

# DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS METÁLICOS COM GRADIENTE DE FUNÇÃO <sup>(1)</sup>

Clarice Terui Kunioishi (2)  
Lalgudi Venkataraman Ramanathan (3)

## RESUMO

Materiais compósitos com matriz metálica (CMM) reforçados com partículas cerâmicas vêm sendo desenvolvidos devido à combinação de propriedades tais como elevada dureza, boa resistência à fluência e à fadiga e superior resistência à abrasão e oxidação. Os CMMs podem ser produzidos por várias técnicas que incluem metalurgia do pó, via metal líquido e via eletrodeposição. Neste trabalho são apresentados o estudo e o desenvolvimento do processo de eletrodeposição para a obtenção de compósitos de Ni-alumina. As condições de processo foram otimizadas, e com base nesses resultados, foram preparadas camadas de compósitos de Ni-alumina com gradiente no teor de alumina. Foram realizadas caracterizações microestrutural e de dureza dos compósitos obtidos. A influência dos parâmetros de eletrodeposição sobre o teor e distribuição de partículas, bem como a morfologia dos depósitos, com e sem gradiente no teor de alumina, são apresentados e discutidos.

Palavras-chave: Compósitos com matriz metálica, compósitos eletrodepositados, materiais com gradiente de função.

(1) Trabalho a ser apresentado ao 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 5 a 9 de Agosto de 1996.

(2) Engenheira de Materiais, aluna de mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/SP, bolsa CNPq.

(3) Engenheiro Metalúrgico e Doutor em Ciência e Engenharia de Corrosão, pesquisador do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/SP, membro da ABM.

## I - INTRODUÇÃO

Materiais compósitos são formados a partir da composição de dois ou mais materiais distintos, sendo um a matriz e o outro o reforço. Essa combinação resulta em um material com propriedades que geralmente não podem ser obtidas com os materiais constituintes isolados [1]. Baseado na natureza do material predominante (matriz), os materiais compósitos podem ser classificados como (a) compósito com matriz metálica (CMM), (b) compósito com matriz cerâmica (CMC) e compósito com matriz polimérica (CMP).

Em princípio, CMM pode ter reforço metálico, cerâmico ou polimérico; entretanto, do ponto de vista de propriedades mecânicas, os materiais cerâmicos são mais amplamente utilizados. Esses reforços podem ser em forma de fibras longas ou curtas, whiskers ou partículas. Esta flexibilidade, em termos de material para matriz e reforço e também a quantidade e natureza do reforço, permite, em princípio, produzir um compósito "sob medida" para determinada finalidade.

Diversos metais como alumínio, níquel, ferro, chumbo, cobre e outros podem ser usados como matriz em CMM [2-5]. As várias formas de reforço são utilizadas com finalidades específicas, em termos de propriedades mecânicas, porém, partículas de materiais cerâmicos como  $Al_2O_3$ , SiC,  $TiO_2$ , grafita, etc, são encontradas com facilidade e, portanto, são de baixo custo.

Revestimentos compósitos de matriz metálica contendo partículas não metálicas dispersas têm sido obtidas por eletrodeposição e combinam algumas propriedades interessantes do metal base e das partículas [4]. A eletrodeposição, ou codeposição de partículas cerâmicas em compósitos de matriz metálica, é conhecida por suas vantagens com relação ao baixo custo, facilidade e simplicidade de operação, bons parâmetros de controle, elevadas porcentagens de incorporação de partículas e possibilidade de codeposição de partículas cerâmicas de várias formas e natureza química. O processo normal de codeposição consiste em manter as finas partículas insolúveis em suspensão no banho eletroquímico por agitação, enquanto o metal está sendo depositado. Essas partículas podem ser carbetos, óxidos, sulfetos, grafita, etc, que conferem propriedades tais como resistência à abrasão e à fadiga, resistência à fluência e em altas temperaturas e elevada dureza.

Existem três áreas onde esses revestimentos compósitos podem ser aplicados :

- a) revestimentos resistentes à abrasão que são formados pela codeposição de pós refratários como carbeto de silício, alumina, carbeto de tungstênio, boretto de zircônio e dióxido de titânio;
- b) revestimentos "lubrificantes à seco" obtidos pela codeposição de partículas como dissulfeto de molibdênio, mica, grafita, sulfato de bário, etc;
- c) ligas metálicas de várias composições e passíveis de tratamento térmico formadas a partir de pós metálicos como cromo, níquel e prata em suspensão no banho eletroquímico.

Segundo alguns pesquisadores [5], esses compósitos podem ser produzidos a partir de eletrólitos ácidos quando as partículas em suspensão adquirem uma carga positiva pela adsorção de íons metálicos. Esses íons metálicos adsorvidos fazem com que as partículas sejam atraídas pelo cátodo, devido à força eletrostática, e ajudam na criação de uma eficiente ligação mecânica entre as partículas e a superfície do cátodo,

sendo, então, englobadas pelo depósito em crescimento. Por outro lado, Guglielmi [6] propôs um mecanismo baseado em dois estágios sucessivos de adsorção para a codeposição das partículas no metal matriz. No primeiro estágio, algumas partículas são livremente adsorvidas no cátodo e passam a ser cercadas pelos íons e moléculas do solvente. No segundo estágio, esses íons e moléculas adsorvidos desprendem-se das partículas, de forma que uma forte adsorção eletroquímica irreversível dessas partículas ocorre no cátodo. Estando presas, as partículas passam a ser envolvidas pelo metal que está sendo depositado.

Variáveis importantes que controlam as propriedades do revestimento composto eletrodepositado são: a composição e natureza do eletrólito, natureza, forma e tamanho do material não-metálico, sua concentração no banho, densidade de corrente, pH, temperatura, aditivos e eficiência da agitação [7, 8, 9].

Com relação ao tamanho de partícula, tem sido observado que tamanhos entre 1 a 3  $\mu\text{m}$  permitem uma deposição homogênea e plana, enquanto que tamanhos abaixo desses valores promovem uma aglomeração das partículas no eletrólito, que impedem uma dispersão homogênea, e conseqüentemente, uma distribuição uniforme das mesmas no depósito [4]. Para evitar essa aglomeração das partículas, a quantidade desejada de pó insolúvel é primeiramente homogeneizado em uma pequena quantidade de eletrólito e posteriormente adicionado ao banho eletroquímico [5]. Têm sido utilizadas também varias formas de agitação do banho, como agitação mecânica, com ultrassom, com ar, circulação do eletrólito e técnicas de leito fluidizado [4].

Têm sido realizados também estudos do comportamento de compósitos de níquel à diversos tratamentos térmicos, e constatou-se que são resistentes ao calor em temperaturas abaixo de 800°C. Em particular, não apresentam mudanças microestruturais abaixo de 750°C [10], porém à 1100°C as partículas de óxido se redistribuem para formar grandes cristais de alumina.

Compósitos de Ni-alumina apresentam dureza aproximada de 370-400 Kg/mm<sup>2</sup> [11] (300-500 VHN [3]). É interessante observar que não existe nenhuma relação entre a dureza dos materiais cerâmicos e aquela dos respectivos compósitos obtidos. Por outro lado, parece que o tipo de ligação entre a fase cerâmica e o metal determina a dureza e outras propriedades mecânicas do compósito [3]. Durante as medidas de dureza, uma pequena porção do material sofre deformação plástica sob carga, ou seja, o movimento das discordâncias e o fluxo resultante das mesmas no metal matriz ocorre de maneira relativamente fácil, e portanto, é obtido um baixo valor de dureza. Nos compósitos, a presença de uma fina dispersão de partículas dificulta o movimento das discordâncias, e a resistência à deformação é maior. E esse grau de deformação depende muito da natureza da ligação entre o metal matriz e as partículas. Resultados obtidos por Viswanathan [3] mostram que carbeto conferem um aumento significativo de dureza, enquanto que compósitos com óxidos e materiais como vidro apresentam baixos valores de dureza.

Neste trabalho são apresentados o estudo e o desenvolvimento do processo de eletrodeposição de compósitos de Ni-alumina, visando a otimização dos parâmetros do processo, para, a seguir, adaptar o mesmo para a obtenção de eletrodepósitos com gradiente no teor de alumina.

## II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Um banho de Watts, com a seguinte composição, foi utilizado para a eletrodeposição dos compósitos de Ni-alumina:

Sulfato de Níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	—	240 g/l
Cloreto de Níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	—	30 g/l
Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	—	40 g/l

Inicialmente foi investigada a codeposição de partículas de alumina de  $\sim 1\mu\text{m}$  em banho de níquel sobre chapas de aço AISI 304, visando definir as melhores condições de ensaio: aderência e espessura de camada, distribuição e fração volumétrica de partículas. O pó de alumina adicionado ao banho durante a eletrodeposição apresenta a distribuição granulométrica mostrada na figura 1 ( $90\% < 2\mu\text{m}$ ). Foram empregados anodos de níquel eletrolítico e as condições experimentais aplicadas são descritas na tabela I.

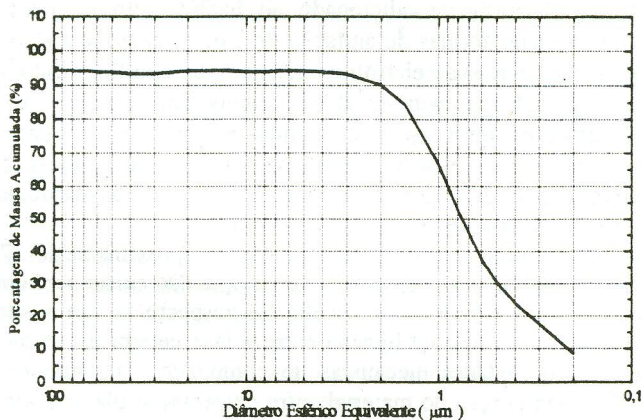


Figura 1: Distribuição granulométrica da alumina utilizada.

TABELA I: Parâmetros de ensaio utilizados na eletrodeposição de compósitos de Ni-alumina.

Parâmetro	Condição
Temperatura do banho	55 - 60 °C
pH do banho	4,0
Densidade de corrente	2 - 4 A/dm <sup>2</sup>
Tempo de eletrodeposição	20 - 60 minutos
Concentração de alumina no banho	25 - 200 g/l
Agitação do banho	mecânica

Foram usadas como catodos chapas lixadas de aço inoxidável AISI 304 desengraxadas e limpas em tricloroetileno em ultrassom. Antes da eletrodeposição, propriamente dita, essas chapas foram submetidas a um tratamento de ativação em uma solução contendo:

Cloreto de Níquel (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	—	240 g/l
Fluoreto de Sódio (NaF)	—	10 g/l
Ácido clorídrico (HCl)	—	60 g/l

à uma densidade de corrente de 2,7 A/dm<sup>2</sup> por 15 minutos.

A secção transversal dos depósitos foi analisada em microscópio eletrônico de varredura onde foram observadas a distribuição das partículas de alumina, espessura e homogeneidade de deposição e aderência da camada. Foram feitas também medidas de microdureza (conforme norma ASTM E 384-73) e medidas de porcentagem volumétrica de alumina via método gravimétrico, onde o eletrodepósito foi inicialmente dissolvido em uma solução de 50% de ácido nítrico, a solução filtrada em papel de filtro Wattman nº 41 e o peso de alumina obtido por diferença entre os pesos inicial e final do papel de filtro.

### III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para fixar as condições ideais para a eletrodeposição dos compósitos de Ni-alumina, foram inicialmente estudados os efeitos da densidade de corrente e o tempo de deposição sobre as características da camada depositada, como aderência e espessura de camada, distribuição e fração volumétrica de alumina e microdureza. Os demais parâmetros experimentais foram mantidos constantes, inclusive o nível de agitação do banho e a concentração de alumina no banho (25 g/l). As espessuras de camada foram medidas com um aparelho Elcometer e as medidas de dureza foram feitas em um equipamento de microdureza Vickers Otto Wolpert-Werke com uma carga de 50g, recomendada para espessura de camada superior a 30 µm. Os valores de microdureza foram calculados usando a fórmula:

$$HK = \frac{14229 p}{d^2}$$

onde p é a carga aplicada e d é a medida da diagonal da impressão do indentador. A tabela II apresenta as condições de deposição e as características dos eletrodepósitos obtidos. Podemos observar que não há um comportamento coerente nos valores de dureza com o tempo de deposição e densidade de corrente, apresentando um valor médio de 298 HK<sub>50</sub>. A figura 2 mostra a variação da porcentagem volumétrica e espessura de camada em função do tempo de deposição. Como pode ser observado, a porcentagem volumétrica de alumina diminui com o tempo de deposição, apesar do aumento na espessura de camada, o que leva a crer que em tempos acima de 30 minutos a incorporação de partículas diminui em proporção à deposição de níquel.

Pushpavanan [5] constata um aumento de porcentagem volumétrica de alumina até o tempo de 30 minutos de eletrodeposição, permanecendo constante após esse tempo.

TABELA II: Resultados de espessura de camada, microdureza e porcentagem volumétrica de alumina para compósitos de níquel obtidos com uma concentração de 25% de alumina no banho.

Amostra	Tempo de deposição (min)	Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )	Espessura de camada (µm)	Microdureza (HK) <sub>50</sub>	Porcentagem em peso de alumina (%)	Porcentagem volumétrica de alumina (%)
25230	30	2	42.6	306	4.66	9.86
25240	40	2	45.9	319	3.66	7.78
25250	50	2	51.0	244	-	-
25260	60	2	52.9	268	-	-
25320	20	3	35.9	298	4.99	10.53
25330	30	3	41.8	311	4.57	9.69
25340	40	3	50.2	334	4.03	8.60
25350	50	3	59.0	305	3.38	7.27
25420	20	4	54.8	-	-	-
25430	30	4	58.3	-	-	-
25440	40	4	59.3	-	-	-

Com relação aos valores de espessura de camada, apesar de tempos de deposição bem maiores, a variação foi de apenas ~10 - 17 µm. Podemos ver também que, para densidades de corrente de 2 e 3 A/dm<sup>2</sup>, as porcentagens volumétricas de alumina foram praticamente as mesmas para 30 e 40 minutos de deposição.

Com base nesses resultados, foram estabelecidos, para ensaios posteriores, densidade de corrente e tempo de deposição como sendo 2 A/dm<sup>2</sup> e 30 minutos, respectivamente. Com esses parâmetros foram preparados compósitos com diferentes concentrações de pó de alumina no banho eletrolítico, e a tabela III apresenta os resultados obtidos.

A figura 3 apresenta a porcentagem volumétrica de alumina e espessura do depósito em função do teor de alumina no banho eletrolítico.

As medidas de espessura de camada nesses compósitos foram feitas com um equipamento Kocour K5000 com solução R-54, que mede a espessura de revestimentos através do tempo que essa solução demora dissolver a camada e atingir o metal base. Esse equipamento é utilizado para medir espessuras de camadas ou revestimentos de metais puros, e são calibrados para essa finalidade, porém, no caso dos compósitos de Ni-alumina, que apresentam uma resistência à corrosão menor que o níquel puro, devido à presença das partículas de alumina, os valores de espessura de

camada medidos provavelmente são menores do que os valores reais. Esse fato explica a diferença dessas medidas e as obtidas nos primeiros compósitos (tabela II). Observa-se, porém, que em todas as porcentagens de alumina no banho, a espessura de camada se manteve praticamente constante.

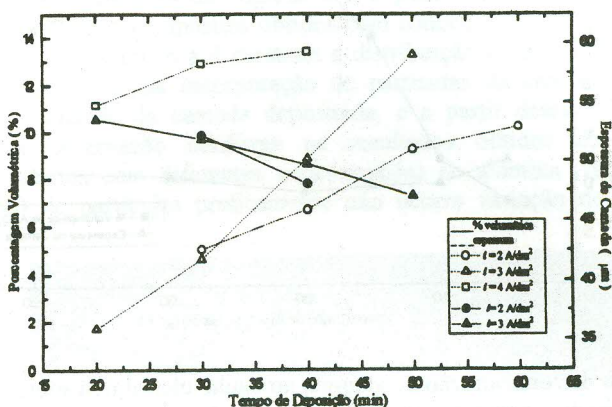


Figura 2: Efeito do tempo de eletrodeposição e densidade de corrente sobre a porcentagem volumétrica de alumina e espessura de camada do compósito de Ni-alumina.

TABELA III : Valores de espessura de camada, porcentagem volumétrica de alumina e microdureza  $HK_{50}$  de compósitos de Ni-alumina obtidos com densidade de corrente de  $2 A/dm^2$  e tempo de deposição de 30 minutos, para diferentes concentrações de alumina no banho.

Amostra	Concentração de alumina no banho (g/l)	Espessura de camada (µm)	Microdureza $(HK)_{50}$	Porcentagem em peso de alumina no depósito (%)	Porcentagem Volumétrica de alumina no depósito (%)
25231	25	12.7	262	4.33	8.57
50230	50	10.4	232	6.80	12.87
75230	75	10.1	271	14.06	25.26
100230	100	9.6	227	19.04	32.66
150230	150	11.2	259	18.95	31.60
200230	200	11.8	305	17.39	26.31

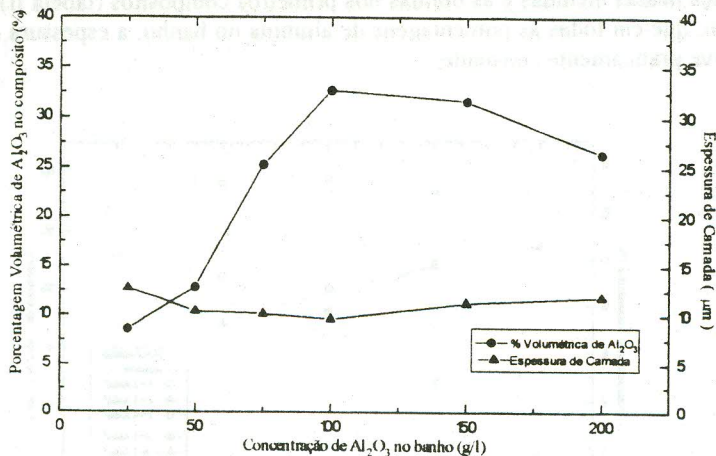


Figura 3 : Efeito da concentração de alumina no banho eletrolítico sobre os valores de espessura de camada e porcentagem volumétrica de alumina em compostos de níquel.

As porcentagens volumétricas de alumina nesses compostos foram superiores aos já registrados em trabalhos anteriores para este mesmo tipo de composto [5, 8, 13]. No entanto, há uma concordância com relação ao comportamento dos resultados. Supondo que a codeposição de alumina depende da colisão efetiva das partículas na superfície do catodo, pode-se esperar que haja um aumento da porcentagem volumétrica de alumina no depósito com o aumento da concentração das mesmas no banho. Nossos resultados mostram um máximo no valor de porcentagem volumétrica de partículas na concentração de 100 g/l de alumina. Concentrações acima desse valor tornam a agitação do banho menos efetiva.

TABELA IV: Parâmetros experimentais utilizados para a eletrodeposição de compostos de Ni-alumina com gradiente de concentração de alumina.

Concentração de alumina no banho (g/l)	Tempo de deposição (min)		
	Amostra 50-3	Amostra 75-4	Amostra 100-5
50	5	-	-
75	5	5	-
100	5	5	10
150	5	10	10
200	10	10	10
Tempo total de deposição	30	30	30

Nos estudos realizados para obter compósitos com gradientes de concentração de alumina, foram utilizadas as condições de deposição apresentadas na tabela IV. O tempo total de deposição para as três amostras foi de 30 minutos.

As figuras 4 - 9 mostram micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das secções transversais dos compósitos de Ni-alumina eletrodepositados sob diversas condições. Através das figuras 4 e 5 podemos observar a distribuição homogênea de alumina nos compósitos obtidos com concentração de 25 g/l no banho de eletrodeposição. As figuras 6 a 9 mostram a distribuição de alumina nas amostras 50-3 e 100-4. O gradiente na incorporação de partículas da amostra 50-3 é bem diferenciado até a metade da camada depositada, e a partir desse ponto, torna-se homogêneo. Esta observação confirma os resultados obtidos nos compósitos depositados em banhos com diferentes concentrações de alumina (figura 3), onde acima de 100 g/l de partículas praticamente não ocorre variação de porcentagem volumétrica.

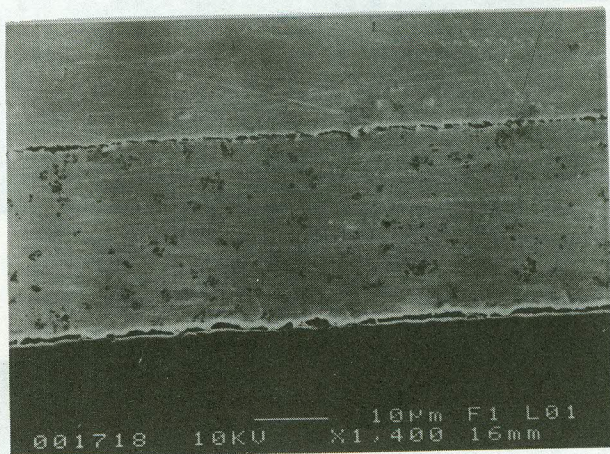


Figura 4: Amostra 25230

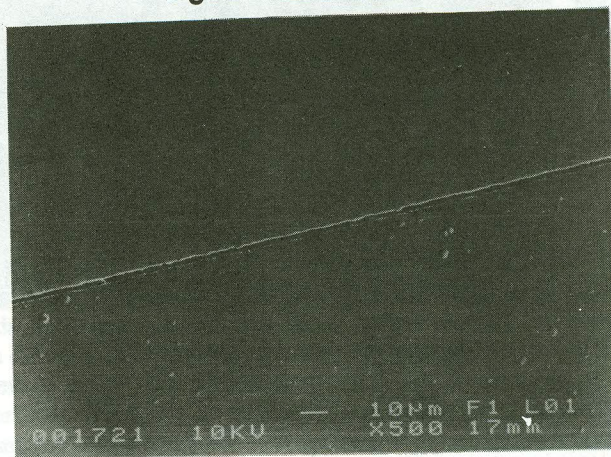


Figura 5: Amostra 25240.

Na amostra 100-5 o gradiente de concentração de alumina não é tanto acentuado, mas a deposição de partículas mais finas parece ser preferencial em concentrações acima de 150 g/l de alumina.

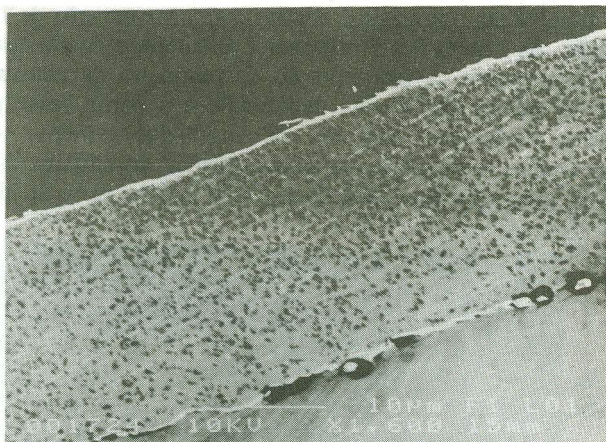


Figura 6: Amostra 50-3, aumento 1600X.

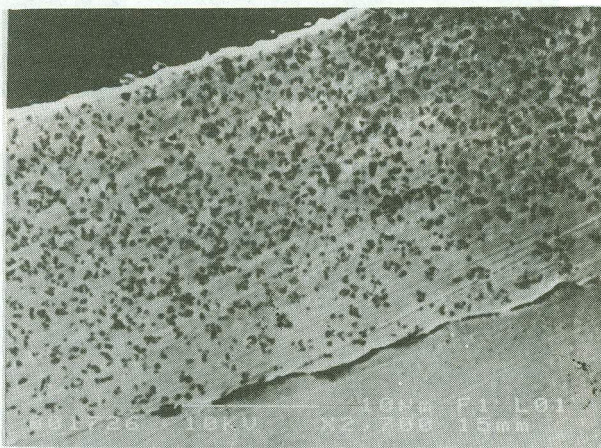


Figura 7 Amostra 50-3, aumento 2700X.

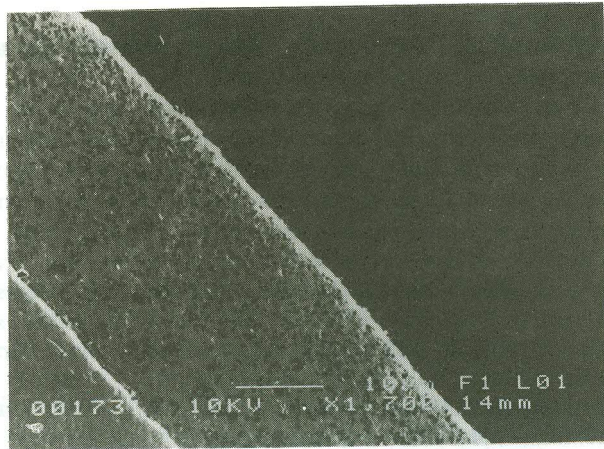


Figura 8: Amostra 100-5, aumento 1700X.

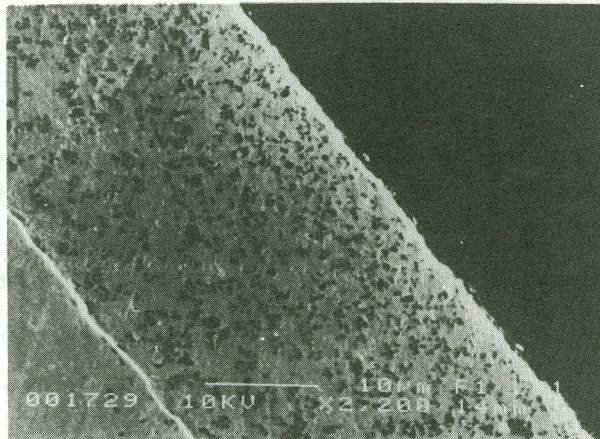


Figura 9: Amostra 100-5, aumento 2200X.

## VI - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

A técnica de eletrodeposição é conhecida por vantagens como baixo custo e possibilidade de incorporação de elevadas porcentagens de partículas [2,5-9]. A escolha adequada do metal matriz e do reforço permite a obtenção de revestimentos compósitos com diferentes propriedades. Como exemplo, podemos citar a utilização de partículas de elevada dureza que aumentam a resistência ao desgaste ou oxidação em temperaturas elevadas [2,10,11], e uma composição adequada matriz-reforço pode resultar em um aumento de resistência à corrosão. Com este objetivo, foram realizados estudos e viabilizada a obtenção de compósitos de Ni-alumina via eletrodeposição, aliando, assim, a elevada dureza do níquel e sua ampla utilização como revestimento

de peças e componentes, que exigem boa resistência à abrasão e resistência mecânica, às excelentes propriedades mecânicas da alumina.

Materiais que apresentam variação de composição através de sua secção são conhecidos como materiais com gradiente de funções ou "functionally gradient materials". Dessa forma, devido a esse gradiente de composição, ocorrem variações, também através da secção, de propriedade ou funções como por exemplo, resistência mecânica, resistência à fadiga, condutividade térmica e/ou elétrica, amortecimento, resistência à abrasão, dureza, coeficiente de expansão térmica, etc. Este tipo de transição pode ser produzido via codeposição de pós. Materiais compósitos com matriz metálica com variação de 0 - 30% na fase cerâmica podem ser obtidos via eletrodeposição ou deposição em banhos aquosos sem aplicação de corrente.

Os resultados desta investigação mostram que é possível a obtenção de compósitos de níquel-alumina com gradiente de composição de partículas. Compósitos com gradiente mais acentuado também podem ser obtidos com alterações nas condições de deposição.

## V - BIBLIOGRAFIA

- [1] KEDWARD, E.C.; WRIGHT, K.W.; *Plating and Surface Finishing*, 60(8), 1978, 38.
- [2] CELLIS, J.P.; ROOS, J.R.; *Rev. Coatings and Corrosion*, 5(1-4), 1982, 1.
- [3] VISWANATHAN, M.; "Properties of Occlusion Plated Nickel Cermets"; *Metal Finishing*, 12, 1975, 38-44.
- [4] PUSHPAVANAM, M.; VARADAJAN, G.; KRISNAMURTHY, S.; SHENOI, B. A.; "Electrodeposited Composite Coatings", *Electroplating and Metal Finishing*, 5, 1974, 10-15.
- [5] PUSHPAVANAN, M.; SHENOI, B.A.; "Nickel-Aluminum Oxide Composite Coatings", *Metal Finishing*, 4, 1977, 38-43.
- [6] GUGLIELMI, N.; *Journal of Electrochemical Society*, 119, 8, 1972, 1009.
- [7] WILLIAMS, R.V.; *Electroplating and Metal Finishing*, 19, 1966, 92.
- [8] TOMASZEWSKI, T.W.; TOMASZEWSKI, L.C.; BROWN, H.; *Plating*, 56, 1969, 1234.
- [9] BRANDES, E.A.; GOLDTHORPE, D.; *Metallurgica*, 95, 11, 1967.
- [10] SINHA, P.K. et al.; *Plating*, 1973, 55.
- [11] KEDWARD, E. C.; *Electroplating and Metal Finishing*, 9, 25, 1972, 20.

## DEVELOPMENT OF FUNCTIONALLY GRADIENT METAL MATRIX COMPOSITES

### ABSTRACT

Particle reinforced metal matrix composites (MMC) are under development due to property combinations such as increased hardness, high creep/fatigue resistance as well as superior wear and oxidation resistance. MMC can be produced by various techniques, which include powder metallurgy, liquid metal processes and electrodeposition. This paper presents the development of the electrodeposition process to obtain nickel-alumina composites. The process conditions were optimized, and based on this, gradient nickel-alumina composites were prepared. Microstructural characterization and hardness determinations were carried out. The effect of process parameters on the amount and distribution of alumina particles as well as morphology of the deposits with and without alumina gradients are presented and discussed.

**KEY-WORDS :** Metal matrix composites, electrodeposited composites, functionally gradient materials.