 3.4 deste trabalho. Para garantir a qualidade do banho, um monitoramento da reação foi feito com pHmetro e um termômetro, que ficou mergulhado no banho durante todo o experimento e os valores encontra-se descrito na tabela 3. O ajuste do pH teve como meta formar um ambiente na solução propício à dispersão das nanopartículas. Preparou-se surfactante e nanopartículas conforme descrito no item 4.4, variando as concentrações das nanocargas e tipos de surfactante em diferentes concentrações. Incorporou-se as nanocargas ao recobrimento por arraste mecânico durante a formação do recobrimento. O tempo total do recobrimento durou uma hora.

Na figura 3 o esquema usado em laboratório para se realizar os banhos.



Figura 3 - Desenho esquemático dos banhos eletroquímicos

Fonte: Próprio autor.

Com o auxílio de um bastão magnético, a solução manteve-se em agitação durante todo o tempo da reação. Regulou-se a temperatura na própria chapa aquecedora e um termômetro ficou mergulhado todo o tempo no banho para monitoração. Mergulhou-se as amostras à solução suspensas através de hastes e fios de aço.

#### 4.4 Nanocarga de óxido de zinco funcionalizado

As nonocargas utilizadas neste trabalho foi o óxido de zinco funcionalizado. As nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado foisintetizada na pesquisa de metrado da aluna Carla Ferreira orientada pelo Dr. Professor Claudinei Calado em (FERREIRA, 2016). A funcionalização do óxido de zinco tem como objetivo compatibilizar quimicamente a carga com a matriz polimérica de PS (poliestireno) e EPS (poliestireno expandido) (FERREIRA, 2016).

Com o objetivo de compatibilizar o recobrimento e a nanocarga realizou-se uma camada dupla de recobrimento. A primeira camada foi de Ni-P em um banho sem a presença da nanocarga. Após 30 minutos, adicionou-se as ao banho. O tempo total do recobrimento foi de uma hora. Sendo assim, obteve-se uma camada dupla de recobrimento, a primeira camada sem as nanocargas e a segunda com as nanocargas. A camada sem a nanocarga é a camada que estará em contado com o metal base e a outra camada é a que estará em contato com o meio exterior ao metal. Um dos principais motivos é o fato de melhorar a aderência do metal base e o recobrimento já que estes não sofrerão a interferência das nanopartículas que atrapalha esta aderência e estão aderidas à massa do recobrimentos apenas mecanicamente.

#### 4.5 Parâmetros do banho usados nos experimentos

Com base em discussões feitas em laboratório, fez-se várias tentativas de otimizar os fatores que potencialmente poderiam influenciar a incorporação de nanocargas no recobrimento de Ni-P conforme tabela 3.

PARÂMETROS			
Concentração da Nanocarga (g/L)	0,3	0,7	0,9
Concentração do surfactante (PEG) (g/L)	0,03	0,09	0,15
Concentração do surfactante (PQ7) (g/L)	0,02	0,04	0,06
Temperatura (°C)	50	85	95
pH do banho	6	7	7,5

Tabela 3 – Parâmetros do banho

Fonte: Próprio autor.

Selecionou-se os fatores de forma a possibilitar a incorporação das nanocargas em meio ao revestimento. Tais fatores foram:

a) Concentração da nanocarga: Foram preparados os banhos para se fazer os recobrimentos com três concentrações diferentes de óxido de zinco funcionalizado:
 0,3 g/L 0,7 g/L e 0,9 g/l.

- b) Surfactante: Segundo conforme Sezer (2012) e Jianga (2018), o surfactante tem forte influência sobre as propriedades do banho de Ni-P e também tem forte influência na incorporação de nanopartículas ao recobrimento. Nesse caso foi testado dois surfactantes diferentes, um catiônico e outro não iônico e três concentrações diferentes destes:
  - polietileno glicol (PEG), não iônico: 0,03 g/L, 0,09 g/L e 0,15 g/L;
  - N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2propenamide (polyquaternium-7, PQ7), catiônico: 0,02 g/L, 0,04 g/L e 0,06 g/L.
- c) Temperatura do banho: A temperatura também sinalizada em Sha (2011) e a realizada neste trabalho foi entre 50 a 95°C.
- d) pH do banho: A escolha da faixa de pH deste experimento foi determinada durante os experimentos baseado em Marsalek (2014) e através de resultados práticos, conseguiu-se chegar a uma faixa ótima.

#### **4 RESULTADOS E DISCUSÃO**

#### 4.1 Estudo da ação do surfactante e sua concentração

A principal ação do surfactante aqui é promover uma estabilidade às nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado de forma que estas não se aglomerem em meio ao banho. A importância disso é que naturalmente vai haver reflexo na dispersão adequada destas no próprio recobrimento evitando falhas (regiões relativamente grandes com ausência de partículas) que pode proporcionar descontinuidade da característica desejada ao recobrimento.

Pelo fato de o óxido de zinco funcionalizado ser uma nanopartícula nova no contexto de inclusão de nanocargas em meio a um recobrimento metálico, houve certa dificuldade em se achar um surfactante em que atendesse esses estudos. Várias tentativas foram feitas.

Durante os banhos, o surfactante não aniônico polietileno glicol (PEG), não se conseguiu dispersar as nanopartículas. Inclusive as nanocargas, dispersas no banho de Ni-P se aglomeraram ainda mais com esse reagente.

Ao experimentar o surfactante catiônico N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide (polyquaternium-7, PQ7), observou-se que as nanopartículas são muito sensíveis às concentrações deste reagente. A concentração de 0,02 g/L não foi suficiente para evitar com que a nanocargas se aglomerassem. O mesmo observou-se com a concentração de 0,06 g/L.

No caso especificamente da nanocarga deste experimento, o surfactante PQ-7 a uma concentração de 0,04 g/L em um pH mantido em 7 e a uma temperatura de 85°C verificou-se que houve dispersão das nanopartículas. Não se observou, a olho nu, aglomeração de nanopartículas nestas condições no banho do recobrimento.

#### 4.2 Temperatura do banho

Inicialmente testou-se a temperatura de 50°C. Observou-se que a reação não se iniciou, pois, a superfície da amostra não desprendeu o gás hidrogênio que é característico da reação.

Como previsto em SHA (2011), testou-se com temperatura em 85°C e imediatamente o depósito de níquel foi iniciado sobre a superfície da amostra. Em 95°C a reação também acontecia, mas iniciava se a ebulição e com isso gerava instabilidade ao banho.

#### 4.3 Ajuste do pH do banho

Com o auxílio de um pHmetro, que ficava monitorando o pH da solução de Ni-P durante todo o tempo em que o recobrimento acontecia, comprovou-se que o pH em que foi possível criar condições para a incorporação das partículas o pH 7.

Com o pH 6, observou-se que as partículas se aglomeravam impossibilitando a incorporação da mesma ao recobrimento de Ni-P.

Com o pH 7,5 observou-se visualmente que as partículas se aglomeraram em meio ao banho do recobrimento.

Segundo Ansari (2015) é possível regular o teor de fósforo na liga de Ni-P e para isso basta ajustar o pH do banho conforme o gráfico 3.

Porém, segundo Marsalek (2014) e também para estes estudos, necessitou-se de fixar o pH em 7, pois somente nesse pH foi conseguido a dispersão das nanopartículas no banho.

#### 4.4 Difração de raio X

#### 5.4.1 Amostra de nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado

Empregou-se a técnica de difração de raios X, neste caso, para comprovar a nanocarga a serem inseridas ao recobrimento de N-P.



Gráfico 5 - Resultado da análise de raio X (ZnO funcionalizado)

Segundo Ferreira (2015), as nanopartículas de óxido de zinco puro os sinais aparecem acima de 30º. Já os sinais de difração do ácido esteárico estão situados antes de 20º.

Contudo acredita-se que não se trata de duas fases distintas, mas que a técnica consegue enxergar o interior das nanopartículas funcionalizados.

#### 5.4.2 Amostra com recobrimento de Ni-P

O gráfico 6, foi analisado no raio X, as fases do recobrimento de Ni-P são mostradas.



Semelhante a Yang (2015), que também analisou o recobrimento de Ni-P no raio X, encontramos que no ângulo de 20 de aproximadamente 45 graus, é típico encontrar a fase de Ni (1 1 1) e quando 20 é aproximadamente 65 graus temos a fase Ni (2 2 0).

#### 5.4.3 Amostra com recobrimento de Ni-P& Ni-P/ZnO funcionalizado

Temos no gráfico 7, a análise feita na amostra contendo Ni-P& Ni-P/ZnO funcionalizado. Aqui fez-se uma tentativa de se analisar o binário metálico com o óxido de zinco funcionalizado que se encontra ao meio desde revestimento.



Gráfico 7 - Resultado da análise de raio X (Ni-P& Ni-P/ZnO funcionalizado)

Fonte: Próprio autor.

Não é percebido diferença no DRX entre as amostras de Ni-P e Ni-P& Ni-P/ZnO funcionalizado. Entende-se que há probabilidade baixa do raio de incidência de um feixe sobre uma nanopartícula dispersa em meio ao recobrimento.

Desta forma, através do gráfico 7 conseguiu-se mostrar apenas a existência do recobrimento de Ni-P já que o gráfico 7 ficou idêntico ao gráfico 6.

#### 4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

#### 5.5.1 Óxido de zinco funcionalizado

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 300 vezes, avaliou-se as nanopartículas de ZnO modificada com ácido esteárico. Consegiu-se a dispersão dessas partículas em meio ao recobrimento metálico com os parâmetros descritos nos resultados desses estudos.

Active Probe Mag WD - Der 15 Div 50 x 300 24 55 CEFET MD - DeM

Figura 4 – Microscopia eletrônica do óxido de zinco funcionalizado

Fonte: Próprio autor.

## 5.5.2 Recobrimento Ni-P sem incorporação de nanocarga

A figura 5, vista em um corte transversal, com aumento de 3500 vezes, percebeu-se a espessura do recobrimento próximo de 5 micrometro.



Figura 5 - Secção transversal da camada simples de Ni-P

Fonte: Próprio autor.

A figura 6 mostra a camada do recobrimento em que as partículas não foram incorporadas pelo fato destas terem se aglomerado no banho e com isso ficaram em um tamanho incompatível para conseguirem serem inseridas ao revestimento. Assim como a amostra da figura 6, outras tentativas feitas com o surfactante PEG em outras

concentrações como mostrado na tabela 3 e também com o pH abaixo e acima de 7 e em todas estas as nanocargas aglomeraram-se.

# 5.5.3 Recobrimento camada dupla de Ni-P&Ni-P/Nanocarga com concentraçãode 0,3 g/L no banho. Aumento de 3500 vezes.

Realizou-se a amostra da figura 6 com os parâmetros de pH igual a 7 e concentração do surfactante N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide (polyquaternium-7, PQ7) em concentração de 0,04g/L e uma concentração da nanocarga 0,3 g/l.



Figura 6 - Secção transversal da camada dupla - 0,3 g/L de nanocarga

#### Fonte: Próprio autor.

A espessura manteve-se em cerca de 5 micrometros. De acordo com secção transversal da figura 7, com aumento de 3500 vezes, observou-se que as nanocargas ficaram com distribuição de forma que não percebeu-se a aglomeração de nanopartículas em meio ao recobrimento.

# 5.5.4 Recobrimento camada dupla de Ni-P&Ni-P/Nanocarga com concentração de 0,7 g/L no banho.

A figura 7, com aumento de 800 vezes, mostra a camada dupla do recobrimento. A primeira camada, que está em contato com o substrato é de Ni-P sem as nanocargas. A segunda camada é de Ni-P/ZnO funcionalizado dispersa em meio

ao recobrimento comprovando a incorporação da nanocarga. Apesar de não ser perceptível no banho do recobrimento, a olho nu, a aglomeração da nanocarga, percebe-se uma aglomeração destas partículas.



Figura 7 - Secção transversal da camada dupla - 0,7 g/L de Nanocarga

Fonte: Próprio autor.

O recobrimento da figura 8 apresenta uniformidade de espessura no depósito.

Obteve-se a amostra com os parâmetros de pH igual a 7 e concentração do surfactante catiônico N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium-chloride-2-propenamide (polyquaternium-7, PQ7) em concentração de 0,04g/L e uma concentração da nanocarga 0,7 g/L

# 5.5.5 Recobrimento camada dupla de Ni-P&Ni-P/Nanocarga com concentração de 0,9 g/L no banho.

Usou-se neste caso também, a técnica de camada dupla, sendo a camada mais próxima do substrato é a de Ni-P e a outra camada com nanopartículas dispersas. Verificou-se na figura 9, um comportamento diferente, em relação às outras camadas deste experimento. Durante a acomodação das nanopartículas em meio ao recobrimento formou-se camadas ora do metal (sem nanopartículas) ora nanocarga. Isso pode evidenciar que no ambiente do banho, algumas regiões continham partículas em e outras regiões não continham. Neste caso, evidenciou-se que as

nanocargas não ficaram perfeitamente dispersas no banho e consequentemente também não ficaram no recobrimento.



Figura 8 - Secção transversal da camada dupla - 0,9 g/L de nanocarga

Fonte: Próprio autor.

Utilizou-se Para esta amostra os parâmetros com pH igual a 7 e concentração do surfactante catiônico N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide (polyquaternium-7, PQ7) em concentração de 0,04g/L e uma concentração da nanocarga 0,9 g/l.

## 4.6 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade é uma importante propriedade capaz de repelir a água. A medida do ângulo entre uma superfície a gota de água e a superfície da amostra, mede a hidrofílicidade ou hidrofóbicidade conforme a figura 10. Fez-se, com as medidas obtidas desse aparelho um tratamento estatístico mostrado a seguir. Empregou-se em todos os casos duplicatas de amostras.



## Figura 9: Escala de hidrofobicidade e hidrofilicidade

Fonte: Domínio público.

Verificou-se no gráfico 8, que a amostra Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,3 g/L de ZnO funcionalizada houve aumento ângulo entre a superfície da amostra e da gota de água, indicando com isso que a hidrofobicidade aumentou. Nas amostras seguintes, o aumento da concentração das nanocargas não contribuíram para o aumento da hidrofobicidade. A fração polimérica das nanocargas influenciou determinantemente para a hidrofobicidade.





Fonte: Próprio autor.

A amostra Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,3 g/l de ZnO funcionalizada acomodou-se de forma diferente da amostra Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,7g/l e também diferente da amostra Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,9 g/l como pode ser visto nas figuras 7, 8 e 9. É provável que o modo como as nanocargas se acomodaram ao recobrimento influenciou a hidrofobicidade apresentada.

## 5.6.1 Análise de hidrofobicidade no Substrato

A figura 10 mostra o ângulo formado entre a gota de água e a superfície do substrato de aço AISI 1020.

## Figura 10: ângulo formado entre a gota de água e a superfície do substrato de aço AISI 1020



Fonte: Próprio autor.

O ângulo formado nesse caso teve média de 60,0 graus com desvio padrão de 0,7. O número de medidas feitas foi de 590 em duas amostras do mesmo material.

Média	60,09
Erro padrão	0,02
Mediana	60
Modo	59,8
Desvio padrão	0,69
Variância da amostra	0,48
Curtose	51,29
Assimetria	6,04
Intervalo	8
Máximo	59,3
Mínimo	67,3
Soma	35457,8
Contagem	590
Nível de confiança (95,0%)	0,06

Tabela 4: Dados estatísticos de hidrofobicidade substrato de aço AISI 1020

Fonte: Próprio autor.

É destacado aqui o desvio padrão e variância relativamente baixos indicando uma superfície bem uniforme no que diz respeito à propriedade de hidrofobicidade.

#### 5.6.2 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de Ni-P

A figura 11 mostra o ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P. Com média de 89,37 graus e desvio padrão de 1,13 graus, essa superfície entra na classificação de hidrofóbica que é considerado ângulos entre 90 a 140 graus.

# Figura 11: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P



Fonte: Próprio autor.

de NI-P		
Média	89,37	
Erro padrão	0,05	
Mediana	89,6	
Modo	89,6	
Desvio padrão	1,13	
Variância da amostra	1,29	
Curtose	13,13	
Assimetria	-3,47	
Intervalo	7,2	
Máximo	83,2	
Mínimo	90,4	
Soma	35214,9	
Contagem	394	
Nível de confiança (95,0%)	0,11	

## Tabela 5: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobrimentode Ni-P

Fonte: Próprio autor.

Novamente o destaque aqui é o desvio padrão e a variância relativamente baixos.

## 5.6.3 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de camada dupla de Ni-P& Ni-P/ZnO 0,3 g/L

A figura 12 mostra o aumento do ângulo entre a bolha de água e a superfície. Neste caso observou-se um aumento de cerca de 45% no ângulo em relação ao aço AISI 1020. Esta amostra foi a que apresentou maior ângulo e, portanto, é o que apresenta maior hidrofobicidade.

## Figura 12: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,3 g/L



Fonte: Próprio autor.

· · ·	
Média	113,00
Erro padrão	0,31
Mediana	114,6
Modo	114,6
Desvio padrão	6,04
Variância da amostra	36,51
Curtose	118,28
Assimetria	-9,03
Intervalo	89,1
Máximo	25,7
Mínimo	114,8
Soma	42149,9
Contagem	373
Nível de confiança (95,0%)	0,61

Tabela 6: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,3 g/L

Fonte: Próprio autor.

A variância e o desvio padrão neste caso foi o maior entre as amostras apresentadas. Apesar disso os intervalos entre os desvios padrão máximo e mínimo não se sobrepôs aos intervalos dos desvios de outras amostras.

## 5.6.4 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de camada dupla de Ni-P& Ni-P/ZnO 0,7 g/L

Aqui o aumento do ângulo em que a gota faz com a superfície foi de cerca de 40%, comparando com uma superfície sem recobrimento.

# Figura 13: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,7 g/L



Fonte: Próprio autor.

Γabela 7: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobriment	to
de Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,7 g/L	

Média	99 99
	0.10
Erro padrão	0,16
Mediana	100,8
Modo	100,8
Desvio padrão	2,70
Variância da amostra	7,29
Curtose	15,32
Assimetria	-3,90
Intervalo	16
Máximo	85,1
Mínimo	101,1
Soma	27199,3
Contagem	272
Nível de confiança (95,0%)	0,32

Fonte: Próprio autor.

O intervalo que compreende o desvio padrão, não se sobrepôs ao intervalo de outras amostras. Podemos perceber que concentrações acima de 0,3g/l de óxido de

zinco funcionalizado, as medidas dos ângulos entre a gota e a superfície começam a diminuir, ou seja, a hidrofobicidade começa a diminuir.

## 5.6.5 Análise de hidrofobicidade no recobrimento de camada dupla de Ni-P& Ni-P/ZnO 0,9 g/L

A amostra de recobrimento em que se usou uma carga de 0,9 g/l de óxido de zinco funcionalizado, apresentou um ângulo médio de 76,95 e um desvio padrão de 0,16. Essa superfície é considerada intermediário entre hidrofóbica e hidrofílica.

## Figura 14: Ângulo formado entre a gota de água e a superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,9 g/L



Fonte: Próprio autor.

· · ·	
Média	76,95
Erro padrão	0,01
Mediana	76,9
Modo	76,9
Desvio padrão	0,16
Variância da amostra	0,02
Curtose	0,48
Assimetria	0,45
Intervalo	1
Máximo	76,5
Mínimo	77,5
Soma	25933,3
Contagem	337
Nível de confiança (95,0%)	0,02

Tabela 8: Dados estatísticos de hidrofobicidade da superfície do recobrimento de Ni-P&Ni-P/ZnO com 0,9 g/L

Fonte: Próprio autor.

Para uma concentração de 0,9g/l confirmou-se que a hidrofobicidade continuou diminuindo como aumento da concentração de óxido de zinco funcionalizado a partir de 0,3g/l.

#### 4.7 Resistência à corrosão

Seguiu-se a norma ASTM G48 "Métodos de teste padrão para resistência à corrosão de aço inoxidável aços e ligas relacionadas por uso de solução de cloreto férrico" para os testes de resistência à corrosão das amostras.

Esta norma descreve como as amostras ferrosas devem ser submetidas a uma solução contento ácido clorídrico e cloreto férrico em concentrações específicas para cada tipo de liga, no caso deste trabalho foi 68,72 g/L de cloreto férrico e 16 mL/L de ácido clorídrico 35%. Esta solução acelera o processo corrosivo destas amostras quando mergulhadas.

Submeteu-se a esta solução, as amostras preparadas de acordo com o item 4.1, 4.2 e 4.3. O tempo em que as amostras resistiram ao ataque corrosivo deste teste, até a sua deterioração, foi cronometrado. Em seguida fez-se uma comparação entre as amostras.

Assim, submeteu-se as amostras ao teste de corrosão como descrito na norma ASTM G48. Durante o teste, fez-se uma análise visual e de forma qualitativa foi observado a formação de óxido nas superfícies das amostras. Na tabela 4 é mostrado o tempo em que a amostra se deteriorou com a oxidação provocada pela solução do teste.

Como pode ser percebido na tabela 9, ao longo do tempo da reação, conforme a solução de cloreto de ferro ácido era consumida a cor desta passou de amarela para incolor.



Tabela 9: Ensaios de corrosão

Fonte: Próprio autor.

Na tabela 9, temos representado a amostra (a) aço sem recobrimento, (b) recobrimento Ni-P, (c) recobrimento Ni-P&Ni-P/ZnO 0,3 g/l, (d) Recobrimento Ni-P&Ni-P/ZnO 0,7 g/l, (e) Recobrimento Ni-P&Ni-P/ZnO 0,9 g/l.

Observou-se que o desempenho das amostras na resistência à corrosão teve ganho gradativo à medida em que a concentração das nanocargas aumentaram.

As amostras de aço AISI 1020, que é o substrato de todas as amostras, não resistiu a primeira hora de reação na solução ácida, vindo a corroer.

Amostras em que continha o recobrimento sem as nanopartículas conseguiu resistir a cerca de 1,5 horas de reação sem se deteriorar.

O recobrimento submetido ao banho com concentração de 0,3g/l e 0,7 g/l de óxido de zinco funcionalizado, resistiu sem se corroer a cerca de 2,3 horas de reação.

Chamou a atenção o tempo em que a amostra preparada com 0,9 g/l de óxido de zinco funcionalizado, resistiu sem se corroer, que foi um tempo significativamente superior às demais amostras: 10 horas.

Amostras	Tempo de deterioração do recobrimento (h)
Aço sem recobrimento	1,5
Recobrimento Ni-P	1,5
Recobrimento Ni-P&Ni-P/ZnO 0,3 g/L	2,3
Recobrimento Ni-P&Ni-P/ZnO 0,7 g/L	2,3
Recobrimento Ni-P&Ni-P/ZnO 0,9 g/L	10

## Tabela 10: Tempo de reação das amostras mergulhadas na solução ácida até adeterioração do recobrimento

#### Fonte: Próprio autor.

A tabela 10 mostra que este método não teve sensibilidade suficiente para diferenciar a resistência à corrosão entre amostras de aço AISI 1020 sem recobrimento e amostras com recobrimento sem as nanopartículas de óxido de zinco funcionalizado. O mesmo podemos afirmar para as amostras com cargas de 0,3 g/l e 0,7 g/l de óxido de zinco funcionalizado.

De forma qualitativa, tal como foi aplicado neste método, observou-se que a resistência à corrosão é superior em amostras em que o banho recebeu carga de 0,9 g/l de óxido de zinco funcionalizado.

#### 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, sintetizou-se o recobrimento do binário níquel-fósforo (Ni-P) pelo método de deposição autocatalítica em um substrato previamente preparado de aço AISI 1020.

Preparou-se o banho com reagentes que promoveram a redução do Ni-P e a temperatura de 85°C foi a que se iniciou e a que manteve a reação de redução do níquel-fósforo.

Quando o pH foi igual a 7 as nanopartículas se dispersavam no banho. O surfactante catiônico N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide (polyquaternium-7, PQ7) dispersou as nanopartícula de óxido de zinco funcionalizado no banho.

Com o pH diferente de 7 as nanopartículas se aglomeraram no banho. Todas as concentrações do surfactante aniônico polietileno glicol (PEG) favoreciam para que as nanocargas se aglomerassem.

Comprovou-se, com a difração de raio X a formação do recobrimento de níquel conforme encontrado também em Yang (2015).

Confirmou-se no microscópio eletrônico de varredura a presença das nanocargas de óxido de zinco funcionalizado incorporadas ao revestimento que teve uma espessura uniforme de aproximadamente de 15 microns.

O recobrimento que recebeu uma nanocarga de 0,3g/l de óxido de zinco funcionalizado, teve um aumento de cerca de 45% em sua hidrofobicidade em relação à superfície do aço AISI 1020, enquanto que os que receberam 0,7g/l de óxido de zinco funcionalizado teve um aumento de 40%. Para amostras que receberam 0,9g/l desse mesmo óxido não se observou alteração significativa de hidrofobicidade em relação à superfície do mesmo recobrimento sem nanopartículas.

Comparando o aço AISI 1020 que é o substrato das amostras, de todos os recobrimentos, feito aqui, de um modo geral apresentaram maior resistência à corrosão em uma análise qualitativa feito segundo a norma ASTM G48. A resistência à corrosão de amostras em que o banho recebeu carga de 0,9 g/l de óxido de zinco funcionalizado resistiu a um tempo maior quando submetida à solução ácida de cloreto de ferro.

#### REFERÊNCIAS

AFROUKHTEH, S. et al. **Preparation of Electroless Ni–P Composite Coatings Containing Nano-Scattered Aluminain Presence of Polymeric**. University of Tehran, College of Engineering, School of Metallurgical and Materials Engineering, Tehran, Iran Progress in Natural Science, Materials International, Iran 2012.

AGARWALA R C, et al. Electroless Ni-P based nanocoating technology–A review, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, EUA, 2006.

AHMADI, Amir. The Study of Electroless Ni–P Alloys with Different Complexing Agents on Ck45 Steel Substrate. Department of Chemistry, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran Volume 10, Supplement 2, Pages S1541-S1545 Arabian Journal of Chemistry, May 2017.

AKYOLH, A et al. A novel approach for wear and corrosion resistance in the electroless Ni-P-W alloy with CNFs co-depositions, Faculty of Engineering, Department of Metallurgy and Materials Engineering, 54050 Sakarya, Turkeyg Volume 453, Pages 482-492 Applied Surface Science, 30 September 2018.

ANSARI M. I; THAKUR D. G. **Effect of pH bath on phosphorus**. Content in Electroless Nickel-Phosphorus Deposit [Artigo] // Sciencedirect. - International Journal for Technological Research in Engineering, India, 2015.

ANSARI, Mohd. Imran. Enhancement of Surface Properties with Influence of Bath pH on Electroless Ni-P-Zno/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Composite Deposits for Defence Applications. Department of Mechanical Engineering, Defence Institute of Advanced Technology (DU), Ministry of Defence, Pune, Maharashtra 411025, India. Journal of Molecular Liquids 247, 22-33. 2017.

ASHASSI, Habib. Corrosion Resistance Enhancement of Electroless Ni–P Coating by Incorporation of Ultrasonically Dispersed Diamond Nanoparticles. Electrochemistry Research Lab, Physical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz 5166614766, Iran, volume 77, Pages 185-193 Corrosion Science, December 2013.

ASTM G48 Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. - [s.l.] : ASTM International, 2015.

BARI, George A, **Electrodeposition of Nickel** [Artigo]. - [s.l.]: Modern Electroplating, Modern Electroplating, Fifth Edition, Canada, 2011.

BASKARANA, T.S.N; et al. Effect of Accelerators and Stabilizers on the Formation and Characteristics of Electroless Ni–P Deposits Volume 99, Issue 1, Pages 117-126 Materials Chemistry and Physics, 10 September 2006.

BIGDELI F; ALLAHKARAM S. R. An investigation on corrosion resistance of As-Applied and Heat Treated Ni–P/nanoSiC Coatings [Artigo] // ScienceDirect. Materials and Design, Iran, 2009.

BONIAN H. et al. Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of Magnesium Alloys [Artigo] // Sciencedirect. - China: Surface & Coatings Technology, 2013.

BRANCO J. R.; NEIVA E.; MORAIS C. M. Materiais Conjugados De Alta Resistência Ao Desgaste Para A Indústria Mínero- Metalúrgica [Relatório]. -Brasil: CETEC, 2003.

CANNING, W. et al. The effect of heat treatment on the structure and hardness of an electrolessly deposited nickel-phosphorus alloy. Electrodeposition and Surface Treatment, 2 (1973/74) 315 – 326. Elsevier Sequoia S.A, Lausanne - Printed in Switzerland, 315, C. E. HIGGS, B18 6AS (Gt. Britain, Received January 26, 1974.

CAO, J. The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni–P deposits Elansezhiana, B. Ramamoorthya, P. journal of materials processing technology 209 (2009) 233-240.

CARDOSO, Cristiano. **Revestimento de níquel químico para proteção contra corrosão**. Dissertação Politecnica Da Universidade de São Paulo, 2006.

Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 25 de novembro de 2018.

FEIFEI T. et al. Superhydrophobic nickel films fabricated by electro and electroless deposition [Artigo] // Sciencedirect. - China: Applied Surface Science, 2012. - Elsevier.

FERREIRA, Carla Regina; CALADO, Claudinei Rezende. **Obtenção de superfície super-hidrofóbica a partir de nanocompósitos de PS e EPS com nanopartículas de ZnO modificadas** [Livro]. - Brasil: [s.n.], 2016.

GOETTEMS, Felipe Samuel. **Avaliação de revestimentos de níquel químico como substituto ao cromo eletrodepositado em válvulas de escape de motores diesel**. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2017.

GUTZEIT, G. **Catalytic nickel deposition from aqueous solution**, Plating and Surface Finishing, EUA, 1959.

IMAN R; MAFI, Changiz Dehghanian. Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni–P/PTFE Composites Prepared by Different Types of Surfactants, University of Tehran, College of Engineering, School of Metallurgy and Materials Science, Tehran, Iran 2011.

JIANGA, Zhigang et al. Ammonium Sulfate and PEG Composite Surfactant to Promote Dispersibility Of Precursors and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders for Transparent Ceramics. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, China Volume 44, Issue 14, 1 October 2018.

KARTHIKEYAN, S. RAMAMOORTHY, B. **Effect of Reducing Agent and Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles on The Properties of Electroless Ni-P**. manufacturing engineering section, department of mechanical engineering, indian institute of technolgy madras, chennai 600036, india volume 307, pages 654-660 applied surface science, 15 july 2014.

KUNDU S.; KALYAN S.; SAHOO P. **Properties of electroless nickel at elevated temperature-** A Review [Artigo] // Sciencedirect. - India: Procedia Engineering, 2014.

LEE, C.K. Structure, electrochemical and wear-corrosion properties of electroless nickel–phosphorus deposition on CFRP composites Department of Mechanical Engineering, Ching Yun University, 229 Chien-Hsin Road, Chung-Li 320, Taiwan, ROC Materials Chemistry and Physics. v. 114, Issue 1, Pages 125-133, 15 March 2009.

LIEW K. W.; KONG H. J.; LOW K. O. The effect of heat treatment duration on mechanical and tribological characteristics of Ni–P–PTFE coating on low carbon high tensile steel [Artigo] // ScienceDirect. - Malaysia: Materials and Design, 2014.

LIMA, Rosa Malena Fernandes. **Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 56(1): 45-49, jan. mar. 2003.

MALLORY G O; HAJDU J B. Electroless plating: fundamentals and applications [Seção do Livro]. - CHI: [s.n.], 1990.

MARSALEK, Roman. **Particle size and Zeta Potential of ZnO**. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ostrava, 30. Dubna 22, Ostrava, 701 03, Czech republic; APCBEE Procedia 9, 13-17, 2014.

PALANIAPPA, M.; SESHADRI, S. K. Wear Friction and Wear Behavior of Electroless Ni–P and Ni–W–P Alloy Coatings. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras, Wear Volume 265, Issues 5-6, Pages 735-740, India 2007.

SAHOO P.; KALYAN S. **Tribology of electroless nickel coatings** - A Review [Artigo] // Sciencedirect. - India: Materials and Design, 2011.

SEZER, Esma et al. Effects of a N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-Ammonium Chloride-2-Propenamide Copolymer On Bright Nickel Plating. Technical University, Department of Chemistry, Maslak, Istanbul, Surface & Coatings Technology, Turkey, 2012. SHA W, WU X; KEONG G K. Electroless copper and nickel–phosphorus plating processing, characterisation and modelling [Artigo] // Sciencedirect. - India: Woodhead Pubshing, 2011.

SHARIFALHOSEINI Z.; ENTEZARIA M. Enhancement of the corrosion protection of electroless Ni–P coatingby deposition of sonosynthesized ZnO nanoparticles [Artigo] // Sciencedirect. - Iran: Applied Surface Science, 2015. -Elsevier.

SHIBLI S. M.; JABEERA B.; ANUPAMA R. I. **Development of ZnO incorporated composite ni–zno–p alloy coating** [Artigo] // Sciencedirect. - India: Surface & Coatings Technology, 2006.

SHIBLI S. M.; JABEERA B.; ANUPAMA R. I. **Development of ZnO incorporated composite ni–zno–p alloy coating** [Artigo] // Science Direct. - India: Surface & Coatings Technology, 2004.

SUDAGAR J.; SHA W.; LIAN J. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A Critical Review [Artigo] // Sciencedirect. - India: Indian Institute of Technology-Madras, 2013.

TAMILARASAN, T. R et al. Effect of surfactants on the coating properties and corrosion behaviour of Ni–P–nano-TiO2 Coatings Engineering, School of Mechanical Sciences, B.S. Abdur Rahman University, Vandalur, Chennai 600048, Tamil Nadu, India 2015.

TANG E.; CHENG G.; MA X. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by **PMAA** and its dispersion in aqueous system [Artigo] // Sciencedirect. - China: Applied Surface Science, 2005.

TIWARI, Atul; RAWLINS, James; HIHARA, Lloy. **Intelligent coatings for corrosion control** [Artigo] // Science Direct. - NETHERLANDS: Elsevier, 2015.

TZENG, Shinn-Shyong. Carbon Catalytic graphitization of electroless Ni–P coated PAN-based carbon fibers. Department of Materials Engineering, Tatung University, 7-1 Teh-Hui Street, Taipei 104, Taiwan. Carbon, v. 44, Issue 10, Pages 1986-1993, 2006.

WANGA, Jian et al. **Preparation of Ni-P-diamond coatings with dry friction characteristics and abrasive wear resistance**. School of Mechanical and Electronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, PR China International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Volume 70, Pages 32-38, 2018.

WENCHANG, et al. Ductile electroless Ni–P coating onto flexible printed circuit board. Author links open overlay panel Wenchang Wangac Weiwei Zhanga Yurong Wanga Naotoshi Mitsuzakd Zhidong Chenab School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Chinagfdgh Volume 367, Pages 528-532 Applied Surface Science, 30 March 2016.

WU, Yating. The friction and wear of electroless Ni–P matrix with PTFE and/or SiC particles composite. Tribology International. v. 39, Pages 553-559, Issue 6, June 2006.

XIANG, Gea; YANG, Lenga; FUZENG, Rena; XIONG,Lub. Integrity and zeta potential of fluoridated hydroxyapatite nanothick coatings for biomedical applications. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Material S4, 1046-1056, 2011.

YANG H et al. Microstructure and corrosion behavior of electroless Ni-P on sprayed Al–Ce coating of 3003 aluminum alloy [Artigo] // Sciencedirect. - China: Surface & Technology Coating, 2015.

YONGQUAN Q.; YANSHENG Z.; CHUANBO H. Facile approach in fabricating superhydrophobic ZnO/polystyrene nano composite coating [Artigo] // Sciencedirect. - China: Applied Surface Science, Elsevier, 2013.

ZAHRA S; MOHAMMAD H; RAZIEH J. **Evaluation of antibacterial activity of anticorrosive electroless Ni-P** [Artigo] // Sciencedirect. - Iran: Surface & Coating Technology, 2015.

ZARRAS P.; STENGER J. D. **Handbook of smart coatings for materials protection** [Livro]. - EUA: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface, v. 64, 2014.

ZHANG, Bangwei Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions Electroless Composite Plating. Technology, Composition, Structure and Theory. China 2016.

ZHANG. Technology, composition, structure and theory amorphous and nano alloys electroless depositions [Livro]. - China: Elsevier, 2016.

ZHAO, Y Liu Q. Applied Surface Science Study of Electroless Ni–Cu–P Coatings and Their Anti-Corrosion Properties. Department of Mechanical Engineering, University of Dundee, Nethergate, Dundee DD1 4HN, UK. Received 25 November 2003, Revised 21 December 2003, Accepted 21 December 2003, Available online 4 February 2004. Applied Surface Science, v. 228, Issues 1-4, Pages 57-62, 30 April 2004.

ZIELIN, Katarzyna. Electroless deposition of Ni–P–nano-ZrO2 composite coatings in the presence of various types of surfactants. Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, Poland, Volume 377, Issue 1, 1 July 2012.