

Influência do controle dos parâmetros de eletrodeposição na qualidade do revestimento de níquel sobre substrato de cobre eletrolítico

Verenice Andrade Costa ¹ 

Nayara Aparecida Neres da Silva ^{2*} 

Taise Matte Manhobosco ³ 

Resumo

A eletrodeposição consolidou-se como uma das técnicas mais empregadas para a produção de revestimentos de níquel, sendo amplamente reconhecida por sua simplicidade operacional, baixo custo e elevada eficiência. Neste estudo, revestimentos de níquel foram eletrodepositados em cobre eletrolítico usando uma solução tipo Watts, derivada do banho de sulfato de níquel e adaptada às condições experimentais. A obtenção de depósitos com distribuição e morfologia homogêneas, além de espessura uniforme, depende de parâmetros de processamento cruciais, como a temperatura do banho, a densidade de corrente aplicada, o pH e as concentrações dos reagentes. Assim, esses parâmetros foram cuidadosamente controlados com base em faixas estabelecidas na literatura, levando em consideração requisitos industriais e utilizando um banho isotérmico com controle de pH e densidade de corrente. As amostras produzidas foram caracterizadas em relação ao comportamento mecânico e à morfologia dos revestimentos, permitindo uma avaliação abrangente de suas propriedades e adequação às aplicações pretendidas.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Solução níquel Watts; Controle de processo; Caracterização de filmes.

Influence of electrodeposition parameters on the quality of nickel coating on electrolytic copper substrate

Abstract

Electrodeposition has become one of the most widely used techniques to produce nickel coatings, recognized for its simple operation, low cost, and high efficiency. In this study, nickel coatings were electrodeposited onto electrolytic copper using a Watts-type solution, derived from a nickel sulfate bath and adapted to the experimental conditions. The achievement of deposits with homogeneous distribution and morphology, as well as uniform thickness, depends on crucial processing parameters such as bath temperature, applied current density, pH, and reagent concentrations. These parameters were carefully controlled based on ranges established in the literature, considering industrial requirements, and utilizing an isothermal bath with control of pH and current density. The produced samples were characterized in terms of mechanical behavior and coating morphology, allowing a comprehensive assessment of their properties and suitability for the intended applications.

Keywords: Electrodeposition; Watts nickel solution; Process control; Film characterization.

1 Introdução

A aplicação do níquel como revestimento funcional tem se tornado um foco importante de pesquisa, dada sua vasta gama de aplicações. Apesar de sua biotoxicidade [1], este metal é amplamente utilizado na indústria aeronáutica [2], como

elemento auxiliar em revestimentos com propriedades de resistência à corrosão, assim como em aplicações eletrônicas e automotivas [3], devido à sua notável resistência ao desgaste. Além disso, o níquel é também empregado em processos de

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

³Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

*Autor correspondente: nayara.neres@ufop.edu.br

E-mails: taise@ufop.edu.br; andrastecostav@gmail.com



catálise heterogênea, em função de sua alta reatividade [4,5]. Na indústria siderúrgica, além de ser um elemento de liga essencial para a produção de diferentes tipos de aço, o níquel é amplamente utilizado como revestimento dos moldes das máquinas de lingotamento contínuo, fabricadas em cobre eletrolítico. Este tipo de revestimento tem grande aceitação global nas indústrias siderúrgicas, devido ao desempenho superior das placas revestidas, evidenciado pelo elevado número de corridas suportadas antes da necessidade de substituição do revestimento [6].

O níquel apresenta propriedades térmicas semelhantes às do cobre, como a expansão térmica, o que facilita a formação de depósitos com maior alívio das tensões internas. De acordo com Parkinson [6], a eletrodeposição de níquel proporciona um controle eficaz da dureza, ductilidade e tensão de tração no molde, características indispensáveis para o desempenho adequado deste componente. A eletrodeposição é uma das técnicas mais frequentemente utilizadas para a aplicação de revestimentos de níquel, destacando-se por seu procedimento simples e baixo custo [7,8]. No entanto, um dos principais desafios dessa técnica é obter revestimentos homogêneos em substratos com geometria complexa, sem aumentar a complexidade do processo.

O processo de eletrodeposição baseado em sulfato de níquel foi desenvolvido em 1916 pelo professor Oliver P. Watts, sendo denominado “processo níquel Watts”. Este avanço teve um impacto significativo na modernização dos métodos atualmente empregados para a eletrodeposição de níquel. O processo níquel Watts continua sendo amplamente reconhecido devido aos resultados consistentes que oferece, à formulação simples da solução, que é relativamente barata, e à sua fácil disponibilidade comercial [9,10].

A formulação da solução de eletrodeposição do tipo Watts utiliza sulfato de níquel como principal fonte de íons Ni^{2+} , com concentrações entre 240 e 300 g/L [11]. O cloreto, adicionado na forma de cloreto de níquel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) em concentrações de 30 a 90 g/L, promove a corrosão do ânodo de níquel, prevenindo sua passivação e garantindo maior uniformidade no depósito. Além disso, melhora o coeficiente de difusão e a condutividade da solução, aumentando a eficiência do processo [12,13]. A adição de ácido bórico (30-45 g/L) atua como agente tamponante, estabilizando o pH da solução, enquanto surfactantes, como lauril sulfato de sódio (0,2-0,4 g/L), reduzem a tensão superficial, permitindo a liberação de gás hidrogênio e evitando defeitos no depósito [12,14]. A sacarina (0,4-3 g/L) também é essencial, pois aumenta o sobrepotencial catódico, reduz o tamanho do grão e eleva a dureza do níquel, além de diminuir a tensão interna do depósito [15,16].

Parâmetros como densidade de corrente, temperatura e agitação têm papel crucial na qualidade do depósito. A densidade de corrente recomendada varia entre 2 e 7 A/dm², evitando depósitos dendríticos e assegurando eficiência catódica [17]. A temperatura ideal, entre 40 e 60 °C, melhora a solubilidade dos reagentes, reduz a viscosidade da solução e minimiza a absorção de hidrogênio no cátodo, resultando

em grãos menores e maior eficiência [9,11,18,19]. Por fim, a agitação promove a homogeneidade da solução e a eliminação de gases, enquanto a água utilizada deve ser desmineralizada e filtrada, evitando contaminações na solução eletrolítica e depósitos indesejados nas tubulações [9,11].

O mecanismo responsável pela microestrutura do depósito de níquel durante o processo de eletrodeposição envolve a adsorção das espécies formadas no cátodo e a inibição do crescimento de cristais, da presença de espécies como hidrogênio adsorvido, hidrogênio gasoso e hidróxido de níquel [9,20].

De acordo com Di Bari [9], as propriedades do depósito dependem não apenas da composição do banho, mas também da influência dos constituintes sobre as características do níquel depositado. A adição de cloreto, por exemplo, favorece a redução do tamanho dos grãos e a formação de estruturas dendríticas e nódulos. Além disso, a adição de ácido bórico ao processo, além de minimizar a evolução de hidrogênio, pode evitar a formação de trincas e depósitos não uniformes. O controle da tensão superficial, proporcionado pela inclusão de molhadores, é fundamental para a obtenção de depósitos livres de porosidade e pites de corrosão. Lins et al. [20], destacam que o aumento da densidade de corrente resulta em uma diminuição do tamanho dos grãos do níquel eletrodepositado, embora esse aumento também esteja associado a uma maior porosidade e redução na dureza do depósito.

Quanto às propriedades do depósito de níquel em banhos à base de sulfato de níquel, com constituintes e aditivos dentro da faixa especificada, a dureza do revestimento é de aproximadamente 230 a 400 HV [20-22].

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

O substrato utilizado no processo de eletrodeposição foi confeccionado a partir de chapas de cobre eletrolítico, com pureza de 99,9%, adquiridas comercialmente e usinadas nas dimensões de 1,0 × 13,0 × 100 mm. O cátodo de cobre foi submetido a um procedimento de limpeza manual com material abrasivo, seguido por decapagem química em solução de ácido clorídrico a 10%.

Para o processo de eletrodeposição, utilizou-se uma fonte de corrente contínua Agilent, modelo U8032A, com capacidade de 0-60 V / 3 A e 5 V / 3 A. Para aquecer e agitar a solução de forma controlada, utilizou-se uma chapa magnética com aquecimento e termopar equipado, da marca IonLab, modelo HJ-3 XMTE-205. Além disso, a montagem do sistema consistiu em um bécquer para acomodar o ânodo e o cátodo.

2.2 Eletrodeposição

A solução eletrolítica à base de sulfato de níquel foi preparada utilizando sulfato de níquel (270 g/L), ácido bórico

(37,5 g/L), cloreto de níquel (60 g/L), sacarina (1,7 g/L) e lauril sulfato de sódio (0,3 g/L), todos em concentrações intermediárias às apresentadas na literatura [11,16]. O pH da solução, nas concentrações descritas, atingiu o valor de 1,7. Além disso, para esta condição, a densidade de corrente foi estabelecida para valores médios de acordo com a literatura (4,5 A/dm²) [11,16]. O valor da corrente elétrica (*i*), foi determinado a partir da Equação 1. Na Figura 1a é apresentado o esquema de montagem do circuito de eletrodeposição, composto pela solução eletrolítica, uma placa de cobre (substrato) utilizada como cátodo e uma placa de grafite empregada como ânodo.

$$\rho = \frac{i}{A} \left(\frac{A}{dm^2} \right) \quad (1)$$

O processo de eletrodeposição foi conduzido por 10

minutos, promovendo o recobrimento de aproximadamente 40 mm do comprimento da amostra de cobre com o material eletrodepositado, permitindo uma área de exposição (*A*) de ~520 mm². Os 60 mm restantes foram reservados como área de suporte, utilizada para a fixação no sistema de eletrodeposição, conforme ilustrado na Figura 1b. Na primeira condição experimental, denominada condição 1, a temperatura da solução eletrolítica não foi ajustada durante a eletrodeposição, apresentando elevação ao longo do processo. Além disso, os parâmetros de processo como densidade de corrente e pH, uma vez estabelecidos a partir dos cálculos preliminares de área depositada e concentração dos reagentes não foram ajustados e nem acompanhados durante o processo. Ressalta-se que, durante o processo de eletrodeposição, o pH da solução tende a se elevar em decorrência do consumo

de íons hidrogênio na reação catódica, a qual resulta na formação de gás hidrogênio.

Na segunda condição experimental, condição 2, os parâmetros do processo foram rigorosamente controlados. A deposição foi conduzida a uma temperatura de 45 °C ± 5 °C, garantindo a estabilidade térmica dentro da faixa previamente estabelecida. O pH da solução foi inicialmente ajustado para 3,8, por meio da redução da concentração de ácido bórico, com o objetivo de alcançar os valores de pH recomendados pela literatura e mitigar os efeitos adversos sobre o revestimento decorrentes do uso de soluções altamente ácidas. Quanto menor o pH da solução, maior é a disponibilidade de íons hidrogênio e, conseqüentemente, mais intensa é a evolução de gás hidrogênio. A fim de reduzir a formação de poros no revestimento provocada por esse fenômeno, foi utilizado lauril sulfato de sódio, um potente tensoativo aniônico.

2.3 Caracterização microestrutural

As amostras foram embutidas transversalmente utilizando resina acrílica para embutimento a frio, submetidas a lixamento com lixas de grana 1200, 2400 e 4000 e posteriormente polidas com pasta de diamante de 3 µm e 1 µm, respectivamente. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento Vega 3 – Tescan, equipado com detector de energia espectrômetro de energia dispersiva (EDS) Oxford X-Act (PentaFET Precision), com objetivo de avaliar a microestrutura resultante nas duas condições experimentais.

A fração volumétrica de poros na superfície do revestimento foi determinada por meio do método de contagem de pontos. Essa técnica baseia-se na sobreposição

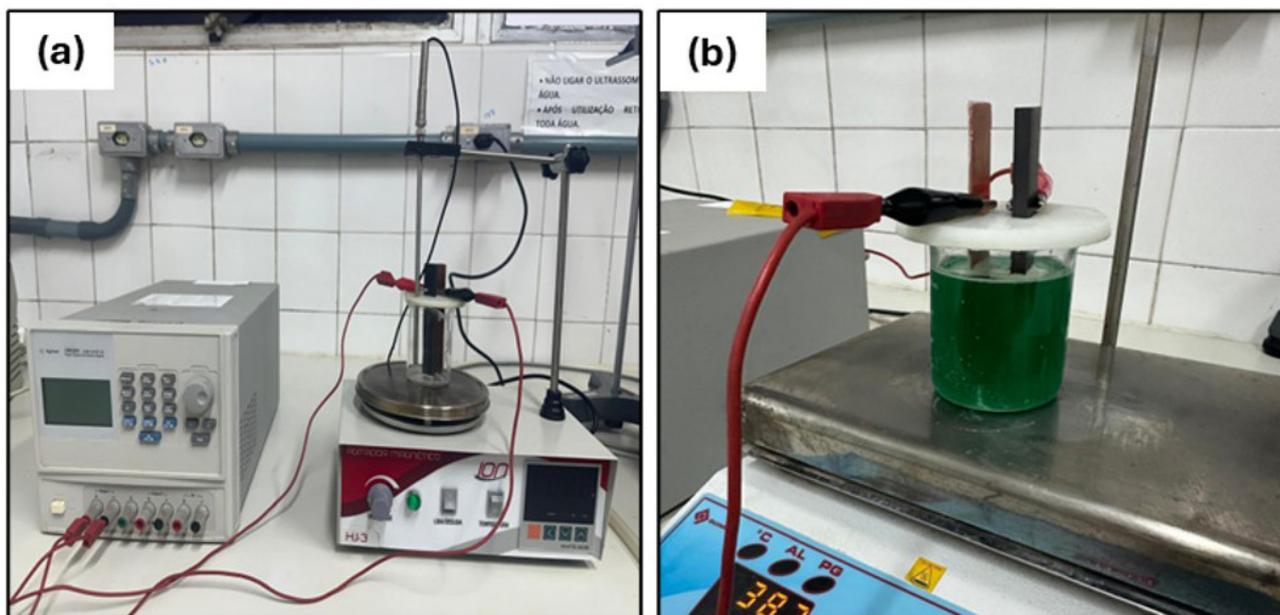


Figura 1. Montagem do sistema para o processo de eletrodeposição de níquel composto por (a) Fonte de corrente contínua, chapa de aquecimento com termopar e agitação, béquer, ânodo, cátodo e (b) Solução eletrolítica a base de sulfato de níquel com ânodo e cátodo monatados.

de uma malha com número conhecido de interseções sobre as imagens da microestrutura do material.

A fração de poros é então estimada pela razão entre os pontos localizados dentro da fase porosa (ou em sua interface) e o total de pontos da malha, conforme descrito por Padilha e Ambrósio [23]. Neste estudo, utilizou-se uma malha com 1260 pontos, aplicada sobre 20 imagens obtidas por microscopia óptica em regiões distintas e aleatórias do revestimento, com ampliação de 400x.

2.4 Caracterização mecânica

Os ensaios de dureza foram realizados utilizando o equipamento Dynamic Ultra Micro Hardness Tester (DUH-211S) da SHIMADZU. Os ensaios foram conduzidos no modo carga-descarga para todas as amostras. Para os testes, foi empregada uma carga constante de 10 mN, conforme metodologia descrita em estudos prévios [24,25]. Foram realizadas dez indentações distribuídas aleatoriamente na superfície do revestimento, conforme a norma ASTM E384/2022 [26]. A partir dos valores obtidos, calcularam-se a média e o desvio padrão da dureza.

Para assegurar o cumprimento dos critérios normativos para medições de microdureza em revestimentos metálicos, conforme estabelecido na norma ISO 4516 [27] — que determina que a profundidade da impressão deve ser inferior a 1/10 da espessura do revestimento, a fim de evitar a influência do substrato nos resultados — foram realizadas dez medições de dureza na seção transversal da amostra. Em ambas as condições avaliadas, a profundidade máxima de penetração observada foi de aproximadamente 0,15 μm . Na Figura 2 é apresentado o esquema dessas medições.

Com o objetivo de avaliar a homogeneidade do revestimento obtido por eletrodeposição em ambas as condições analisadas, foi realizado um mapeamento de dureza ao longo da superfície. As medidas foram tomadas desde uma das bordas laterais até o centro da amostra, com espaçamento regular de 0,5 mm entre os pontos, de forma a obter uma melhor representação da distribuição de dureza. Os ensaios foram conduzidos em um microdurômetro Shimadzu HMV-2T, utilizando penetrador do tipo Vickers, com carga de 245 mN aplicada por 15 segundos.

3 Resultados e discussão

3.1 Microestrutura

Imagens representativas da condição 1, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, são apresentadas na Figura 3. Nesta condição, com ausência de estrito controle, a temperatura e a densidade de corrente foram aplicadas acima dos limites usualmente utilizados para soluções eletrolíticas à base de sulfato de níquel, em que se objetiva uma microestrutura do revestimento uniforme [9,11,17,18].

Na Figura 3a é possível observar a formação de um revestimento com ocorrência de uma estrutura relativamente fina, típica de compostos metálicos de pequena espessura e pouco tempo de deposição, comumente encontrada em depósitos de níquel [28], além de nódulos na região central da amostra. Nota-se ainda a formação do depósito em uma direção preferencial, crescimento orientado pelas características de rugosidade do substrato. Por outro lado, nas regiões das bordas do revestimento, é observada uma microestrutura mais grosseira e com maior incidência de morfologia nodular, identificadas por setas vermelhas na Figura 3b, essa ocorrência está associada aos efeitos de borda [29]. A presença de estruturas dendríticas ou nódulos observados nas imagens sugere que a densidade de corrente e a temperatura utilizadas durante o processo pode ter sido elevada, corroborando relatos da literatura [30,31].

Apesar da densidade de corrente utilizada na Condição 1 deste estudo ser relativamente elevada, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) não evidenciaram a formação significativa de porosidade no revestimento de níquel.

Embora o pH da solução tenha permanecido abaixo da faixa recomendada, o monitoramento realizado durante a preparação indicou que essa acidez foi causada, principalmente, pela adição do próprio ácido bórico. Nesse contexto, entende-se que os possíveis efeitos negativos de um pH mais ácido foram atenuados pela ação tamponante do ácido bórico, que, conforme sugerido por Djouani e Qian [11], atua no controle de defeitos como pites e poros, contribuindo assim para a qualidade do revestimento.

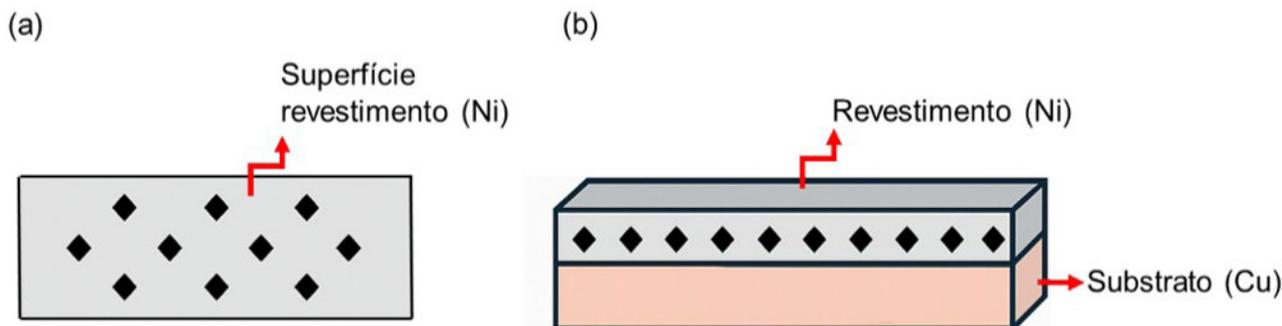


Figura 2. Representação esquemática das medidas de dureza realizadas na superfície do revestimento (a) e na seção transversal da amostra revestida (b).

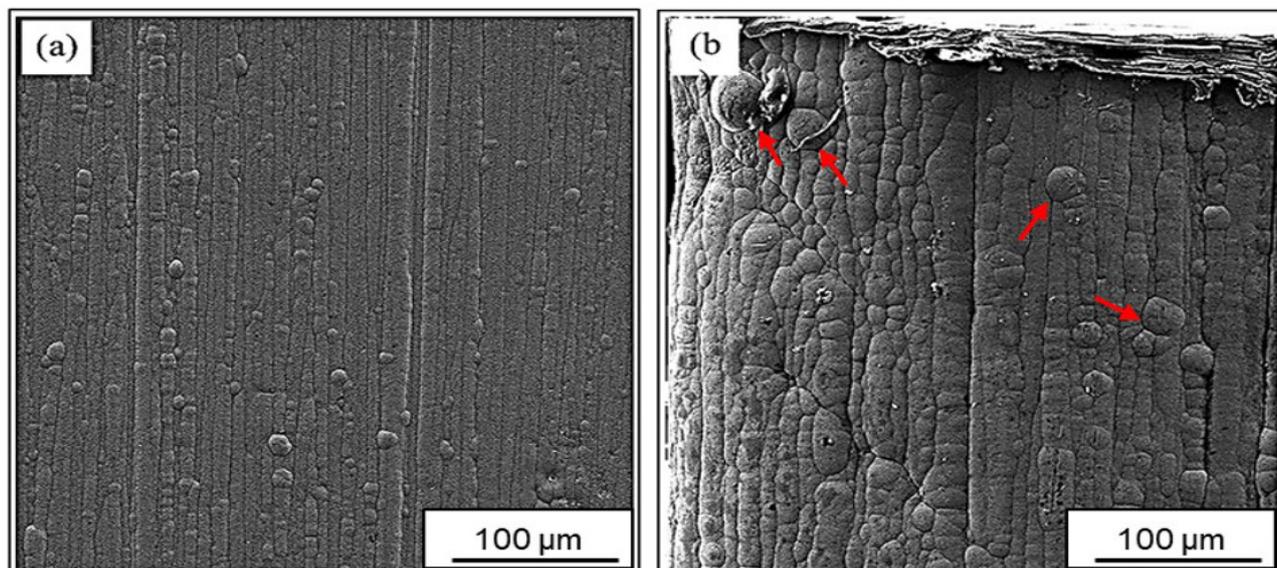


Figura 3. Imagens de MEV do revestimento de níquel para a Condição 1, com ampliação de 500x. (a) Centro do revestimento e (b) borda do revestimento.

Além disso, destaca-se a incorporação do lauril sulfato de sódio ao eletrólito. Esse tensoativo tem como principal função reduzir a tensão superficial da solução, favorecendo o desprendimento das bolhas de hidrogênio formadas no cátodo. Esse efeito impede a adesão das bolhas à superfície catódica, o que evita a formação de defeitos, porosidades ou descontinuidades no revestimento, promovendo uma deposição mais uniforme e de melhor qualidade [32].

A presença de nódulos e estruturas dendríticas no depósito está diretamente relacionada às condições de difusão térmica e de soluto, que controlam o comportamento da interface sólido-líquido durante o processo de resfriamento. Temperaturas mais elevadas aumentam a solubilidade dos constituintes da solução eletrolítica, melhoram sua condutividade elétrica e tornam o transporte de íons em direção ao cátodo mais eficiente [31,33]. Sob essas condições, a difusividade térmica e de soluto é intensificada, favorecendo os processos de nucleação e crescimento dos grãos.

No entanto, é fundamental destacar que os benefícios promovidos por temperaturas elevadas são observados apenas quando o processo é conduzido dentro de limites operacionais adequados (40-70 °C). O excesso de temperatura pode ocasionar a degradação de aditivos orgânicos presentes na solução, comprometendo suas funções, o que resulta na perda de propriedades mecânicas do depósito, redução da eficácia dos aditivos e contaminação do eletrólito. Temperaturas muito elevadas também favorecem a adsorção de hidrogênio no cátodo, o que pode impactar negativamente a qualidade do revestimento. Adicionalmente, temperaturas superiores a 70 °C tendem a promover o crescimento exagerado dos grãos, o que compromete as propriedades mecânicas do material eletrodepositado [9,11,22].

Na Figura 4 são apresentadas as imagens ao MEV da morfologia da superfície do revestimento obtido a partir da

Condição 2 de deposição, condição para a qual os parâmetros de processamento foram controlados durante o processo. Pode-se notar que foi obtido um revestimento uniforme, com formação seguindo a orientação do substrato e com ausência de nódulos e/ou dendritas. Tais características evidenciam a importância do controle dos parâmetros para o processo de eletrodeposição, uma vez que na Condição 2, os parâmetros de temperatura e densidade de corrente permaneceram dentro da faixa estabelecida na literatura [12,20,29,34].

A análise dos revestimentos obtidos nas Condições 1 e 2 evidenciou variações na morfologia superficial, embora não tenham sido identificados defeitos macroscópicos em nenhuma das amostras. Ressalta-se que tais resultados foram alcançados mesmo sob valores de pH relativamente baixos, de 1,7 para a Condição 1 e 3,8 para a Condição 2. Na Condição 1, observou-se a formação de nódulos, possivelmente relacionados à maior acidez do meio. Ainda assim, a ausência de pites de corrosão sugere que a adição de ácido bórico pode ter mitigado os efeitos da evolução de hidrogênio, mesmo em pH mais baixos do que os usualmente recomendados na literatura. Na Condição 2, embora tenha sido utilizada menor quantidade de ácido bórico, o controle da evolução de hidrogênio também se mostrou eficiente. Ressalta-se, adicionalmente, o papel do lauril sulfato de sódio no eletrólito, que pode ter contribuído para a estabilidade dos revestimentos em ambas as condições. No entanto, é importante destacar que outros parâmetros do banho, que não foram controlados ou investigados de forma detalhada, podem ter influenciado a microestrutura final obtida [9].

A Figura 5 apresenta a fração volumétrica de poros (%) em função da densidade de corrente, com o propósito de evidenciar a influência desse parâmetro nas características estruturais dos revestimentos eletrodepositados.

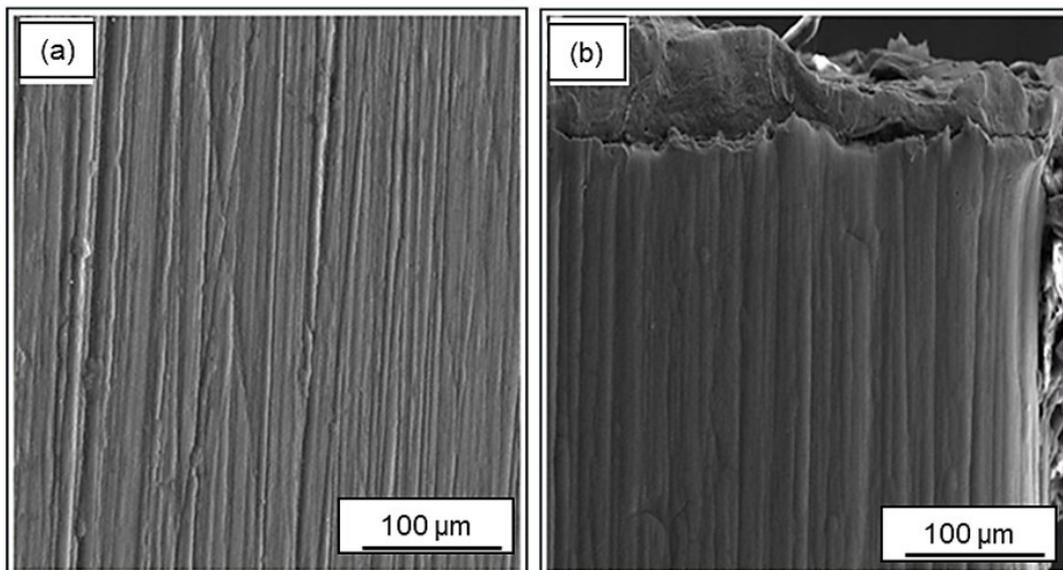


Figura 4. Imagens de MEV do revestimento de níquel para Condição 2, com ampliação de 500x. (a) Centro do revestimento e (b) Borda do revestimento.

A influência da densidade de corrente sobre a fração volumétrica de poros nos revestimentos eletrodepositados foi avaliada com base nos valores obtidos para $4,5 \text{ A/dm}^2$ e $11,5 \text{ A/dm}^2$, os quais apresentaram porosidades médias de $1,81 \pm 0,99\%$ e $3,05 \pm 1,12\%$, respectivamente. Embora os resultados indiquem uma tendência de aumento da porosidade com o incremento da densidade de corrente, as diferenças observadas não foram expressivas no contexto deste estudo, sugerindo uma influência moderada desse parâmetro na formação de poros, ao menos na faixa analisada.

É importante destacar, entretanto, a limitação inerente ao método de quantificação utilizado. A fração volumétrica de poros foi estimada por contagem de pontos sobre imagens obtidas por microscopia óptica, uma técnica de natureza semiquantitativa, cuja resolução pode não ser suficiente para detectar microporos de dimensões inferiores ao limite de resolução do sistema óptico. Dessa forma, os valores obtidos devem ser interpretados como estimativas representativas, mas não absolutas, da real porosidade presente no revestimento.

Densidades de corrente elevadas no processo de eletrodeposição favorecem a nucleação de novos cristais, tanto de forma direta — por meio do aumento na quantidade de íons metálicos descarregados por unidade de área — quanto de maneira indireta, por meio de alterações nas condições locais que influenciam a morfologia do depósito. À medida que a densidade de corrente se eleva, há uma redução na concentração de cátions na camada difusa próxima ao cátodo, fazendo com que os íons metálicos permaneçam mais distantes das superfícies ativas de crescimento dos cristais previamente formados. Simultaneamente, o campo elétrico na região catódica se intensifica, acelerando a migração iônica em direção ao eletrodo e favorecendo

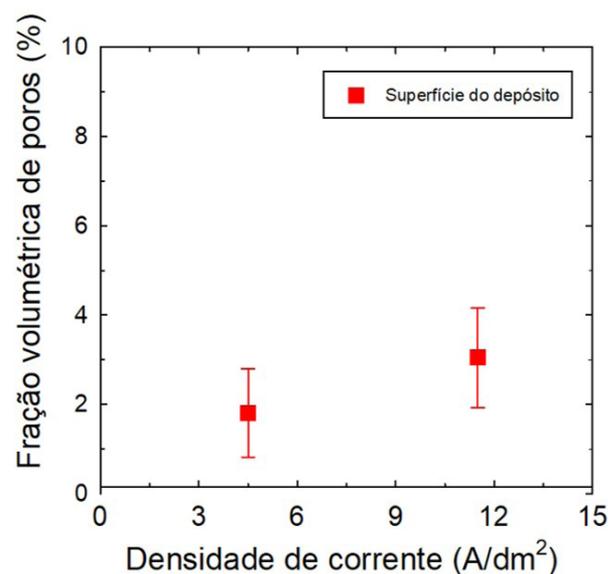


Figura 5. Fração volumétrica de poros (%) nos revestimentos eletrodepositados em função da densidade de corrente aplicada.

a formação de novos núcleos. Esses efeitos combinados promovem o refinamento da microestrutura, resultando em grãos mais finos [34].

Contudo, ao se ultrapassar a densidade de corrente limite de difusão (i_L), o processo de deposição sofre alterações significativas. Nessa condição, a taxa de transporte de íons metálicos não acompanha o aumento da corrente aplicada, favorecendo a liberação de hidrogênio na interface eletrodo-eletrólito.

Como resultado, os depósitos tendem a apresentar maior porosidade, aspecto esponjoso e estrutura pulverulenta, o que compromete sua integridade e propriedades funcionais

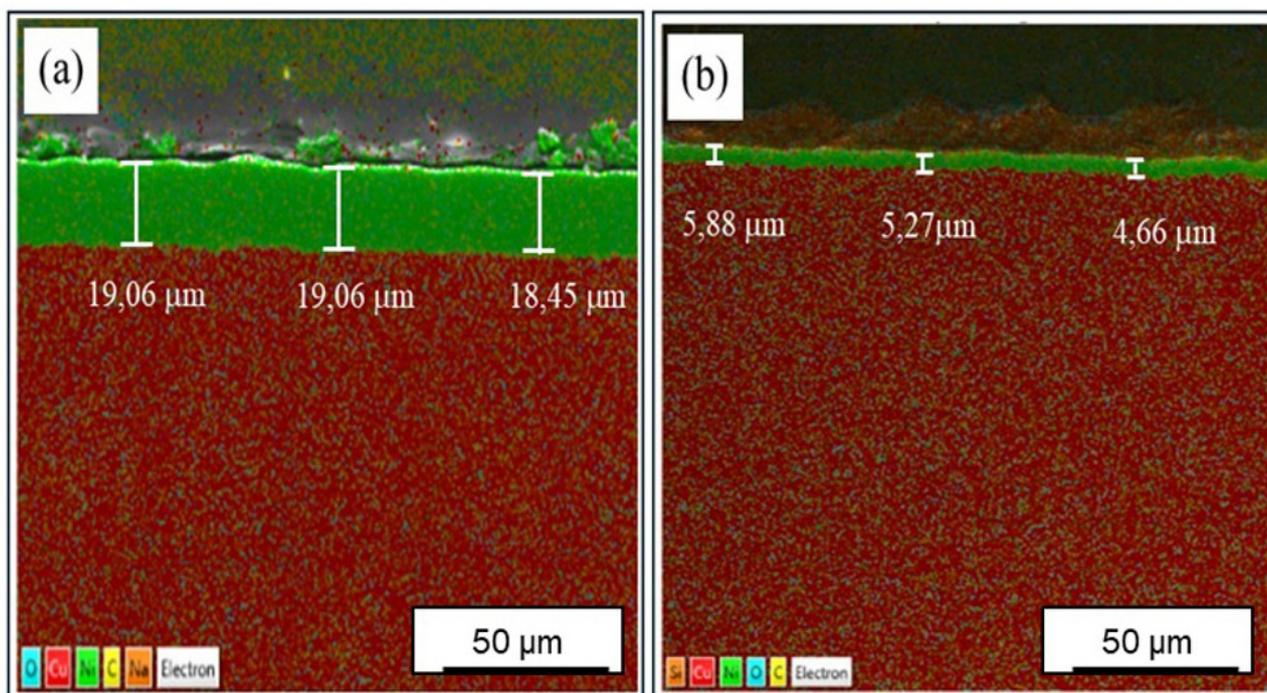


Figura 6. Mapeamento químico dos revestimentos obtidos por EDS e medidas das espessuras das camadas dos revestimentos. (a) Condição 1 e (b) Condição 2.

[20,34]. No que tange o presente estudo, as alterações observadas podem estar associadas à concentração de ácido bórico na solução eletrolítica e à presença do tensoativo lauril sulfato de sódio.

Por fim, a densidade de corrente aplicada exerce influência direta sobre a morfologia do revestimento. A variação desse parâmetro altera significativamente a forma, distribuição e dimensão dos nódulos, evidenciando sua influência nas características estruturais e morfológicas do depósito de níquel.

O mapeamento químico dos revestimentos obtidos, realizado por EDS, é apresentado na Figura 6. Observa-se uma distribuição uniforme na espessura dos depósitos em ambas as condições de processamento avaliadas. A espessura média dos revestimentos foi medida para as condições 1 (Figura 4a) e 2 (Figura 4b), resultando em valores aproximados de 18,86 µm e 5,27 µm, respectivamente. Com base nas imagens, constata-se uma influência significativa dos parâmetros de densidade de corrente e temperatura na variação da espessura do revestimento.

Na Condição 1, foram utilizados valores elevados de densidade de corrente e temperatura, resultando em uma maior espessura do revestimento. Por outro lado, na condição 2, os parâmetros de eletrodeposição foram ajustados com base em estudos prévios resultando em espessuras menores, para o mesmo tempo estabelecido de eletrodeposição. No entanto, é relevante destacar que o processo de eletrodeposição é influenciado por um conjunto complexo de condições e uma espessura elevada do revestimento não implica, necessariamente,

em propriedades adequadas para determinadas aplicações de revestimento, conforme discutido.

3.2 Comportamento mecânico

Para além das características microestruturais, foi realizado o teste de ultramicrodureza para entendimento da interferência dos parâmetros avaliados nesta propriedade, para os revestimentos estudados. Os valores encontrados estão descritos na Tabela 1. Com o objetivo de eliminar possíveis influências do substrato nos valores de dureza — especialmente na Condição 2, em que o revestimento apresentou a menor espessura —, foram realizadas medições complementares na seção transversal da amostra.

Na Figura 7 são apresentados os valores de dureza obtidos para cada condição em função a densidade de corrente aplicada.

As barras de erro inseridas no gráfico representam o desvio padrão das medições, permitindo avaliar a dispersão dos dados e evidenciar a variação entre os resultados. A fim de destacar possíveis tendências ou influências relacionadas à espessura do revestimento ou às condições de ensaio.

Os maiores valores de dureza foram obtidos nas medições realizadas nas seções transversais das amostras, indicando que a morfologia e a uniformidade do revestimento exercem influência significativa em função da direção analisada do revestimento, indicando um comportamento anisotrópico do depósito. A Figura 8 apresenta imagens obtidas ao microscópio óptico das indentações realizadas nessas seções, para ambas as condições experimentais.

Apesar das limitações de resolução da técnica empregada, as imagens revelam depósitos homogêneos e praticamente isentos de poros ou outras falhas nas escalas observadas.

Observa-se, ainda, que, ao comparar as duas condições de processamento avaliadas, não foi possível identificar uma

Tabela 1. Valores de dureza Vickers para as diferentes condições de processamento medidas na superfície e seção transversal do revestimento

Condição	Dureza superfície (HV)
1	405,93 ± 58,82
2	377,65 ± 42,20
Condição	Dureza transversal (HV)
1	607,26 ± 41,73
2	575,95 ± 24,18

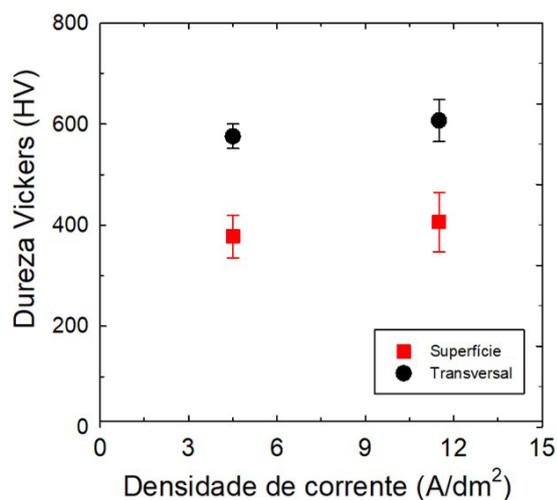


Figura 7. Valores de dureza Vickers para as diferentes condições de eletrodeposição medidas.

variação estatisticamente significativa entre os valores de dureza obtidos. No entanto, os resultados encontrados estão de acordo com os reportados por Fattah e Morin [22], que realizaram ensaios de ultramicrodureza utilizando carga semelhante à empregada neste estudo, em revestimentos de níquel eletrodepositado sobre substrato de aço AISI 1045, avaliando tanto a superfície quanto a seção transversal do depósito para diferentes densidades de corrente.

No referido estudo, os autores observaram uma dureza máxima de 477 ± 7 HV para o revestimento obtido a $0,4$ A/dm², valor cerca de 50% superior ao do substrato, o que reforça a consistência dos dados obtidos no presente trabalho.

A menor variação observada nos valores de dureza na Condição 2 indica um processo de deposição mais estável, favorecendo a obtenção de revestimentos com maior uniformidade microestrutural. Além disso, destaca-se a influência de uma morfologia de grãos mais refinada na elevação dos valores de dureza. Importante ressaltar que durezas superiores às usualmente empregadas na indústria podem ser desejáveis para as aplicações pretendidas dos revestimentos.

Os perfis de dureza ao longo da superfície dos revestimentos, apresentados na Figura 9, revelam um comportamento caracterizado por valores mais elevados nas regiões próximas às bordas laterais, para ambas as condições de eletrodeposição avaliadas. Esse gradiente pode ser atribuído ao efeito de borda, comum em processos eletroquímicos, no qual a maior densidade de corrente nas extremidades favorece uma deposição localmente mais intensa e, conseqüentemente, uma microestrutura mais refinada e compacta.

Embora os valores médios de dureza ao longo da superfície não apresentem diferenças estatisticamente significativas entre as Condições 1 e 2, observa-se uma leve predominância de valores mais altos na Condição 1, em concordância com os resultados obtidos nas seções transversais.

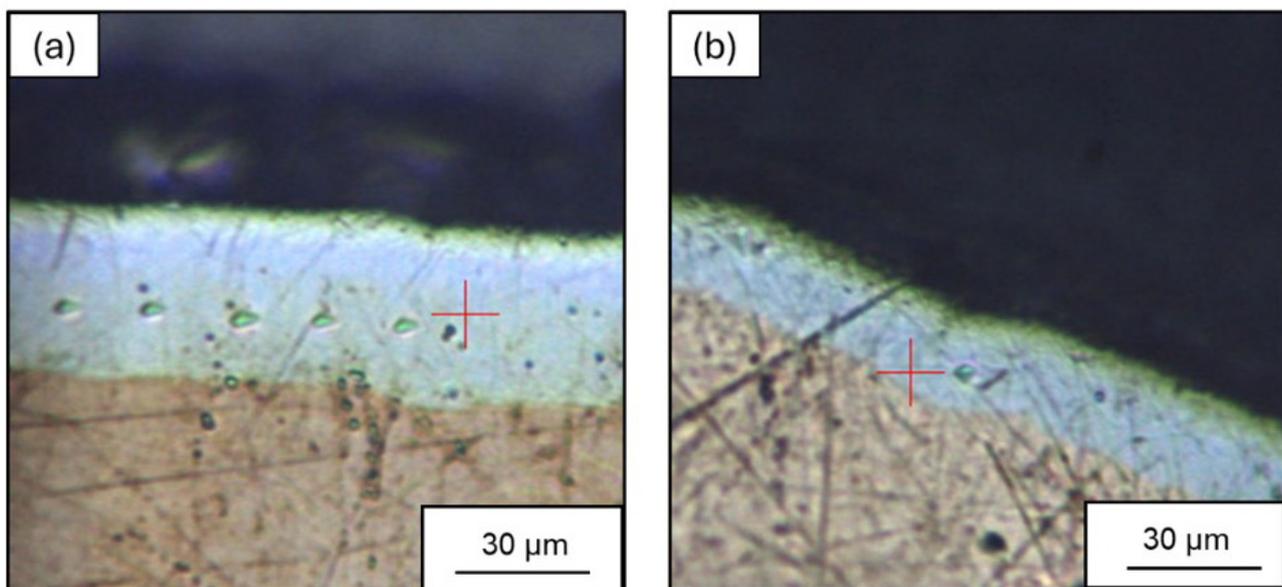


Figura 8. Microscopia óptica das indentações realizadas nos filmes obtidos por eletrodeposição: (a) condição 1 e (b) condição 2.

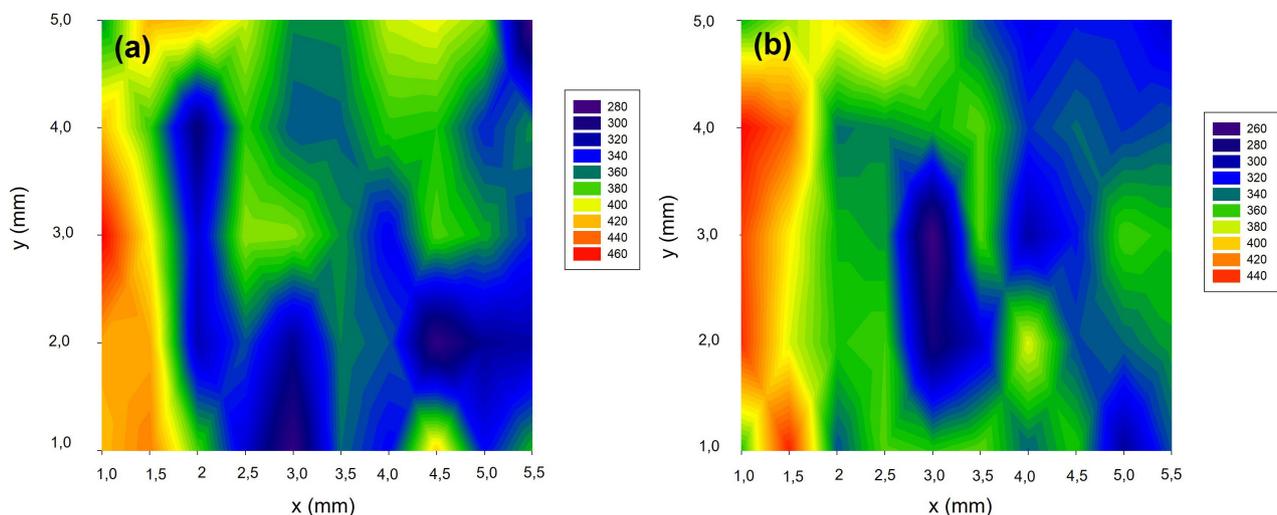


Figura 9. Perfis de dureza Vickers obtidos ao longo da superfície dos revestimentos eletrodepositados para (a) condição 1 e (b) condição 2.

4 Conclusão

Revestimentos de níquel foram obtidos por eletrodeposição a partir de uma solução eletrolítica à base de sulfato de níquel. A análise dos principais parâmetros operacionais evidenciou que tanto a densidade de corrente quanto a concentração de ácido bórico influenciam significativamente a morfologia e a integridade dos depósitos. Observou-se que densidades de corrente mais altas tendem a favorecer a formação de nódulos, enquanto a presença combinada de ácido bórico e do tensoativo lauril sulfato de sódio mostrou-se eficaz na redução — e até eliminação — de pites e poros, sobretudo em condições críticas de deposição, devido à sua atuação na mitigação da evolução de hidrogênio.

Esses resultados destacam a importância do controle rigoroso de variáveis como densidade de corrente e temperatura para a obtenção de revestimentos com microestrutura uniforme e boa qualidade superficial. Ressalta-se ainda o papel fundamental do ácido bórico na estabilização do pH da solução e na promoção de depósitos mais homogêneos.

Conclui-se, portanto, que novos estudos são necessários para investigar os efeitos sinérgicos entre diferentes parâmetros do processo eletroquímico, com o intuito de otimizar a eficiência e melhorar o desempenho dos revestimentos obtidos, principalmente no que tange a obtenção de revestimentos com maior espessura, como os encontrados em escala industrial.

Referências

- 1 Aleti S, Belwal S, Medala MV. Optimizing organically nano-fabricated Ni metal complexes for enhanced antioxidant and anticancer activity using response surface methodology. *Futur J Pharm Sci*. 2024;10(1):45. <http://doi.org/10.1186/s43094-024-00618-0>.
- 2 Pedraza F, Proy M, Boulesteix C, Krukovskiy P, Metel M. Slurry aluminizing of IN-800HT austenitic stainless steel and pure nickel: correlations between experimental results and modelling of diffusion. *Mater Corros*. 2016;67(10):1059-1067. <http://doi.org/10.1002/maco.201508758>.
- 3 Baudrand D, Durkin B. Automotive applications of electroless nickel. *Metal Finishing*. 1998;96(5):20-24. [http://doi.org/10.1016/S0026-0576\(98\)80080-9](http://doi.org/10.1016/S0026-0576(98)80080-9).
- 4 Polshettiwar V, Baruwati B, Varma RS. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol. *Green Chemistry*. 2009;11(1):127-131. <http://doi.org/10.1039/B815058C>.
- 5 Metin Ö, Mazumder V, Özkar S, Sun S. Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(5):1468-1469. <http://doi.org/10.1021/ja909243z>.
- 6 Parkinson R. Nickel plating and electroforming: essential industries for today and the future [Internet] Toronto: Nickel Institute; 2001. 30 p. [acesso em 22 jan. 2025]. Disponível em: <http://www.nickelinstitute.org/>
- 7 Yu J, Deng H, Tao J, Chen L, Cao H, Sun L, et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ thin film deposited on seeded fluorine doped tin oxide substrate via a green and low-cost electrodeposition method. *Materials Letters*. 2017;191:186-188. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.067>.

- 8 Yue B, Zhu G, Chang Z, Song J, Gao X, Wang Y, et al. Study on surface wettability of nickel coating prepared by electrodeposition combined with chemical etching. *Surface and Coatings Technology*. 2022;444:128695. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128695>.
- 9 Di Bari GA. Electrodeposition of nickel. In: Schlesinger M, Paunovic M, editors. *Modern electroplating*. 5th ed. Hoboken: John Wiley & Sons; 2010. p. 79-114. <http://doi.org/10.1002/9780470602638.ch3>.
- 10 Birlik I, Ak Azem NF. Influence of bath composition on the structure and properties of nickel coatings produced by electrodeposition technique. *DEU Muhendis Fak Fen Muhendis Derg*. 2018;20(59):689-697. <http://doi.org/10.21205/deufmd.2018205954>.
- 11 Djouani R, Qian X. Mechanism of electrodeposition of nickel. *International Journal of Current Research*. 2018;10:64228-64239.
- 12 Rose I, Whittington C. *Nickel plating handbook*. Toronto: Nickel Institute; 2013.
- 13 Mandich NV, Baudrand DW. Troubleshooting electroplating installations: nickel sulfamate plating systems. *Plating and Surface Finishing*. 2002;89:68-76.
- 14 Yasin G, Anjum MJ, Malik MU, Khan MA, Khan WQ, Arif M, et al. Revealing the erosion-corrosion performance of sphere-shaped morphology of nickel matrix nanocomposite strengthened with reduced graphene oxide nanoplatelets. *Diamond and Related Materials*. 2020;104:107763. <http://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107763>.
- 15 Li YW, Huang XX, Yao JH, Deng XS. Effect of saccharin addition on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte. *Advanced Materials Research*. 2011;189-193:911-914. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.911>.
- 16 Rashidi AM, Amadeh A. The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2009;204(3):353-358. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.036>.
- 17 Poroeh-Seritan M, Bulai P, Severin TL, Gutt G. Modelling and optimization study on hardness of Ni-Fe alloy thin films through electroplating process. *Applied Mechanics and Materials*. 2014;657:286-290. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.657.286>.
- 18 Kendrick RJ. High-speed nickel plating from sulphamate solutions. *Trans IMF*. 1964;42(1):235-245. <http://doi.org/10.1080/00202967.1964.11869931>.
- 19 Saleem M, Brook PA, Cuthbertson JW. Note on the structure of nickel deposited from sulphamate solutions. *Electrochimica Acta*. 1967;12(5):553-555. [http://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80023-9](http://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80023-9).
- 20 Lins VFC, Ceconello ES, Matencio T. Effect of the current density on morphology, porosity, and tribological properties of electrodeposited nickel on copper. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2008;17(5):741-745. <http://doi.org/10.1007/s11665-008-9205-9>.
- 21 Sanz A. Tribological behavior of coatings for continuous casting of steel. *Surface and Coatings Technology*. 2001;146-147:55-64. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01475-X](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01475-X).
- 22 Fattah M, Morin S. Microstructure, corrosion, and hardness properties of Ni coatings electrodeposited from a deep eutectic solvent-based electrolyte. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2025;34(17):18560-18576. <http://doi.org/10.1007/s11665-024-10565-9>.
- 23 Padilha AF, Ambrósio F Fo. *Técnicas de análise microestrutural*. São Paulo: Hemus; 2004.
- 24 Dikici T, Culha O, Toparli M. Study of the mechanical and structural properties of Zn-Ni-Co ternary alloy electroplating. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2010;7(6):787-792. <http://doi.org/10.1007/s11998-010-9250-9>.
- 25 Chen JS, Duh JG, Wu FB. Microhardness and corrosion behavior in CrN / electroless Ni / mild steel complex coating. *Surface and Coatings Technology*. 2002;150(2-3):239-245. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01527-4](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01527-4).
- 26 American Society for Testing and Materials. ASTM E384-22: standard test method for microindentation hardness of materials. West Conshohocken: ASTM; 2022.
- 27 International Organization for Standardization. ISO 4516: metallic and related coatings: Vickers and Knoop microhardness tests. Geneva: ISO; 2009.
- 28 Paunovic M, Schlesinger M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. 2nd ed. New Jersey: Wiley Interscience; 2006.
- 29 Boukhouiete A, Boumendjel S, Sobhi NE. Effect of current density on the microstructure and morphology of the electrodeposited nickel coatings. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021;45(5):1599-1608. <http://doi.org/10.3906/kim-2102-46>.
- 30 Poroeh-Seritan M, Gutt G, Severin TL. Study on the influence of current density and temperature about electrodepositions of nickel by electrolytes of type Watts. *Annals of the Suceava University – Food Engineering*. 2009;8(2):16-23.

- 31 Raghavendra CR, Basavarajappa S, Sogalad I, Kumar S. A review on Ni based nanocomposite coatings. *Materials Today: Proceedings*. 2021;39:6-16. <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.810>.
- 32 Crundwell F, Moats M, Robinson T, Ramachandran V, Davenport W. *Extractive metallurgy of nickel and cobalt*. Oxford: Elsevier; 2011.
- 33 Wang W, Lee PD, McLean M. A model of solidification microstructures in nickel-based superalloys: predicting primary dendrite spacing selection. *Acta Materialia*. 2003;51(10):2971-2987. [http://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00110-1](http://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00110-1).
- 34 Ceconello ES. *Morfologia e porosidade de níquel eletrodepositado em cobre [dissertação]*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2006.

Recebido em: 22 Jan. 2025

Aceito em: 14 Ago. 2025

Editor responsável:

Sabrina Arcaro 