

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE-FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Avaliação Tribológica De Revestimentos Nanocompósitos De Matriz ZnNi
Reforçados Com Pentóxido De Nióbio Sobre Aço Baixo Carbono**
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HEMA CARLA RODRIGUES MOREIRA

RIO GRANDE, RS

2021

HEMA CARLA RODRIGUES MOREIRA

**Avaliação Tribológica De Revestimentos Nanocompósitos De Matriz ZnNi
Reforçados Com Pentóxido De Nióbio Sobre Aço Baixo Carbono**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: José Henrique Alano

Coorientadora: Henara Lilliam Murray

RIO GRANDE, RS

2021

Ficha Catalográfica

M838a Moreira, Hema Carla Rodrigues.

Avaliação tribológica de revestimentos nanocompósitos de matriz ZnNi reforçados com pentóxido de nióbio sobre aço baixo carbono / Hema Carla Rodrigues Moreira. – 2021.

83 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio Grande/RS, 2021.

Orientador: Dr. José Henrique Alano.

Coorientadora: Dra. Henara Lillian Murray.

1. Nanocompósitos 2. Pentóxido de Nióbio 3. Eletrodeposição
4. Aço Baixo Carbono I. Alano, José Henrique II. Murray, Henara Lillian III. Título.

CDU 621

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

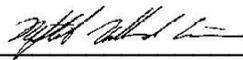
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Henrique Alano
Orientador



Prof. Dra. Henara Lillian Murray
Coorientadora



Prof. Dr. Neftalí Villareal Carreño
PPGCEM-UFPEL



Prof. Dr. Renato Siqueira
ILATIT-Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande, pelo acolhimento e por me proporcionar um grande crescimento profissional e pessoal ao longo desses anos de graduação e mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pelos conhecimentos adquiridos, e também a CAPES pelo incentivo à pesquisa e pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Luciano Biehl, pelo apoio que recebi no decorrer do curso e pela preocupação que é dada a cada aluno do PPMEC, por sempre se colocar a disposição e ajudar em tudo em que é possível.

Ao Prof. Dr. José Henrique Alano, pela paciência e didática em ensinar, explicar e sanar dúvidas, por transmitir conhecimentos tanto da área de materiais e quanto da utilização de softwares e edição de texto, e por sempre se fazer presente nas minhas atividades mesmo perante a situação de pandemia em que vivemos.

À Prof. Dra. Henara Murray, pela disponibilidade em ajudar, pela confiança depositada em mim na realização dos ensaios tribológicos e pela acessibilidade para tirar dúvidas.

Ao Eng. Jorge Badin, pelo suporte dado durante a fabricação dos revestimentos, pela paciência e comprometimento para explicar a execução de tarefas e manuseio de equipamentos do Laboratório de Metalografia, assim como a parceria firmada durante a pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho, foram produzidos revestimentos ZnNi e revestimentos nanocompósitos de matriz ZnNi reforçados com pentóxido de nióbio utilizando o método da eletrodeposição com corrente contínua e corrente pulsada em substrato de aço SAE 1010 e as propriedades tribológicas do revestimento foram investigadas. As nanopartículas de pentóxido de nióbio foram obtidas pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas durante 4hs. A influência dos parâmetros de eletrodeposição nas propriedades de microdureza e resistência ao desgaste dos depósitos foram investigados através de ensaios de dureza Vickers e teste de desgaste de deslizamento a seco utilizando tribômetro universal com carga de 3N à 6N e movimento alternado. A morfologia e a composição química da superfície dos revestimentos e das trilhas de desgaste obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva de raios-X, difração de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Os revestimentos ZnNi e ZnNi-Nb₂O₅ fabricados por eletrodeposição com corrente contínua e os revestimentos ZnNi e ZnNi-Nb₂O fabricados por eletrodeposição com corrente pulsada foram comparados e os resultados apontaram que os revestimentos fabricados com nanopartículas de Nb₂O₅ apresentaram camadas mais espessas de revestimentos, maiores valores de microdureza combinada, além de apresentarem baixos coeficientes de atrito e ausência de deslocamento quando sujeitos aos testes de desgaste alternado.

Palavras-chave: Nanocompósitos, pentóxido de nióbio, eletrodeposição, aço baixo carbono;

ABSTRACT

In this work, ZnNi coatings and ZnNi matrix nanocomposite coatings reinforced with Nb₂O₅ were produced using the electrodeposition method with direct current and pulsed current in SAE 1010 steel substrate and the tribological properties of the coating were investigated. The niobium pentoxide nanoparticles were obtained by the microwave assisted hydrothermal synthesis method for 4 h. The influence of electrodeposition parameters on the microhardness and wear resistance properties of the deposits were investigated via Vickers hardness tests and dry slip wear test using universal tribometer with a load of 3N to 6N and alternating movement. The morphology and chemical composition of the surface of the coatings and wear tracks obtained were analyzed by scanning electron microscopy coupled with X-ray dispersive energy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The ZnNi and ZnNi-Nb₂O₅ coatings manufactured by direct current electrodeposition and the ZnNi and ZnNi-Nb₂O₅ coatings manufactured by pulsed current electrodeposition were compared and the results showed that coatings made with of Nb₂O₅ showed thicker layers of coatings, higher values of microhardness, in addition to having low friction coefficients and absence of detachment when subjected to alternate wear tests.

Keywords: Nanocomposites, niobium pentoxide, electrodeposition, low carbon steel;

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição de revestimentos metálicos [4].....	28
Figura 3.2. Processos que ocorrem durante a incorporação de nanopartículas em revestimentos obtidos por eletrodeposição.	29
Figura 3.3. Constituintes do processo de eletrodeposição.....	33
Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental	39
Figura 4.2. Dimensões do substrato de aço e da camada de resina.....	41
Figura 4.3. Etapas de fabricação das amostras: a) usinagem; b) confecção das caixinhas; c) cola epóxi Araldite ®; d) aplicação da resina; e) peça após secagem; f) amostra resinada e lixada.	42
Figura 4.4. Etapas de limpeza ultrassônica (a) e decapagem química (b) dos substratos.	44
Figura 4.5. Etapas de preparação do banho eletrolítico: a) pesagem dos reagentes; b) agitação do banho; c) ajuste de pH com HCl.	46
Figura 4.6. Relação entre densidade de corrente e microdureza.....	47
Figura 4.7. Sistema da eletrodeposição com corrente pulsada.....	48
Figura 4.8. Representação das trilhas obtidas no ensaio.....	51
Figura 5.1. Micrografias da preparação da superfície do aço AISI 1010: a) amostra usinada; b) amostra lixada; c) polida; d) amostra após decapagem química.	53
Figura 5.2. Imagem de MEV das nanopartículas de Nb ₂ O ₅	54
Figura 5.3 Difrátograma do pó de pentóxido de nióbio.....	55
Figura 5.4. Análise XPS do revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC.....	56
Figura 5.5. MEV da seção transversal dos revestimentos com pentóxido de nióbio: a) ZnNi CC; b) ZnNi- Nb ₂ O ₅ CC; c) ZnNi PC; d) ZnNi- Nb ₂ O ₅ PC;	57
Figura 5.6. MEV das amostras x500 SEI. a) revestimento ZnNi CC; b) revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC; c) ZnNi PC; d) ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC;.....	58
Figura 5.7. MEV das amostras x500 SEI. a) revestimento ZnNi CC; b) revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC; c) ZnNi PC; d) ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC	60
Figura 5.8. DRX dos substratos revestidos.	61
Figura 5.9. Microdureza dos revestimentos.....	63
Figura 5.10. Microdureza dos revestimentos nas extremidades.	63
Figura 5.11. Teste de desgaste de substratos com e sem decapagem química.....	65

Figura 5.12 Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 3 N. a) Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC; d) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC;.....	66
Figura 5.13. Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 4N. a)Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC; d) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC.....	68
Figura 5.14. Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 5 N. a) Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC; d) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC.....	69
Figura 5.15. Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 6 N. a) Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC; d) Revestimento ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição química do aço SAE 1010.	17
Tabela 3.2. Ensaio de desgaste em revestimentos de matriz ZnNi.	19
Tabela 3.3. Comparação entre valores inicial e final das propriedades mecânicas em revestimentos com aço.	21
Tabela 3.4. Comparação entre valores inicial e final das propriedades mecânicas em revestimentos com matriz ZnNi.	23
Tabela 3.5. Densidades de corrente utilizados na eletrodeposição de ZnNi.	29
Tabela 3.6. Pré-tratamento superficial na eletrodeposição com substrato de aço.	31
Tabela 3.7. Exemplos de composição de banhos eletrolíticos.	33
Tabela 3.8. Influência dos surfactantes na composição do banho. Fonte: Ozga et al. [29].	37
Tabela 4.1. Composição química do substrato.	40
Tabela 4.2. Parâmetros do banho eletrolítico.	44
Tabela 4.3. Parâmetros utilizados na eletrodeposição.	46
Tabela 4.4. Parâmetros utilizados no ensaio de dureza Vickers.	50
Tabela 4.5. Parâmetros utilizados nos testes com tribômetro.	50
Tabela 5.1. Composição química dos revestimentos obtidos por espectroscopia de energia dispersiva.	55
Tabela 5.2. Médias de coeficiente de atrito obtidas.	71

LISTA DE ABREVIATURAS

DC	Corrente contínua
DRX	Difração de raios-X
EDS	Energia dispersiva de raios-X
HKL	Unidade de Dureza Knoot
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Argila montmorilonita
MO	Microscopia óptica
PC	Corrente pulsada
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA OU ESTADO DA ARTE	17
3.1 Aço Baixo Carbono	17
3.1.1 Resistência ao Desgaste	17
3.1.1.1 Ensaios de Desgaste.....	19
3.2 Revestimentos Nanocompósitos em Aço	20
3.2.1 Revestimento Nanocompósitos com Matriz ZnNi	22
3.2.2 Revestimento Nanocompósitos Metal-Óxido.....	23
3.3 Pentóxido de Nióbio	24
3.3.1 Síntese das Nanopartículas de Pentóxido de Nióbio	26
3.4 Método de Eletrodeposição	27
3.4.1 Preparação Superficial	30
3.4.2 Banho Eletrolítico	32
3.4.3. Fatores que Afetam a Eletrodeposição	34
3.4.3.1. Densidade de Corrente	35
3.4.3.2. Efeito da Concentração, Forma e Tamanho das Nanopartículas	35
3.4.3.3. Efeito do pH.....	36
3.4.3.4. Efeito do Surfactante	36
3.4.3.5. Efeito da Agitação	38
3.4.3.6. Efeito da Temperatura	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Preparação dos Eletrodos	40
4.2 Obtenção da Carga	42
4.3 Pré-tratamento de Superfície do Substrato	43
4.4 Composição do Banho Eletrolítico	44
4.5 Processo de Eletrodeposição.....	46
4.6 Caracterização dos Revestimentos.....	48
4.6.1 Caracterização Microestrutural e Morfológica	48
4.6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48

4.6.1.2 Espessura por MO.....	49
4.6.1.3 Composição por EDS e XPS	49
4.6.1.4 Fases por DRX.....	49
4.6.2 Caracterização Mecânica	49
4.6.2.1 Ensaio de Microdureza	50
4.6.2.2 Ensaio de Desgaste	50
5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	53
5.1 Caracterização Microestrutural do Substrato	53
5.2 Caracterização Microestrutural das Nanopartículas	54
5.3 Caracterização Microestrutural dos Revestimentos Obtidos	55
5.3.1 Composição Química e Espessura dos Revestimentos	55
5.3.1 Morfologia dos Revestimentos	58
5.3.1 Espectro DRX dos Revestimentos	60
5.3.1 Microdureza dos Revestimentos	62
5.3.1 Resultados dos Ensaio de Desgaste	64
6 CONCLUSÕES	73
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
8 REFERÊNCIAS	75
8.1 Referências Nominais	75
8.2 Referências por Estrato.....	81
8.3 Referências por Qualis	82
8.4 Referências por Data dos artigos	82

1 INTRODUÇÃO

Os estudos na área de engenharia de superfícies recebem grande importância devido ao aprimoramento que as modificações superficiais fornecem aos materiais. Com um mercado global que tem a necessidade de proporcionar às peças e equipamentos maior vida útil com baixo custo para suportar solicitações severas e assim manter seu alto desempenho, os tratamentos superficiais tornam possível o aumento das propriedades mecânicas de diversos materiais. A modificação de superfície utilizando o método da eletrodeposição permite melhorar o desempenho do material através da melhora de desempenho da camada superficial, sem que o substrato sofra alteração [1].

Muitos pesquisadores estão buscando na nanotecnologia, alternativas para melhorar as propriedades mecânicas de diversos tipos de materiais. Uma alternativa viável é a incorporação de nanopartículas em revestimentos eletrodepositados em substratos de baixo valor agregado, como o aço baixo carbono, já que estes revestimentos podem ser utilizados para o aumento da resistência ao desgaste e da resistência à corrosão [2], gerando uma melhoria nas propriedades químicas e mecânicas do material.

O método da eletrodeposição tem sido descrito como um processo simples, fácil de controlar, barato e de alta eficiência [3], apresentando bons resultados em modificação de superfície com nanopartículas e boa ligação entre o revestimento e o substrato [4]. Além disso, é descrita como uma forma de reduzir os custos para melhorar o desempenho econômico já que permite a deposição na superfície de um substrato com custo competitivo para obter propriedades similares à materiais mais nobres [5]. O emprego desse método implica um cuidado na preparação superficial e na seleção dos parâmetros do banho eletrolítico, pois a variação dos parâmetros da eletrodeposição influencia significativamente na obtenção das propriedades finais do material revestido [6].

Dentre os revestimentos utilizados, as ligas ZnNi são capazes de proteger substratos de aço com baixo custo, sendo de interesse comercial por proporcionarem boa proteção contra a corrosão devido ao efeito sinérgico entre o Zn e Ni no aumento de desempenho de corrosão desta liga quando o revestimento apresenta uma faixa de 10 a 14% em peso de níquel [7]. Além disso, muitos nanocompósitos são obtidos

utilizando as ligas ZnNi como matriz por apresentarem boa adesão de partículas no substrato e melhoria na soldabilidade e na conformabilidade do aço [8].

Estudos com revestimentos nanocompósitos com matriz metálicas têm sido utilizados devido a suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, que quando combinadas podem gerar alto módulo de elasticidade, excelente resistência ao desgaste [1], coeficientes desejáveis de expansão térmica, alta resistência específica, boa condutividade e dureza elevada. As técnicas empregadas para a fabricação de revestimentos nanocompósitos com matriz metálica consistem em fundição por compressão, galvanoplastia, eletrodeposição, injeção de metal líquido e metalurgia do pó [9].

Uma grande variedade de cargas com dimensões nanométricas tem sido utilizada na obtenção de nanocompósitos de matriz metálica, dentre elas destacam-se os incorporados nas matrizes metálicas, óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) carbetos (SiC , WC), nitretos (Si_3N_4 , NB , TiN), sulfuretos (WS_2 , MoS), grafeno, diamante ou grafite. A incorporação destas nanopartículas quando altamente dispersas em um revestimento matriz, melhoram a resistência mecânica consideravelmente [10]. Além das nanopartículas metálicas, as nanopartículas cerâmicas (Nb_2O_5 , ZnO , ZrO) e poliméricas (nanotubos de carbono, MMT) também têm sido bastante estudadas conforme as propriedades mecânicas e anticorrosivas que se deseja obter.

Os materiais contendo nióbio ganharam destaque devido as aplicações especiais em que esse metal pode ser utilizado. Alguns estudos sobre a obtenção de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas vêm sendo realizados com o intuito de aumentar a resistência mecânica e tenacidade de aços baixo carbono. No entanto, ainda não existe uma vasta gama de trabalhos dedicados ao estudo da melhoria das propriedades mecânicas dos materiais através dos revestimentos com óxidos de nióbio.

Anteriormente foram estudadas muitas aplicações com óxidos de titânio e óxidos de silício, que demonstraram bom desempenho frente à corrosão e comportamento mecânico [11]. Porém, dadas as boas propriedades do nióbio e o fato do Brasil possuir as maiores reservas conhecidas de nióbio, é importante que óxidos de nióbio sejam estudados e explorados.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pode ser obtido através síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, que faz com que as partículas mais próximas a parede do

reator atinjam um tamanho de grão maior que as partículas do meio do reator, onde há temperaturas menores, gerando uma distribuição de partículas homogênea. O controle preciso sobre as condições de síntese hidrotérmica é a chave para o sucesso da preparação de materiais nanoestruturados com as características desejáveis.

Neste estudo, foram desenvolvidos revestimentos com ZnNi em substratos de aço carbono SAE 1010 e posteriormente, foram desenvolvidos revestimentos com pequenas quantidades de pentóxido de nióbio no banho eletrolítico para investigar a ocorrência de uma melhoria das propriedades mecânicas do aço, avaliar o efeito do Nb_2O_5 na morfologia dos revestimentos ZnNi e o desempenho tribológico dos revestimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a utilização de nanocompósitos ZnNi-Nb₂O₅, com o propósito de melhorar as características morfológicas e as propriedades mecânicas do revestimento para proteger o substrato de aço baixo carbono.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver revestimentos nanocompósitos de ZnNi-Nb₂O₅ por eletrodeposição sobre substrato de aço baixo carbono;
- Selecionar a composição ideal do banho utilizado na obtenção dos revestimentos ZnNi padrão;
- Definir os parâmetros de eletrodeposição, incluindo: temperatura do banho; agitação; pH; densidade de corrente e tempo.
- Avaliar as características morfológicas, estruturais e mecânica dos revestimentos obtidos, utilizando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), difração de raios-X (DRX), ensaios de dureza e ensaios tribológicos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA OU ESTADO DA ARTE

Este capítulo apresenta o estado da arte do trabalho, abordando aspectos relativos ao aço baixo carbono, suas propriedades mecânicas e resistência ao desgaste e descreve os nanocompósitos relevantes para o estudo, tal como o método de eletrodeposição e os parâmetros que influenciam na obtenção dos revestimentos.

3.1 Aço Baixo Carbono

O aço consiste em uma liga metálica composta de ferro e carbono extremamente essencial na indústria mecânica. O aço baixo carbono constitui 90% da produção de aço e possui teor de carbono menor que 0,30% em peso, possuindo baixa dureza em certas condições de serviço em comparação aos outros aços, porém possui alta tenacidade, alta ductilidade, boa usinabilidade e soldabilidade, além de apresentar baixo custo de produção. A Tabela 3.1 mostra a composição química típica de um aço SAE 1010 conforme a norma ABNT NBR NM 87.

Muitas soluções foram encontradas para melhorar as propriedades do aço como a otimização dos processos de fabricação, a adição dos elementos de liga (Mg, Ni, Cr, Mo, Vn, Tg, Si) e a utilização de tratamentos térmicos. Atualmente, revestimentos nanocompósitos têm sido utilizados como uma opção para prolongar a vida útil de diversos tipos de aços [12].

Tabela 3.1. Composição química do aço SAE 1010.

Aço	% C	%Mn	%S	%P
1010	0,08 – 0,13	0,30 – 0,60	0,05 (máx)	0,03 (máx)

3.1.1 Resistência ao Desgaste

O processo de desgaste é a principal causa da redução da vida útil de máquinas e equipamentos, sendo responsável pela origem de defeitos e redução de camadas superficiais através da perda de partículas por atrito ou deterioração do material.

Diversos materiais foram desenvolvidos ao longo dos anos com o intuito de aumentar a resistência do aço e retardar seu desgaste. Após várias soluções serem exploradas, tais como os tratamentos térmicos dos aços e a utilização dos diversos elementos de liga, também está sendo estudada a obtenção de revestimentos nanoestruturados tendo em vista as vantagens que podem ser obtidas.

A estrutura das nanopartículas, assim como a rugosidade, tamanho de grão e composição de fase são fatores que podem influenciar na resistência ao desgaste de um material. Por este motivo, as técnicas de revestimento com nanocompósitos estão sendo consideradas eficazes na proteção ao desgaste de materiais metálicos e aumento da durabilidade [13].

Um dos fatores que aumentam a resistência ao desgaste através do revestimento com nanocompósitos é o aumento da dureza do material [14], que depende tanto das características dos particulados (quantidade e qualidade de distribuição) quanto das propriedades da matriz (elementos de liga, estrutura de fase, tamanho de grão) [15]. Isto ocorre porque a incorporação de partículas com pequenas granulometrias aumentam a taxa de nucleação e dificultam o escorregamento através dos contornos de grão, resultando no aumento da dureza dos materiais [16].

Roosali et al. [15] conseguiram um acréscimo na resistência ao desgaste do revestimento nanocompósito de matriz de NiFe em substrato de cobre, através da incorporação de nanopartículas de material cerâmico duro (Cr_2O_3) pelo método da eletrodeposição. De acordo com os resultados obtidos, as nanopartículas de Cr_2O_3 incorporadas no depósito aumentaram a microdureza e geraram mais contornos de grãos, o que dificulta fortemente o movimento de discordâncias e diminui a deformação plástica dos revestimentos pela formação de cristalitos menores. Os autores ressaltaram no estudo que uma introdução de partículas de reforço em escala nanométrica pode resultar em melhorias adicionais na dureza de revestimentos em comparação com partículas em escala micro.

Jhavad et al. [17] realizaram uma análise tribológica em revestimentos nanocompósitos por spray eletrostático com camadas múltiplas de YSZ-TiN-SiC que são responsáveis pelo aumento de resistência ao desgaste de diversos materiais. O acréscimo na resistência ao desgaste foi atribuído ao comportamento frágil do revestimento nanocompósito, pelo fornecimento de resistência ao surgimento de

trincas devido à redução na densidade de discordâncias nos contornos de grãos, o que também gera boa tenacidade e resistência à deformação plástica.

3.1.1.1 Ensaios de Desgaste

As características de ligação interfacial determinam a resistência coesiva dos revestimentos, dado que a interface dos materiais compósitos é o principal meio de transferência da carga de tensão da matriz para a fase de reforço [18]. Deste modo, testes de adesão e aderência do material são empregados no desenvolvimento de revestimentos nanocompósitos. Os ensaios de desgaste também são importantes para a caracterização dos revestimentos pois a estimativa da resistência ao desgaste demonstra a melhoria nas propriedades do material.

Para teste de desgaste do substrato de aço revestido com ZnCuSn-TiO₂, Gao et. al [10] realizaram o teste de desgaste por deslizamento a seco com uma esfera de aço em condições ambientais. Foi aplicada uma carga ao longo de uma distância de deslizamento obtendo-se linhas rasas e uniformes, e posteriormente, uma área de menor contato entre a esfera de aço e o revestimento foi indicada como área de maior valor de dureza. Concluiu-se que o principal mecanismo de desgaste do revestimento ZnCuSn é o desgaste adesivo, muito comum entre revestimentos com metais galvanizados.

Já a resistência a adesão consiste na adesão mútua entre diferentes superfícies, que dependem de interações interfaciais e quanto maior seu valor, menor a incidência de falhas na aplicação do revestimento [19]. A Tabela 3.2 mostra as características de alguns ensaios utilizados após a fabricação de revestimentos nanocompósitos em substratos de aço.

Tabela 3.2. Ensaios de desgaste em revestimentos de matriz ZnNi.

Substrato	Revestimento	Ensaio	Instrumento	Carga	Distância de deslizamento	Ref
Aço SAE 1006	ZnNi	Teste de desgaste alternativo linear com	Bola de safira de ¼ in	4 N	12 mm (v = 3 mm/s)	[20]

		deslizamento a seco				
Aço Carbono St57	ZnNi	Teste de desgaste alternativo linear com deslizamento a seco	Pino de aço 5 mmx20 mm	3 N	200 mm (v = 0,1 mm/s)	[21]
Aço leve	ZnNi-Al ₂ O ₃	Teste de desgaste pino sobre disco com deslizamento a seco	Bola de zircônia 6,0 mm	0,6 N	(tempo de 5 min de abrasão)	[16]
Aço macio	ZnNi-Al ₂ O ₃	Método pino no disco	-	10 N	400 m (v = 10 mm/s)	[22]
Aço macio	ZnCuSn-TiO ₂	Desgaste por deslizamento a seco (3x)	Bola de aço 9,58mm	3 N	3 m	[10]

A Tabela 3.2 mostra que a maioria dos ensaios utilizados para teste de desgaste de revestimentos ZnNi são realizados com deslizamento a seco e cargas entre 3 N e 10 N. Através destes são obtidos os coeficientes de atrito entre o revestimento e a esfera (método pino sobre disco), pois o atrito é uma resposta do sistema tribológico importante para a investigação do comportamento de desgaste na camada de revestimento.

3.2 Revestimentos Nanocompósitos em Aço

Os revestimentos nanocompósitos têm sido estudados para diversos tipos de aplicações, dado que esta modificação de superfície consiste em uma alternativa viável quanto à melhoria de desempenho de um material, pelo fato de que as estruturas interfaciais de tamanho nano afetam significativamente suas propriedades mecânicas [23].

Um tamanho de partícula pequeno (≤ 100 nm) utilizado no desenvolvimento de revestimentos nanoestruturados pode resultar na melhoria de algumas propriedades em comparação com as estruturas de granulação grosseira de revestimentos convencionais [5]. Com o objetivo de servir como camada de proteção, estes revestimentos podem aumentar a produtividade de equipamentos e elementos de máquinas, estender a vida útil de ferramentas de corte e ferramentas de conformação devido a melhora das suas propriedades tribológicas. Além de melhorar a eficiência e durabilidade com custos relativamente baixos [17].

Mejía et al. [24] desenvolveram revestimentos em substratos de aço inoxidável AISI 420 e conseguiram melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão em aplicações biomédicas utilizando partículas de TiAlN dopadas com nanopartículas de Ag e Cu, através do método de deposição de pulverização por magnetron. As nanopartículas de Ag e Cu proporcionaram um potencial bactericida ao aço inox 304 possibilitando sua aplicação em instrumentação cirúrgica e odontológica.

Radwan [5] e seus colaboradores, incorporaram partículas de AlN em revestimentos nanocompósitos de Ni-B utilizando a eletrodeposição em substrato de aço macio. Conclui-se que nanopartículas com baixo coeficiente de expansão térmica e estabilidade química, como o AlN, contribuem para a proteção contra corrosão. A Tabela 3.3 cita alguns estudos onde houve o acréscimo de dureza no material, após a fabricação de revestimentos.

Tabela 3.3. Comparação entre valores inicial e final das propriedades mecânicas em revestimentos com aço.

Substrato	Revestimento	Método	Inicial	Final	Ref
Aço macio	ZnCuSn-TiO ₂	Eletrodeposição	110 HV ₅₀	382 HV ₅₀	[10]
Aço AISI 4140	TiO ₂ -CNTs	Pulverização a plasma	-	Aumento de 38,6 % microdureza	[18]
Aço macio	NiB-AlN	Eletrodeposição	6,52 Gpa (Resistência ao desgaste)	9,3 Gpa – 17,1 Gpa	[5]
Aço macio	Zn-Nb ₂ O ₅	Eletrodeposição	48 HV	200 HV	[25]

Aço macio revestido com Ni	Ni-Nb ₂ O ₅	Eletrodeposição	31 HKL	42 HKL	[26]
----------------------------------	-----------------------------------	-----------------	--------	--------	------

A Tabela 3.3. mostra que a incorporação da fase de reforço com nanopartículas em revestimentos compósitos pode fazer com que os valores finais de microdureza e resistência ao desgaste sejam aumentados em comparação aos valores iniciais de microdureza, obtidos sem nanopartículas.

3.2.1 Revestimento Nanocompósitos com Matriz ZnNi

Os revestimentos eletrodepositados com partículas de Ni têm sido amplamente utilizados para melhorar a resistência à corrosão, a ductilidade, a dureza e a resistência ao desgaste de materiais. Porém, para algumas aplicações o desempenho de revestimento com partículas de Ni puro pode não atender às demandas, fazendo com que seja necessário revestimentos compostos com reforços incorporados ao Ni puro eletrodepositado para se obter uma melhoria nas propriedades tribológicas do material. A adição de nanocompósitos a base de Ni é diretamente relacionada com o aumento da resistência mecânica e resistência ao desgaste devido ao processo de refinamento de grãos [27], além de alto ponto de fusão, alta estabilidade química e resistência à corrosão [28].

O zinco por outro lado, é um material muito interessante na aplicação de revestimentos por melhorar a resistência à corrosão e proteger o aço [29]. Sendo assim, a combinação de ZnNi na fabricação de revestimentos é bastante promissora do ponto de vista de melhoria das propriedades de corrosão e das propriedades mecânicas dos metais [30].

Diferentes técnicas vêm sendo estudadas para o desenvolvimento de revestimentos com ZnNi, tal como sol-gel, método modelo, pirólise de pulverização, galvanoplastia e deposição química em fase vapor. A eletrodeposição é considerada uma solução de baixo custo para deposição de alta qualidade [31].

Alguns autores definem a eletrodeposição de revestimentos de ZnNi como um processo de co-deposição anômala, em que os íons de metais menos nobres (Zn²⁺) são preferencialmente reduzidos, fazendo com que o metal menos nobre se deposite

sobre o metal mais nobre. Asseli [31] e seus colaboradores explicaram em seu estudo sobre a nucleação e crescimento de grão em depósitos a base de ZnNi, que a deposição de Zn é termodinamicamente mais favorável que a de níquel.

Os revestimentos inorgânicos à base de níquel são considerados promissores devido às características apresentadas em relação à proteção contra corrosão e desgaste de componentes de aço [5]. A Tabela 3.4 mostra estudos em que houve acréscimo da dureza com revestimentos nanocompósitos de matriz ZnNi.

Tabela 3.4. Comparação entre valores inicial e final das propriedades mecânicas em revestimentos com matriz ZnNi.

Revestimento Nano	Material do substrato	Método	Inicial	Final	Ref
ZnNi-Al ₂ O ₃	Aço leve	Eletrodeposição com sol-gel	237 ± 6,6 HV ₁₀₀	312 ± 12,7 HV ₁₀₀	[16]
ZnNi-Al ₂ O ₃	Aço macio	Eletrodeposição	538 HV	750 HV	[22]
ZnNi-TiO ₂	Aço DINC25 AISI 1025	Eletrodeposição	253 HV	876 HV	[6]

A Tabela 3.4 mostra que em revestimentos compósitos fabricados com matriz ZnNi, a incorporação de nanopartículas também faz com que haja alteração nas propriedades finais de dureza dos revestimentos.

3.2.2 Revestimento Nanocompósitos Metal-Óxido

Os revestimentos superficiais com adição de nanopartículas de óxidos possuem potencial para diversas aplicações, desde a otimização do processamento de materiais até a melhoria de propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e ópticas [32]. Por este motivo, é importante que se obtenha o conhecimento necessário sobre a utilização de partículas de óxidos para melhorar estas propriedades no revestimento.

Nanopartículas de óxidos como o CeO₂, Ti₂O₃ e La₂O₃ foram utilizados em compósitos de matriz metálica por apresentarem excelentes desempenhos físico e químico, já que ao serem incorporados em matrizes metálicas, estas partículas

melhoram tanto as propriedades mecânicas de dureza e resistência ao desgaste, quanto conferem ao material um aumento na estabilidade química, ou seja, aumento da resistência à corrosão e estabilidade térmica [4]. Alguns estudos mostram que adicionar pequenas quantidades de nanopartículas de óxidos aos revestimentos também pode melhorar a resistência à oxidação no longo prazo [33].

Yan e colaboradores [34] utilizaram óxido de grafeno em nanocompósitos a base de níquel para melhorar a dispersão de nanopartículas de TiN na eletrodeposição pulsada e aprimoraram a dureza e a resistência ao desgaste do revestimento devido ao refinamento de grão que o óxido de grafeno promoveu.

Zakeri et. al. [35] estudaram o efeito de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) em um revestimento nanocompósito de matriz NiCoCrAlY e observou-se que a taxa de oxidação foi 87% menor após à incorporação de nano- CeO_2 , que foi atribuída à dispersão das partículas nos contornos de grão.

3.3 Pentóxido de Nióbio

O nióbio (Nb) é um metal com elevada resistência à corrosão, elevado ponto de fusão e possui propriedades de supercondutividade em temperaturas baixas. O Brasil destaca-se em contexto mundial no que diz respeito as reservas exploráveis de nióbio, possuindo um percentual de 80,2% de nióbio do mundo e mais de 88% da produção mundial [36]. Por este motivo, espera-se que além da comercialização do nióbio processado em ferro-nióbio e óxidos de nióbio, outras aplicações sejam desenvolvidas para uso em instrumentos médicos, óticos, tecnologias para a indústria automobilística e petroquímica e demais aplicações.

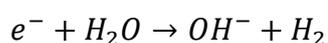
Os óxidos de nióbio possuem diversas estequiometrias, como o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). O pentóxido de nióbio é o estado mais estável termodinamicamente do sistema nióbio-oxigênio e um material promissor em várias aplicações catalíticas por ser um semicondutor com acidez superficial forte devido aos cátions de valência em sua superfície e apresentar polimorfismo estrutural, o que gera diferentes propriedades físico-químicas, incluindo propriedades eletrônicas, magnéticas, sensoriais e elétricas [37]. As propriedades do Nb_2O_5 dependem dos parâmetros de síntese utilizados, podendo produzir muitas

propriedades diferentes. Geralmente, possui uma cor branca sob forma de pó e estrutura polimórfica.

Silva et al [38] processou nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ por torção de alta pressão à temperatura ambiente para incorporá-los em revestimentos metálicos. O estudo demonstrou que pequenas adições de Nb₂O₅ aumentam drasticamente a dureza do alumínio comercialmente puro pelo acentuado refinamento de grãos da matriz de Al em escala nanométrica e pela segregação de Nb metálico ao longo dos contornos de grãos.

Jha et al [39] explicam que apesar da eletrodeposição direta de nanopartículas de Nb₂O₅ a partir de precursores dissolvidos no banho ser um método atraente para o desenvolvimento de revestimentos em diversos materiais, poucos autores realizaram esse processo, pois a eletrodeposição de óxidos de nióbio NbOX é complicada devido ao potencial de redução negativo dos íons Nb^{3+} (-1,1 V) que gera a evolução de H₂ em solução aquosa.

Lee [40] explica em seu estudo sobre a deposição eletroquímica do pentóxido de nióbio diretamente no substrato a partir de precursores dissolvidos no banho que a geração de OH⁻ na solução aquosa, dada pela reação:



faz com que o pH da solução aumente localmente perto do eletrodo e precipite as partículas de Nb₂O₅ abaixo do eletrodo de trabalho. O autor também fala que a evolução de H₂ é geralmente acompanhada por uma formação grande e muito rápida de pequenas bolhas na superfície do eletrodo e explica que essas bolhas de H₂ retiram imediatamente qualquer filme formado durante a eletrodeposição dando origem aos precipitados de Nb₂O₅. Zhitomirsk [41] menciona em seu estudo sobre a deposição eletrolítica de óxidos de nióbio que o próprio óxido de nióbio gera sais que reagem com a água e formam precipitados.

Mohan e colaboradores [26] desenvolveram revestimentos nanocompósitos de Ni-nanoNb₂O₅ utilizando banho de sulfato e ácido bórico, e usou uma concentração relativamente pequena de nanopartículas, apesar de citarem que as propriedades dos revestimentos dependem principalmente da quantidade de nanopartículas nos revestimentos. Os resultados mostraram que na eletrodeposição com 1 g/L de Nb₂O₅

na solução do banho ocorreu a incorporação de 1% das partículas na matriz metálica em corrente contínua (DC) e 9% das partículas em corrente pulsada (PC). Já com uma concentração de 0,25 g/L ou 0,5 g/L de Nb_2O_5 , a incorporação da carga é a mesma tanto para corrente contínua (DC) quanto pulsada (PC). E com uma concentração de 0,75 g/L houve a incorporação de 4% das nanopartículas. É importante ressaltar que o autor utilizou agitação magnética por 24hs para a melhorar a dissolução do Nb_2O_5 no banho eletrolítico.

Oluyori e colaboradores [25] desenvolveram revestimentos nanocompósitos de Zn-nano Nb_2O_5 utilizando banho de sulfato e aditivos orgânicos (glicina e tiourea), além de cloreto de cetilpiridínio. Neste estudo, também foi utilizada agitação magnética por um longo período para promover a dissolução de Nb_2O_5 e a concentração de carga é considerável. Além disso, foi utilizada corrente pulsada durante a eletrodeposição.

3.3.1 Síntese das Nanopartículas de Pentóxido de Nióbio

As propriedades físicas do pentóxido de nióbio dependem do método de síntese desse material [37]. Os métodos convencionais utilizados para a síntese de nanopartículas incluem a síntese hidrotérmica/solvotérmica, síntese sonoquímica, síntese assistida por micro-ondas e síntese mecanoquímica. Porém, estes métodos podem apresentar problemas nos parâmetros de síntese, tal como alta pressão, alto consumo de energia, alta temperatura, processo de síntese complicado, e necessidade de equipamentos de reação específicos [42]. Por este motivo, é importante que o método de síntese das nanopartículas seja bem definido conforme o objetivo do estudo.

Existem diversos métodos de síntese de nanopartículas, sendo as técnicas de rota hidrotérmica, sol-gel, co-precipitação e spray de pirólise bastante utilizadas na literatura. Dentre estes, a síntese hidrotérmica tem sido escolhida por muitos autores por apresentar várias vantagens como facilidade de síntese e baixo custo [43]. Além disso, as técnicas hidrotérmicas permitem a produção direta da estrutura cristalina, sem a necessidade de recozimento. A irradiação de micro-ondas diminui o tempo de processamento podendo ser utilizada em aplicações para a indústria [44] e garante uma distribuição mais homogênea do tamanho de partícula obtida pelo aquecimento uniforme.

A técnica de processamento empregada na síntese de nanopartículas de pentóxido de nióbio tem uma influência significativa em suas características microestruturais, já que contribui para as propriedades de dispersão da fase de reforço na matriz e na natureza do reforço/matriz.

Carreira B. e colaboradores [45] descreveram a síntese de óxidos de nióbio pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e avaliaram suas características catalisadoras em reações de oxidação de álcoois terpênicos. O estudo mostrou que os principais efeitos dos parâmetros de síntese foram a temperatura, carga oxidante e catalisador.

Ruwer et al. [44] utilizou o método hidrotérmico assistido por microondas para a obtenção de eletrodos nanoestruturados de pentóxido de nióbio através de placas de nióbio de 1 cm². Para tal, as placas foram colocadas em uma solução de fluoreto de amônio (NH₄F) e submetidas ao tratamento no forno micro-ondas durante 1 h e 2 h, com temperatura de 175 °C e 200 °C. O estudo mostrou que além da irradiação de micro-ondas permitir que o nióbio seja oxidado à Nb₂O₅, foi possível obter morfologia homogênea em escala nano do óxido em um tempo relativamente menor que o encontrado na literatura, sendo a técnica mais barata e rápida para a produção de Nb₂O₅ homogêneo.

3.4 Método de Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica de modificação de superfície bastante utilizada na fabricação de revestimentos com nanopartículas e possui diversas aplicações. Durante a eletrodeposição, pode-se utilizar corrente contínua (DC) ou corrente pulsada (PC) [15] para a incorporação das nanopartículas.

O processo de deposição eletrolítica necessita de uma célula eletrolítica contendo um eletrólito, constituído de sais iônicos (banho eletrolítico) e um contra eletrodo conectados por uma fonte de energia geradora de corrente, conforme mostra a Figura 3.1, sendo conduzida em solução com temperaturas geralmente entre 25 °C e 60 °C. O substrato do material a ser revestido é imerso na célula e ao ser conectado ao terminal negativo faz com que íons sejam atraídos, formando o depósito em sua superfície. Este processo se torna uma eletrocodeposição quando mais de um elemento é depositado na superfície do substrato.

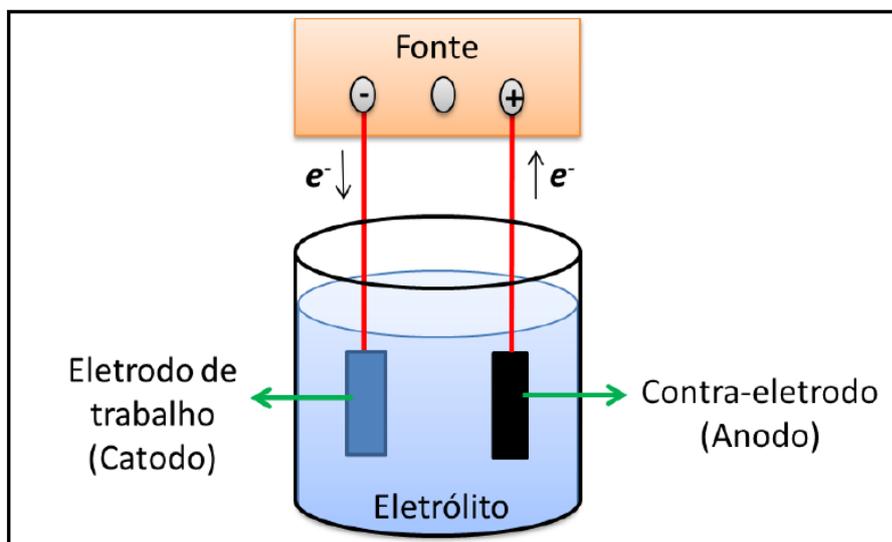


Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição de revestimentos metálicos [4].

Durante a eletrodeposição, o substrato é polarizado negativamente de modo que os íons metálicos de carga positiva presentes na solução eletrolítica são atraídos em direção à sua superfície. Isto faz com que se forme um filme compacto, denso e fortemente aderido ao substrato, cuja espessura pode ser controlada pela densidade de corrente utilizada e pelo tempo de eletrodeposição. O ânodo da célula eletrolítica pode ser de um material nobre que não se dissolva durante a eletrodeposição ou do mesmo material a ser depositado para que durante a dissolução do ânodo, os íons liberados não alterem significativamente a composição do banho.

Em comparação com outros métodos de fabricação de revestimentos, a técnica de eletrodeposição oferece várias vantagens, como baixo custo, simplicidade de execução, alta taxa de produção, possibilidade de fabricação de revestimento com tamanho de grão abaixo de 20 nm, e facilidade de converter o processo do laboratório para aplicação industrial [11,15].

Além disso, esse método possibilita a geração de vários tipos de revestimentos já que um único tipo de partícula pode ser envolvido em diferentes matrizes e um tipo de matriz é capaz de comportar várias partículas de diferentes propriedades, assim como a modificação do eletrólito ou dos parâmetros de deposição possibilitam o desenvolvimento de materiais com diversas propriedades.

A Figura 3.2 descreve os processos que ocorrem durante a eletrodeposição com nanopartículas dispersas no eletrólito. Já a Tabela 3.5 mostra as densidades de corrente utilizadas na eletrodeposição de ZnNi. A dispersão física de partículas inertes no eletrólito e a eletromigração das partículas em direção à superfície do cátodo são dois processos que comumente ocorrem durante a obtenção de nanocompósitos de matriz metálica obtidos por eletrodeposição.

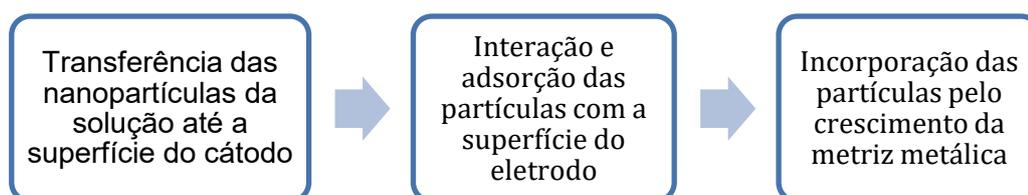


Figura 3.2. Processos que ocorrem durante a incorporação de nanopartículas em revestimentos obtidos por eletrodeposição.

A dispersão de nanopartículas no depósito consiste em uma técnica importante para a obtenção de revestimentos uniformes. Alguns métodos de dispersão são utilizados na eletrodeposição, como a vibração ultrassônica, para que a aglomeração de nanopartículas seja reduzida [16].

Tabela 3.5. Densidades de corrente utilizados na eletrodeposição de ZnNi.

Substrato	Revestimento	Frequência de pulso	Densidade de corrente	Temperatura (°C)	Ref.
Cobre	ZnNi	Pulsada	1-3,6 A/cm ² (corrente de pico)	40	[8]
Aço	ZnNi-Al ₂ O ₃	Constante	18 A/dm ²	30	[22]
Aço	ZnNi-TiO ₂	Constante	3,5 A/dm ²	35 ± 1	[6]

Aço	ZnNi-TiO ₂	Constante	30–50 mA/cm ²	20	[16]
-----	-----------------------	-----------	-----------------------------	----	------

Baosong et al. [4] estudaram a influência de diferentes ciclos de trabalho (*duty cycles*) na eletrodeposição pulsada de nanocompósitos de NiB-TiC/Y₂O₃ e os respectivos comportamentos de corrosão e desgaste. Ao longo do estudo, constatou que o ciclo de trabalho não afeta a composição da fase, e que a intensidade de pico está relacionada com o tamanho do cristalito. Porém, foi constatado que ciclos de trabalho muito elevados aumentaram significativamente a rugosidade da superfície. Além disso, observaram a existência de um “efeito de descarga de ponta” durante o processo de eletrodeposição, gerado pela geometria do substrato, onde íons metálicos são adsorvidos preferencialmente nas “pontas” e justificou a existência de protuberâncias celulares e aglomerados pela elevada e rápida taxa de crescimento de grãos nessas regiões. Indicou ainda, que um ciclo de trabalho de 30% durante a eletrodeposição gerou a melhor resistência ao desgaste das amostras e uma menor perda de volume nos testes de desgaste.

3.4.1 Preparação Superficial

A formação de defeitos na superfície dos revestimentos é causada pelo acúmulo de sujeira, contaminação e imperfeições no substrato [24]. Deste modo, uma adequada preparação superficial do substrato de aço baixo carbono é necessária para a obtenção de um bom revestimento. A limpeza ultrassônica pode ser realizada com acetona, álcool e água destilada [46].

As soluções ácidas como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico são comumente usadas para remover impurezas e produtos de corrosão de substratos de aço baixo carbono [46], enquanto que a remoção de contaminantes na superfície pode ser realizada por ultrassom com acetona [47].

Em seu estudo sobre revestimentos nanocompósitos a base de Ni, D. Zhang et al. [13] utilizou aços AISI 1045 como substrato, que foram polidos com lixas 100, 200, 300, 400, 600, 1000 para posterior limpeza ultrassônica com acetona para remover resíduos de gordura. Deng et al. [23] realizou a limpeza ultrassônica do substrato de metal em solução alcoólica por 15 min em temperatura ambiente antes da deposição

de nanocompósitos de WN_x . A Tabela 3.6 cita alguns pré-tratamentos superficiais realizados em substratos de aço.

Tabela 3.6 Pré-tratamento superficial na eletrodeposição com substrato de aço.

Substrato	Composição do revestimento	Pré-tratamento superficial	Ref.
Aço baixo carbono laminado a frio	ZnNi	<ul style="list-style-type: none"> • Polimento com lixa fina; • Remoção de gordura com água e sabão; • Enxágue com água deionizada; • Imersão em solução de ácido sulfúrico por 1 min; • Lavagem com água deionizada. 	[48]
Aço leve	ZnNi- Al_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> • Moagem mecânica com papel SiC 600-Grit; • Eletropolimento com ácido acético 95vol% e ácido perclórico 5vol% a 20 V/3min; • Lavagem com água destilada. 	[16]
Aço macio	ZnNi- Al_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> • Desengraxe em NaOH a 10% peso; • Ativação superficial com HCl a 10% em peso; • Enxague com água destilada. 	[22]
Aço macio	CuSnZn- TiO_2	<ul style="list-style-type: none"> • Mergulho em solução de HCl (> 10%) por 5 min em temperatura ambiente; • Enxague em água destilada. 	[10]
Aço baixo carbono	ZnNi-SiC	<ul style="list-style-type: none"> • Polimento com lixa (400,600,800,1000,2000 e 3000); • Eletropolido por imersão em solução com 94% de ácido acético (90% em peso) e ácido perclórico (60% em peso); • Enxague com água destilada. 	[49]
Aço	ZnNi- TiO_2	<ul style="list-style-type: none"> • Esmerilhamento com lixa; • Polimento com pasta de diamante; • Desengraxe com ácido clorídrico a 10% e hidróxido de sódio a 10% (5min); 	[27]

		<ul style="list-style-type: none"> • Enxague com álcool/acetona. • Desengraxe com tricloroetileno; • Enxague em água destilada; 	
Aço			
DINC25	ZnNi-TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Limpeza ultrassônica com acetona por 10 min 	[6]
AISI 1025		<ul style="list-style-type: none"> • com ácido HCl a 10%; • Lavagem com água destilada. 	

A Tabela 3.6 mostra que há várias técnicas de pré-tratamento superficial e que além do lixamento com lixa fina, muitos autores utilizam o polimento para se obter uma superfície homogênea, sem riscos de lixa, antes do processo de eletrodeposição. A decapagem química com ácido clorídrico também é bastante utilizada para a ativação da superfície.

3.4.2 Banho Eletrolítico

A presença de aditivos no banho eletrolítico pode acarretar no clareamento do depósito, redução do tamanho dos grãos e alteração da composição química. Os aditivos orgânicos adsorventes como o dodecil sulfato de sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$), o polietileno glicol ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$), o brometo de cetrimônio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), o polietoxilato de octilfenol ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$) e o D-sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$), podem formar monocamadas que nivelam o substrato e geram revestimentos metálicos lisos e finos [29]. Também são utilizados para melhorar a adsorção de zinco na superfície e suprimir a evolução do hidrogênio.

O banho de citrato aumenta significativamente a estabilidade do banho por ocasionar uma menor ocorrência de reações de evolução de hidrogênio, assim como o nitrato de amônia que estabiliza o banho e gera revestimentos com uniformidade [27]. A Figura 3.3 mostra os elementos que constituem a eletrodeposição, tal como as partículas, o substrato e o banho eletrolítico.

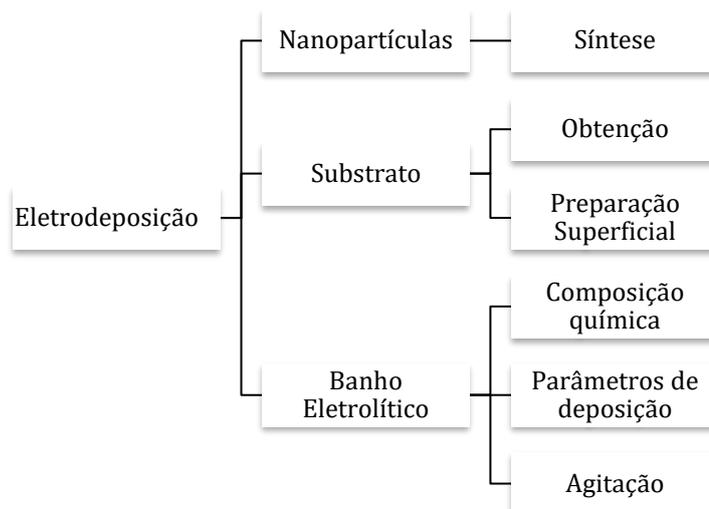


Figura 3.3. Constituintes do processo de eletrodeposição.

A Tabela 3.7 apresenta exemplos de composição de banhos eletrolíticos utilizados na literatura na eletrodeposição com Zn, Ni e nanopartículas de Nb_2O_5 . Os banhos usados para a eletrodeposição de Zn e Ni geralmente são de cloreto ou de sulfato. Um aspecto importante a ser considerado na adição de nanopartículas no banho eletrolítico é o método de dispersão de partículas que determina se estas foram dissolvidas na solução.

Tabela 3.7. Exemplos de composição de banhos eletrolíticos.

Revestimento	Substrato	Banho eletrolítico	Método de dispersão	Ref.
ZnNi	Aço baixo	pH = 4,7;		[48]
	carbono laminado a frio	NH_4Cl ; $\text{H}_3(\text{BO})_3$; $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;	-	
ZnNi-Al₂O₃	Aço leve	pH = 2; Na_2SO_4 ; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	• Agitação ultrassônica a 1200 rpm.	[16]
ZnNi-Al₂O₃	Aço macio	pH = 4; ZnCl_2 ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; KCl ; H_3BO_3 ; NH_4Cl ; SDS	• Agitação magnética a 600 rpm por 24 h; • Sonicação a 600 W por 16 min (4x);	[22]

ZnNi-TiO₂	Aço DINC25 AISI 1025	pH = 4,6; ZnCl ₂ ; NiCl ₆ H ₂ O; KCl; NH ₄ Cl;	<ul style="list-style-type: none"> • Agitação magnética a 250 rpm durante deposição. • Agitação ultrassônica a 1500 rpm (antes da deposição por 24 h); • Agitação ultrassônica a 600 rpm (durante a eletrodeposição). 	[6]
ZnNi-SiC	Aço baixo carbono	pH = 4; ZnCl ₂ ; NiCl ₆ H ₂ O; H ₃ BO ₃ ; H ₃ PO ₄ ; SDS	<ul style="list-style-type: none"> • Agitação ultrassônica (antes da deposição por 24 h); • Agitação magnética durante a deposição. 	[49]
ZnNi-TiO₂	Aço	pH = 4,5; ZnCl ₂ ; NiCl ₆ H ₂ O; NH ₄ Cl; NaCl; SDS; Na(C ₆ H ₁₇ O ₇)	<ul style="list-style-type: none"> • Agitação magnética 350 – 700 rpm. 	[27]
CuSnZn-TiO₂	Aço macio	pH = 8,6; CuSO ₄ ; SnCl ₂ ; ZnSO ₄ ; NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O; C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ ; KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O; Sacarina;	<ul style="list-style-type: none"> • Agitação magnética a 300 rpm. 	[10]

3.4.3. Fatores que Afetam a Eletrodeposição

As propriedades finais do material revestido dependem das propriedades intrínsecas das nanopartículas (concentração de partículas, tipo, tamanho, forma, e carga superficial) e das modificações microestruturais que estas geram na matriz. Sendo assim, as propriedades finais estão relacionadas com a geração de duas fases distintas durante a eletrodeposição, a nucleação e o mecanismo de crescimento de depósito no metal, e das interações entre estas [42].

Além disso, os parâmetros utilizados no banho também possuem influência significativa no processo de eletrodeposição, tal como a densidade de corrente, pH do banho, temperatura do banho e a adição de surfactante. Estes fatores devem ser cuidadosamente selecionados para que se possa evitar a formação de poros, defeitos de deposição e rugosidade excessiva.

Por isso, a otimização dos parâmetros de deposição faz com que os danos à superfície do revestimentos sejam reduzidos, com base na qualidade e na composição química dos revestimentos [24].

3.4.3.1. Densidade de Corrente

A densidade de corrente equivale a razão entre a corrente elétrica fornecida durante a eletrodeposição e a área do eletrodo de trabalho. Ou seja, para que se ocorra uma deposição uniforme, a densidade de corrente deve ser otimizada. Os três tipos de correntes utilizadas na eletrodeposição são:

- a) Corrente contínua (DC): este tipo de corrente permite que a incorporação de nanopartículas ocorra simultaneamente com a reação de redução.
- b) Corrente pulsada (PC): a técnica de alternar a corrente em função do tempo de deposição tem impacto na concentração das nanopartículas nos revestimentos.
- c) Corrente reversa pulsada (PRC): a utilização da PCR permite aumentar a concentração das nanopartículas no depósito e melhorar o refinamento da microestrutura da superfície.

3.4.3.2. Efeito da Concentração, Forma e Tamanho das Nanopartículas

Quanto maior for a quantidade de nanopartículas no banho eletrolítico, maior será a deposição na superfície do metal. Porém, pode-se dizer que uma concentração elevada de carga no substrato após a eletrodeposição pode resultar na redução de desempenho mecânico de nanocompósitos [50], devido a formação de grãos globulares de partículas aglomeradas na microestrutura dos revestimentos que podem resultar no desenvolvimento de poros na superfície. O tamanho da nanopartícula influencia na rugosidade da superfície. Quanto mais núcleos e grãos, menor será o tamanho do cristalito e maior a rugosidade da superfície [15].

As nanopartículas podem ser classificadas como partículas condutoras e não condutoras. As partículas condutoras são atraídas facilmente pelo cátodo, porém apresentam uma deposição seletiva, cuja taxa de deposição depende dos locais de condução, levando a um aumento de rugosidade na superfície, enquanto as partículas não condutoras promovem uma superfície de depósito mais uniforme e com pouca formação de poros .

3.4.3.3. Efeito do pH

A principal influência do pH do banho na eletrodeposição diz respeito à evolução do hidrogênio, que causa falhas na incorporação de partículas e leva ao desenvolvimento de revestimentos não uniformes e pouco resistente à corrosão. A maioria dos banhos utilizam pH ácido que gera reação de evolução do hidrogênio no eletrólito [27]. O pH também influencia na coloração do revestimento e na eletrodeposição de revestimentos a base de Zn e Ni, o pH baixo gera um revestimento branco acinzentado.

Além disso, o potencial zeta (ζ) correspondente a um indicativo da carga superficial que também pode ser alterado pelo pH. No caso da eletrodeposição com nanopartículas de Nb_2O_5 , há um ponto isoelétrico (IEP) ocorrendo com pH entre 2,6 e 2,8 [32].

3.4.3.4. Efeito do Surfactante

Os surfactantes são classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos. Os catiônicos se dividem ainda em polieletrólitos fortes, cujo grau de ionização não depende do pH da solução aquosa do banho eletrolítico, e polieletrólitos fracos, em que o pH da solução aquosa determina o grau de ionização [11]. Os surfactantes aniônicos são essenciais para suprimir a evolução do hidrogênio e carregam as partículas negativamente. Já os catiônicos aumentam a taxa de incorporação das nanopartículas e carregam positivamente as partículas.

Em seu estudo sobre a influência do surfactante na eletrodeposição de revestimentos de Zn-Mo, Ozga e colaboradores [29] explicaram que o SDS consiste em um surfactante aniônico que pode adsorver o depósito de zinco e bloquear o processo

de eletrocristalização de acordo com o tamanho das moléculas orgânicas e da interação do surfactante com o substrato. Os autores conseguiram analisar a influência dos surfactantes na deposição, como mostra a Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Influência dos surfactantes na composição do banho. Fonte: Ozga et al. [29].

Aditivo	CTAB	D-Sorbitol	PEG	Triton X-100	SDS
IUPAC	Brometo de hexadecil-trimetilamônio	Hexano-1,2,3,4,5,6-hexol	Poli(oxietileno) (polietileno glicol)	Polióxido de 4-octifenol	Dodecilsulfato de sódio
Fórmula molecular					
Tipo	Catiônico	Não iônico (pH <13); Aniônico (pH > 13)	Não aniônico	Não aniônico	Aniônico
Adsorção na superfície do zinco	Sim	Sim	-	Sim	Sim
Supressão na evolução do hidrogênio	Sim	-	Sim	Sim	sim
Supressão do crescimento dendrítico	Sim	-	Sim	Sim	-
Aumento do potencial de redução do zinco	-	-	Sim	-	-
Incorporação à camada de revestimento	-	-	Não	-	-
Redução do tamanho de grão	sim	Sim	Sim	Sim	-
Nivelamento superficial do revestimento	sim	-	sim	-	-

3.4.3.5. Efeito da Agitação

A agitação é descrita na literatura como uma forma de manter as partículas suspensas no eletrólito e de transportar as partículas para a superfície do cátodo. O processo de agitação fornece o reabastecimento de íons no cátodo e reduz a espessura da camada de difusão. A agitação também pode atuar como um fator de redução de corrosão, por ser responsável pela diminuição da formação de bolhas de gás geradas pelas reações químicas no banho eletrolítico.

A velocidade de agitação deve permitir um bom tempo de adsorção, de modo que altas velocidades de agitação geram alto impacto das partículas no cátodo e conseqüentemente baixa adsorção. No entanto, baixas velocidades de agitação não geram energia suficiente para quebrar o aglomerado de partículas e podem reduzir a taxa de adesão. A agitação também é responsável pela mistura de sais na solução aquosa do eletrólito.

3.4.3.6. Efeito da Temperatura

O aumento na temperatura do banho melhora a solubilidade, ou seja, permite maior facilidade de transporte das partículas e também diminui a viscosidade da solução, além de diminuir a adsorção de hidrogênio nos depósitos, que pode causar defeitos superficiais. No caso dos revestimentos ZnNi, a temperatura tem forte influência na concentração de Ni obtida no revestimento [8].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda o procedimento experimental realizado no trabalho. Conforme mostra o fluxograma da Figura 3.1, as etapas foram divididas em: preparação dos eletrodos para a eletrodeposição, obtenção da carga, obtenção do revestimento, caracterização microestrutural e morfológica do revestimento, caracterização mecânica e ensaios tribológicos. O material escolhido como substrato é o aço baixo carbono AISI 1010. O revestimento nanocompósito desenvolvido possui matriz de ZnNi e é reforçado com pentóxido de nióbio.

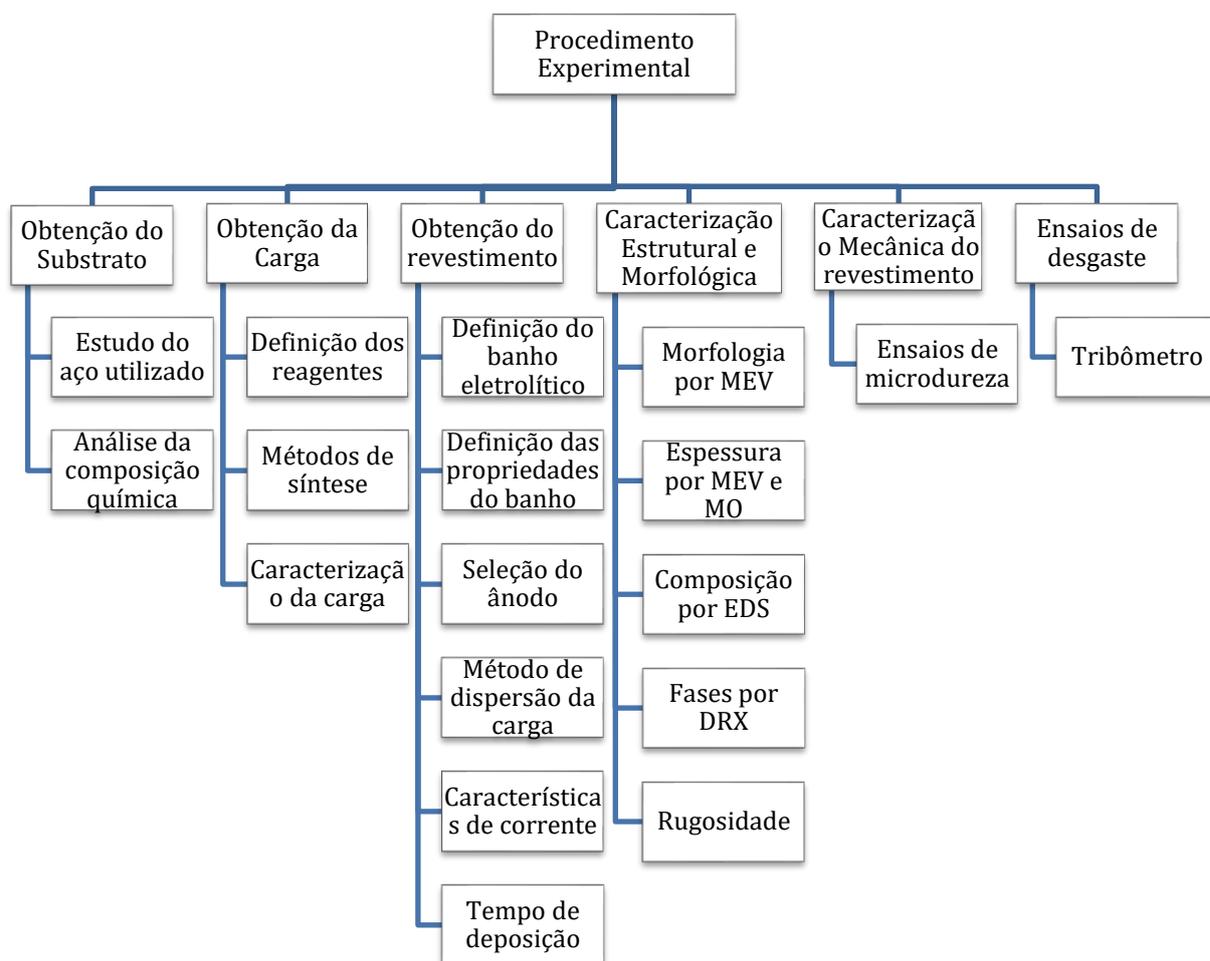


Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental

4.1 Preparação dos Eletrodos

Uma etapa importante na seleção do substrato é o levantamento da composição química do material. De uma maneira geral, a adesão do revestimento é influenciada pela homogeneidade microestrutural da liga, que depende da composição química e do histórico termomecânico que o material foi submetido. Deste modo, a composição química do aço foi obtida por espectrometria de emissão óptica e está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química do substrato.

Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
C	0,0788	Co	0,0025	Ca	0,0030
Si	0,1240	Cu	0,0560	Zr	0,0015
Mn	0,4490	Nb	0,0044	Bi	0,0038
P	0,0142	Ti	0,0032	As	0,0053
S	0,0129	V	0,0021	N	0,0269
Cr	0,0740	W	0,0075	Sb	0,0030
Mo	0,0073	Pb	0,0025	CE	0,1970
Ni	0,0296	Sn	0,0093		

A composição mostra que o aço utilizado corresponde ao aço baixo carbono SAE 1010 com percentual de carbono de aproximadamente 0,08%, com teores de Mn e Si dentro das faixas permitidas pela norma, e demais elementos em quantidades residuais.

A partir do aço SAE 1010, foram confeccionados corpos de prova com dimensões 40 mm x 18 mm x 2 mm através dos processos de corte, desbaste e fresagem. Várias formas de proteger o corpo de prova durante a eletrodeposição foram estudadas, e escolheu-se a que permitiu o melhor isolamento da área depositada desejada. Sendo assim, após a usinagem e o lixamento em lixa 60, as amostras receberam uma camada de resina para isolamento elétrico durante a eletrodeposição. As dimensões da amostra de aço e da camada de resina podem ser vistas na Figura 3.2.

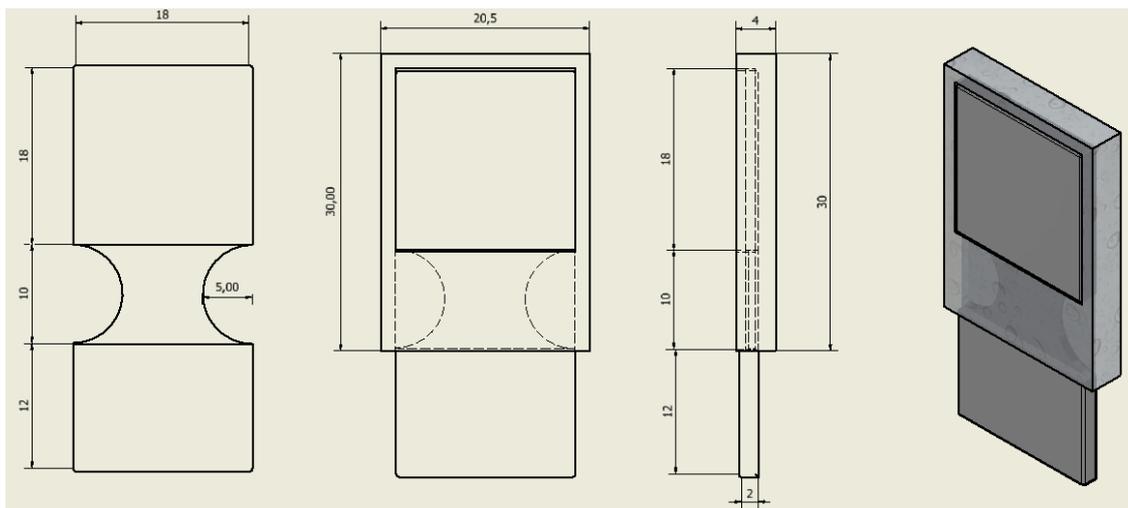


Figura 4.2. Dimensões do substrato de aço e da camada de resina.

Como mencionado anteriormente, os substratos foram confeccionados a partir do aço SAE 1010 comercial, obtidos na forma de barras. A Figura 4.3. mostra algumas etapas da obtenção do substrato, que podem ser detalhadamente descritas como:

1. Corte das amostras de aço nas dimensões 18 mm x 40 mm x 2 mm;
2. Usinagem das amostras, que consistiu em retirar as rebarbas do processo de corte, realizar o fresamento com largura de 10 mm e profundidade de 1 mm e realizar dois rasgos de raio 5 mm na área fresada, com o intuito de facilitar a incorporação da resina (ver Figura 4.3.a));
3. Confeção de caixinhas de papel com as dimensões 45 mm x 21 mm x 5 mm (ver Figura 4.3.b));
4. Preparação do adesivo cola epóxi Araldite[®], misturando a cola e o catalisador em mesma quantidade (ver Figura 4.3.c));
5. Lixamento da amostra com lixa d'água 60 para retirar corrosão por pites e óxidos na superfície;
6. Limpeza da amostra com álcool para remover grãos de lixa da superfície e retardar o processo de corrosão;
7. Secagem da amostra;
8. Isolamento com fita crepe da área em que o substrato é preso na célula eletrolítica que consiste na área inferior da amostra com dimensão de 18 mm x 12 mm;
9. Posicionamento da amostra na caixinha e aplicação da resina Araldite[®] (ver Figura 4.3.d));

10. Secagem da resina durante 24 horas (ver Figura 4.3.e).;
11. Corte da camada de resina obtida e lixamento em lixa d'água de granulometria 60 até a obtenção das dimensões 30 mm x 20,5 mm x 4 mm (ver Figura 4.3.f).

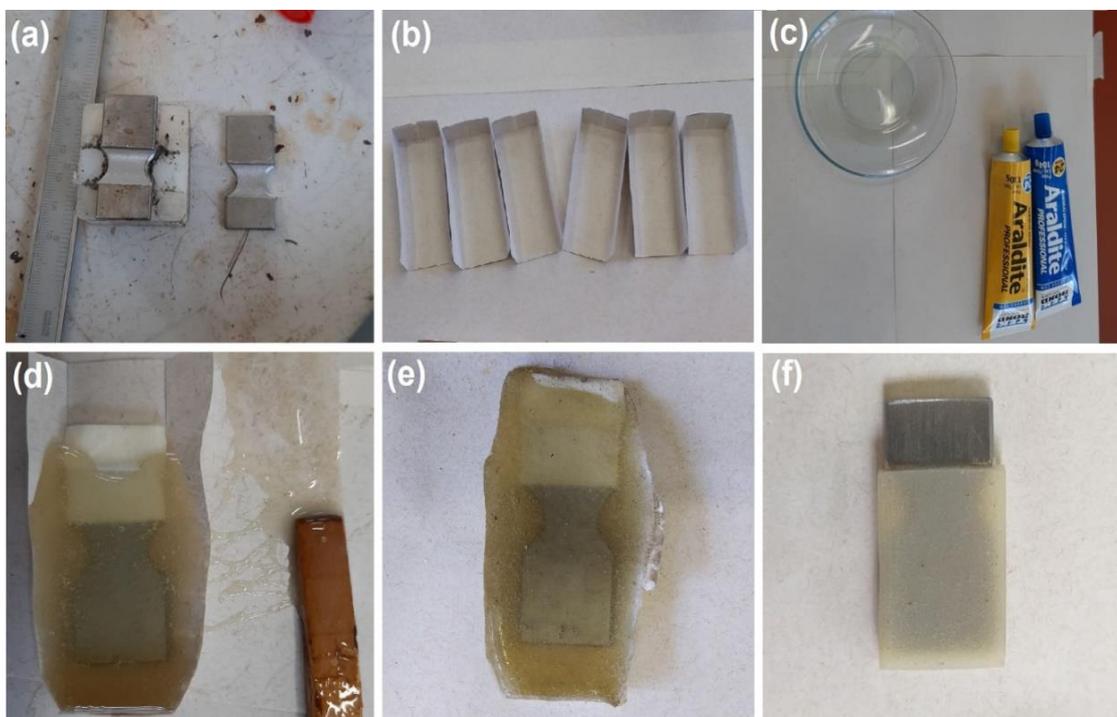


Figura 4.3. Etapas de fabricação das amostras: a) usinagem; b) confecção das caixinhas; c) cola epóxi Araldite ®; d) aplicação da resina; e) peça após secagem; f) amostra resinada e lixada.

4.2 Obtenção da Carga

Para a obtenção da carga, foi utilizado o método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas em parceria com a Universidade Federal de Pelotas. Através desse processo foram obtidas nanopartículas de Nb_2O_5 sintetizadas por 4 horas, utilizando oxalato de amônio e nióbio disperso em água destilada com peróxido de hidrogênio atuando como catalisador. Desde modo, as nanopartículas foram pesadas e armazenadas em uma quantidade de 30 mg em recipiente para a posterior incorporação no banho eletrolítico. O procedimento detalhado de síntese pode ser encontrado no trabalho publicado por Carreira e colaboradores [45]. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível obter imagens da morfologia das nanopartículas de pentóxido de nióbio.

4.3 Pré-tratamento de Superfície do Substrato

Como mencionado anteriormente, o pré-tratamento superficial do substrato determina a qualidade do revestimento. No início do pré-tratamento é feito o lixamento para a limpeza e uniformização da superfície do aço. Além do lixamento, alguns estudos envolvendo eletrodeposição recomendam a utilização de superfícies polidas a nível metalográfico. Sendo assim, as etapas de pré-tratamento utilizadas durante a fabricação dos revestimentos consistiram em:

- a) Lixamento: foram usadas lixas de granulometria 60, 100, 180, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 [8]. Após o lixamento as amostras de aço foram limpas com álcool e secadas.
- b) Polimento: o polimento foi realizado em politriz com circulação de água e alumina em suspensão líquida de 1 μm e 0,5 μm com o objetivo de nivelar a superfície do substrato e melhorar a adesão, uniformidade e aparência dos revestimentos. Após, as amostras foram enxaguadas com água destilada e álcool.
- c) Limpeza ultrassônica: nesta etapa as amostras foram mergulhadas em um béquer com álcool e colocadas no ultrassom durante 10 min, conforme mostra a Figura 4.4 (a).
- d) Decapagem química: esta etapa permite a ativação da superfície para a eletrodeposição, e consistiu em mergulhar a amostra de aço em uma solução de água destilada com ácido sulfúrico (55 ml/L) durante um tempo de 2 min, como é ilustrado na Figura 4.4 (b). Posteriormente, a amostra foi enxaguada em água destilada.

Ao longo dos experimentos, foi estudado implementar uma limpeza alcalina durante as etapas de pré-tratamento, cuja é responsável pela remoção de traços de graxa, óleo e produtos provenientes do polimento e consistiu em mergulhar a amostra de aço em uma solução de água destilada com hidróxido de sódio (20 g/L) e carbonato de sódio (25 g/L) com 60 °C durante um tempo de 2 min. Para o preparo da solução os reagentes foram pesados e dissolvidos em água destilada em um béquer sujeito a agitação magnética. A temperatura foi elevada até 60 °C para a limpeza da amostra,

que posteriormente foi enxaguada com água destilada. No entanto, não houve diferenças significativas entre os revestimentos obtidos após limpeza alcalina e com polimento e decapagem química, portanto esta etapa de pré-tratamento não foi utilizada na fabricação dos revestimentos.

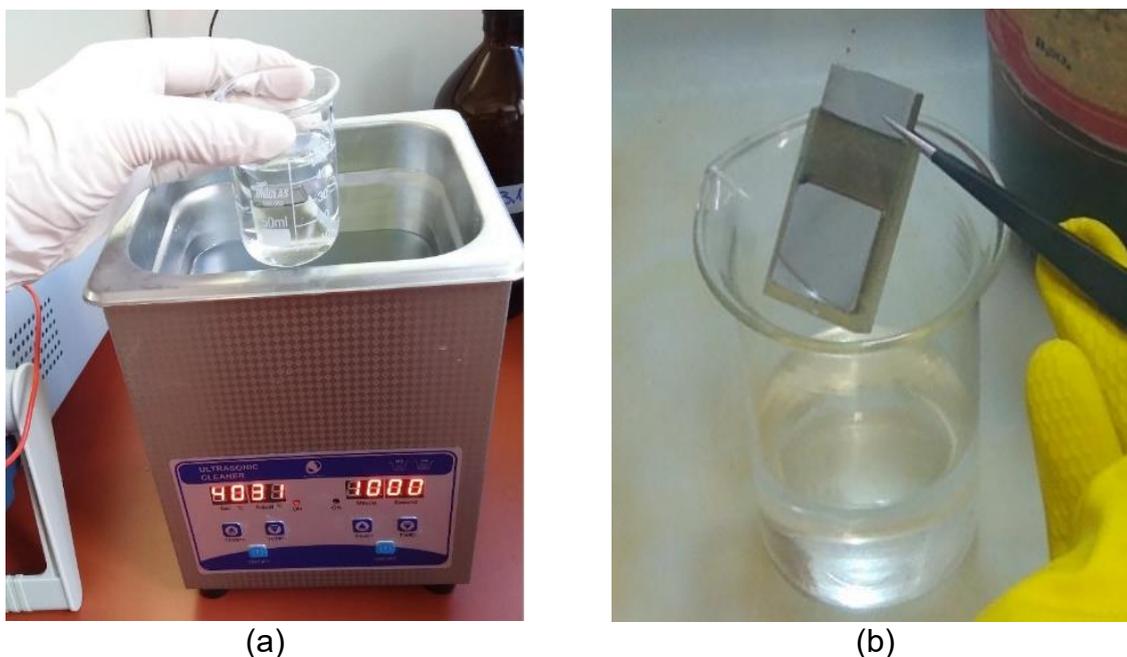


Figura 4.4. Etapas de limpeza ultrassônica (a) e decapagem química (b) dos substratos.

4.4 Composição do Banho Eletrolítico

A composição do banho eletrolítico utilizado no presente trabalho para a realização do processo de eletrodeposição é apresentado na Tabela 4.2 [8]. Optou-se por utilizar uma composição de banho eletrolítico similar à literatura, dado que diversos estudos já foram realizados com o intuito de ajustar as concentrações de íons em revestimentos ZnNi.

Tabela 4.2. Parâmetros do banho eletrolítico.

Reagente	Fórmula molecular	Concentração (g/L)
Ácido bórico	H_2BO_3	40 g/L

Ácido clorídrico	HCl	1,5mL
Cloreto de zinco	ZnCl ₂	200 g/L
Cloreto de níquel hexadratado	NiCl ₂ .6H ₂ O	200 g/L
Dodecil sulfato de sódio	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ (SDS)	0,01 g/L
Pentóxido de Nióbio nano	Nb ₂ O ₅	1 g/L

Esta composição de banho é bastante utilizada. O dodecil sulfato de sódio (NaC₁₂H₂₅SO₄) ou laurel é um surfactante aniônico que ajuda a minimizar a evolução do hidrogênio no banho, o cloreto de níquel (NiCl₂.6H₂O) é a principal fonte de Ni, auxilia na dissolução anódica, reduz a polarização e aumenta a condutividade do banho. Já o ácido bórico (H₂BO₃) atua como agente estabilizador e contribui para a manutenção do pH no decorrer da formação do filme. Além disso, uma placa de níquel foi utilizada como ânodo na célula eletrolítica.

Alfantazi et al [8] utilizaram pH = 3,4 para obter bons revestimentos ZnNi. Inicialmente, utilizou-se este pH na fabricação dos revestimentos e obteve-se revestimentos homogêneos. No entanto, como o ponto isoelétrico (IEP) do Nb₂O₅ está situado entre o pH 2,6 e 2,8 [32], possuindo carga superficial negativa para um pH menor que o IEP, o pH do banho foi ajustado para 2,4 com ácido clorídrico com o intuito de favorecer a incorporação das nanopartículas no revestimento. A temperatura utilizada na eletrodeposição foi 40 °C.

As etapas de preparação do banho, envolveram:

1. Pesagem dos reagentes em balança de precisão e colocação no béquer (Figura 3.6.a));
2. Preenchimento do béquer com água destilada;
3. Agitação magnética da solução para a dissolução dos reagentes (Figura 3.6.b));
4. Ajuste de pH com ácido clorídrico (Figura 3.6.c)) com agitação magnética;



Figura 4.5. Etapas de preparação do banho eletrolítico: a) pesagem dos reagentes; b) agitação do banho; c) ajuste de pH com HCl.

4.5 Processo de Eletrodeposição

Durante a realização dos experimentos foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro com volume aproximado de 70 mL com duas garras para fixar o substrato (cátodo) e a placa de níquel (ânodo). Foram usadas duas fontes, uma para os experimentos com corrente contínua e uma para os experimentos com corrente pulsada. Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros utilizados na eletrodeposição.

Parâmetros de eletrodeposição	
Temperatura	40 °C
Densidade de corrente	entre 10 e 40 mA/cm ² ; (CC)
Densidade de corrente de pico	3 A/cm ² (DC)
Ton	0,25 ms
Toff	4,75 ms
Duty cycle	5%
Frequencia	200 Hz
pH	2,4

Preliminar ao estudo, foram fabricados 16 revestimentos ZnNi com densidades de corrente de 10 a 40 mA/cm², variando o tempo de deposição entre 5 e 20 min. Posteriormente, foram realizados ensaios de Microdureza Vickers em microdurômetro Shimadzu, modelo HV2 (ver Figura 4.6). O revestimento que apresentou maior microdureza e revestimento mais homogêneo foi o realizado com os parâmetros 35 mA/cm² e 20 min de eletrodeposição.

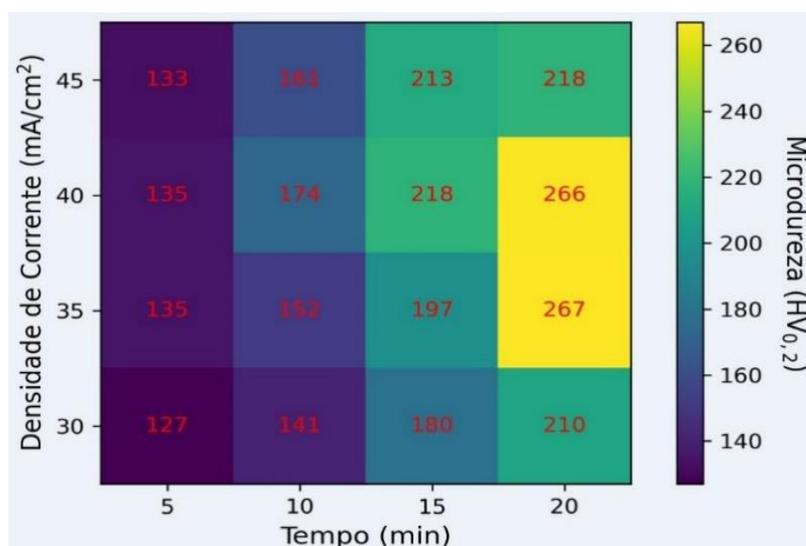


Figura 4.6. Relação entre densidade de corrente e microdureza.

A temperatura do banho foi mantida em 40 °C [22] e foi utilizada agitação ultrassônica durante todo a fabricação do revestimento. O pHômetro Kasvi, com precisão de $\pm 0,1$, indicou que o pH do banho se manteve em 2,4 antes e após o processo de eletrodeposição, e indicou que a adição de Nb₂O₅ na solução também não gerou alteração no pH, antes e após a eletrodeposição. Previamente à obtenção dos revestimentos, foi realizada a caracterização da superfície do substrato utilizando Microscópio Óptico Olympys GX51 durante a preparação superficial.

Os experimentos com corrente contínua utilizaram apenas uma fonte Maynou DC Source Meter de 30 V e 5 A, conectada a célula eletrolítica e o ultrassom para agitação durante a eletrodeposição. O polo negativo da fonte foi conectado ao cátodo e o polo positivo ao ânodo.

Já os experimentos com corrente pulsada utilizaram uma fonte Minipa DC Power Supply MPL- 1303 de 30 V e 3 A, acoplada a um Arduino ligado à um CPU, como

mostra a Figura 4.7. O tempo de eletrodeposição durante a eletrodeposição com corrente pulsada foi de 20 min.

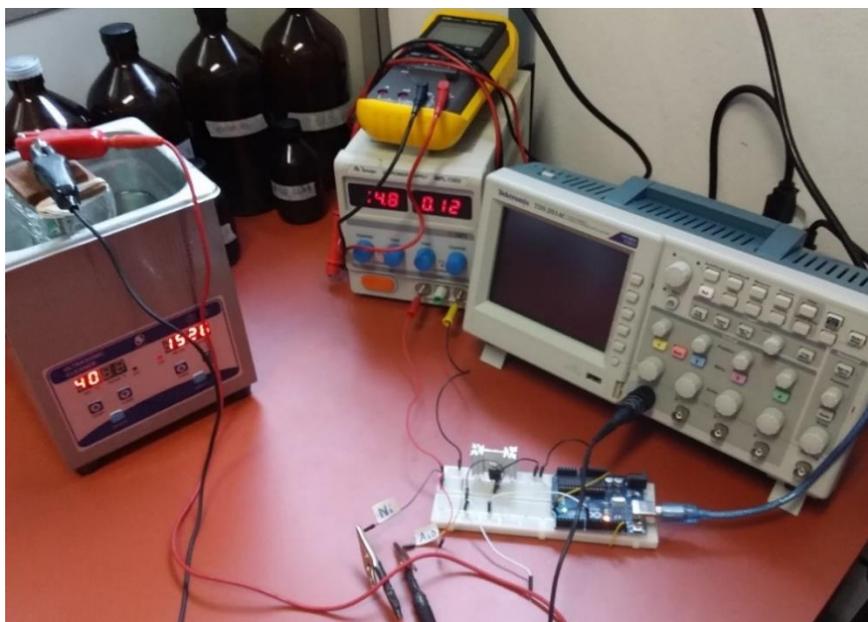


Figura 4.7. Sistema da eletrodeposição com corrente pulsada.

4.6 Caracterização dos Revestimentos

Os revestimentos produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, a caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de microdureza Vickers com microdurômetro Shimadzu, e a caracterização tribológica foi realizada por testes com de desgaste com tribômetro Rtec Instruments.

4.6.1 Caracterização Microestrutural e Morfológica

4.6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das superfícies obtidas foi observada por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) do laboratório CEME-Sul da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), com tensão de 15 kV. As imagens foram obtidas com detector de elétrons retroespalhados e detector de elétrons secundários.

4.6.1.2 Espessura por MO

A espessura dos revestimentos foi determinada pela média de três medições ao longo da seção transversal dos depósitos. Para as observações, cada amostra foi cortada e embutida de forma que sua seção transversal fosse submetida à preparação metalográfica. Esta preparação consistiu em realizar o lixamento dos corpos-de-prova, utilizando lixas d'água de granulometrias de 80, 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 respectivamente, além de polimento com solução de alumina de 1 μm e 0,5 μm .

4.6.1.3 Composição por EDS e XPS

As composições químicas foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplado ao MEV da universidade, o que permitiu realizar observações dos revestimentos.

Além disso, optou-se também pela análise da composição dos revestimentos através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), que permite identificar quantitativamente todos os elementos químicos na superfície da amostra, inclusive em escala nano. A análise foi realizada sob alto vácuo (10^{-9} mbar) usando um analisador hemisférico concêntrico (Omicron CHA) e os espectros foram analisados com o programa Casa XPS. A energia de passagem foi de 50 eV, o passo de energia de 1 eV e as escalas de energia de ligação foram corrigidas para pico de C 1s mais intenso em 284,8 eV.

4.6.1.4 Fases por DRX

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases presentes nos revestimentos. Para tal, utilizou-se o difratograma Bruker (modelo D8 Advance) do CEME-Sul da Universidade Federal do Rio Grande, com uma faixa de medição de 20° a 100° para um ângulo de 2θ , passo de intervalo de 0,02 e tempo de 1s durante as medições.

4.6.2 Caracterização Mecânica

4.6.2.1 Ensaio de Microdureza

A determinação da microdureza Vickers dos revestimentos foi realizada a partir de três medições, utilizando o microdurômetro Shimadzu (modelo HMV 2T), e a superfície do revestimento foi analisada em duas regiões: na região média dos revestimentos e na extremidade superior. A Tabela 4.4 mostra os parâmetros de ensaio.

Tabela 4.4. Parâmetros utilizados no ensaio de dureza Vickers.

Parâmetros de medição	
Carregamento	0,2 HV
Carga	1 N
Tempo de medição	10 s
Número de medições	3

4.6.2.2 Ensaio de Desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados com tribômetro universal da Rtec Instruments (modelo RTec Mft 5000) utilizando o método pino disco de movimento alternado e deslizamento a seco. As propriedades de deslizamento dos revestimentos foram investigadas em temperatura ambiente e sem lubrificação, pelo método pino-disco. O contra-corpo era uma esfera de aço AISI 52100 de 6,35 mm de diâmetro, pela qual foram aplicadas cargas de 3 N, 4 N, 5 N e 6 N com comprimento de curso de 4 mm sob a superfície do substrato revestido. A velocidade de deslizamento foi mantida constante em 1 mm/s. Os parâmetros de ensaio são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros utilizados nos testes com tribômetro.

Parâmetros de ensaio com tribômetro	
Velocidade	1 mm/s
Aceleração	0,1 mm/s ²
Distância	2 mm
Tempo de ensaio	1 min

Após a definição dos parâmetros de ensaio, foram feitos 4 roteiros de ensaio com cargas de 3 N, 4 N, 5 N e 6 N. Os substratos foram cortados e fixados na mesa de fixação do tribômetro. A Figura 3.10. mostra uma representação esquemática das trilhas obtidas.

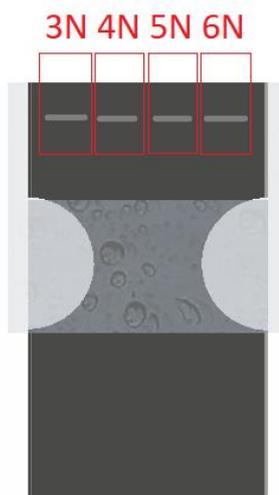


Figura 4.8. Representação das trilhas obtidas no ensaio.

As etapas de ensaio de desgaste com tribômetro envolveram:

1. Definir os parâmetros de ensaio;
2. Conferir a ligação com transformador e checar cabo da célula de carga do tribômetro;
3. Escrever roteiro de ensaio no programa "MFT 18 RA4" para cada carga a ser aplicada;
4. Realizar a limpeza ultrassônica da esfera em solução alcóolica para o ensaio, por um período de 5 min;
5. Colocar a esfera no porta-esfera;
6. Posicionar e fixar o substrato no suporte para amostras;
7. Selecionar o roteiro de ensaio a ser utilizado;
8. Referenciar o tribômetro nas posições x, y e z;
9. Posicionar a esfera em contato com a superfície do revestimento;
10. Rodar ensaio;
11. Afastar o porta-esfera;

12. Conferir a medição no programa “Rtec View”;
13. Anotar a média de coeficiente de atrito do ensaio;
14. Girar a esfera no porta-esfera;
15. Realizar uma nova medição.

5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo apresenta a discussão dos resultados obtidos correspondentes à caracterização dos revestimentos nanocompósitos de ZnNi e Nb₂O₅ produzidos conforme a metodologia apresentada na seção anterior.

5.1 Caracterização Microestrutural do Substrato

Conforme foram realizadas as etapas de preparação metalográfica, o substrato foi observado no microscópio óptico Olympus GX51. A Figura 5.1 apresenta as micrografias da superfície do aço AISI 1010 antes do processo de eletrodeposição.

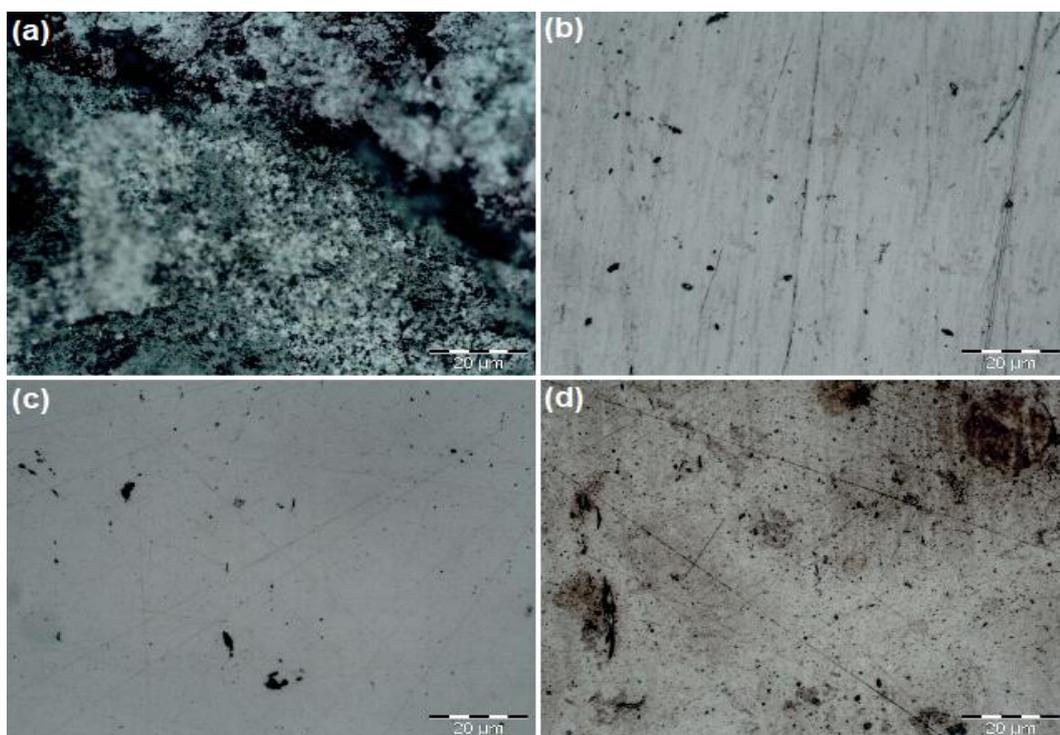


Figura 5.1. Micrografias da preparação da superfície do aço AISI 1010: a) amostra usinada; b) amostra lixada; c) polida; d) amostra após decapagem química.

A Figura 5.1 a) mostra a superfície do aço antes das etapas de preparação superficial. Evidentemente, o material apresenta superfície altamente irregular com características típicas oriundas dos processos de fabricação, com oxidação excessiva e contaminações de manuseio. A Figura 5.1 b) mostra a superfície da amostra submetida aos processos de lixamento e a Figura 5.1 c) a amostra após etapa de

polimento. Pelas Figura 5.1 b) e c) é possível verificar poucos riscos de lixamento. Desta forma, podemos inferir que o pré-tratamento utilizado atende perfeitamente os padrões utilizados neste tipo de deposição. Já a Figura 5.1.d) mostra a micrografia da amostra após etapa de decapagem química em HCl.

Como discutido, o pré-tratamento adequado da superfície do substrato antes do procedimento de eletrodeposição está diretamente relacionado com a qualidade do revestimento. A formação de defeitos na superfície dos revestimentos é causada pelo acúmulo de sujeira, contaminação e imperfeições no substrato. Apesar das imagens mostradas na Figura 5.1 apresentarem algumas inclusões não metálicas, é possível observar que a preparação superficial foi realizada da forma correta.

5.2 Caracterização Microestrutural das Nanopartículas

A Figura 5.2 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de Nb_2O_5 . Através da análise da imagem pode-se notar que o pó de Nb_2O_5 é formado por partículas esféricas com superfície porosa [51].

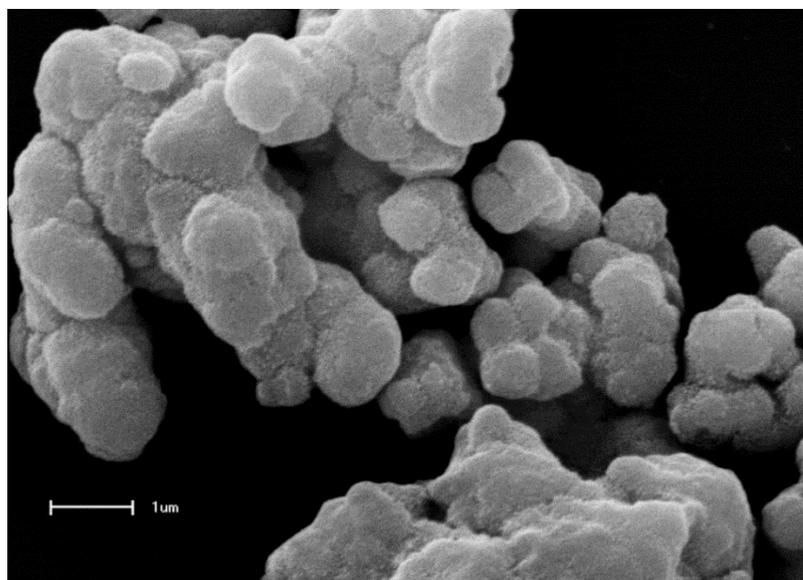


Figura 5.2. Imagem de MEV das nanopartículas de Nb_2O_5 .

Através da síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas, o Nb_2O_5 pode ser obtido no estado amorfo ou em um estado polimorfo cristalino. A Figura 5.2 mostra que o Nb_2O_5 sob a forma de pó possui uma coloração branca e pode-se supor que houve

formação de fases intergranulares apresentando certo grau de aglomeração. A Figura 5.3 mostra o DRX do pó de Nb_2O_5 sintetizado por 4 horas.

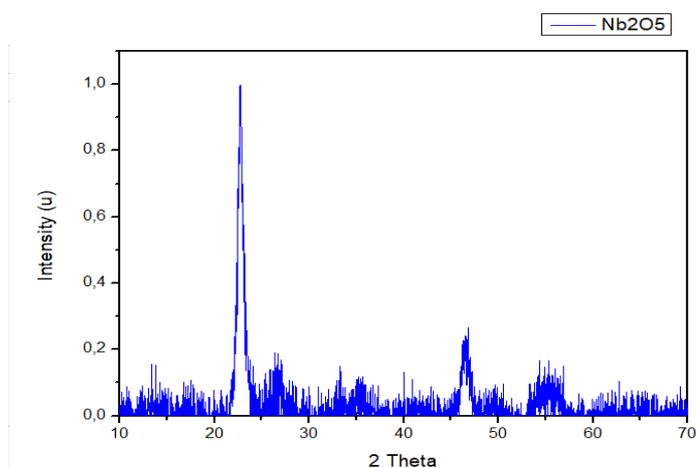


Figura 5.3 Difratograma do pó de pentóxido de nióbio.

O difratograma do pó de pentóxido de nióbio mostra que os picos mais intensos estão nos valores de 2θ iguais a $23,72^\circ$, $47,58^\circ$ e $54,34^\circ$ [51]. Os picos em $22,6^\circ$, $28,6^\circ$, $34,5^\circ$, $46,3^\circ$, $50,7^\circ$ e $55,2^\circ$ corresponde a estrutura cristalográfica pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 com orientação preferencial na direção (001) [45].

5.3 Caracterização Microestrutural dos Revestimentos Obtidos

5.3.1 Composição Química e Espessura dos Revestimentos

A Tabela 5.1 mostra a composição química dos revestimentos, obtida por espectroscopia dispersiva das partículas confirmando a presença dos elementos Zn e Ni. A presença de oxigênio ocorre devido a formação de óxidos durante o processo de eletrodeposição, enquanto que a presença de carbono ter sido detectada através da fita utilizada para prender as amostras.

Tabela 5.1. Composição química dos revestimentos obtidos por espectroscopia de energia dispersiva.

%	ZnNi CC	ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC	ZnNi PC	ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC
C	10,08	2,95	5,98	3,44

O	2,76	0,80	1,39	0,73
Ni	18,02	18,64	18,32	20,30
Zn	69,14	77,61	74,31	75,53

Alfantazzi et. al. [8] estudaram a composição ideal de banho eletrolítico para obter revestimentos ZnNi com fase γ e mostraram que a composição química dos revestimentos utilizada atinge um percentual de 12 a 14% de Ni com banho de cloreto, o que gera uma melhoria nas propriedades anti-corrosivas do revestimento. Os autores explicam que quanto maior a concentração de ZnCl_2 no banho, maior a concentração de zinco no depósito. A deposição preferencial do Zn se dá pela redução dos íons Zn^{+2} [31].

Na análise de EDS não foi possível detectar a presença de Nb na composição química dos revestimentos. Já na análise XPS foi detectada a existência de Nb, porém o pico de Nb era muito barulhento e não foi possível encaixar o seu estado de oxidação. Isto pode ter influência do sinal Nb 3d utilizado na análise para identificar o estado de oxidação do Nb, que provavelmente é menos sensível que o sinal Nb 3s utilizado no trabalho. A Figura 5.4 mostra o resultado da análise XPS para o revestimento ZnNi-Nb₂O₅ CC.

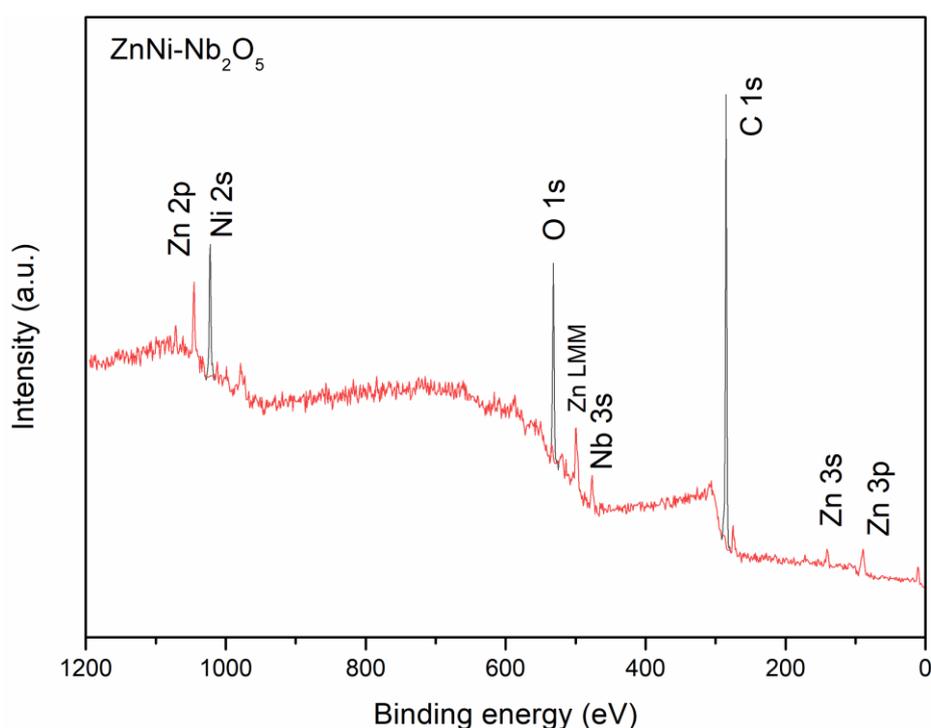


Figura 5.4. Análise XPS do revestimento ZnNi-Nb₂O₅ CC.

As imagens da Figura 5.5 ilustram as seções transversais obtidas por MEV com detector de elétrons secundários. A Figura 5.5.a) apresenta a imagem obtida na seção transversal do revestimento ZnNi CC, a Figura 5.5.b) apresenta a imagem obtida na seção transversal do revestimento ZnNi-Nb₂O₅ CC, e as imagens da Figura 5.5.c) e Figura 5.5.d) mostram as seções transversais dos revestimentos ZnNi PC e ZnNi-Nb₂O₅ PC, respectivamente.

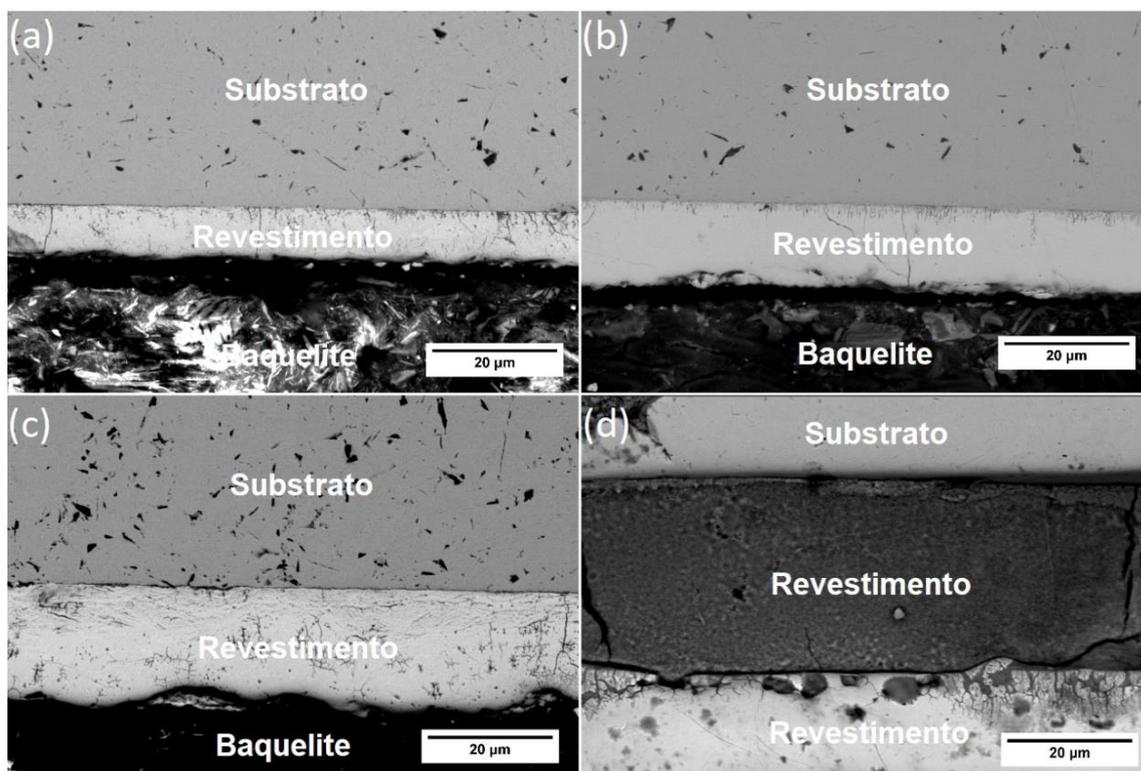


Figura 5.5. MEV da seção transversal dos revestimentos com pentóxido de nióbio: a) ZnNi CC; b) ZnNi- Nb₂O₅ CC; c) ZnNi PC; d) ZnNi- Nb₂O₅ PC;

Através das imagens da Figura 5.5 foi possível identificar as camadas do substrato, da camada de revestimento e da camada de baquelite gerada durante o embutimento. Deste modo, pode-se observar que os revestimentos com Nb₂O₅ tiveram aumento de espessura em comparação com os revestimentos ZnNi, sob as mesmas condições de fabricação. Além disso, o revestimento ZnNi-Nb₂O₅ PC apresentou duas camadas de revestimento, como mostra a Figura 5.5. d).

O revestimento ZnNi eletrodepositado com corrente contínua apresentou uma espessura de $14 \pm 1 \mu\text{m}$, enquanto que o revestimento ZnNi-Nb₂O₅ fabricado com mesma densidade de corrente e tempo de deposição, apresentou uma espessura de

$32 \pm 1 \mu\text{m}$. O revestimento ZnNi eletrodepositado com corrente pulsada apresentou espessura de $24 \pm 1 \mu\text{m}$ e o revestimento ZnNi-Nb₂O₅ fabricado com mesma corrente de pico e tempo de deposição apresentou uma espessura de $38 \pm 1 \mu\text{m}$. Esses resultados sugerem que a adição de Nb₂O₅ no processo de eletrodeposição aumenta a concentração de partículas no revestimento dado que os parâmetros utilizados não foram alterados.

5.3.1 Morfologia dos Revestimentos

As imagens apresentadas na Figura 5.6 foram obtidas da observação da morfologia dos revestimentos obtidos por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundário para as condições de corrente contínua (esquerda) e corrente pulsada (direita), obtidas por contraste topográfico e mostram a estrutura morfológica dos revestimentos com ampliação de 500x. O intuito de utilizar ampliação de x500 foi obter uma visão ampla do revestimento para avaliar a homogeneidade e presença de defeitos.

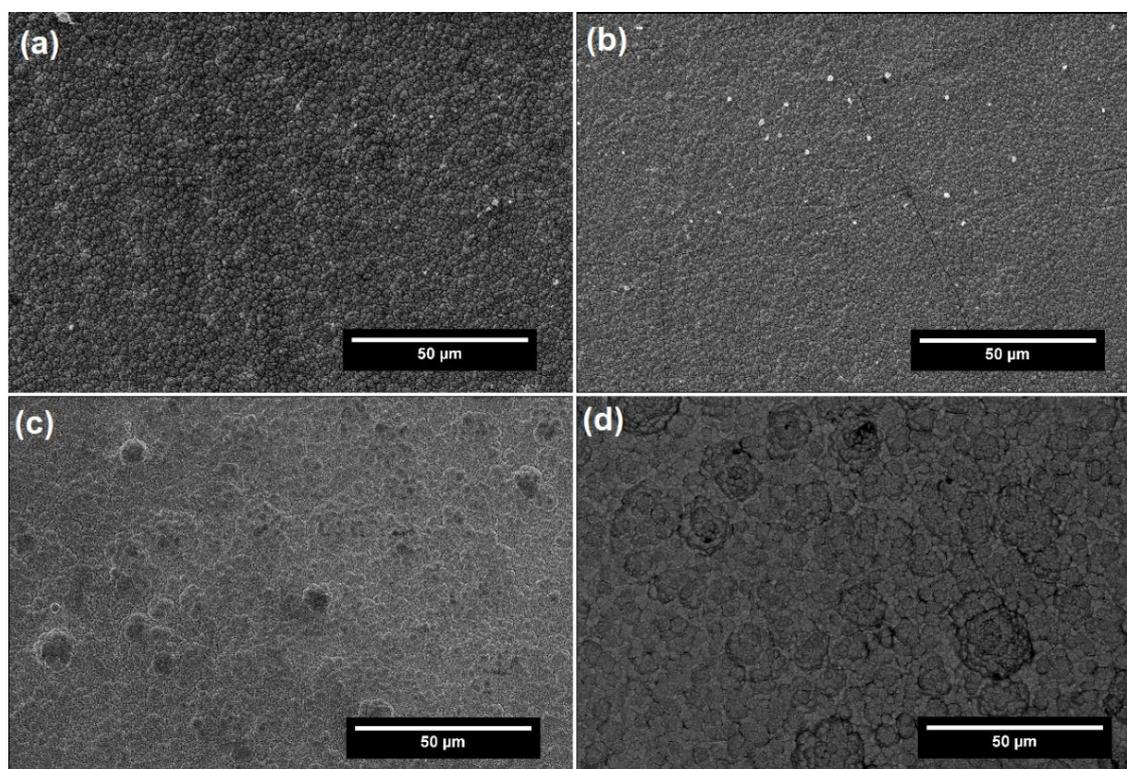


Figura 5.6. MEV das amostras x500 SEI. a) revestimento ZnNi CC; b) revestimento ZnNi-Nb₂O₅ CC; c) ZnNi PC; d) ZnNi-Nb₂O₅ PC;

As micrografias mostram que há o recobrimento de toda a superfície do substrato e que a morfologia sofre alterações de acordo com o tipo de corrente utilizada e alguns poros e microfissuras podem ser observados. O teor de níquel nos depósitos é o parâmetro principal nas características morfológicas de revestimentos ZnNi [8].

A adição de nanopartículas de Nb_2O_5 reduziu significativamente a formação de lacunas observadas no revestimento ZnNi convencional, o que sugere que os revestimentos com Nb_2O_5 obtiveram microestrutura mais densa e refinada.

Segundo Abedini et.al. [7], revestimentos de matriz ZnNi eletrodepositados com potencial constante são compostos por uma camada de passivação mais compacta e apresentam maior resistência à polarização. Na eletrodeposição com fonte pulsada verificou-se uma estrutura de granulação fina gerada pela densidade de corrente de pico, que influencia diretamente no tamanho de grão [8].

Outro fator que diminui o tamanho de grão é o aumento da incorporação de partículas de Ni, que pode originar defeitos de cristalização e surgimento de microtrincas [30], como pode ser observado na Figura 5.6.b).

Ataie e colaboradores [22] relatam que a combinação de corrente pulsada com agitação ultrassônica durante a eletrodeposição faz com que ocorra uma ordenação na estrutura granular dos revestimentos ZnNi, gerando uma superfície mais homogênea, sem a presença de vazios.

No entanto, observando-se a superfície do revestimento ZnNi PC, mostrado na Figura 5.6.c), é possível constatar que houve uma fragilização do material, que deve ter sido ocasionada pela utilização de corrente de pulso. Em contrapartida, o revestimento ZnNi- Nb_2O_5 PC não apresentou fragilização e sim um aumento na nucleação heterogênea do revestimento.

As imagens da Figura 5.7 apresentam a morfologia dos revestimentos para as condições de corrente contínua (esquerda) e corrente pulsada (direita), e mostram a estrutura morfológica dos revestimentos com ampliação de 5000x. A ampliação de 5000x foi utilizada para avaliar o refinamento microestrutural e a morfologia.

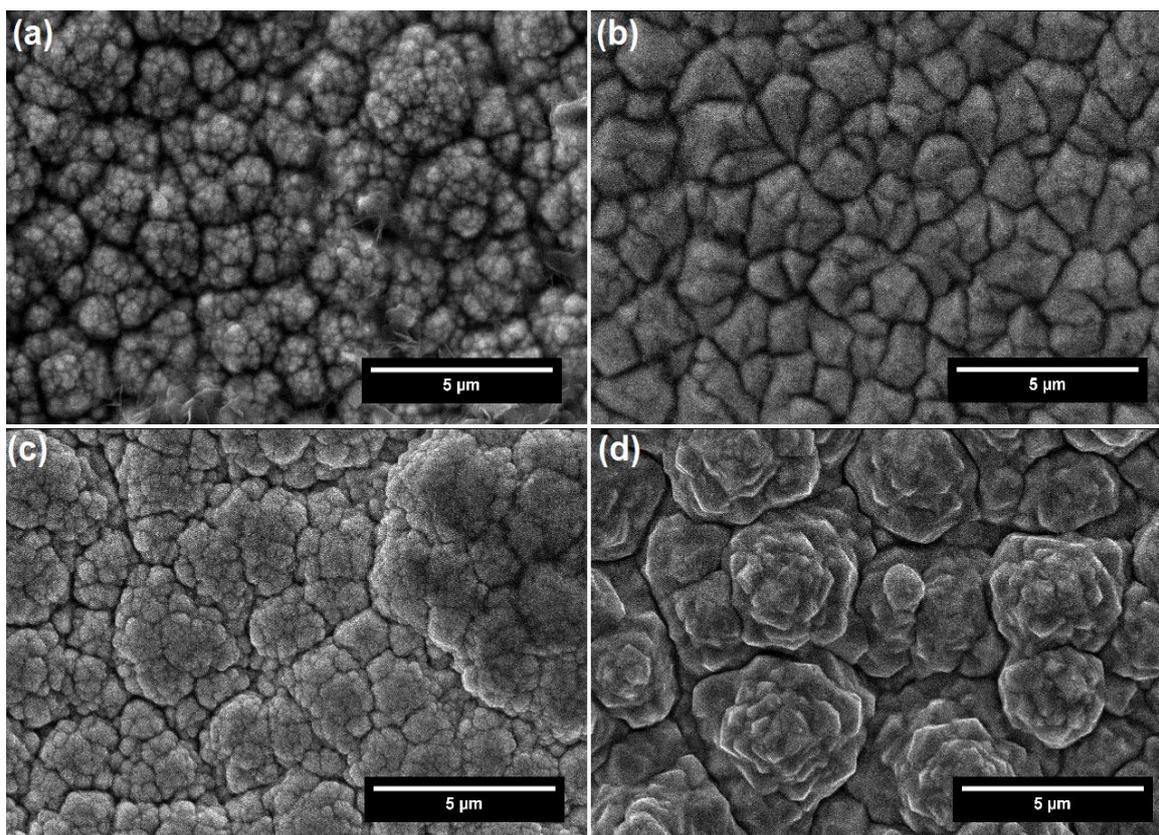


Figura 5.7. MEV das amostras x500 SEI. a) revestimento ZnNi CC; b) revestimento ZnNi-Nb₂O₅ CC; c) ZnNi PC; d) ZnNi-Nb₂O₅ PC

As imagens mostram que a estrutura dos revestimentos fabricados por corrente contínua (a esquerda) possuem uma geometria esférica, enquanto que os revestimentos fabricados por corrente pulsada (a direita) possuem uma geometria mais piramidal e um maior grau de refinamento microestrutural devido ao aumento da nucleação heterogênea.

5.3.1 Espectro DRX dos Revestimentos

A Figura apresenta o espectro de DRX dos revestimentos. A linha vermelha representa os picos de difração do revestimento ZnNi CC, a linha rosa representa os picos de difração do revestimento ZnNi-Nb₂O₅ CC, a linha azul representa os picos de difração do revestimento ZnNi PC e a verde do revestimento ZnNi-Nb₂O₅ PC. Resultados semelhantes foram encontrados por Alfantazzi et. al. [8] e Tozar et. al. [30], e [7].

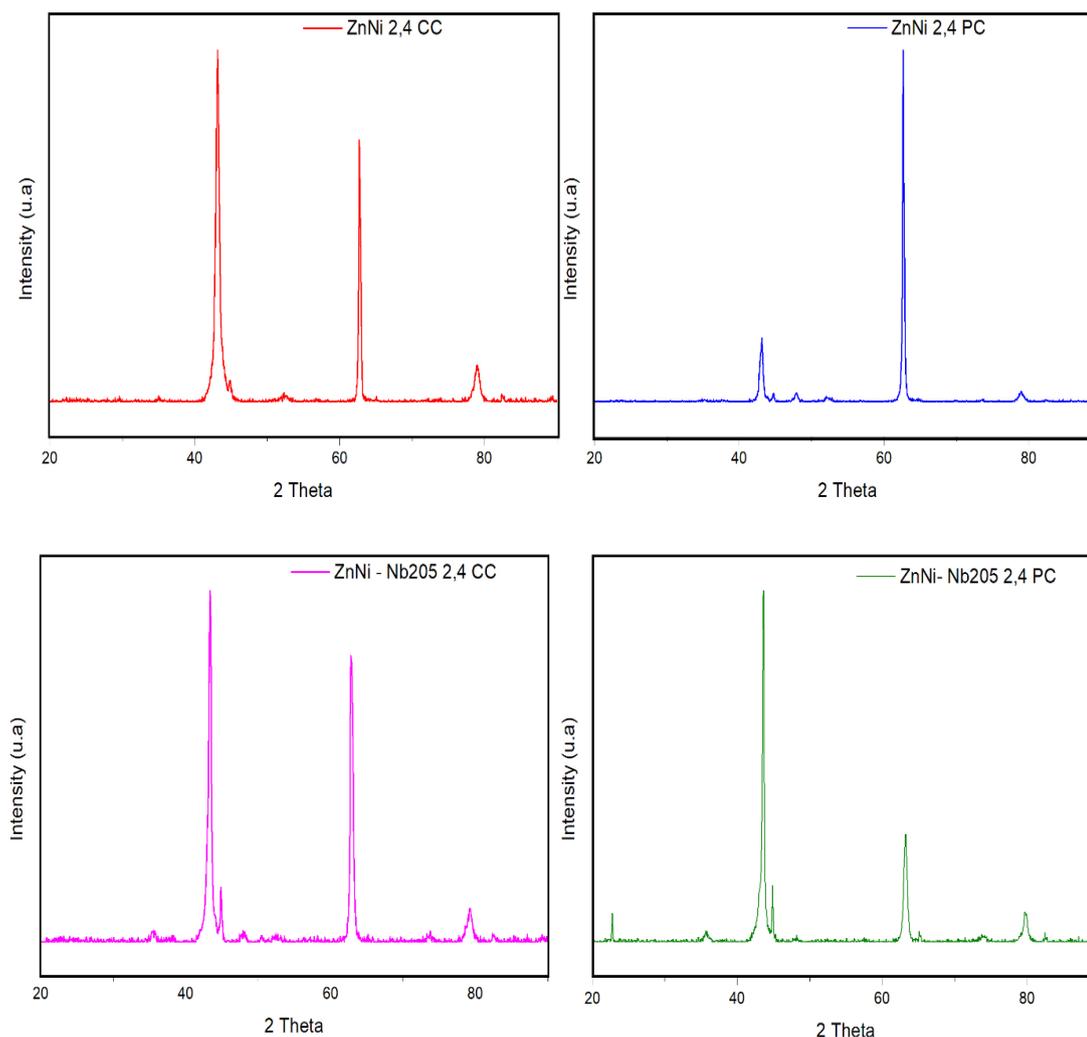


Figura 5.8. DRX dos substratos revestidos.

Tozar et. al. [30] explica que a eletrodeposição de ZnNi ocorre em duas fases ricas em zinco, a fase δ (Ni_3Zn_{22}) e a fase γ (Ni_5Zn_{21}). Os picos de difração em 37° e 62° correspondem à fase γ (Ni_5Zn_{21}) e aos planos (422) e (600), e os picos 42° e 78° correspondem à fase δ (Ni_3Zn_{22}) e aos planos (200) e (322). Os autores também relatam que as intensidades dos picos mostram a quantidade relativa de Zn e Ni nos depósitos. Sendo assim, a medida que os picos da fase δ aumentam, a quantidade de Zn aumenta de acordo com a altura dos picos e a medida que a altura dos picos da fase γ aumentam, a quantidade de Ni nos depósitos também aumenta. Isto aponta que o revestimento ZnNi com Nb_2O_5 fabricado com corrente contínua possui maior concentração de Zn e de Ni que o revestimento com apenas ZnNi e corrente contínua pela maior intensidade dos picos, o que é confirmado pelos resultados de espectroscopia de energia dispersiva.

Os picos da eletrodeposição com corrente pulsada possuem comportamento um pouco diferentes dos picos obtidos com corrente contínua. Abedini et. al. [7] esclarecem que os revestimentos ZnNi fabricados por eletrodeposição pulsada possuem intensidade de pico menor em 42° do que os revestimentos ZnNi fabricados por eletrodeposição com corrente constante, e que os outros picos também tendem a diminuir conforme a corrente de pulso é aplicada. Sobre a variação de intensidade nos picos de maior grau, Tozar et. al. [30] sugerem que pode ocorrer devido a formação de microdeformação durante a eletrodeposição, o que pode justificar o comportamento dos picos do revestimento ZnNi de corrente pulsada, uma vez que esse revestimento apresentou microfissuras superficiais em sua microestrutura. Ao contrário do revestimento ZnNi com Nb_2O_5 de corrente pulsada, em que não houve formação de microfissuras superficiais e os picos apresentados são similares aos picos de difração dos revestimentos fabricados com corrente contínua.

Também é importante analisar que nos revestimentos fabricados com Nb_2O_5 há pequenos picos entre 20° e 50° , que podem ser justificados pela presença de ruído durante a utilização do difratograma ou pela presença de Nb_2O_5 no revestimento, em pequenas quantidades.

5.3.1 Microdureza dos Revestimentos

Os resultados de microdureza Vickers mostraram que os revestimentos fabricados com corrente pulsada obtiveram maior dureza. A medição de microdureza do substrato de aço sem revestimento indicou uma dureza de 177 ± 3 HV. Ao longo das medições pode-se observar que as extremidades dos revestimentos apresentam maior dureza. Deste modo, foram realizadas medições na região média dos revestimentos, representadas na Figura 5.9 e posteriormente, foram feitas medições de dureza na extremidade superior dos substratos, exibidas na Figura 5.10, com o intuito de estimar o acréscimo de dureza na extremidade.

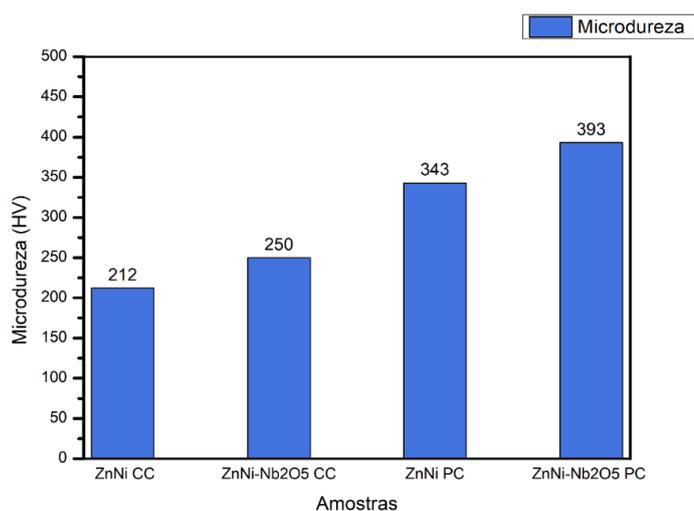


Figura 5.9. Microdureza dos revestimentos.

Os resultados de dureza apresentados na Figura 5.9 mostram que houve acréscimo de dureza nos revestimentos fabricados com Nb_2O_5 tanto na eletrodeposição com corrente contínua quanto na eletrodeposição com corrente pulsada. Este acréscimo pode ser justificado pela melhoria das propriedades do material, pela modificação microestrutural através do refinamento dos grãos e pelo aumento da espessura dos revestimentos devido à adição de Nb_2O_5 na solução eletrolítica.

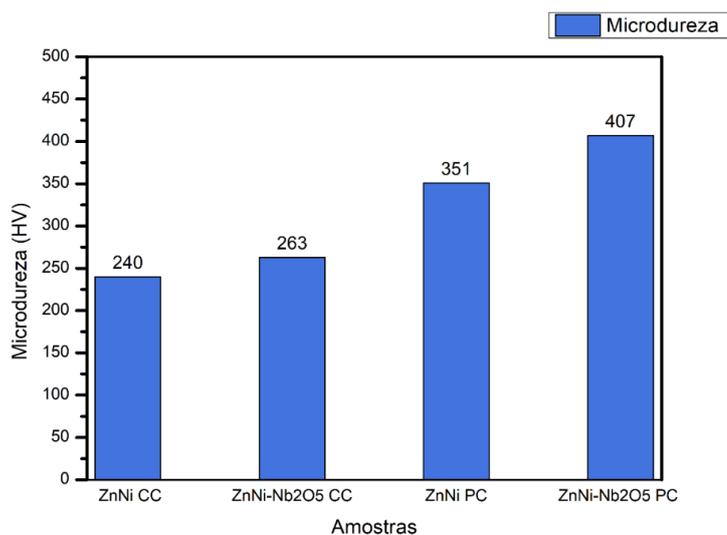


Figura 5.10. Microdureza dos revestimentos nas extremidades.

Durante os ensaios de microdureza Vickers, foi possível observar que as extremidades dos revestimentos possuíam valores maiores de microdureza, isto pode ser explicado pelo fenômeno de “efeito de ponta”, no qual as partículas tendem a se aglomerar mais facilmente nos contornos do substrato durante a eletrodeposição devido a maior taxa de nucleação nas extremidades e acúmulo de corrente. A geometria quadrada da área de deposição pode ter acentuado esse efeito, o que contribuiu para um acréscimo de dureza de até 28 HV. Outro fator a ser considerado é o possível aumento do refinamento microestrutural nas extremidades dos revestimentos.

Contudo, dado que as medições foram realizadas a partir da superfície dos revestimentos, pode-se inferir que estes resultados de microdureza correspondem à dureza combinada do revestimento e substrato (HV_{cs}). Portanto, a dureza real do revestimento (HV_c) foi estimada usando o modelo de Hogmark e Jonsson [52] que relaciona a dureza combinada com a diagonal média da indentação (D), a espessura média (t) e a dureza do substrato (H_s), dada pela equação:

$$HV_c = HV_s + \frac{HV_{cs} - HV_s}{2C \frac{t}{D} - C^2 \left(\frac{t}{D}\right)^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

Através da equação, obteve-se valores de dureza de 355 HV, 278 HV, 416 HV e 424 HV para os revestimentos ZnNi CC, ZnNi-Nb₂O₅ CC, ZnNi PC e ZnNi-Nb₂O₅ PC, respectivamente. Isso indica que o principal efeito das nanopartículas de Nb₂O₅ não foi aumentar a dureza do revestimento, mas aumentar a espessura dos revestimentos pela redução de lacunas e defeitos superficiais.

5.3.1 Resultados dos Ensaios de Desgaste

A Figura 5.11 mostra dois revestimentos ZnNi sujeitos a teste de desgaste com tribômetro. No substrato da esquerda foi realizada a decapagem química, tornando possível realizar testes de desgaste de 2 N a 6 N, enquanto que no substrato da direita, que não foi submetido ao processo de decapagem química, não foi possível realizar

os ensaios de desgastes pois a camada de revestimento se desprende da amostra de aço quando foi sujeita a uma carga de 2 N. A diferença entre os substratos mostra a importância da decapagem química que permite a ativação da superfície antes da deposição e uma melhor adesão dos revestimentos [15].

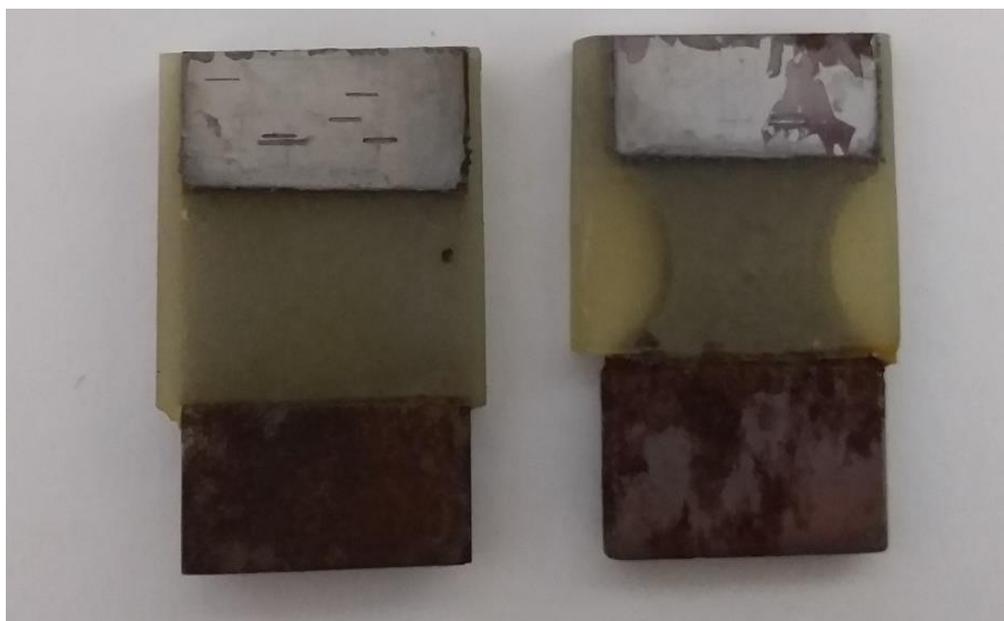


Figura 5.11. Teste de desgaste de substratos com e sem decapagem química.

Através da análise microscópica eletrônica de varredura foi possível investigar o comportamento de desgaste dos revestimentos. As imagens das trilhas de desgaste foram realizadas com detector de elétrons retroespalhados para alto e baixo vácuo e mostram a topografia dos revestimentos.

Nas micrografias realizadas com detector de elétrons retroespalhados, o contraste da imagem mostra o espalhamento dos elétrons pelo núcleo dos átomos. Portanto, quando o átomo é maior, há um espalhamento maior de elétrons. Em outras palavras, quanto maior o número atômico do elemento presente no revestimento, mais visível ele será nas imagens MEV. Sendo assim, como o Níquel possui número atômico 28 e o Zinco possui um número atômico 30, os átomos de Zn e Ni, presentes em maior composição nos revestimentos, apresentam um contraste mais claro que os átomos do substrato do aço, que são compostos por C (número atômico 6) e Fe (número atômico 26).

Por este motivo, quando o revestimento é arrancado durante a execução dos testes com tribômetro, as imagens de elétrons retroespalhados mostram regiões do

substrato com coloração mais escura devido a presença de C e Fe e a perda de Zn e Ni. Neste caso, quando o revestimento é arrancado durante os ensaios com tribômetro, as imagens MEV com elétrons retroespalhados mostram regiões escuras nas trilhas de desgaste. Quando as imagens apresentam trilhas claras e visíveis, pode-se inferir que a camada de revestimento sobre o aço não foi arrancada durante o ensaio.

A Figura 5.12.a) mostra a trilha de desgaste de 3 N para o revestimento ZnNi e a Figura 5.12.c) mostra a trilha de desgaste de 3 N para o revestimento ZnNi com nanopartículas adição de Nb_2O_5 no banho eletrolítico, ambos fabricados com corrente contínua. A Figura 5.12.b) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e a 5.12.d) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e nanopartículas com adição de Nb_2O_5 no banho.

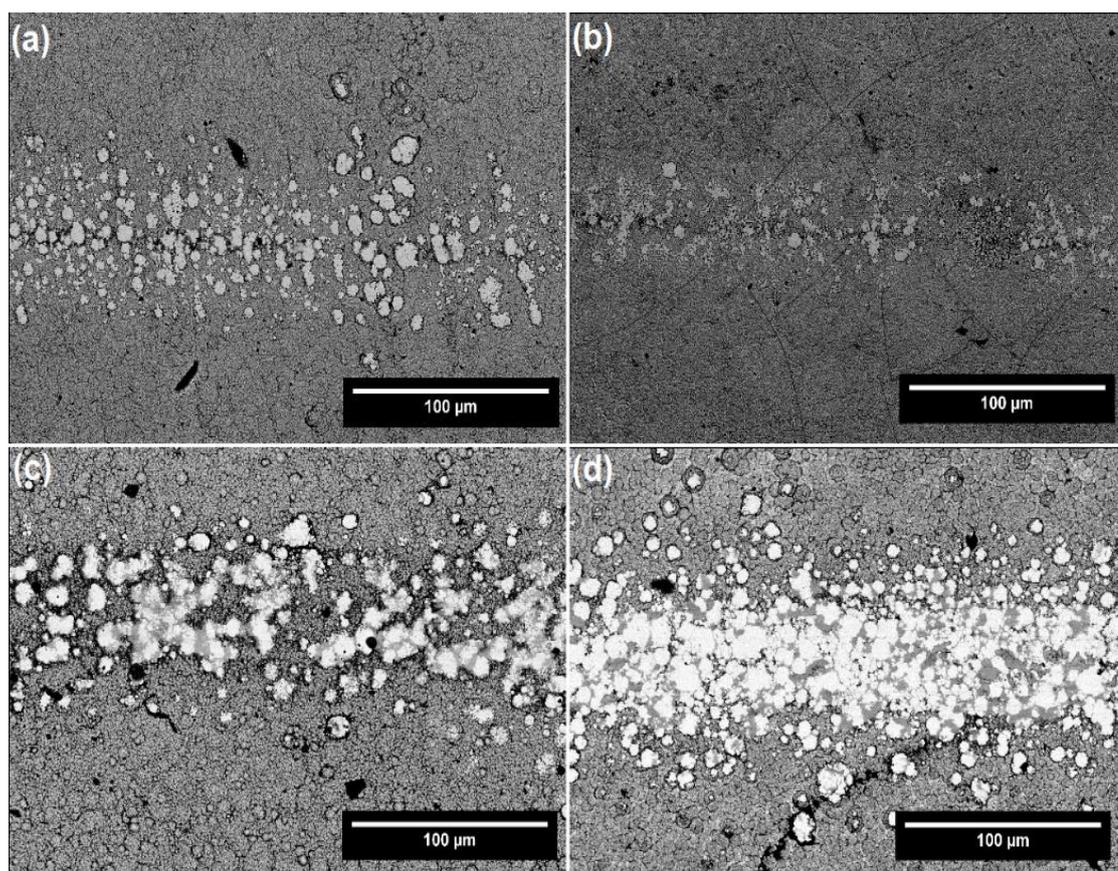


Figura 5.12 Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 3 N. a) Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi- Nb_2O_5 CC; d) Revestimento ZnNi- Nb_2O_5 PC;

Todas imagens da Figura 5.12 mostram trilhas claras e visíveis que indicam a presença de Zn e Ni na superfície. Isto também indica que os quatro tipos de revestimentos fabricados suportaram o ensaio com tribômetro sem ocorrência de deslocamento quando são sujeitos a uma carga de 3N. Na Figura 5.12.b), referente ao revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada, pode-se observar a presença de microtrincas na superfície, recorrente da fragilização do material durante a eletrodeposição. Porém, observando a imagem do revestimento ZnNi-Nb₂O₅ com corrente pulsada, representada na 5.12.d), nota-se que a fragilização do material é bem menor apesar deste revestimento possuir a maior microdureza, o que sugere que a adição de Nb₂O₅ na solução eletrolítica melhorou o desempenho do revestimento quanto a formação de microfissuras superficiais.

A existência de pontos escuros nas imagens MEV obtidas no modo retroespalhado sugere que há camadas de óxidos formadas durante a eletrodeposição devido a oxidação superficial. O oxigênio também é um elemento químico de menor número atômico em comparação com o Zn e Ni, por isso que a presença de oxigênio no revestimento de forma generalizada é observada em pontos escuros ao redor das trilhas de desgaste. As imagens da Figura 5.12 mostram que o desgaste gerado pelo ensaio com tribômetro fez com que uma parte do oxigênio aderido no revestimento fosse arrancado da superfície, expondo o revestimento. Mas todos os revestimentos sujeitos a carga de 3N resistiram ao ensaio.

A Figura 5.13 mostra as trilhas de desgaste obtidas com cargas de 4 N. A Figura 5.13.a) mostra a trilha de desgaste de 4 N para o revestimento ZnNi e a Figura 5.13.c) mostra a trilha de desgaste de 4N para o revestimento ZnNi com nanopartículas de Nb₂O₅, fabricados com corrente contínua. A Figura 5.13.b) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e a Figura 5.13.d) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e nanopartículas de Nb₂O₅.

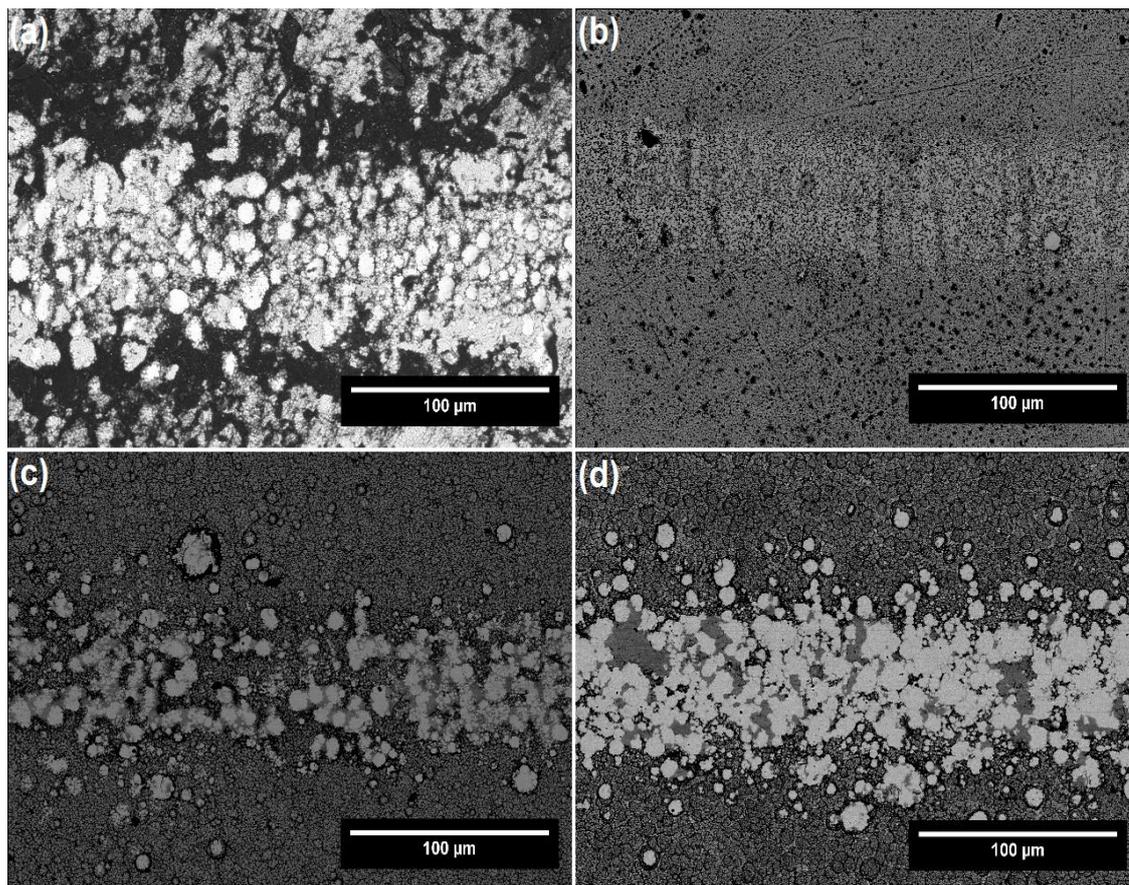


Figura 5.13. Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 4N. a) Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi-Nb₂O₅ CC; d) Revestimento ZnNi-Nb₂O₅ PC.

Na carga de 4 N, o revestimento ZnNi de corrente contínua mostrado na Figura 5.13.a) começa a ser arrancado e o aço vai se tornando visível na região escura ao redor da trilha, além de possuir a trilha mais larga. Já o revestimento ZnNi de corrente pulsada mostrado na Figura 5.13.b) não é arrancado mas apresenta uma trilha de desgaste visível e contínua com pontos escuros. Sendo assim, através da análise da Figura 5.13.c), é possível afirmar que a adição de Nb₂O₅ no banho durante a eletrodeposição, faz com que a resistência ao desgaste seja aumentada, tanto para a corrente contínua quanto para a corrente pulsada, pois o revestimento não é arrancado. A Figura 5.14.d) mostra uma trilha bem clara, ainda com forte presença de Zn e Ni no revestimento.

A Figura 4.14. ilustra as trilhas de desgaste obtidas com cargas de 5 N. A Figura 4.14.a) e a Figura 4.14.c) ilustram as trilhas de desgaste de 5N para o revestimento ZnNi e a trilha de desgaste de 5N para o revestimento ZnNi com nanopartículas de

Nb_2O_5 , respectivamente, fabricados com corrente contínua. Já a Figuras 4.12.b) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e a Figura 4.12.d) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e nanopartículas de Nb_2O_5 .

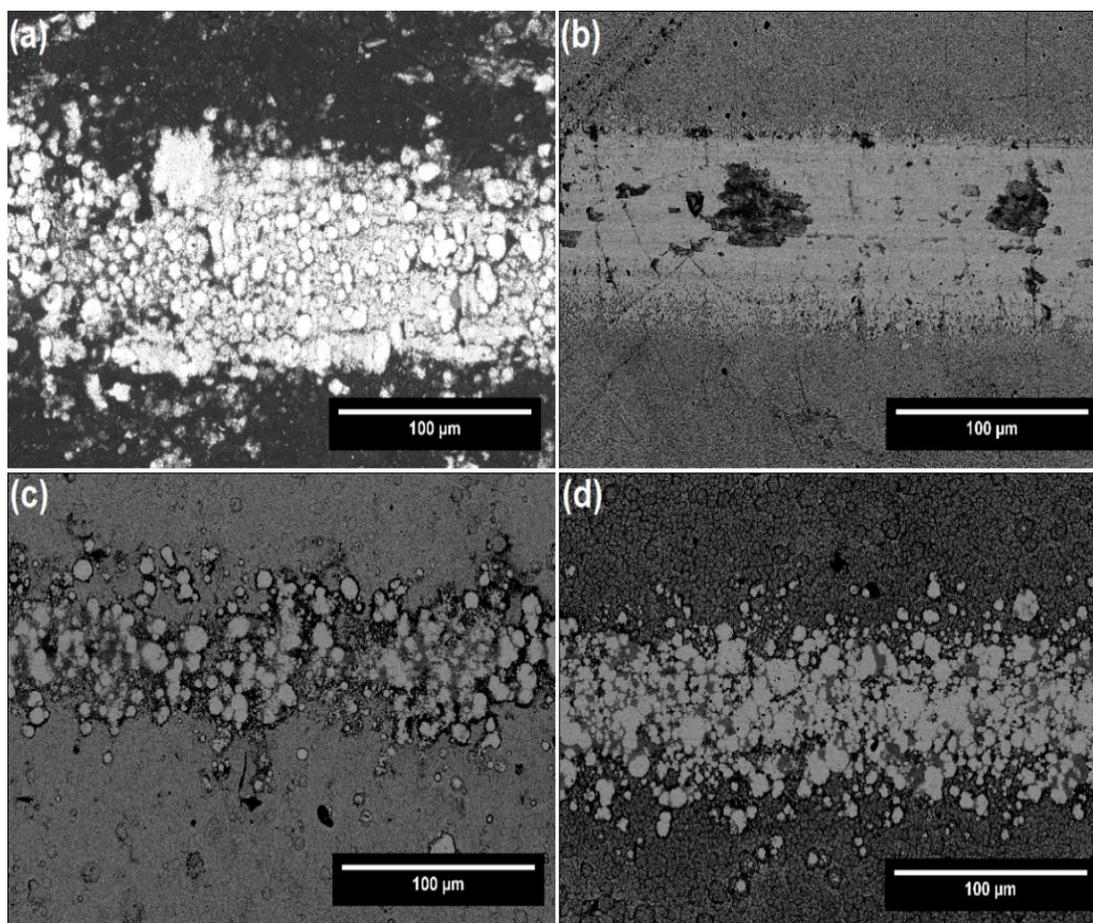


Figura 5.14. Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 5 N. a) Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi- Nb_2O_5 CC; d) Revestimento ZnNi- Nb_2O_5 PC.

Na carga de 5 N, o revestimento ZnNi de corrente contínua exibido na Figura 5.14.a) apresenta regiões escuras ao redor da trilha de desgaste, apontando que conforme a carga é aumentada, o substrato de aço se torna mais visível dado ao deslocamento do revestimento. A Figura 5.14.b) mostra regiões escuras no centro da trilha que denotam que o deslocamento ocorre dentro da trilha ao invés de ocorrer ao redor dela. Os revestimentos com Nb_2O_5 por outro lado, permanecem intactos com

carga de 5 N, tanto o revestimento fabricado com corrente contínua quanto o fabricado com corrente de pulso.

Por fim, os revestimentos foram sujeitos a aplicação de uma carga de 6 N. A Figura 5.15. ilustra as trilhas de desgaste. A Figura 5.15.a) e a Figura 5.15.c) ilustram a trilha de desgaste de 6 N para o revestimento ZnNi e a trilha de desgaste de 6 N para o revestimento ZnNi com adição de nanopartículas de Nb_2O_5 no banho, respectivamente, fabricados com corrente contínua. A Figura 5.15.b) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e a Figura 5.15.d) mostra a trilha de desgaste para o revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada com adição de Nb_2O_5 no banho eletrolítico.

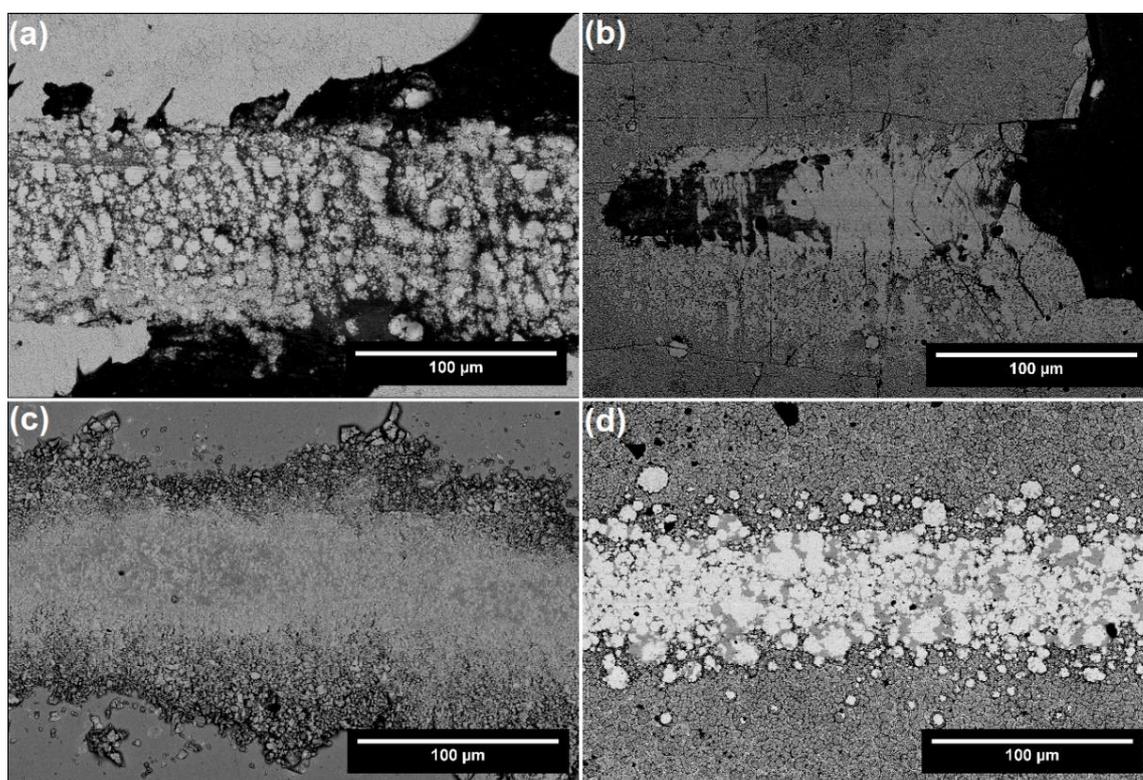


Figura 5.15. Trilhas de desgaste realizadas nos revestimentos com carga de 6 N. a) Revestimento ZnNi CC; b) Revestimento ZnNi PC; c) Revestimento ZnNi- Nb_2O_5 CC; d) Revestimento ZnNi- Nb_2O_5 PC.

A partir das imagens da Figura 5.15, pode-se afirmar que o único revestimento que não houve deslocamento quando foram sujeitos à aplicação da carga de 6 N, foi o revestimento ZnNi com Nb_2O_5 fabricado com corrente pulsada. A Figura 5.15.a) referente ao revestimento ZnNi de corrente contínua mostra uma trilha espessa e o

substrato de aço bastante visível nas regiões escuras ao redor da trilha, enquanto que a Figura 5.15.c) do revestimento de corrente contínua com o Nb_2O_5 mostra uma trilha também espessa com uma tendência ao deslocamento ao redor da trilha, porém o substrato não é visível. A Figura 5.15.b) referente ao revestimento ZnNi de corrente de pulso, ilustra uma trilha estreita mas evidencia a fragilização sofrida pelo material durante o ensaio. O revestimento ZnNi fabricado com corrente pulsada e adição de Nb_2O_5 apresentado na Figura 5.15.d) por outro lado, mostra a trilha de desgaste intacta, apenas com presença de pontos escuros.

A Tabela 5.2 apresenta os valores médios de coeficiente de atrito obtido para cada revestimento nos ensaios com tribômetro, ao longo das 5 medições com variação de carga. A resistência ao desgaste do revestimento durante ensaios de desgaste deslizante se dá pelo tamanho de grão, tipo de estrutura, rugosidade de superfície e propriedades das partículas de reforço. Quando o revestimento apresenta baixas propriedades tribológicas, geralmente é devido ao perfil de rugosidades gerado na superfície e aglomerados de cristais na superfície gerado pela deposição de nanocompósitos [22].

Tabela 5.2. Médias de coeficiente de atrito obtidas.

Carga	ZnNi CC	ZnNi-Nb ₂ O ₅ CC	ZnNi PC	ZnNi-Nb ₂ O ₅ PC
3N	0,115 ± 0,024	0,188 ± 0,017	0,176 ± 0,013	0,227 ± 0,059
4N	0,621 ± 0,091	0,256 ± 0,018	0,157 ± 0,032	0,284 ± 0,048
5N	0,511 ± 0,106	0,366 ± 0,034	0,187 ± 0,052	0,202 ± 0,047
6N	0,445 ± 0,048	0,285 ± 0,031	0,150 ± 0,029	0,265 ± 0,032

Os coeficientes de atrito encontrados durante os ensaios apresentaram baixos valores em comparação com o coeficiente de atrito encontrado para o substrato de aço e a resina, que correspondem respectivamente à uma faixa de 0,8 a 1,8 e 0,6 a 1,0. Isto demonstra que os quatro tipos de revestimento promoveram a proteção do substrato do ponto de vista da resistência ao desgaste.

Durante a carga de 3N, todos os revestimentos apresentaram baixos coeficientes de atrito. Já durante as cargas de 4N, 5N e 6N houve uma maior variação dos coeficientes de atrito, em que o revestimento ZnNi fabricado com corrente contínua obteve os maiores valores e pior desempenho de resistência ao desgaste, o que pode ser claramente observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons retroespalhados, dado que este revestimento apresentou regiões escuras ao redor das trilhas de desgaste realizadas. Em contrapartida, o revestimento com pentóxido de nióbio apresentou menores coeficientes de atrito e o início do deslocamento só ocorreu durante o ensaio com carga de 6N. Portanto, pode-se afirmar que o acréscimo de nanopartículas de Nb₂O₅ melhoraram as propriedades de resistência ao desgaste do revestimento na eletrodeposição com corrente contínua.

Comparando os dois revestimentos fabricados com corrente pulsada, o revestimento ZnNi sem Nb₂O₅ apresentou os menores coeficientes de atrito obtidos. Entretanto, analisando as imagens de microscopia eletrônica de varredura é possível constatar que houve um processo de fragilização deste revestimento durante a eletrodeposição e que o mesmo não resistiu as cargas imposta de 6N, apresentando deslocamento e exposição do substrato durante o ensaio. Já o revestimento com Nb₂O₅, também apresentou baixos coeficientes de atrito e através da observação das imagens de microscopia eletrônica de varredura não é possível verificar a ocorrência de fragilização do material. Sendo assim, pode-se concluir que na eletrodeposição com corrente de pulso, a inclusão de nanopartículas de Nb₂O₅ também melhorou o desempenho dos revestimentos em termos de microdureza e resistência ao desgaste.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, tentou-se aumentar as propriedades tribológicas de revestimentos ZnNi-Nb₂O₅ eletrodepositados através do acréscimo de dureza e resistência ao desgaste, as conclusões do estudo podem ser resumidas em:

- A adição de nanopartículas de Nb₂O₅ ao banho eletrolítico fez com que a espessura dos revestimentos fosse aumentada na eletrodeposição com corrente constante e também na eletrodeposição com corrente de pulso.
- A adição de nanopartículas com Nb₂O₅ durante a eletrodeposição, diminuiu os coeficientes de atrito no caso dos revestimentos fabricados com corrente contínua pois o atrito alternativo seco foi menor e mais estável do que o revestimento ZnNi.
- Na carga normal mais alta, todos os revestimentos apresentaram atrito ligeiramente reduzido em comparação com cargas mais baixas, o que pode ser justificado pela oxidação triboquímica acompanhada ao desgaste.
- Os revestimentos com Nb₂O₅ apresentaram desgaste insignificante e nenhuma fragmentação, mesmo para a carga normal mais alta, enquanto que os revestimentos ZnNi mostraram desgaste considerável sob as cargas de 4 N e 5 N, e deslocamento sob carga de 6 N.
- A adição de nanopartículas com Nb₂O₅ durante a eletrodeposição, também diminuiu o processo de fragilização do material no caso dos revestimentos fabricados com corrente pulsada.
- Pode-se inferir que as nanopartículas de Nb₂O₅ favoreceram a eletrodeposição de ZnNi por aumentar o número de locais para nucleação heterogênea, gerando um refinamento microestrutural e revestimentos mais resistentes e aderentes.
- O pior revestimento obtido do ponto de vista de resistência ao desgaste foi o revestimento ZnNi fabricado com corrente contínua e o melhor foi o revestimento ZnNi-Nb₂O₅ fabricado com corrente pulsada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os próximos trabalhos, recomenda-se que seja realizados os seguintes itens para melhorar a análise dos resultados:

- Realizar eletrodeposições com maior quantidade de Nb_2O_5 para melhorar a detecção durante as caracterizações com EDS e DRX;
- Monitorar a profundidade de desgaste durante os ensaios com tribômetro;
- Fazer DRX mais qualitativo para investigar a estrutura dos filmes e melhorar a indexação dos picos de difração. Assim como utilizar o difratograma com ângulo rasante;
- Realizar ensaio de desgaste de durabilidade, para estimar o comportamento de atrito x tempo até o deslocamento total dos revestimentos, para estimar a duração dos revestimentos durante os ensaios tribológicos;

8 REFERÊNCIAS

8.1 Referências Nominais

- [1] B. Chen, J. Guo, M. F. Yan, F. Wang, and F. Liu, "Study on a Ni-P-nano TiN composite coating for significantly improving the service life of copper alloy synchronizer rings," **Applied Surface Science**, Percentil Scopus: 94%, vol. 504, p. 144116, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144116.
- [2] A. Rasooli, M. S. Safavi, F. Babaei, and A. Ansarian, "Electrodeposited Ni-Fe-Cr₂O₃ nanocomposite coatings: A survey of influences of Cr₂O₃ nanoparticles loadings in the electrolyte," **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 822, p. 153725, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153725.
- [3] H. Firouzi-Nerbin, F. Nasirpour, and E. Moslehifard, "Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate," **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 822, p. 153712, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153712.
- [4] B. Li, W. Zhang, T. Mei, and Y. Miao, "Fabrication of Ni-B/TiC-Y₂O₃ nanocomposites by one-step electrodeposition at different duty cycle and evaluation of structural, surface and performance as protective coating," **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 823, p. 153888, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153888.
- [5] A. B. Radwan and R. A. Shakoor, "Aluminum nitride (AlN) reinforced electrodeposited Ni - B nanocomposite coatings," **Ceramics International**, Percentil Scopus: 89%, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.12.261.
- [6] A. Katamipour, M. Farzam, and I. Danaee, "Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni-Zn-TiO₂ nanocomposite coatings," **Surface and Coatings Technology**, Percentil Scopus: 87%, vol. 254, pp. 358-363, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.043.
- [7] B. Abedini, N. P. Ahmadi, S. Yazdani, and L. Magagnin, "Structure and corrosion behavior of Zn-Ni-Mn/Zn-Ni layered alloy coatings electrodeposited under various potential regimes," **Surface and Coatings Technology**, Percentil Scopus: 87%, vol. 372, pp. 260-267, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.05.051.
- [8] A. M. Alfantazi, J. Page, and U. Erb, "Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings,"

- Journal of Applied Electrochemistry**, Percentil Scopus: 78%, vol. 26, no. 12, pp. 1225–1234, 1996, doi: 10.1007/BF00249924.
- [9] A. M. M. Sadoun, M. M. M. Mohammed, A. Fathy, and O. A. El-Kady, “Effect of Al₂O₃ addition on hardness and wear behavior of Cu-Al₂O₃ electro-less coated Ag nanocomposite,” **Journal of Materials Research and Technology**, Percentil Scopus: 68%, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.03.020.
- [10] W. Gao, D. Cao, Y. Jin, X. Zhou, G. Cheng, and Y. Wang, “Microstructure and properties of Cu-Sn-Zn-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel,” **Surface and Coatings Technology**, Percentil Scopus: 87%, vol. 350, 2017, pp. 801–806, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.046.
- [11] T. Ratajski, I. Kalembe-Rec, P. Indyka, P. Ledwig, M. J. Szczerba, and B. Dubiel, “Effect of PDDA surfactant on the microstructure and properties of electrodeposited SiO₂/Ni nanocomposites,” **Materials Characterization**, Percentil Scopus: 87%, vol. 163, p. 110229, 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110229.
- [12] S. Zachariah and Y. L. Liu, “Nanocomposites of polybenzoxazine-functionalized multiwalled carbon nanotubes and polybenzoxazine for anticorrosion application,” **Composites Science Technology**, Percentil Scopus: 98%, vol. 194, p. 108169, 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108169.
- [13] D. Zhang *et al.*, “Comparison of MWCNTs and GO reinforced electro-brush plated Ni nanocomposite coatings: structural variations of carbon-based reinforcements and tribological behavior,” **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93% vol. 832, p. 154941, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154941.
- [14] J. Xu, C. Zhang, G. Sun, J. Xiao, L. Zhang, and G. Zhang, “Role of SiC nanoparticles on tribological properties of atmospheric plasma sprayed 5 wt% SiC–Ni₆₀ coatings,” **Tribology International**, Percentil Scopus: 94%, p. 106220, 2020, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106220.
- [15] A. Rasooli, M. S. Safavi, F. Babaei, and A. Ansarian, “Electrodeposited Ni–Fe–Cr₂O₃ nanocomposite coatings: A survey of influences of Cr₂O₃ nanoparticles loadings in the electrolyte,” **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 822, p. 153725, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153725.
- [16] S. Ghaziof and W. Gao, “Zn-Ni-Al₂O₃ nano-composite coatings prepared by

- sol-enhanced electroplating,” **Applied Surface Science**, Percentil Scopus: 94%, vol. 351, pp. 869–879, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.010.
- [17] P. M. Jadhav and S. K. R. Narala, “Tribological analysis of electrostatically developed multi (YSZ, TiN, SiC) nanocomposite coated cutting tool material,” **Journal of Manufacturing Process**, Percentil Scopus: 87%, vol. 51, pp. 161–173, 2020, doi: 10.1016/j.jmapro.2020.01.035.
- [18] P. fei He *et al.*, “Interface characterization and scratch resistance of plasma sprayed TiO₂-CNTs nanocomposite coating,” **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 819, p. 153009, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153009.
- [19] H. Wei *et al.*, “Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings,” **Composites Part B: Engineering**, Percentil Scopus: 97%, vol. 193, p. 108035, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108035.
- [20] K. R. Sriraman *et al.*, “Tribological behavior of electrodeposited Zn , Zn – Ni , Cd and Cd – Ti coatings on low carbon steel substrates,” **Tribology International**, Percentil Scopus: 94%, vol. 56, pp. 107–120, 2012, doi: 10.1016/j.triboint.2012.06.008.
- [21] M. Tafreshi, S. R, and H. Farhangi, “Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different ZnNi alloy coatings,” **Materials Chemistry and Physics**, Percentil Scopus: 77%, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.08.026.
- [22] S. A. Ataie and A. Zakeri, “Improving tribological properties of (Zn-Ni)/nano Al₂O₃ composite coatings produced by ultrasonic assisted pulse plating,” **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 674, pp. 315–322, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.111.
- [23] Y. Deng *et al.*, “Microstructures and properties of novel nanocomposite W_Nx coatings deposited by reactive magnetron sputtering,” **Applied Surface Science**, Percentil Scopus: 94%, vol. 512, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145508.
- [24] D. V Mejía *et al.*, “Microstructural and electrochemical properties of TiAlN (Ag , Cu) nanocomposite coatings for medical applications deposited by dc magnetron sputtering,” **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 828, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154396.

- [25] T. Oluyori, O. E. Olorunniwo, O. S. I. Fayomi, P. O. Atanda, and A. P. I. Popoola, "Performance Evaluation Effect of Nb₂O₅ Particulate on the Microstructural, Wear and Anti-corrosion Resistance of Zn–Nb₂O₅ Coatings on Mild Steel for Marine Application," **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, Percentil Scopus: 76%, vol. 3, no. 4, pp. 4–9, 2017, doi: 10.1007/s40735-017-0108-x.
- [26] R. Mohan Reddy, B. M. Praveen, and C. M. Praveen Kumar, "Corrosion behaviour and characterisation of Ni–Nb₂O₅ composites prepared by pulse electrodeposition," **Surface Engineering Applied Electrochemistry**, Percentil Scopus: 39%, vol. 53, no. 2, pp. 179–185, 2017, doi: 10.3103/S1068375517020090.
- [27] S. Anwar, F. Khan, and Y. Zhang, "Corrosion behaviour of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-nano-TiO₂ composite coatings electrodeposited from ammonium citrate baths," **Process Safety and Environmental Protection**, Percentil Scopus: 96%, vol. 141, pp. 366–379, 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.05.048.
- [28] O. V Maksakova *et al.*, "Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and first principles calculations," *Journal of Alloys and Compounds*, Percentil Scopus: 93%, vol. 831, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154808.
- [29] A. Hara, Z. Świątek, and P. Ozga, "The role of surfactants in induced electrodeposition of Zn–Mo layer from citrate solutions," **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 827, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154195.
- [30] A. Tozar and İ. H. Karahan, "Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings," **Applied Surface Science**, Percentil Scopus: 94%, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.12.020.
- [31] R. Asseli, M. Benaicha, S. Derbal, M. Allam, and O. Dilmi, "Electrochemical nucleation and growth of Zn-Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte," **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Percentil Scopus: 83%, vol. 847, p. 113261, 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113261.
- [32] Hongyu L., Wan Y, Shih and Wei-Heng Shih. "Comparison in the Coating of Mg (OH)₂ on Micro-Sized and Nanometer-Sized Nb₂O₅ Particles", **International Journal of Applied Ceramic Technology**, Percentil Scopus: 53%, vol. 54, pp. 13–15, 2004, doi:10.1111/j.1744-7402.2004.tb00164.x.

- [33] Y. Jia, S. Zhu, Z. Liu, L. Yang, M. Shen, and F. Wang, "Effects of oxygen incorporation in low expansion Ni+CrAlYN nanocomposite coatings on the oxidation behavior," **Corrosion Science**, Percentil Scopus: 95%, vol. 167, p. 108550, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108550.
- [34] C. Yan, N. Karthik, H. Li, Y. Kang, and D. Xiong, "The nickel based composite coating fabricated by pulse electroplating through graft between nano-TiN and graphene oxide," **Ceramics International**, Percentil Scopus: 89%, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.076.
- [35] A. Zakeri, E. Bahmani, A. S. Rouh, B. Saeedi, and M. Bai, "A study on the effect of nano-CeO₂ dispersion on the characteristics of thermally-grown oxide (TGO) formed on NiCoCrAlY powders and coatings during isothermal oxidation," **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 835, p. 155319, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155319.
- [36] J. W. Silveira and M. Resende, "Competition in the international niobium market: A residual demand approach," **Resources Policy**, Percentil Scopus: 97%, vol. 65, 2019, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1016/j.resourpol.2019.101564.
- [37] T. F. de Oliveira, C. P. de Souza, A. L. Lopes-Moriyama, T. F. De Oliveira, C. P. De Souza, and A. L. Lopes-Moriyama, "Acid leaching and thermal treatments in the obtaining of mixed oxides of Nb and Ta from ferrocolumbite," **Minerals Engineering**, Percentil Scopus: 88%, vol. 147, 2019, p. 106157, 2020, doi: 10.1016/j.mineng.2019.106157.
- [38] C. Silva *et al.*, "Interface structures in Al-Nb₂₀₅ nanocomposites processed by high-pressure torsion at room temperature," **Materials Characterization**, Percentil Scopus: 87%, vol. 162, p. 110222, 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110222.
- [39] G. Jha *et al.*, "Electrophoretic Deposition of Mesoporous Niobium Oxide Nanoscopic Films," **Chemistry of Materials**, vol. 30, no. 18, pp. 6549–6558, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03254.
- [40] G. Lee, "Studies on the electrochemical depositions of niobium oxide," **Journal of Materials Chemistry C**, Percentil Scopus: 95%, vol. 6, pp. 187–192, 1996. doi: 10.1039 / JM9960600187.
- [41] I. Zhitomirsky, "Electrolytic deposition of niobium oxide films," **Materials Letters**, Percentil Scopus: 87%, vol. 35, no. 3–4, pp. 188–193, 1998, doi: 10.1016/S0167-

- 577X(97)00248-6.
- [42] B. Zhang *et al.*, “Applied Surface Science One-step controlled electrodeposition of iron-based binary metal organic nanocomposite,” **Applied Surface Science**, Percentil Scopus: 94%, vol. 504, no. October, p. 144504, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144504.
- [43] S. Yuvaraj, A. C. Fernandez, M. Sundararajan, C. S. Dash, and P. Sakthivel, “Hydrothermal synthesis of ZnO–CdS nanocomposites: Structural, optical and electrical behavior,” **Ceramics International**, Percentil Scopus: 89%, vol. 46, no. 1, pp. 391–402, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.274.
- [44] T. L. Ruwer, J. Venturini, S. Khan, and C. P. Bergmann, “Quick synthesis of homogeneous Nb₂O₅ nanorod arrays via a microwave-assisted hydrothermal method,” **Materials Letters**, Percentil Scopus: 87%, vol. 265, p. 127429, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.127429.
- [45] D. Carreira *et al.*, “Oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide promoted by Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal method,” **Molecular Catalysis**, Percentil Scopus: 87%, vol. 489, no. March, p. 110941, 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2020.110941.
- [46] L. C. Yule *et al.*, “Nanoscale electrochemical visualization of grain-dependent anodic iron dissolution from low carbon steel,” **Electrochimica Acta**, Percentil Scopus: 95%, vol. 332, p. 135267, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135267.
- [47] H. Wu, L. Zhang, C. Liu, Y. Mai, Y. Zhang, and X. Jie, “Deposition of Zn-G / Al composite coating with excellent cathodic protection on low-carbon steel by low-pressure cold spraying,” **Journal of Alloys and Compounds**, Percentil Scopus: 93%, vol. 821, p. 153483, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153483.
- [48] P. Ganesan, S. P. Kumaraguru, and B. N. Popov, “Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium,” **Surface and Coatings Technology**, Percentil Scopus: 87%, vol. 201, no. 18, pp. 7896–7904, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.033.
- [49] S. Pouladi, M. H. Shariat, and M. E. Bahrololoom, “Electrodeposition and characterization of Ni-Zn-P and Ni-Zn-P/nano-SiC coatings,” **Surface and Coatings Technology**, Percentil Scopus: 87%, vol. 213, pp. 33–40, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.011.
- [50] Y. Guo *et al.*, “Engineering thermally and electrically conductive biodegradable

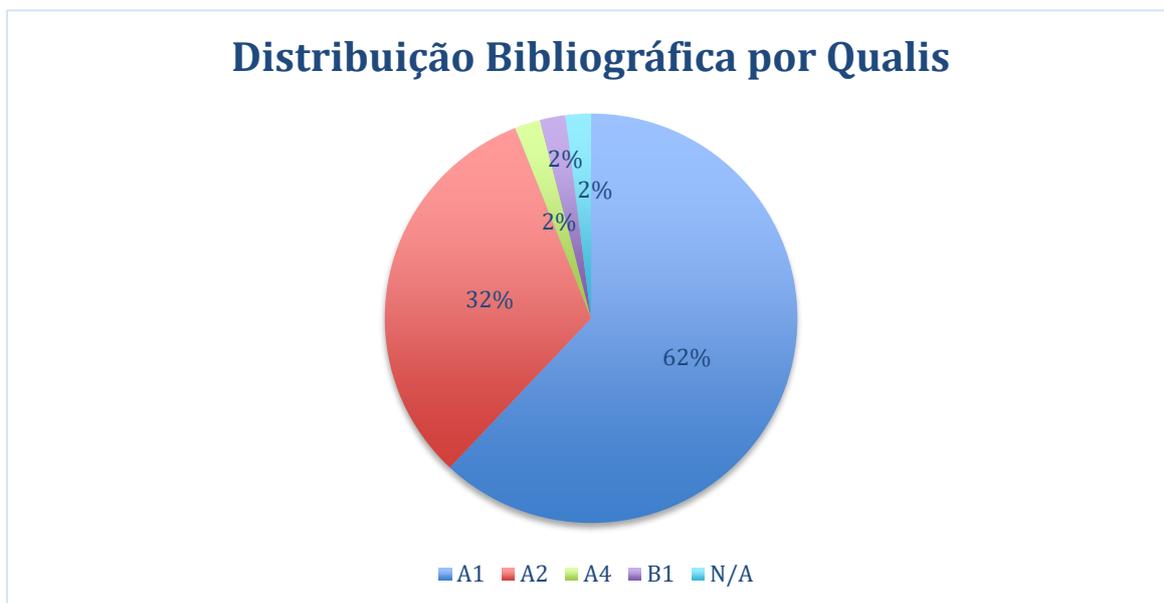
polymer nanocomposites,” **Composites Part B: Engineering**, Percentil Scopus: 97% vol. 189, p. 107905, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107905.

- [51] Mariano, C., “Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha,” Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2008. Dissertação de mestrado.
- [52] J. Lesage, D. Chicot, and Y. Be, “Hardness measurements of Ti and TiC multilayers : a model,” **Thin Solid Films**, Percentil Scopus: 81%, vol. 359, pp. 228–235, 2000.

8.2 Referências por Estrato



8.3 Referências por Qualis



8.4 Referências por Data dos artigos

