

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

NATHALIA SALGADO SILVA

ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL APLICADA À
PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS SUPERABRASIVAS

SÃO CARLOS -SP

2021

NATHALIA SALGADO SILVA

ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL APLICADA À PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS SUPERABRASIVAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química com atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ivani Aparecida Carlos

São Carlos-SP

2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e amigos que
constituem minha base, sustentação e bem-estar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida e pelas inúmeras vezes em que fui abençoada e agraciada.

Agradeço à toda minha família pelo apoio e suporte durante estes anos de graduação. Com um carinho especial, agradeço aos meus queridos pais, Maria Ap. J. Salgado e Edinor G. Silva, e a meu amado irmão, Edgar S. Silva, que tanto me ensinam, deram forças, incentivaram, torceram e vibraram por cada uma das minhas conquistas. São meu porto-seguro, minha fonte de profunda admiração e inspiração.

Meus sinceros agradecimentos a todos os professores da Universidade Federal de São Carlos, sobretudo aqueles que tive a honra de assistir às aulas. Agradeço aos tamanhos ensinamentos proporcionados e pelas fundamentais contribuições em minha formação. Os senhores e senhoras aguçaram minha curiosidade e despertaram em mim um interesse ainda maior nesta área tão bonita e rica da ciência. Em particular à Prof.^a Dra. Ivani Aparecida Carlos pela orientação neste trabalho, pelas discussões construtivas, pelas conversas sinceras e imensuráveis aprendizagens. À MSc. Maria Gabriela Zacarin e ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi por gentilmente terem aceitado meu convite de pertencer à banca examinadora. Ao querido Prof. Dr. Kleber Thiago de Oliveira pela orientação, apoio, suporte e carinho durante os dois anos e meio que tive o prazer e o privilégio de constituir seu grupo de pesquisa (Laboratório de Química Bio-Orgânica, LQBO) como aluna de Iniciação Científica, desfrutando de riquíssimos seminários, palestras e congressos, além do contato diário com a pesquisa. Com um carinho especial, agradeço à minha “mãezinha” científica, Aline Ap. Nunes de Souza, e ao “grande pai Pena”, Rodrigo Costa e Silva, que tanto me ensinaram e contribuíram para com o meu crescimento pessoal e profissional durante os anos de Iniciação Científica. Sou imensamente grata pela eterna amizade, co-orientação, zelo, cuidado, incentivo e apoio. Ambos dispõem do meu enorme respeito e admiração. Agradeço também a todos os funcionários da Universidade por sempre buscarem proporcionar o bem-estar de toda a comunidade estudantil.

Agradeço à Saint-Gobain Abrasivos, mais especificamente a Norton Winter, unidade integrante do grupo, por me conceder a realização do estágio e me permitir adentrar em um universo até então não vivenciado por mim, o universo corporativo e fabril. Agradeço a cada um dos colaboradores, que dotados da voz da experiência e do saber, compartilharam seus

conhecimentos comigo. A contribuição dos senhores foi de tamanha importância para a realização e prosseguimento deste trabalho, pautado na observação e acompanhamento de um processo produtivo estabelecido em uma das linhas de produtos da unidade. Um agradecimento especial à Giovana P. Motta e ao Paulo Juventino pela acolhida na equipe, pelos ensinamentos, confiança, carinho e oportunidades que me foram conferidas.

Agradeço com o coração repleto de amor e ternura a todos meus queridos e amados amigos que formei durante a graduação, especialmente: Attilio Chiavegatti, Breno Vaz, Bruna Caritá, Bruna Siebeneichler, Fabio Pires, João Paulo Piancatelli, Maria Laura Garcia, Melissa Tomaz, Samuel Mattoso, Thais Helena Rocha, Yasmin Sampaio, a todos os amigos do LQBO e carinhosamente à Lucas Villela. A amizade é uma dádiva da vida, é querer estar junto para somar alegrias, compartilhar momentos, dividir angústias e multiplicar afeto! Sou hoje um pouquinho de cada um de vocês, minha família do coração. Quando compartilhado com amigos, os desafios da vida tornam-se muito mais leves. Deixo aqui o meu muito obrigada!

No mais, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente com a minha formação pessoal e intelectual.

RESUMO

As ferramentas superabrasivas têm sido amplamente empregadas em processos de usinagem de materiais modernos cada vez mais desafiadores. São tantos os desafios, que as ferramentas superabrasivas assumem composições específicas destinadas exclusivamente a cada uma de suas finalidades. Comumente, estas ferramentas são classificadas de acordo com o tipo de ligante utilizado para a aglutinação dos grãos superabrasivos. As ferramentas superabrasivas que fazem uso de uma monocamada metálica como agente aglutinante são denominadas ferramentas superabrasivas de camada única. Sua crescente aplicação no setor de produção industrial tem demonstrado seu grande aspecto promissor. Uma das metodologias utilizadas para a confecção da monocamada metálica é a eletrodeposição de níquel. Neste contexto, o presente trabalho traz uma abordagem química detalhada das etapas que constituem a cadeia produtiva de uma ferramenta superabrasiva de camada única pautada nesta metodologia. Explora a riqueza da natureza química ao considerar os aspectos envolvidos desde a preparação do corpo base até a obtenção do produto acabado. Discorre quanto à importância da limpeza para a promoção de uma boa aderência dos eletrodepósitos. Coloca em destaque o fenômeno da eletrólise para a realização da eletrodeposição de níquel, discutindo a composição da solução eletrolítica e os parâmetros de operação. De modo geral, expõe as diferentes atuações dos eletrodepósitos de níquel e suas respectivas relevâncias ao longo do processo produtivo, ao que se pode mencionar: proteção da superfície da peça, aglutinação dos grãos superabrasivos e acabamento brilhante.

Palavras-chave: Ferramenta superabrasiva de camada única. Eletrólise. Eletrodeposição de níquel.

ABSTRACT

Superabrasive tools have been widely used in processes of modern material machining that are increasingly challenging. There are so many challenges that the superabrasive tools assume specific compositions designed exclusively for each of their purposes. Commonly these tools are classified according to the type of binder used for superabrasive grains agglutination. Superabrasive tools that use a metal monolayer as a binding agent are called single-layer superabrasive tools. Its increasing application in the industrial production sector has shown its great promising aspect. One of the methodologies used to make the metallic monolayer is nickel electroplating. In this context, the present work brings a detailed chemical approach to the steps that constitute the production chain of a single-layer superabrasive tool based on this methodology. It explores the richness of the chemical nature when considering the aspects involved, from the preparation of the base body to obtaining the finished product. It discourses regarding the importance of cleaning to promote good adhesion of electrodeposits. It highlights the phenomenon of electrolysis for the achievement of nickel electroplating, discussing the composition of the electrolyte solution and the operating parameters. In general, it exposes the different performances of nickel electrodeposits and their respective relevances throughout the production process, which can be mentioned: protection of the part surface, superabrasive grains agglutination, and a bright finish.

Keywords: Single-layer superabrasive tool. Electrolysis. Nickel electroplating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Diagrama 1 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C.	14
Diagrama 2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Ni-H ₂ O a 25°C	24
Diagrama 3 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-H ₂ O a 25°C.....	29
Figura 1 - Cadeia produtiva para fabricação de ferramentas superabrasivas de camada única.	6
Figura 2 - Representação esquemática das semi-reações nas interfaces eletrodo-solução.....	27
Figura 3 - Representação esquemática da cesta retangular de titânio contendo as esferas de níquel (ânodo).....	28
Figura 4 - Cesta circular de titânio contendo as esferas de níquel (ânodo).....	33
Figura 5 – Interface metal/solução no momento de fixação dos grãos superabrasivos.....	35
Figura 6 – Monocamada abrasiva obtida através da eletrodeposição de níquel.....	36
Figura 7 – Ferramenta superabrasiva de camada única finalizada.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações do banho de Watts em gL^{-1} descritas em três diferentes literaturas..21

Tabela 2 - Formulações do banho de Watts em molL^{-1} descritas em três diferentes literaturas.
..... 21

LISTA DE SIGLAS

ASTM *American Society for Testing and Materials*

CBN *Cubic Boron Nitride*

EPH *Eletrodo Padrão de Hidrogênio*

PVP *Polyvinylpyrrolidone*

SDS *Sodium Dodecyl Sulfate*

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área a ser eletrodepositada
σ	Tensão exercida
d_{Ni}	Densidade do níquel
E	Módulo de elasticidade
ϵ	Deformação elástica
\bar{e}	Elétron
F	Constante de Faraday
h	Espessura teórica de níquel eletrodepositado
i	Corrente
J	Densidade de corrente
K_1	Constante de dissociação
M_{Ni}	Massa molar do níquel
t	Tempo de operação
z_{Ni}	Valência do níquel iônico
(aq)	Estado aquoso
(g)	Estado gasoso
(l)	Estado líquido
(s)	Estado sólido
[]	Concentração molar
\rightleftharpoons	Equilíbrio químico

LISTA DE UNIDADES DE MEDIDA

A	Ampère
cm	Centímetro
°C	Grau Celsius
GPa	Gigapascal
g	Gramas
L	Litros
mol	Quantidade de matéria
µm	Micrômetro
s	Segundos
V	Volts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
2	PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS SUPERABRASIVAS DE CAMADA ÚNICA: UMA ABORDAGEM QUÍMICA	6
2.1	Limpeza da Superfície Metálica.....	8
2.1.1	<i>Pré-Limpeza.....</i>	9
2.1.2	<i>Limpeza Intermediária</i>	9
2.1.3	<i>Eletrolimpeza.....</i>	10
2.2	Eletrodeposição de Níquel: Proteção da Superfície Metálica.....	16
2.3	Isolamento das áreas de desinteresse	30
2.4	Ativação das áreas de interesse: Decapagem	31
2.5	Eletrodeposição de Níquel: Aglutinação dos Grãos Superabrasivos.....	32
2.6	Eletrodeposição de Níquel: Acabamento Brilhante	37
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

Sob o âmbito da produção industrial, muito do que é hoje a indústria da manufaturaⁱ provém do aperfeiçoamento de ferramentas abrasivas.¹ A contínua busca por melhorias na qualidade e funcionalidade dos componentes fabricados industrialmente, atrelada às exigências de mercado cada vez mais rigorosas, impulsionaram rapidamente o desenvolvimento de produtos de alta tecnologia, desempenho e precisão.²

Por processo abrasivo entende-se o processo de remoção de material por fricção entre grãos duros e o material que se deseja desgastar. De modo que tais grãos atuem como ferramenta de corte.² Dessa maneira, uma ferramenta abrasiva tem por função remover material excessivo de uma peça obraⁱⁱ, em virtude de lhe promover a geometria e as dimensões requeridas a níveis estreitos de tolerâncias. No entanto, a seleção da ferramenta abrasiva ideal para cada aplicação específica desempenha um papel fundamental na performance deste processo e na qualidade da peça usinada.³

A crescente necessidade pela usinagem de materiais modernos, difíceis de serem cortados, dada sua alta dureza, propulsionou o advento dos superabrasivos. O termo “superabrasivo” refere-se a dois tipos de grãos abrasivos de elevada dureza, alta resistência ao desgaste e excelente estabilidade da aresta de corte: o diamante e o nitreto cúbico de boro (do inglês, *Cubic Boron Nitride, CBN*).^{4,5} Ferramentas que fazem uso destes grãos são, então, denominadas ferramentas superabrasivas.⁴

Segundo Hintermann e Chattopadhyay⁵, o surgimento destas ferramentas revolucionou e expandiu os domínios tradicionais de formas, perfis, tamanhos e materiais atendidos pelas ferramentas abrasivas convencionais. Atualmente, as aplicações dos superabrasivos em processos de usinagem tem sido sinônimo de alta produtividade (longa vida útil das ferramentas), alta eficiência e ultra precisão¹, sobretudo, quando a escolha dos demais componentes que constituem estas ferramentas é feita de maneira correta e certa. De modo

ⁱ Indústria responsável pela transformação em série padronizada de matérias-primas em produtos acabados.

ⁱⁱ Peça em que se realiza o processo de usinagem pela atuação de ferramentas abrasivas; Peça de trabalho.

geral, cada ferramenta superabrasiva é produzida de maneira única e exclusiva para suprir as necessidades individuais de cada aplicação.

Neste sentido, os superabrasivos podem assumir uma infinidade de diferentes produtos ao alterar o material do corpo base, o tipo de grão superabrasivo, a granulometria do grão e/ou o ligante empregado para a aglutinação dos grãos ao corpo base. A seleção deste último é de extrema relevância, sendo, na maioria das vezes, o primeiro quesito avaliado durante a especificação de uma ferramenta superabrasiva, tamanhas as tarefas desempenhadas por ele. Linke³ elenca algumas dessas tarefas, são elas: promover a retenção do grão abrasivo em sua posição; ser resistente aos esforços de usinagem; promover seu desgaste controlado, de modo a expor novas arestas de corte do grão; oferecer espaço suficiente para o transporte do material em contínua remoção e de fluidos refrigerantes; transferir calor ao corpo base; ser resistente ao choque-térmico e; por fim, apresentar resistência química ao fluido refrigerante.

Dentre as ligas capazes de atender aos propósitos mencionados, as ligas comumente empregadas na confecção de ferramentas superabrasivas são: ligas resinóides, ligas vitrificadas e ligas metálicas (multicamadas e monocamada).³ Os termos “multicamadas” e “monocamada” referem-se ao número de camadas contendo grãos abrasivos. Ligas resinóides e vitrificadas apresentam múltiplas camadas de grãos abrasivos, ao passo que ligas metálicas podem apresentar tanto múltiplas camadas quanto uma única.

Quando estas ligas são comparadas, as ligas metálicas de camada única conferem grandes vantagens em relação às demais ligas, ao que se pode citar:^{5,6} boa manutenção geométrica e dimensional, mesmo quando exposta a longos períodos de funcionamento; excelente performance a altas velocidades de operação, que são possíveis de serem atingidas devido ao elevado nível de exposição dos grãos abrasivos, bem como à grande capacidade de transportar o material removido; baixa necessidade de pré-usinagem, uma vez que os grãos abrasivos já estão bem expostos, o que permite que a ferramenta possa ser utilizadas assim que finalizada sua produção; alta flexibilidade no processo, o que permite a fabricação de ferramentas com geometrias relativamente complicadas e; por último, boa capacidade de reaplicação, tendo em vista que podem ser facilmente removidas e redepositadas ao mesmo corpo base.

Dadas as vantagens atreladas ao emprego deste ligante, as ferramentas superabrasivas de camada única têm ganhado cada vez mais espaço e aplicações no universo da indústria

moderna, podendo ser empregadas, por exemplo, na usinagem de aços, ferros fundidos, ligas de titânio e superligas de níquel, tão presentes em indústrias automobilísticas e aeroespaciais.⁶

Com a sua crescente aplicação, fica evidente a necessidade de se dominar a arte de sua produção, uma vez que uma boa compreensão do seu processo de fabricação possibilita a manutenção de uma contínua busca por melhorias.

Um dos métodos de produção mais empregados para a confecção de ligas metálicas de monocamada é a eletrodeposição. Pasa e Munford⁷ definem a eletrodeposição como um processo eletroquímico, em que uma fina camada sólida é depositada na superfície de materiais condutores ou semicondutores.

O processo eletroquímico envolvido por trás desta definição é a eletrólise. Tal processo é, por sua vez, descrito pela atuação de uma corrente contínua sobre uma célula eletroquímica, um sistema formado por um dispositivo retificadorⁱⁱⁱ e dois eletrodos condutores ou semicondutores imersos em uma solução aquosa contendo íons provenientes da dissolução de sais metálicos, podendo conter também substâncias tampões e/ou aditivos.^{7,8} Cada um dos eletrodos deve estar conectado a um dos polos do retificador. Aquele conectado ao polo negativo (cátodo) é denominado eletrodo de trabalho e é nele onde uma fina camada sólida é depositada durante o processo de eletrodeposição.⁷ Já aquele conectado ao polo positivo (ânodo) é denominado contra-eletrodo e é ele quem completa o circuito elétrico estabelecido, possibilitando, assim, o transporte dos íons positivos e negativos (eletrólitos) no interior da solução em direção às superfícies dos eletrodos polarizados com cargas opostas.⁷

Essa aproximação dos eletrólitos às superfícies polarizadas permite a transferência de elétrons entre as espécies iônicas e os eletrodos, o que proporciona a ocorrência de reações de redução e oxidação e, conseqüentemente, a formação de uma fina camada sólida depositada sobre a superfície do material desejado.

O níquel é um metal de transição maleável muito empregado em processos de eletrodeposição, devido, sobretudo, a sua capacidade de elevar a resistência mecânica e a resistência à corrosão dos substratos em que é eletrodepositado.^{9,10} Por essa razão, é o metal

ⁱⁱⁱ Dispositivo capaz de converter corrente alternada da rede de energia elétrica para corrente contínua.

utilizado como ligante para a aglutinação dos grãos ao corpo base durante a produção de ferramentas superabrasivas de camada única.

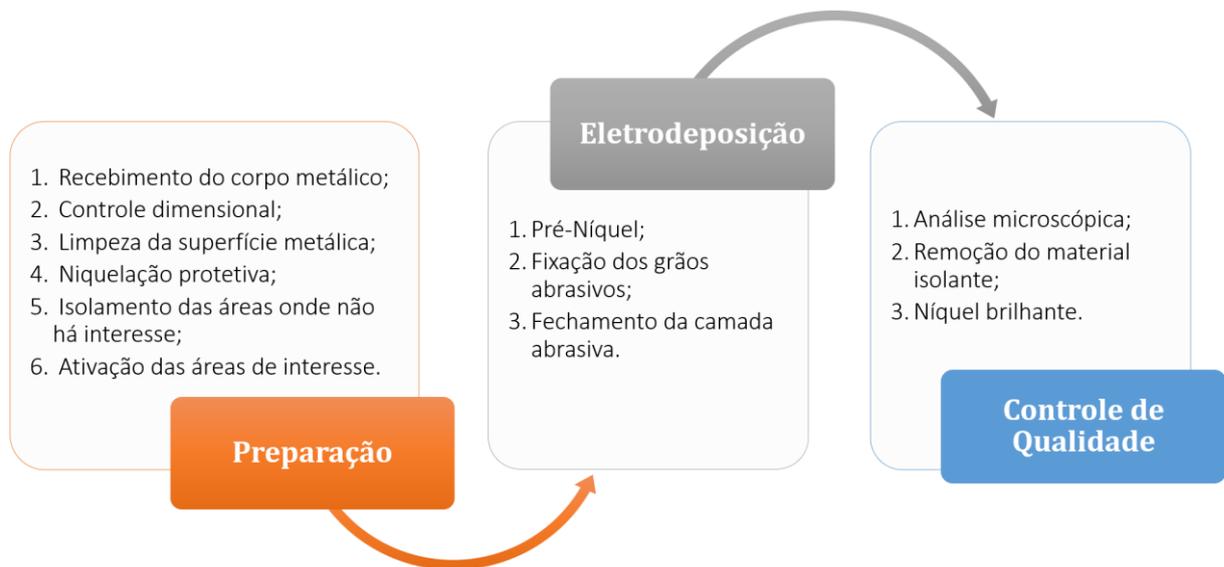
É neste contexto da produção de ferramentas superabrasivas de camada única que o presente trabalho se enquadra, ao buscar explorar com riqueza de detalhes a beleza da natureza química presente em cada etapa da cadeia produtiva dessas ferramentas, sobretudo, no que tange a eletrodeposição de níquel.

2 PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS SUPERABRASIVAS DE CAMADA ÚNICA: UMA ABORDAGEM QUÍMICA

A eletrodeposição de níquel aplicada à produção de ferramentas superabrasivas de camada única tem por objetivo promover a aglutinação do grão superabrasivo no corpo metálico base da ferramenta. Trata-se, portanto, de uma das etapas principais que constituem a cadeia produtiva de uma planta industrial destinada para tal finalidade.

De maneira geral, a cadeia produtiva é composta por três etapas principais, sendo elas a preparação do corpo metálico, a eletrodeposição de níquel para fixação dos grãos superabrasivos e o controle para garantir e assegurar a qualidade da peça produzida, cada qual composta por outras subetapas, conforme apresentado na **Figura 1**.

Figura 1 – Cadeia produtiva para fabricação de ferramentas superabrasivas de camada única.



Fonte: Elaborada pela própria autora a partir dos conhecimentos obtidos pela observação e acompanhamento do processo produtivo na Norton Winter, unidade integrante do grupo Saint-Gobain Abrasivos (2020).

Como pode ser observado, a produção de ferramentas superabrasivas de camada única, ou também designadas ferramentas galvânicas, inicia-se pelo recebimento do corpo metálico base para a confecção da ferramenta desejada. Geralmente, os corpos são confeccionados a partir da usinagem de aços de baixo carbono ou de aços tratados termicamente.¹¹ Este último é utilizado quando melhores propriedades mecânicas, tais como dureza e resistência ao desgaste,

são necessárias.¹¹ Tal escolha de material se deve, sobretudo, ao elevado módulo de elasticidade (E) dos aços (cerca de 207 GPa) frente a outros materiais, como o alumínio ($E = 69$ GPa), por exemplo.^{11,12} Por módulo de elasticidade entende-se a constante de proporcionalidade entre a tensão exercida (σ) e a deformação elástica provocada (ϵ), conforme descreve a Lei de Hooke¹² (Equação (1)).

$$\sigma = E\epsilon \quad (1)$$

De tal modo que quanto maior E , mais rígido é o material.¹² Em outras palavras, menor é a deformação elástica resultante da aplicação de determinada tensão.¹² Considerando que o corpo metálico de ferramentas superabrasivas de camada única podem ser reutilizados por diversos ciclos de vida, através de remoção dos grãos superabrasivos e redeposição, os aços são os materiais mais indicados para constituir o corpo base dessas ferramentas. Embora este seja um parâmetro importante de ser analisado durante a escolha do material do corpo, existem outros parâmetros que também devem ser avaliados, como boa condutividade elétrica e boa resistência à corrosão, entre outros que não serão abordados neste trabalho.¹²

O corpo pode apresentar duas origens distintas: produzido pelo próprio setor de usinagem da unidade fabril ou cedido pelo cliente, podendo, nesta ocasião, conter ou não uma camada abrasiva em sua superfície. Caso o corpo cedido pelo cliente apresente camada abrasiva, a mesma deve ser removida através de um banho ácido (dissolução do agente aglutinante) para que, assim, o processo de eletrodeposição possa ser realizado novamente. No entanto, independente da origem do corpo, suas dimensões devem ser aferidas, de modo a verificar se a ferramenta a ser produzida está em conformidade com o desenho projetado para tal. Se as dimensões não estiverem de acordo com o desenho, o corpo deve retornar para o centro de usinagem para ser retrabalhado até que as dimensões requeridas sejam atingidas.

Os próximos passos determinados pela etapa de preparação consistem na realização cuidadosa de um pré-tratamento superficial do corpo metálico, passos estes essenciais para garantir, posteriormente, a obtenção de um revestimento de níquel com boa aderência, uniformidade e aparência¹³, que, conseqüentemente, impacta positivamente no desempenho e performance do produto acabado.¹⁴

2.1 Limpeza da Superfície Metálica

O primeiro passo para a realização do pré-tratamento é a limpeza da superfície metálica, uma vez que os átomos que a constituem são mais reativos quando comparados com os átomos do interior metálico, devido, sobretudo, à ausência de átomos vizinhos, o que, portanto, propicia a presença de contaminantes e impurezas¹⁵, tais como óleos¹³, gorduras¹³, impressões digitais¹⁴, rastros de tintas¹³/pigmentos, manchas¹⁴ (contaminantes extrínsecos), além de propiciar a formação de óxidos¹³ e ferrugens¹⁴ (contaminantes intrínsecos) em virtude de suprir tal ausência. Consequentemente, essas impurezas acabam por interferir e até mesmo impedir o contato direto com a superfície do corpo, diminuindo, assim, a eficiência do processo de eletrodeposição, bem como comprometendo o sucesso da sua realização.¹⁶ Por essas razões, contaminantes e impurezas devem ser removidos. Neste sentido, Ernest H. Lyons Jr.¹⁷ descreve a essência da limpeza dizendo que este processo está primeiramente associado a uma questão de aderência e apenas em segunda instância a uma questão de aparência. Além disso, o pesquisador¹⁷ também ressalta que uma superfície aceitável para a eletrodeposição não necessariamente precisa estar absolutamente limpa, precisa apenas permitir que o metal desejado seja eletrodepositado com boa aderência na superfície da peça.

De maneira geral, a remoção das substâncias indesejadas pode ser realizada através de duas abordagens, uma física e outra química.¹⁶ São exemplos de limpeza física o jateamento abrasivo com esferas de vidro, a agitação ultrassônica e a escovação abrasiva.¹⁶ No entanto, esta abordagem é mais empregada para peças de baixa precisão que sejam capazes de suportar o atrito gerado.¹⁶ Além disso, a abordagem física requer maiores investimentos financeiros para a aquisição dos equipamentos necessários.¹⁶ Dessa maneira, para a remoção de contaminantes, sobretudo os extrínsecos, a abordagem química é preferível, ao empregar solventes orgânicos que evaporam rapidamente sem deixar porções residuais na superfície metálica.¹⁶ A remoção nessa abordagem é baseada na dissolução ou emulsificação dos contaminantes na solução de limpeza.¹⁶

Uma das metodologias mais utilizadas para promover a remoção dessas substâncias indesejadas em pré-tratamentos que antecedem o processo de eletrodeposição envolve ambas abordagens física e química em um procedimento dividido em três estágios fundamentais segundo a norma ASTM B322-99 revisada no ano de 2014.¹⁴ São eles:¹⁴ pré-limpeza, limpeza intermediária (ou ainda, limpeza alcalina) e eletrolimpeza (do inglês, *electrocleaning*). No

entanto, um ou mais desses estágios podem ser eliminados ou modificados a depender da quantidade e do tipo de contaminante presente na superfície da base metálica, de modo que o pré-tratamento seja o mais adequado para atender a necessidade da peça.¹⁴

2.1.1 *Pré-Limpeza*

A pré-limpeza tem como propósito remover grosseiramente o grande excesso de contaminantes e impurezas, sem que o substrato metálico seja agredido.¹⁴ A intenção é que esse estágio fundamental não ofereça danos à superfície no ato da remoção ou, então, que seja o mínimo possível. Além desse propósito inicial, a pré-limpeza também contribui com a redução da viscosidade de óleos mais densos,¹⁴ o que facilita sua retirada nos estágios subsequentes. Neste estágio, normalmente a limpeza é conferida pela imersão da peça em solventes, como tricloroetileno, percloroetileno e cloreto de metileno (diclorometano).¹⁶ Embora amplamente utilizados, quando possível estes solventes têm sido substituídos por alternativas mais amigáveis ao meio ambiente, tal como soluções aquosas.¹⁶

A simples imersão da peça metálica no solvente escolhido não é capaz de remover o excesso de todos os diferentes tipos de contaminantes e impurezas. É capaz de retirar uma grande parcela deles, porém não todos, principalmente aqueles que se apresentam como insolúveis ao solvente,¹⁴ evidenciando, assim, a necessidade de uma etapa subsequente.

2.1.2 *Limpeza Intermediária*

A limpeza intermediária consiste, por sua vez, em eliminar alguns dos contaminantes remanescentes.¹⁴ Para este estágio fundamental, normalmente utiliza-se soluções alcalinas compostas por aditivos tensoativos.¹⁴ Existe uma infinidade de soluções e produtos disponíveis para essa finalidade, indicando a complexidade envolvida na seleção do produto mais adequado para cada aplicação.¹⁴ Segundo a ASTM B322-99 (2014),¹⁴ a formulação dos limpadores alcalinos para imersão deve seguir alguns requisitos, tais como:

- a) Ser capaz de saponificar óleos vegetais e animais em casos em que há necessidade de remoção de tintas/pigmentos. Caso contrário, não é preciso atender a este requisito, visto que nestas condições, alguns metais podem ser agredidos;
- b) Apresentar ação umectante e emulsificante para facilitar a suspensão de óleos e gorduras e permitir fácil remoção durante o enxágue;

- c) Apresentar ação defloculante para atrair impurezas de partículas sólidas, suspendê-las e removê-las durante o enxágue;
- d) Ser capaz de reduzir a dureza da água ao complexar íons de cálcio e magnésio;
- e) Apresentar ação tamponante para manutenção do pH adequado e, por último;
- f) Ser capaz de inibir a agressão a metais sensíveis às condições aplicadas.

Já a concentração ideal do agente alcalino de limpeza deve variar na faixa de 30 a 120 g.L⁻¹ a depender da peça a ser limpa e dos componentes do agente empregado.¹⁴ A norma também sugere que a temperatura varie em uma faixa ideal de 82°C a temperatura de ebulição da solução utilizada. Quanto maior a temperatura adotada, melhor é a eficácia do processo, visto que o aumento da temperatura favorece a redução da viscosidade dos contaminantes, bem como promove uma maior agitação das moléculas, facilitando, assim, a remoção desses interferentes. Além dos parâmetros citados, a norma aconselha que a imersão seja realizada em períodos de 3 a 15 minutos.¹⁴ No entanto, deve-se ressaltar que alguns metais e/ou ligas metálicas são sensíveis a essas condições, tal como o alumínio e o latão, e, portanto, quando o corpo metálico é constituído por alguns desses metais/ligas metálicas o tempo de limpeza alcalina deve ser o mínimo possível.¹⁴

Salvo os fatores já mencionados (concentração e temperatura), um outro fator que também influencia na performance da limpeza alcalina é o enxágue com água destilada ou desmineralizada. A norma preconiza como desejável duas lavagens consecutivas para reduzir a concentração do limpador alcalino na superfície metálica.¹⁴ De modo que um primeiro enxágue a quente possa proporcionar uma remoção mais eficiente do limpador, enquanto um segundo enxágue a frio possa proporcionar uma diminuição da tendência de oxidação e embaçamento da superfície durante a passagem para o próximo e último estágio fundamental: a eletrolimpeza.¹⁴

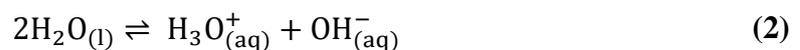
2.1.3 Eletrolimpeza

A eletrolimpeza trata-se do estágio final para a completa remoção dos contaminantes e interferentes da superfície metálica a ser eletrodepositada. Assim como nos estágios anteriores, é considerada uma limpeza por imersão. No entanto, diferencia-se dos demais pelos princípios envolvidos. Aqui, a remoção é promovida pelo movimento ascendente de bolhas de gás hidrogênio ou oxigênio geradas pela decomposição da água por eletrólise.¹⁴ Por essa razão, a

eletrolimpeza é muito conhecida em ambientes industriais pelo nome de “desengraxe eletrolítico”.

Existem dois modos de operação estabelecidos, um anódico e outro catódico.¹⁶ Em ambos os modos, um dispositivo capaz de converter corrente alternada da rede de energia elétrica para corrente contínua (dispositivo retificador) é conectado ao ânodo e ao cátodo. A diferença entre os modos está em qual é o eletrodo empregado como ânodo e qual como cátodo, sendo um modo oposto ao outro. Normalmente, o modo anódico é mais utilizado quando comparado ao modo catódico.¹⁸ Nele a peça a ser limpa atua como o ânodo, estando positivamente carregada, enquanto uma barra/chapa de aço ou aço inox atua como cátodo, estando, portanto, negativamente carregada.^{18,19} Em alguns casos, a própria parede do tanque é constituída de aço e atua como cátodo da célula eletroquímica.¹⁸

Quando o retificador é ligado, o circuito elétrico é fechado, visto que a partir deste momento a corrente elétrica passa a fluir através da solução, possibilitando o transporte de íons positivos e negativos em direção às superfícies dos eletrodos polarizados com cargas opostas. Tal transporte permite, conseqüentemente, a transferência de elétrons entre os íons e os eletrodos. Como o eletrólito empregado é a água, uma substância cuja capacidade de autoionização (Equação (2)) é muito baixa, a condução da corrente em seu meio é dificultada.²⁰



Sendo assim, a simples presença da água pura não é suficiente para permitir sua decomposição nos gases hidrogênio e oxigênio (Equação (3)), vista a dificuldade com que a corrente é conduzida em seu meio e a obrigatoriedade da presença da corrente para forçar a procedência dessa reação não-espontânea.

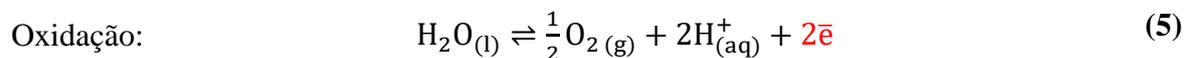
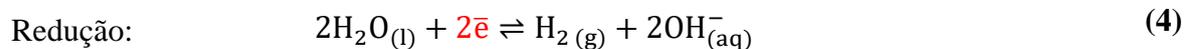


Neste sentido, é preciso que um segundo eletrólito seja adicionado à água, tal como um ácido forte ou uma base forte, substâncias essas capazes de se ionizarem facilmente, atendendo, dessa forma, ao quesito pontuado. Geralmente, para o modo de operação anódico, adiciona-se uma base forte, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), de maneira a contribuir para uma maior condutividade da solução eletrolítica.^{18,19}

Além da adição de um segundo eletrólito, normalmente inclui-se à essa solução alcalina alguns aditivos, tais como: tampões para o controle de pH; agentes dispersantes para a inibição da redeposição dos contaminantes; agentes umectantes (tensoativos) para a redução da tensão superficial; agentes “amaciantes” para a diminuição da dureza da água; agentes complexantes para a retenção de íons metálicos e; surfactantes para a emulsificação de óleos.^{18,19}

Interessante ressaltar que esses aditivos podem ser combinados de diferentes formas, dando a abertura para uma variedade de formulações, que devem ser escolhidas de modo a atender ao tratamento de superfície pretendido.

Determinados os componentes da solução eletrolítica e, conseqüentemente, com o fluxo de elétrons estabelecido, reações de óxido-redução ocorrem nas superfícies dos eletrodos. A reação de decomposição da água pode ocorrer como demonstrado pelas Equações (4) e (5).



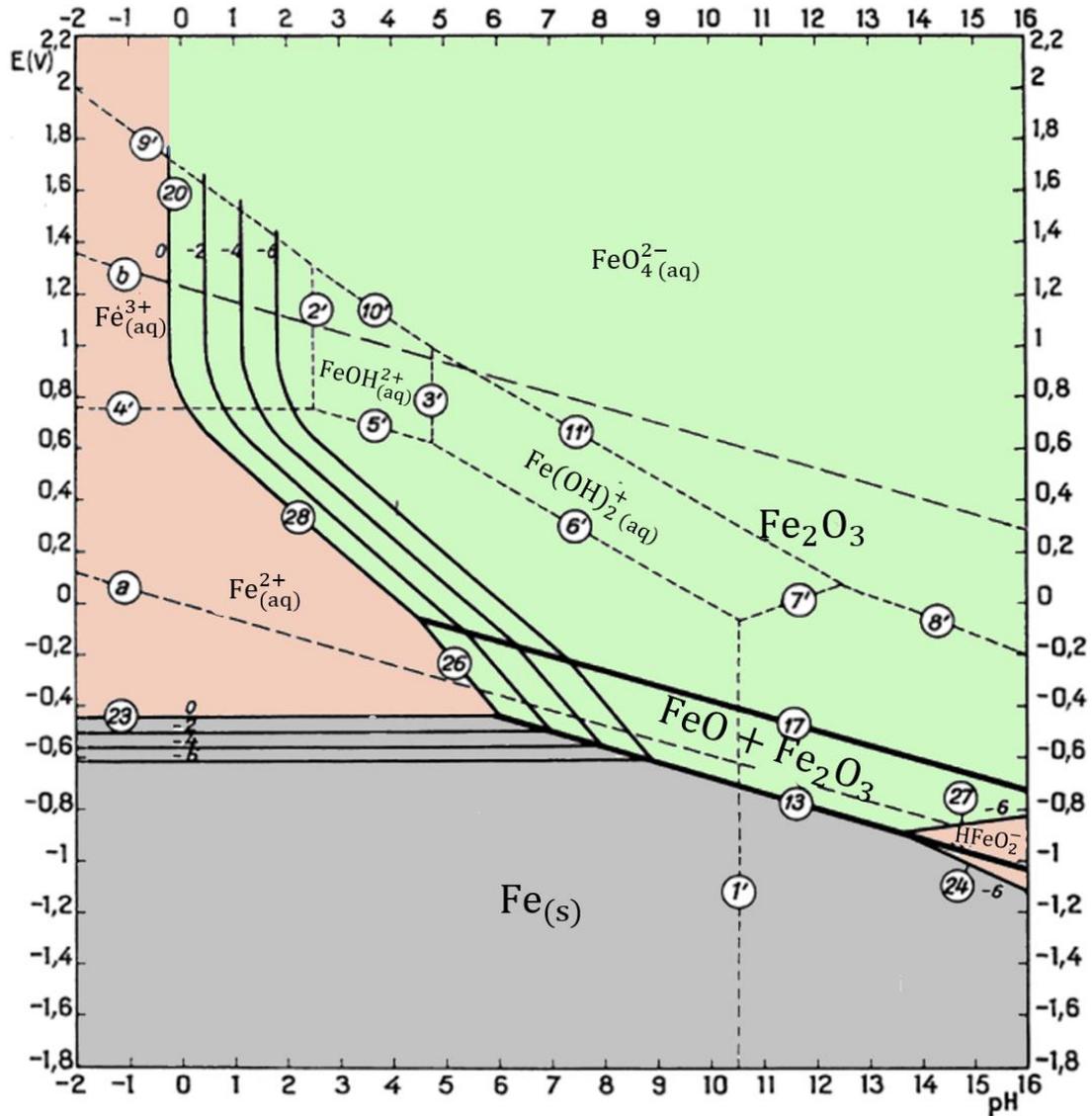
Cada uma dessas reações ((4) e (5)) de óxido-redução ocorre sobre a superfície de um dos eletrodos. Uma vez que a peça a ser limpa atua como o ânodo e está conectada ao polo positivo do retificador, sua superfície metálica é tida como um ambiente propício para a ocorrência de reações de oxidação. Isto porque a oxidação da água oferece elétrons para a peça carente de tais. De modo contrário, a barra/chapa de aço atua como cátodo e está conectada ao polo negativo do retificador, assim, sua superfície metálica rica em elétrons é tida como um ambiente propício para a ocorrência de reações de redução, dada a capacidade da barra/chapa em ceder os elétrons necessários para a promoção da redução da água. Portanto, $\text{O}_{2(g)}$ é produzido sobre a superfície da peça a ser limpa ao passo que $\text{H}_{2(g)}$ é produzido sobre a superfície da barra/chapa de aço.

São essas bolhas de oxigênio geradas sobre a superfície da peça metálica as responsáveis pela remoção dos contaminantes. Elas são geradas rentes à superfície, visto que é ali onde ocorre a transferência de elétrons, de forma que sua geração é dada por debaixo das impurezas, ajudando a levantá-las, removê-las da peça e as deixando suspensas em solução.¹⁶

Note que o gás hidrogênio é gerado em uma razão de 2:1 em relação ao gás oxigênio, o que em teoria indicaria uma remoção mais eficiente, dado o dobro de bolhas geradas sobre a superfície. É o que se espera quando o modo de operação catódico é empregado. Contudo, ainda assim o modo anódico é mais utilizado. Isso se justifica pelo fato de que traços de contaminantes metálicos, além de algumas impurezas, estando carregados positivamente, acabam se acumulando no tanque de processo durante a vida útil da solução utilizada.¹⁸ Por apresentarem carga positiva, tais contaminantes acumulados são atraídos pelo eletrodo polarizado com carga negativa (cátodo), depositando-se como uma película sobre sua superfície. Por isso, o modo anódico é tão efetivo, ele impede que interferentes carregados positivamente e acumulados no tanque sejam depositados sobre a superfície do corpo metálico (ânodo), que na realidade deseja-se limpar.¹⁸ Assim, embora o modo catódico proporcione a evolução de mais bolhas gasosas, o que aparentemente o torna um método mais efetivo, o fato de a peça metálica de interesse atuar como cátodo neste modo de operação traz desvantagens ao seu emprego.¹⁸

Outra desvantagem associada ao modo catódico é a possibilidade de proporcionar o efeito de fragilização por hidrogênio em peças de aço, por exemplo. Neste efeito, uma parcela das bolhas de hidrogênio adsorvidas na superfície do cátodo é absorvida, penetrando, assim, na estrutura cristalina do metal.²¹ Com tempo suficiente, tais bolhas se difundem para as regiões de descontinuidade do material catódico, como discordâncias e contornos de grão, exercendo pressão na rede cristalina, o que altera e prejudica as propriedades mecânicas do metal, ao reduzir sua ductilidade e, em alguns casos, induzir ao craqueamento.^{21,22}

Um detalhe interessante e que não pode deixar de ser mencionado para ambos os modos de operação é com relação a estabilidade dos eletrodos de aço, que não devem se dissolver na solução eletrolítica durante o processo. O aço é uma liga metálica formada majoritariamente por ferro e carbono, em que a proporção deste último varia aproximadamente até 2% em massa.²³ Tal estabilidade pode ser avaliada sob a óptica da termodinâmica a partir de uma análise de um diagrama de equilíbrio potencial-pH, o Diagrama de Pourbaix. Para esta ocasião, como o aço é constituído em sua maioria por ferro, uma análise do Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25°C traz uma boa dimensão da estabilidade termodinâmica desta liga (**Diagrama 1**).

Diagrama 1 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25°C.

Fonte: Adaptado de Pourbaix, M.; de Zoubov, N. Iron. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., Ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, USA, 1974; pp 307–321 (Ref.24).

As linhas estabelecem os domínios de estabilidade termodinâmica dos diversos íons e compostos possíveis de serem formados.²⁴ As tracejadas e indicadas com números e apóstrofo representam os limites em que uma dada substância iônica se apresenta estável termodinamicamente na solução aquosa.²⁴ As tracejadas e indicadas com letras limitam a região de estabilidade da água, de modo que fora desses limites, a água passa a estar sujeita a reações de óxido-redução, como aquelas apresentadas pelas Equações (4) e (5). Acima do limite superior desta região (reta b), a reação de oxidação prevalece ((5)), enquanto a reação de

redução ((4)) é prevalecida abaixo do limite inferior (reta a).²⁵ Já as linhas cheias e espessas delimitam as interfaces das regiões de imunidade ($\text{Fe}_{(s)}$), corrosão (íons em solução) e passivação (óxidos/hidróxidos).²⁴ Na região de imunidade, independente do pH utilizado na solução eletrolítica, o metal permanece estável na sua forma metálica. Fora desta região o ferro se oxida as espécies iônicas $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ou $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, dependendo do potencial aplicado. Pelo diagrama, pode-se observar que a presença de íons ferrosos (número de oxidação +2) é prevalecida em potenciais mais baixos enquanto a de íons férricos (número de oxidação +3) em potenciais mais altos. Além do mais, um outro fator pode ser observado pela análise minuciosa do diagrama: dependendo do pH do meio estes íons poderão precipitar na forma de óxidos/hidróxidos ou permanecer estáveis em solução. Quando precipitados, formam um filme sobre a superfície metálica. Já quando estáveis em solução, sinalizam a deterioração dos eletrodos.

Considerando a necessidade de limpar a superfície de uma peça de aço através da aplicação da eletrolimpeza, espera-se que o corpo metálico não seja agredido e deteriorado durante o processo. Dessa forma, o ideal seria que a eletrolimpeza ocorresse na região de imunidade do aço, região em que ocorre a redução da H_2O a $\text{H}_2(g)$ (Equação (4)). No entanto, no modo de operação anódico o que se deseja na superfície da peça é a geração de bolhas de gás oxigênio e não hidrogênio. Assim, embora fosse ideal que o aço permanecesse na região de imunidade, tal região não é propícia para a evolução do gás de interesse para a remoção de contaminantes e interferentes. Para tanto, a eletrolimpeza deve ocorrer em um pH alcalino, confirmando a escolha de uma base forte como segundo eletrólito, em um potencial em que a H_2O é oxidada a $\text{O}_2(g)$ (Equação (5)), enquanto o aço é passivado por uma fina camada de óxido/hidróxido.

A formação do óxido/hidróxido é inevitável e, teoricamente, indesejável, visto que vai contra ao que se pretende com a realização da eletrolimpeza. Porém, segundo DorMohammadi e colaboradores²⁶, a formação desse filme passivo reduz a velocidade de dissolução do metal base para a solução eletrolítica a níveis considerados praticamente insignificantes.

Importante frisar que tais aspectos abordados pelo Diagrama de Pourbaix referem-se apenas a aspectos de estabilidade termodinâmica e, portanto, para uma análise mais aprofundada das regiões de corrosão e passivação, aspectos cinéticos também devem ser levados em conta.

Dada a estabilidade dos eletrodos de aço durante o processo de eletrolimpeza, bem como a remoção dos contaminantes e interferentes, sobretudo os extrínsecos, pelo movimento ascendente de bolhas de gás oxigênio decorrentes da decomposição da água por eletrólise, é preciso que ao final do procedimento a peça seja enxaguada com água destilada ou desmineralizada para a retirada da solução eletrolítica remanescente na superfície.

Executados cuidadosamente os três estágios fundamentais para a limpeza de superfícies metálica em pré-tratamentos que antecedem o processo de eletrodeposição, conforme preconizado pela norma ASTM B322-99 (2014),¹⁴ a peça deve prosseguir para o próximo passo que constitui a etapa de preparação: a proteção.

2.2 Eletrodeposição de Níquel: Proteção da Superfície Metálica

Embora a superfície do corpo de aço esteja passivada com uma fina camada de óxido/hidróxido de ferro, conforme descrito no item anterior, tal revestimento não é capaz de proteger a superfície metálica da oxidação.¹⁶ Trata-se de um revestimento não protetivo.¹⁶ Isto se deve a existência de poros e defeitos na estrutura desses óxidos/hidróxidos que possibilitam a exposição da peça ao ambiente.²⁷ Ambiente este tido como corrosivo, dado que os metais reagem com os componentes do ar atmosférico, como água e gás oxigênio.¹⁶ Além disso, o ambiente no qual se encontram as plantas industriais destinadas para a produção de ferramentas superabrasivas de camada única, embora equipadas com exautores, ainda possibilitam o contato das peças com os vapores dos tanques de ácidos, levando a oxidação das mesmas. Tendo isto em mente e considerando que, na maioria das vezes, a preparação da peça a ser eletrodepositada não ocorre no mesmo dia em que a eletrodeposição propriamente tida, fica evidente a necessidade de uma proteção efetiva da superfície metálica.

Deste modo, para a proteção efetiva da peça, primeiramente, é preciso que a fina camada de óxido/hidróxido seja, então, removida da superfície metálica. A remoção é obtida através da imersão da peça em um tanque de ácido clorídrico, em que os íons cloreto agem dissolvendo a camada passiva e estabilizando os íons ferro em solução. Existem diferentes modelos que buscam explicar essa ação dos íons cloreto.

Segundo Pang e demais co-autores²⁸, os dois modelos mais comumente propostos são: modelo de troca iônica, em que os íons Cl^- penetram no filme através da troca iônica com os íons O^{2-} da rede cristalina do óxido e; modelo de defeito pontual, em que DorMohammadi e

colaboradores²⁶ sugerem a atuação catalítica dos íons Cl^- na formação de vacâncias de ferro, que migram da interface filme/solução em direção à interface metal/filme, provocando o desprendimento da camada passiva da superfície metálica.

Removida a fina camada óxido/hidróxido, a peça deve ser enxaguada com água destilada ou desmineralizada para a retirada do ácido remanescente na superfície. Estando vulnerável à oxidação, o corpo metálico prossegue para o segundo passo do pré-tratamento: a proteção efetiva da superfície metálica.

Dentre as possibilidades existentes para se obter um filme protetor sobre a superfície metálica, aquela normalmente escolhida por indústrias designadas para este ramo é a proteção com níquel, visto que o setor já está preparado e equipado com recursos para tal. Inclusive, a proteção com uma camada de níquel não deixa de ser também um processo de eletrodeposição. Claro que com um propósito diferente da eletrodeposição a ser realizada como segunda etapa para a produção das ferramentas, uma vez que na presente ocasião, tem-se uma eletrodeposição definida para fins decorativos, em que se deseja proteger a superfície da corrosão.

Uma das metodologias empregadas para a geração de um filme protetor de níquel eletrodepositado é a niquelação brilhante. Embora não seja a única e muito menos a mais indicada para esta finalidade, visto que existem outras metodologias de niquelação direcionada para este objetivo, como, por exemplo, a eletrodeposição de níquel-crômio.²⁹ A niquelação brilhante certamente é mais direcionada e mais ideal para oferecer um acabamento final brilhante ao material.³⁰ No entanto, para este propósito, em que se deseja uma proteção da peça apenas entre a execução de uma etapa e outra, tal metodologia é tida como satisfatória e adequada.³⁰

A obtenção de um fino revestimento protetor de níquel é conseguida pela redução de íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ a $\text{Ni}_{(\text{s})}$ sobre a superfície metálica da peça (Equação (6)) através do mesmo fenômeno discutido para a realização da eletrolimpeza, o fenômeno da eletrólise.



Para tanto, dispõe-se de uma célula eletroquímica formada por dois eletrodos condutores, sendo um o material metálico a ser revestido e protegido, que neste sistema atua como cátodo, e o outro um material provedor de íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$, geralmente esferas de níquel

metálico dispostas em uma cesta circular de titânio, que agem como ânodo. Ambos os eletrodos devem estar imersos em uma solução aquosa ácida contendo íons provenientes, por exemplo, da dissolução de sais metálicos, cuja seleção deve estar de acordo com os cátions e ânions que favoreçam a ocorrência das semi-reações desejadas, permitindo que a corrente elétrica flua através da solução quando o retificador é ligado e o circuito elétrico fechado.

A composição dessa solução aquosa é muito similar a composição do tão conhecido e explorado banho de Watts, cujo nome advém de seu criador, Professor Oliver P. Watts da Universidade de Wisconsin, nos Estados Unidos.²⁹ Desenvolvido em 1916, este banho é uma das soluções eletrolíticas mais empregadas, se não a mais, para a eletrodeposição de níquel sobre superfícies metálicas.^{29,31} Sua formulação é, basicamente, a combinação de três substâncias: sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e ácido bórico (H_3BO_3).^{29,31,32} Embora definidas as substâncias, as proporções na qual são utilizadas variam de acordo com a aplicação,³¹ dando abertura a uma variedade de banhos “tipo” Watts. Isto é, existe uma infinidade de banhos que se assemelham pela combinação das três substâncias mencionadas, no entanto diferenciam-se pelas concentrações de cada uma delas.

Além das concentrações, um outro fator importante que também contribui para esta ampla variedade de banhos “tipo” Watts é a adição de aditivos²⁹. Os aditivos são, em sua maioria, compostos orgânicos que aliados às três substâncias estabelecidas podem influenciar nas propriedades, estrutura, morfologia e aparência dos eletrodepósitos, em busca de oferecer ao material um revestimento mais brilhante, uniforme e/ou aderente.^{31,33–35} Quando ausentes, os eletrodepósitos obtidos a partir do emprego do banho de Watts são macios (baixa dureza), dúcteis, de granulação grosseira e de aparência opaca.^{31,34} Aspectos estes passíveis de serem modificados pela ação dos diferentes aditivos, que são, então, classificados de acordo com o efeito desejado.³⁶ De acordo com a literatura^{29,30,34,36–44} os principais aditivos presentes nos banhos direcionados a realização da eletrodeposição podem atuar como: niveladores, abrilhantadores, surfactantes, refinadores de grão e endurecedores. A seguir está apresentada uma breve descrição desses aditivos:

- a) Niveladores – atenuam as microirregularidades presentes na superfície do corpo metálico ao proporcionar depósitos mais espessos em microdepressões.^{34,36,37} Isto se deve ao fato de que o agente nivelador se acumula (adsorve) nas microsaliências da

superfície com maior facilidade, uma vez que sua difusão é relativamente rápida a estes locais, devido à menor distância dos mesmos a camada de difusão. Pode-se dizer, portanto, que as microsaliências estão mais próximas à camada de difusão que as microdepressões e, por isso, a difusão nas microdepressões é muito mais lenta. Deste modo, a eletrodeposição do metal é inibida nas microsaliências, mas não nas microdepressões. Assim, o conseqüente preenchimento das microdepressões produz uma superfície mais lisa.³⁸ São exemplos de niveladores:³⁹⁻⁴¹ sacarina, cumarina, tioureia, 2-butino-1,4-diol, quinolina, quinaldina, hidrato de cloral.

- b) Abrilhantadores – podem produzir depósitos constituídos com cristalitos menores que o comprimento de onda da luz de onda visível (isto é, $< 0,4\mu\text{m}$) e com estrutura de grãos orientada.³⁷ Além do mais, tem sido observado que o brilho depende do grau para o qual os componentes morfológicos da superfície do eletrodepósitos estão orientados.³⁷ Sendo o brilho definido como o poder de reflexão óptica da superfície.³⁸ Dessa maneira, os abrilhantadores conferem a superfície a capacidade de refletir a luz especularmente, o que significa dizer refletir a luz com o mesmo ângulo de incidência. Estes aditivos podem ser classificados em três categorias: abrilhantadores de primeira classe (responsáveis pelo controle de crescimento dos cristalitos), abrilhantadores de segunda classe (em combinação com os demais abrilhantadores, são responsáveis pelo nivelamento e brilho), abrilhantadores auxiliares (aceleram o processo de obtenção de nivelamento e brilho). São exemplos de abrilhantadores de primeira classe:^{29,30} ácido benzeno sulfônico, ácido 1,3,6-naftaleno sulfônico, *p*-tolueno sulfonamida, sacarina, ácido tiofen-2-sulfônico e ácido benzeno sulfonil. Entre os abrilhantadores de segunda classe encontram-se:^{29,30} formaldeído, hidrato de cloral, *o*-sulfobenzaldeído, ácido alilsulfônico, cumarina, maleato dietílico e tioureia. Quanto aos abrilhantadores auxiliares, são exemplos:²⁹ alil sulfonato de sódio e 1,4-butino-2-diol;
- c) Surfactantes – também denominados de agentes tensoativos ou molhadores, diminuem a tensão superficial na interface cátodo-solução, facilitando o desprendimento de possíveis bolhas de gás hidrogênio aderidas a superfície da peça.⁴² Entre os mais variados surfactante, o dodecil sulfato de sódio (do inglês, *sodium dodecyl sulfate*, *SDS*) é o mais empregado em banho para a eletrodeposição

de níquel, no entanto é uma substância tóxica que pode provocar problemas ambientais.⁴³ Neste sentido, Djaghout e colaboradores⁴³ sugerem a substituição deste surfactante amplamente utilizado pela polivinilpirrolidona (do inglês, *polyvinylpyrrolidone*, *PVP*), uma macromolécula surfactante dotada de muitas vantagens, como baixa toxicidade e elevada capacidade de adsorção;

- d) Refinadores de grão – diminuem a granulometria dos cristais do metal eletrodepositado através do controle do seu crescimento. Um dos refinadores mais utilizados é a sacarina. Segundo Shirazi e colaboradores⁴⁴, a sacarina tem sido empregada em banhos de níquel a anos, sobretudo por proporcionar aumento na ductilidade, brilho e redução no tamanho do grão. Nesse trabalho, publicado em 2016, os pesquisadores revelam a influência do anel benzênico na estrutura da sacarina na redução do tamanho de grãos de níquel, bem como esclarecem o mecanismo de ação dessa molécula.⁴⁴ E, por fim;
- e) Endurecedores – aumentam a dureza dos depósitos. São exemplos de endurecedores:²⁹ sacarina, *p*-tolueno sulfonamida e *p*-benzeno sulfonamida.

Embora sejam classificados desta maneira, a ação dos aditivos não é única e, por isso, um mesmo aditivo pode ser observado em mais de uma classificação.³⁴ Dada a grande variedade de compostos orgânicos que atuam como aditivos, é de se esperar uma amplitude ainda maior para as possibilidades de soluções “tipo” Watts.

Visando demonstrar a diversidade alcançada pelos banhos “tipo” Watts sob a óptica das três substâncias principais, a **Tabela 1** e a **Tabela 2** comparam as faixas de concentrações típicas (em gL^{-1} e em molL^{-1} , respectivamente) descritas por três referências da literatura.

Tabela 1 - Formulações do banho de Watts em gL⁻¹ descritas em três diferentes literaturas.

Componentes	Concentrações em gL ⁻¹		
	Referência 29	Referência 31	Referência 32
NiSO ₄ ·6H ₂ O	225-400	240-300	240-300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30-60	30-90	40-60
H ₃ BO ₃	30-45	30-45	25-40

Fonte: Bari, G. A. Di. Electrodeposition of Nickel. In *Modern Electroplating*; Schlesinger, M., Paunovic, M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2010; p.83 (Ref. 29). Rose, I.; Whittington, C. *Nickel Plating Handbook*; Nickel Institute: Bruxelas, Bélgica, 2014; p.13 (Ref. 31). Panossian, Z. Banho de Níquel Tipo Watts: Função Dos Principais Constituintes. *Tratamento de Superfície*. São Paulo - SP Dezembro 1995, pp 32–38. (Ref. 32).

Tabela 2 - Formulações do banho de Watts em molL⁻¹ descritas em três diferentes literaturas.

Componentes	Concentrações em molL ⁻¹		
	Referência 29	Referência 31	Referência 32
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,86-1,52	0,91-1,14	0,91-1,14
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,13-0,25	0,13-0,38	0,17-0,25
H ₃ BO ₃	0,49-0,73	0,49-0,73	0,40-0,65

Fonte: Conversão das concentrações destacadas na Tabela 1, através da razão entre a concentração em gL⁻¹ e as respectivas massas molares. Massa molar NiSO₄·6H₂O: 262,84 gmol⁻¹. Massa molar NiCl₂·6H₂O: 237,69 gmol⁻¹. Massa molar H₃BO₃: 61,83 gmol⁻¹.

As faixas apresentadas são distintas e abrangentes, evidenciando a amplitude com que este universo de diferentes proporções e combinações de proporções pode assumir.

Conforme dito, as proporções de cada um dos componentes variam segundo a aplicação. Isso se justifica pelo fato de que cada uma dessas substâncias constituintes da formulação de Watts desempenha uma finalidade no banho. De modo que os propósitos dos processos de niquelação devem ser avaliados individualmente e as concentrações adequadas de acordo com tais, a fim de satisfazer os anseios de cada processo.

Pelos dados apresentados na **Tabela 1** e na **Tabela 2**, fica fácil perceber que o sulfato de níquel é o principal componente do banho, uma vez que seu intervalo de concentração se encontra bem acima dos demais itens. Sua relevância deriva da ideia de que este sal iônico atua

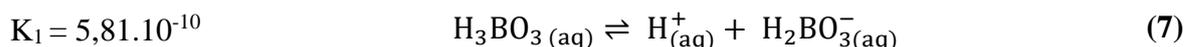
como fonte primária de íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ para a solução³¹, uma vez que é prontamente solúvel no meio aquoso (570 gL^{-1} a 50°C) e relativamente mais acessíveis economicamente, o que lhe confere maiores vantagens em relação a outros sais de níquel.⁴⁵

Por sua vez, o cloreto de níquel, embora muito mais caro que o sulfato de níquel, atua como fonte contribuinte de íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$.³¹ Porém não só, este sal iônico desempenha um papel essencial para o sistema eletroquímico como um todo, visto que os íons $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ auxiliam na dissolução do eletrodo de níquel (ânodo).^{31,45,46} Além do mais, contribuem para uma maior condutividade da solução eletrolítica.^{31,45,46}

Um outro parâmetro que contribui com o aumento da condutividade do meio é a temperatura. Em geral, o aumento da temperatura do banho está relacionado ao aumento da solubilidade dos compostos na solução, o que acarreta uma maior condutividade. No entanto, de acordo com Kumar e demais co-autores⁴⁷, a elevação da temperatura também está associada ao aumento do tamanho dos cristalitos, sobretudo acima de 55°C , o que vai contra a ação de alguns aditivos, conforme discutido anteriormente.

Por fim, o ácido bórico tem como principal objetivo controlar o pH da solução eletrolítica, fator de fundamental importância para garantir e assegurar a qualidade e eficiência do processo da eletrodeposição.^{31,45,46} Se não fosse pela sua ação tamponante, no decorrer do processo o pH da solução eletrolítica aumentaria gradativamente.⁴⁵ Isto porque, na prática, semi-reações secundárias e indesejáveis, como redução da H_2O a $\text{H}_2(\text{g})$ ou dos íons $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ a $\text{H}_2(\text{g})$ em meio ácido, ocorrem na superfície dos eletrodos, consumindo uma parcela da corrente destinada para a procedência das semi-reações de interesse.⁴⁵ Frequentemente, essas semi-reações paralelas ocorrem em maiores proporções na superfície do cátodo, indicando uma menor eficiência de corrente neste eletrodo em comparação ao outro.³¹

O ácido bórico por apresentar seus átomos de hidrogênio ligados covalentemente com os átomos de oxigênio, exibe baixo grau de ionização e, conseqüentemente, um valor muito pequeno para a constante de dissociação (K_1),⁴⁸ que se apresenta na ordem de 10^{-10} a 25°C . Por essa razão, é tido como um ácido fraco, estando, portanto, parcialmente ionizado em solução aquosa (Equação (7)).³¹



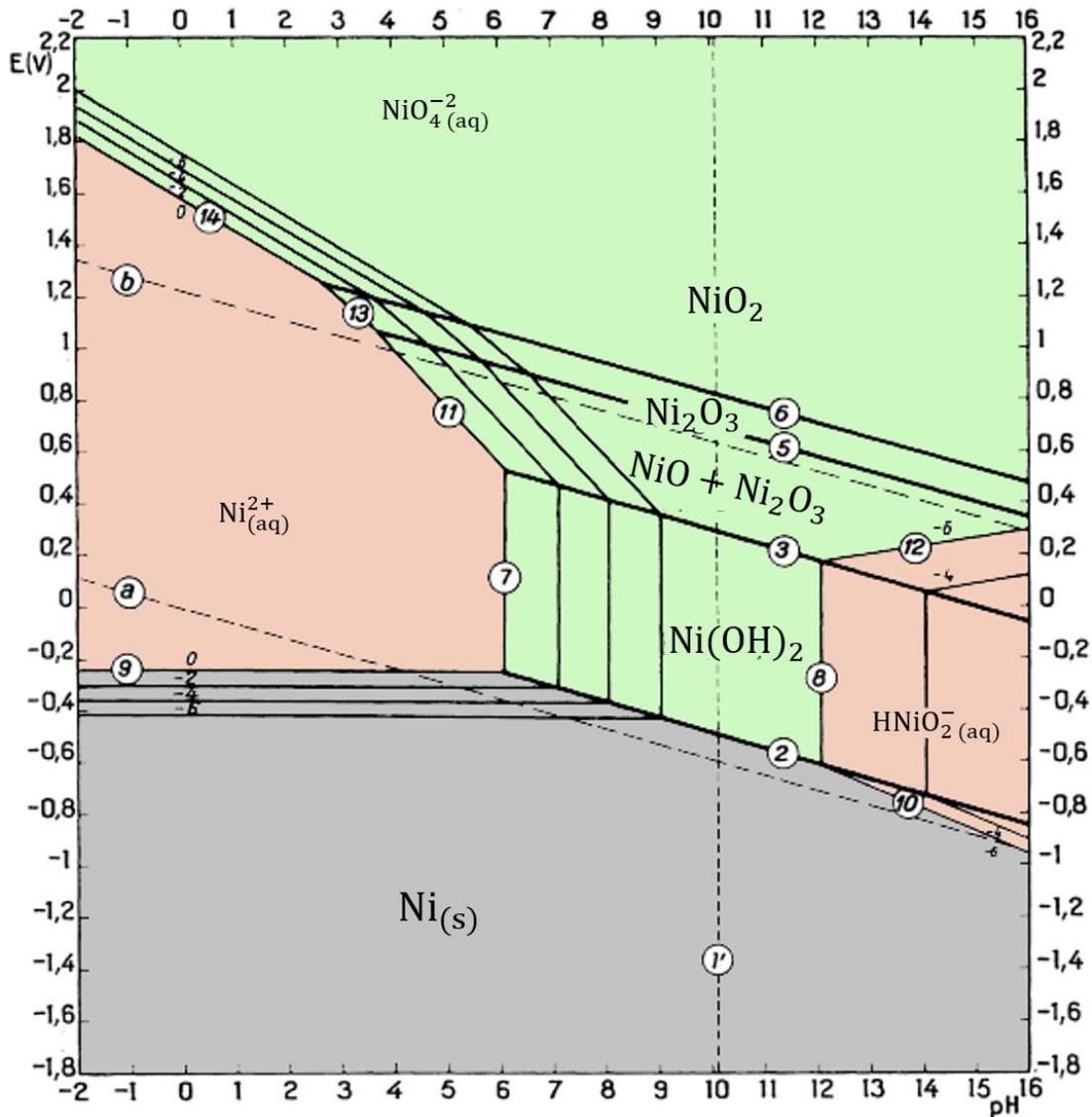
Tendo isso em mente, é muito provável que a geração de bolhas de gás hidrogênio na superfície do cátodo seja observada devido, principalmente, a redução da H_2O a H_2 (g) (ainda mais pelo fato de que os banhos “tipo” Watts são soluções aquosas).

Todavia, ambas as semi-reações secundárias provocam a alcalinização da interface metal/solução, uma vez que a redução de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ a H_2 (g) diminui a disponibilidade destes íons em solução, enquanto H_2O a H_2 (g) produz íons $\text{OH}_{(\text{aq})}^-$, de acordo com a Equação (4) apresentada.

De forma auxiliar ao ácido bórico, a literatura³¹ revela a necessidade de adições regulares de ácido sulfúrico para reduzir a alcalinização provocada pela redução da água e ajudar na manutenção do pH do meio durante o processo de eletrodeposição de níquel.

Este fato indica a baixa ação tamponante do ácido bórico durante o tempo de operação, pois se atuasse como um bom tamponante não haveria necessidade da adição de ácido sulfúrico. Neste sentido, Lowenheim⁴⁶ reporta que o ácido bórico atua como um tampão fraco na solução de deposição de níquel e que sua principal ação é controlar o pH na superfície do filme catódico. Também, reporta que esse ácido é útil na obtenção de depósitos lisos tendo ação conjunta com agentes niveladores.⁴⁶

Tal manutenção do pH é vista como de fundamental importância para o processo, uma vez que, em conjunto com o potencial elétrico da célula eletroquímica, o pH influencia na determinação das espécies termodinamicamente estáveis presentes no meio, conforme pode ser observado pela análise do diagrama de equilíbrio potencial-pH do ferro, constituinte majoritário do aço. A fim de avaliar a estabilidade termodinâmica das espécies de níquel e a influência do pH sobre elas, o Diagrama de Pourbaix para o sistema Ni- H_2O a 25°C está apresentado a seguir (**Diagrama 2**).

Diagrama 2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Ni-H₂O a 25°C

Fonte: Adaptado de Deltombe, E.; de Zoubov, N.; Pourbaix, M. Nickel. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., Ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, USA, 1974; pp 330–342 (Ref.49).

As linhas estabelecem os domínios de estabilidade termodinâmica dos distintos íons e compostos de níquel possíveis de serem formados.⁴⁹ A tracejada e indicada com número e apóstrofo representa o limite de predominância entre duas substâncias iônicas estáveis termodinamicamente na solução aquosa, Ni²⁺_(aq) e HNiO₂⁻_(aq).⁴⁹ As tracejadas e indicadas com letras limitam a região de estabilidade da água, de modo que fora desses limites, a água passa a estar sujeita a reações de óxido-redução, de acordo com o que fora discutido anteriormente. Já as linhas cheias e espessas delimitam as interfaces entre a região onde há imunidade do níquel

metálico e as regiões onde este passa ser suscetível a ionização, podendo, então, estar disponível na forma de íons estáveis em solução ou na forma de óxidos/hidróxidos precipitados e aderidos a superfície metálica.⁴⁹

Considerando que a obtenção do filme protetor de níquel ocorre pela redução de íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ a $\text{Ni}_{(\text{s})}$ sobre a superfície metálica da peça (Equação (6)), então tal peça atuando como cátodo deve estar polarizada negativamente. Uma vez dotada de carga negativa, atrai os cátions (carga positiva) do seio da solução. Quando esses cátions atingem a superfície do cátodo, elétrons são transferidos da superfície da peça metálica para os íons positivos, reduzindo-os e promovendo, assim, a formação do revestimento de proteção. Para que essa redução ocorra conforme descrita, o eletrodo deve estar polarizado em um valor de potencial ainda mais negativo que o potencial padrão de redução do íon $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$, isto é, mais negativo que -0,23 V *versus* o Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH).

Semi-reação de redução do níquel na superfície do cátodo	$E_{\text{red}}^{\circ}/\text{EPH}$
$\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})}$	- 0,23 V

Segundo o Diagrama de Pourbaix do Ni-H₂O (**Diagrama 2**), para que os $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ estejam em solução esta deve ser ácida. O banho de Watts tem pH ~ 4,7 (possibilitado pela presença de ácido bórico, conforme demonstrado pelos cálculos abaixo), valor este adequado para que os íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ permaneçam estáveis em solução, ou seja, para que não precipitem como óxidos/hidróxidos.

Dissociação parcial do ácido fraco:



A expressão da constante de dissociação (K_1) do ácido bórico pode ser dada como a razão entre as concentrações molares dos produtos e reagente da reação.

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 5,81 \cdot 10^{-10} \quad (8)$$

Como $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{BO}_3^-]$, devido a estequiometria da reação de dissociação, então a expressão de K_1 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{[H_3BO_3]} = 5,81 \cdot 10^{-10} \quad (9)$$

Considerando as faixas de concentrações molares apresentadas na **Tabela 2** para o ácido bórico e reorganizando a expressão matemática, pode-se encontrar as concentrações molares de H^+ no banho de Watts. E a partir delas o pH pode ser determinado através da expressão:

$$pH = -\log[H^+] \quad (10)$$

A realização dos cálculos resulta em valores de pH próximos à 4,7, como indicado. No entanto, vale lembrar que, em paralelo a redução dos íons $Ni_{(aq)}^{2+}$, reações secundárias podem ocorrer na superfície do cátodo, como exemplificado pela redução de íons $H_{(aq)}^+$ a $H_{2(g)}$ e/ou H_2O a $H_{2(g)}$, sendo esta última favorecida pelo potencial negativo na superfície do cátodo (abaixo do limite inferior de estabilidade da água, vide **Diagrama 2**). Tais reações levam ao aumento do pH do meio.

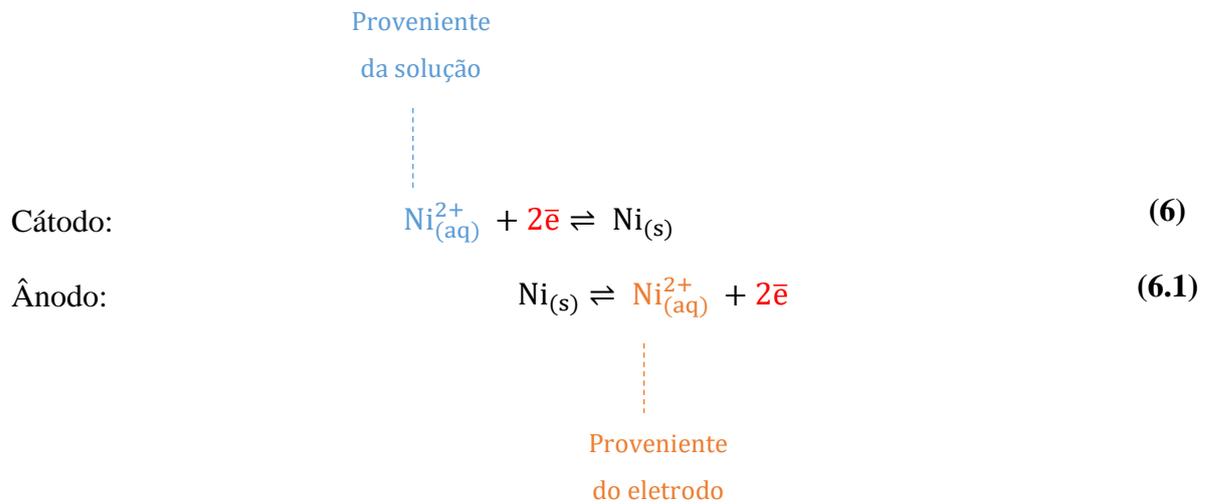
Sendo assim, a ação tamponante do ácido bórico, impede que o pH se eleve e os íons $Ni_{(aq)}^{2+}$ precipitem e co-depositem na forma de óxido/hidróxidos, resultando na obtenção de nódulos verdes que contaminam o eletrodepósito de níquel e compromete a eficácia do processo.⁴⁷

Tomando o pH ácido (pH ~ 4,7) da solução eletrolítica como constante e o cátodo polarizado em um potencial mais negativo que -0,23 V (potencial padrão *versus* EPH), a espécie iônica disponível na forma de íons em solução se reduzirá a $Ni_{(s)}$ (rever Equação (6)). Isto levará ao consumo de $Ni_{(aq)}^{2+}$ no banho. Para repor estes íons em solução, utiliza-se um ânodo de $Ni_{(s)}$, o qual se oxidará por ação da voltagem imposta à célula, liberando íons $Ni_{(aq)}^{2+}$ na solução (Equação 6.1).

Portanto, as semi-reações balanceadas envolvidas durante o processo de niquelação brilhante destinada para a geração de um filme protetor estão descritas pelas Equações (6) e (6.1).

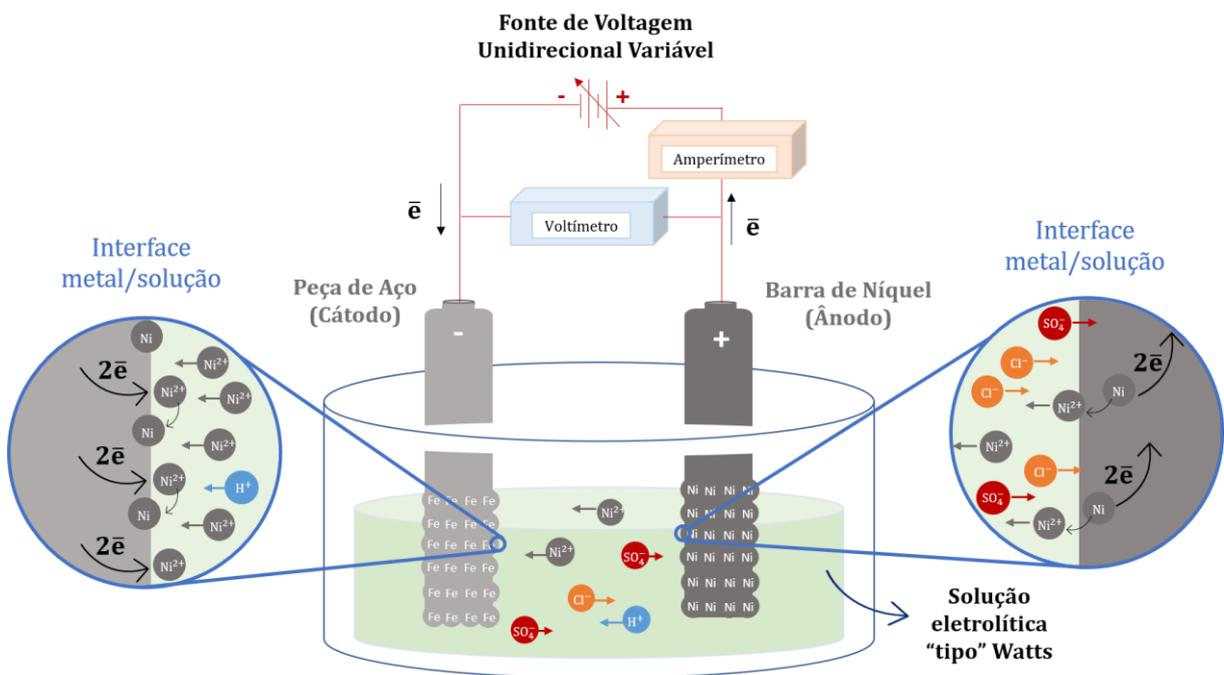
No cátodo, íons $Ni_{(aq)}^{2+}$ migram do “*bulk*” da solução para a interface aço/solução e se reduzem a Ni. Enquanto no ânodo de Ni, ocorre a oxidação deste metal e a espécie iônica

oxidada migra em direção ao “bulk” da solução, repondo, então, os íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ que foram consumidos no cátodo de aço.



Visando auxiliar no melhor entendimento deste fenômeno que rege a eletrodeposição, a **Figura 2** demonstra de forma simplificada o que ocorre na interface de cada um dos eletrodos com a solução eletrolítica.

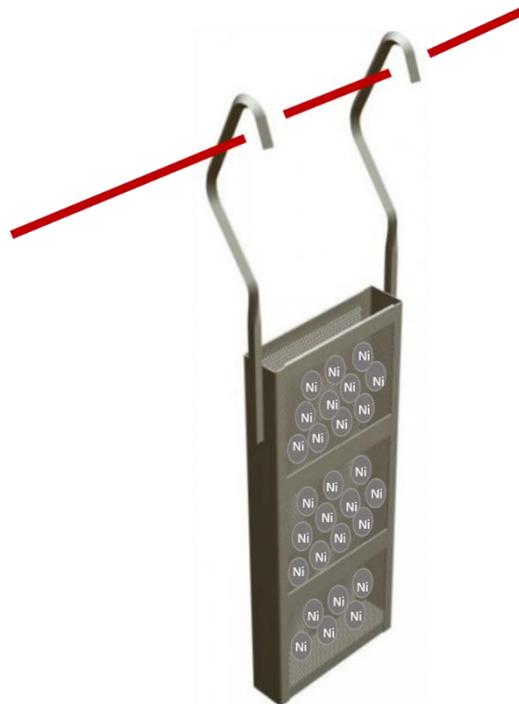
Figura 2 – Representação esquemática das semi-reações nas interfaces eletrodo-solução.



Fonte: Elaborada pela própria autora (2020), com base na Figura 17-1 da literatura: Harris, D. C. *Electroanalytical Techniques*. In *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman and Company: New York, USA, 2007; p 349 (Ref.50).

Embora a **Figura 2** apresenta o ânodo como uma barra de níquel, normalmente o que se encontra em plantas industriais que realizam este procedimento diariamente são esferas de níquel metálico dispostas livremente em cestas de titânio acomodadas na parede do tanque (célula eletroquímica), conforme demonstrado esquematicamente pela **Figura 3**. Opta-se por esferas ao invés de uma única barra, pois estas fornecem uma maior área de contato com a solução, possibilitando maior interação e aumentando o número de interfaces disponíveis para a transferência de elétrons. Justamente por serem esferas soltas, deve haver algo que as sustente, por essa razão, a presença da cesta de titânio, um material leve e resistente que além de sustentar, deve conduzir a corrente elétrica do retificador as esferas.³¹

Figura 3 - Representação esquemática da cesta retangular de titânio contendo as esferas de níquel (ânodo).



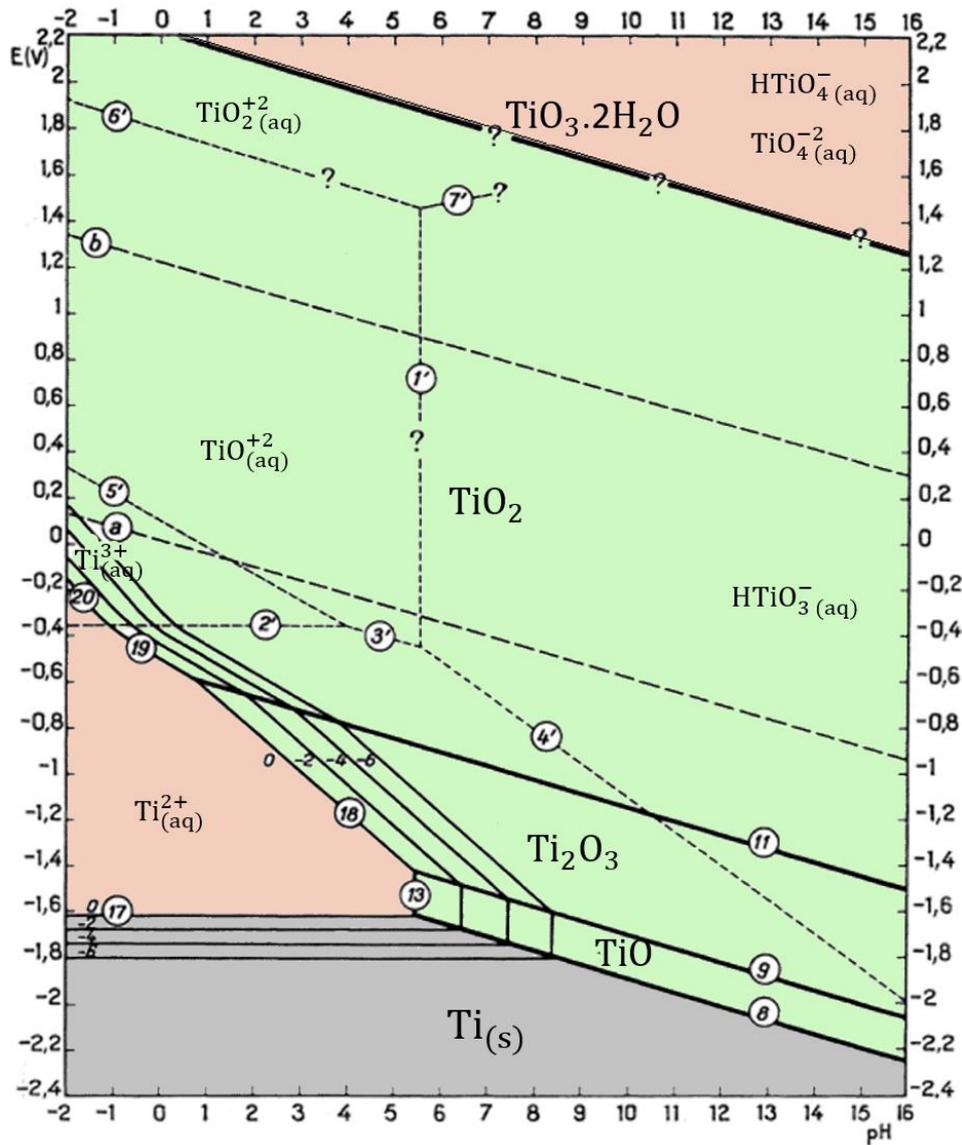
Fonte: Adaptado de uma figura disponível em meio eletrônico.^{iv}

Um detalhe importante que deve ser avaliado para uma boa performance do processo operacional ao empregar cestas de titânio como material de sustentação para as esferas de níquel é o potencial elétrico selecionado para a eletrodeposição a partir do banho Watts (pH ~ 4,7). Tal potencial não deve ser capaz de descaracterizar a cesta, isto é, dissolvê-la ativamente.

^{iv} Acessórios, disponível em:
<http://www.eurogalvano.com.br/index.php?page=cestos-de-titanio>

Novamente, trata-se de uma questão de estabilidade, podendo ser avaliada sob a óptica da termodinâmica através da análise do Diagrama de Pourbaix para o titânio (**Diagrama 3**).

Diagrama 3 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-H₂O a 25°C



Fonte: Adaptado de Schmets, J.; Muylder, J. Van; Pourbaix, M. Titanium. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., Ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, USA, 1974; pp 213–222 (Ref.51).

A cesta de titânio por sustentar o ânodo (esferas de Ni) da célula eletroquímica está polarizada com carga positiva e imersa em meio ácido (pH ~ 4,7, banho de Watts). De acordo com o **Diagrama 3**, nestas condições o titânio encontra-se termodinamicamente estável em uma região fora da zona de imunidade, estando presente na sua forma oxidada $Ti_{(aq)}^{4+}$ como

óxido TiO_2 (s).⁵¹ Logo, nas condições experimentais deste processo de niquelação, a cesta de titânio apresenta-se passivada pela película de óxido formada sobre sua superfície, indicando, assim, ser um material ideal para desempenhar sua função de condução e sustentação.³¹

Por fim, realizada a proteção da superfície metálica do aço através do seu revestimento por eletrodeposição de uma fina camada de níquel (niquelação brilhante), devido, sobretudo, ao ambiente corrosivo (umidade do ar, vapores ácidos) em que se encontra, a peça deve prosseguir para o próximo passo que constitui a etapa de preparação.

2.3 Isolamento das áreas de desinteresse

O terceiro passo que antecede a etapa principal do processo de produção das ferramentas é a proteção das áreas onde não há interesse pela fixação dos grãos superabrasivos ao corpo metálico de aço. Dessa maneira, este passo tem como propósito delimitar a região de exposição à próxima etapa de eletrodeposição.

O isolamento das áreas de desinteresse é concedido por meio da aplicação de fitas ou tintas especiais, capazes de resistir às condições empregadas sem que haja problemas de soldas e/ou degradação. Normalmente, utiliza-se fitas isolantes quando a geometria do corpo metálico é de baixa complexidade (superfícies regulares). Já quando de alta complexidade (superfícies irregulares - entrâncias, furos, valetas, detalhes pequenos), o uso de tintas é preferível e mais apropriado, visto que permite acesso às áreas complexas com uma maior facilidade. É aconselhável que ambas as aplicações sejam realizadas manualmente com cuidado e cautela, atentando-se ao desenho projetado para a ferramenta.

Mais de uma opção de fitas e tintas destinadas para processos de eletrodeposição estão disponíveis no mercado. Independente da escolha, o importante é que tanto a fita quanto a tinta apresentem boa aderência à superfície metálica, resistam às condições ácidas da solução eletrolítica, a temperatura, atuem como isolantes elétricos e que não deixem resíduos e/ou marcações no momento de sua remoção.

Quando a geometria da peça e o desenho projetado para tal permitir, a superfície do corpo metálico deve, ainda nesta etapa de preparação, ser envolvida por um tecido permeável à passagem da solução eletrolítica, no entanto impermeável aos grãos superabrasivos, mesmo quando finos. De maneira a cercar o entorno de toda a região de interesse, formando uma

barreira que mantém acessível apenas a região a ser eletrodepositada. Geralmente, quando a fixação dos grãos superabrasivos é desejada na face superior da peça, o tecido é preso na sua região periférica (lateral). Quando a geometria é circular e a área a ser eletrodepositada é a superfície lateral da peça, por exemplo, cria-se com o tecido um dispositivo similar a uma vasilha, de modo que a peça possa ser posta no seu interior durante a etapa de fixação dos grãos superabrasivos. Logo, neste caso, dispensa-se a adaptação com o tecido na própria peça.

Em seguida, o próximo e último passo da etapa de preparação é a remoção da película protetora de níquel brilhante, desejável apenas entre a execução de uma etapa e outra. Como a película visa proteger o corpo metálico da corrosão, tal procedimento de remoção deve ser realizado se, e somente se, a eletrodeposição for realizada imediatamente.

2.4 Ativação das áreas de interesse: Decapagem

A remoção do filme de níquel tem por objetivo expor a região onde se deseja realizar a fixação dos grãos superabrasivos a ação do processo de eletrodeposição. Em outras palavras, esta última etapa de preparação busca ativar as áreas de interesse para, assim, proporcionar a obtenção de um revestimento de níquel com boa aderência à superfície metálica. Revestimento este capaz de conferir a aglutinação entre o corpo base e os grãos superabrasivos, viabilizando, dessa forma, a confecção de ferramentas superabrasivas de camada única.

Dá-se o nome de decapagem à ação de remoção da película protetora de níquel. Procedimento este cuja realização pode ser conseguida através de duas abordagens: uma química e outra eletroquímica. A decapagem química é promovida pela dissolução dos eletrodepósitos por imersão da peça em meio ácido, o que resulta na formação de um sal solúvel. Já a decapagem eletrolítica é promovida pela oxidação via eletrólise do metal depositado a espécies iônicas estáveis em solução, que podem subsequentemente formar um sal solúvel ou precipitar na forma de sal insolúvel.⁵²

Não necessariamente deve-se optar por uma abordagem ou outra, as duas podem ser combinadas e empregadas em sequência, de modo a garantir a máxima remoção.

Um ponto importante a ser discutido está relacionado ao uso de ácidos para a procedência de ambas as abordagens. Os ácidos devem ser suficientemente fortes para promover a remoção dos eletrodepósitos de níquel, no entanto não devem agredir o corpo de

aço, que tem de ser preservado e mantido inalterado ao longo da decapagem, sobretudo as áreas expostas, visto que as demais estão isoladas com material resistente a estas condições. A adição de compostos orgânicos, como a glicerina e etileno glicol minimiza essa situação,⁵³ visto que reduzem a ação dos ácidos ao aderirem à superfície do corpo metálico.

Na decapagem eletrolítica, o material metálico do qual se deseja remover a película protetora atua como ânodo da célula eletroquímica, assim como no processo de eletrolimpeza descrito anteriormente. Todavia, na eletrolimpeza uma chapa de aço atuava como cátodo, enquanto, neste sistema, uma chapa de chumbo assume esta função.⁵³ Ambos os eletrodos devem estar imersos em uma solução de ácido sulfúrico concentrado (50% a 60% em volume).⁵³ Este ácido confere boa condutividade ao meio, o que contribui para uma melhor distribuição da densidade de corrente sobre a superfície da peça que, na maioria das vezes, apresenta geometria complexa e irregular.⁵⁴ Quando o retificador é ligado, o eletrodepósito de níquel é, então, oxidado a $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ e estabilizado pelos ânions $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$, dando origem ao sal iônico solúvel. Enquanto na chapa de chumbo observa-se a evolução de $\text{H}_2(\text{g})$, proveniente da redução de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ a $\text{H}_2(\text{g})$ e/ou H_2O a $\text{H}_2(\text{g})$.

Na decapagem química, a peça é simplesmente imersa em um tanque de ácido clorídrico, de modo que os íons $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ agem promovendo a dissolução do eletrodepósito ao interagir com os átomos de níquel e proporcionar a formação do respectivo sal solúvel. Além da sua aplicação nesta última etapa de preparação, esta abordagem também é frequentemente empregada quando se deseja a remoção de camadas abrasivas de corpos metálicos vindos de clientes ou na recuperação de ferramentas imperfeitas, que não atenderam aos requisitos desejados e precisam ser retrabalhadas.

Com a ação conjunta tanto da decapagem eletrolítica quanto da decapagem química, tem-se uma superfície ativada, desprotegida e preparada para a etapa principal da cadeia produtiva.

2.5 Eletrodeposição de Níquel: Aglutinação dos Grãos Superabrasivos

É nesta etapa que a confecção de ferramentas superabrasivas de camada única é, então, proporcionada, pois é através dela que os grãos superabrasivos são fixados ao corpo metálico base da ferramenta por meio da eletrodeposição de níquel, cujo procedimento é muito similar ao da niquelação brilhante descrita em passos anteriores. O que diferencia são os propósitos na

qual a eletrodeposição é realizada. Neste momento, sua aplicação é destinada a aspectos para além dos estéticos-decorativos, estando designada para fins funcionais.

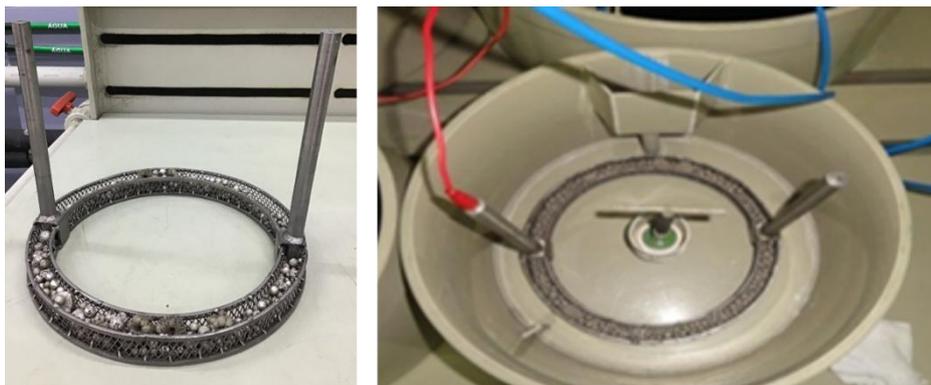
A etapa se inicia pela eletrodeposição de um filme de níquel sobre a área de interesse de abrasão, para que, assim, o grão superabrasivo não entre em contato direto com a peça de aço. Como esse revestimento inicial ainda não atua como agente aglutinante, a ele dá-se o nome de pré-níquel, cuja obtenção é dada pela redução de íons $Ni_{(aq)}^{2+}$ a $Ni_{(s)}$ sobre a superfície metálica da peça (cátodo) pela atuação do fenômeno da eletrólise.

Revestida com a película de níquel, a área de interesse é, então, recoberta por uma grande quantidade de grãos superabrasivos (diamante ou *CBN*), de modo que a vasilha ou a barreira de tecido permeável à solução eletrolítica seja preenchida. Diferentemente da solução eletrolítica empregada durante a niquelação brilhante, nesta solução as proporções de abrillantadores são menores.

Considerando que as peças apresentam geometrias diferentes, cada qual com suas particularidades, o procedimento para a eletrodeposição ideal deve ser tal a garantir sua reprodutibilidade e a obtenção de depósitos nivelados e de espessura uniforme ao longo de toda área eletrodepositada. Aspectos que podem ser atingidos pela ação dos aditivos presentes no banho “tipo” Watts e por uma disposição centralizada da peça em relação ao ânodo.

Tal disposição centralizada é conseguida pela implementação de uma cesta circular de titânio como material de condução e sustentação das esferas de níquel (ânodo), conforme demonstrado pela **Figura 4**.

Figura 4 - Cesta circular de titânio contendo as esferas de níquel (ânodo).



Fonte: Imagens cedidas pela Norton Winter, unidade integrante do grupo Saint-Gobain Abrasivos.

A forma circular da cesta possibilita, então, que a peça a ser niquelada seja colocada no centro da célula eletroquímica, de modo a minimizar as discrepâncias nas distâncias entre as suas faces e o ânodo, permitindo, assim, que haja uma distribuição mais uniforme da corrente. Todavia, as diferentes geometrias da peça de aço provocam a variação da densidade de corrente sobre sua superfície, fazendo com que alguns locais da peça estejam mais próximos do ânodo que outros. Consequentemente, fazendo com que a eletrodeposição nestes locais mais próximos ocorra com maior facilidade, o que pode resultar na presença de descontinuidades e irregularidades nos eletrodepósitos, evidenciando a necessidade de um bom controle e boa distribuição da densidade de corrente.⁴⁷

Inclusive a própria seleção da densidade de corrente é um fator contribuinte para a aquisição de eletrodepósitos nivelados e de espessura uniforme, visto que pode influenciar tanto no tempo de operação, quanto na espessura teórica de níquel depositado, de acordo com a Equação (11), obtida a partir da aplicação das Leis de Faraday.³⁸

$$h = \frac{MJt}{zdF} \quad (11)$$

Em que: h é a espessura teórica de níquel eletrodepositado em centímetros; M é a massa molar do níquel ($M_{Ni} = 58,7 \text{ g mol}^{-1}$); J é a densidade de corrente escolhida em A cm^{-2} ; t é o tempo de operação em segundos; z é o número de elétrons envolvidos nas transferências entre metal/solução ($z_{Ni} = 2 \text{ mol}_e \text{ mol}^{-1}$); d é a densidade da espécie a ser eletrodepositada ($d_{Ni} = 8,9 \text{ g cm}^{-3}$); e por último, F é a constante de Faraday ($F = 96485 \text{ As mol}_e^{-1}$).

Para uma boa performance abrasiva da ferramenta, a espessura do eletrodepósito deve ser tal a permitir a exposição de 50% ou mais do grão (em relação ao seu diâmetro).⁵⁵ Tendo isso em mente e levando em conta o tamanho do grão, normalmente, fixa-se o valor teórico desejável para a espessura do eletrodepósito de níquel e define-se o tempo de operação por meio de manipulações matemáticas da Equação (11).

Além de possibilitar a determinação do tempo de operação, a seleção da densidade de corrente também permite encontrar a corrente a ser aplicada ao sistema (Equação (12)).

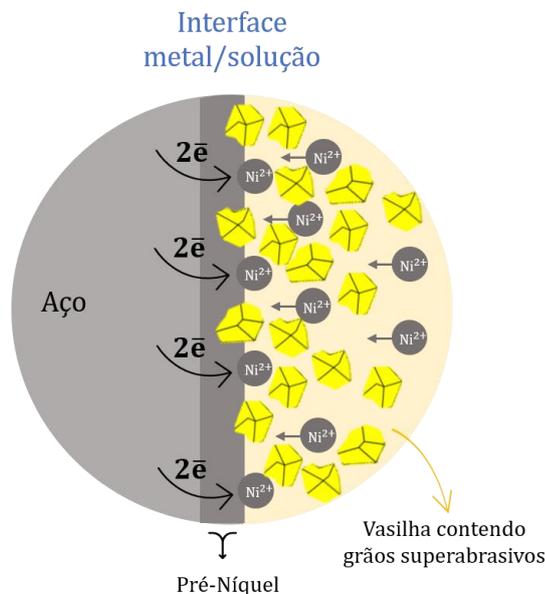
$$i = J \cdot a \quad (12)$$

Em que: i é a corrente em A ; J é a densidade de corrente escolhida em Acm^{-2} e; a é a área a ser eletrodepositada em cm^2 .

De maneira geral, geometrias complexas (superfícies irregulares - entrâncias, furos, valetas, detalhes pequenos) requerem densidade de corrente menores, visto que densidades altas levam a geração de nódulos de níquel entre os grãos, o que prejudica a performance da ferramenta eletrodepositada ao impedir a acomodação do material removido durante sua operação.⁵⁵ No entanto, geometrias mais simples possibilitam o uso de densidades de correntes maiores, contribuindo para uma diminuição do tempo de operação. Tais constatações são empíricas e baseadas nas observações experimentais.

Ajustados os parâmetros adequados à complexidade da peça, o crescimento de níquel entre os grãos é iniciado. Para facilitar o entendimento do que ocorre na interface metal/solução, a **Figura 5** busca exemplificar esquematicamente o processo de fixação dos grãos superabrasivos.

Figura 5 – Interface metal/solução no momento de fixação dos grãos superabrasivos.



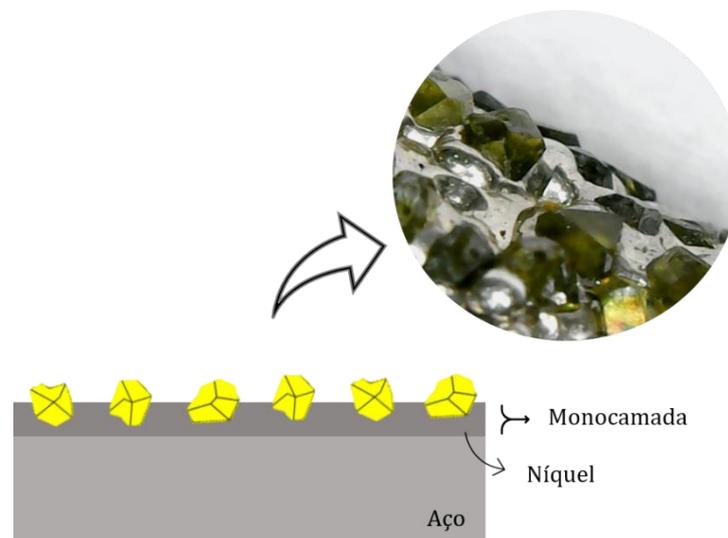
Fonte: Elaborada pela própria autora (2020).

Quando metade do tempo previsto para a obtenção da espessura desejada é atingida, o processo é interrompido para a remoção do excesso de grãos superabrasivos, que são, então,

despejados em uma vasilha separada, com o auxílio de uma pisseta de água destilada ou desmineralizada. Tal remoção é necessária em virtude de se obter uma única camada de grãos superabrasivos sobre a superfície do corpo metálico, caso contrário, o eletrodepósito poderia proporcionar a fixação parcial de uma segunda camada de grãos. A má fixação dessa segunda camada acarretaria problemas de solturas de grão durante a aplicação da ferramenta, afetando sua qualidade e boa performance. Assim, o ideal é que haja a remoção dos grãos em excesso. Nesta primeira metade de tempo, os grãos mais próximos ao filme de pré-níquel já foram fixados e, por isso, aqueles despejados referem-se apenas aos que não foram aglutinados. Este procedimento de remoção deve ser realizado rapidamente, de modo a impedir que a umidade e o oxigênio disponível no ar atmosférico passivem o eletrodepósito pela formação de óxidos. Logo, a peça deve retornar à solução eletrolítica o mais breve possível para que, assim, a outra metade do tempo se cumpra e a espessura desejada para o eletrodepósito seja, por fim, adquirida (processo de fechamento da camada abrasiva).

Finalizado o período pré-determinado, o processo de eletrodeposição é encerrado. Uma análise microscópica da peça eletrodepositada é realizada para a certificação da procedência da metodologia descrita. A **Figura 6** demonstra a obtenção da monocamada de grãos aglutinados pelo eletrodepósito de níquel.

Figura 6 – Monocamada abrasiva obtida através da eletrodeposição de níquel.



Fonte: Elaborada pela própria autora (2020).

Se a metodologia for validada, a peça deve prosseguir para a remoção da fita e/ou tinta isolante. Caso contrário, deve-se avaliar a razão pela qual a monocamada não fora obtida como

desejada, havendo a possibilidade de retornar a peça para o processo de eletrodeposição ou, se necessário, retomar a etapa de decapagem e iniciar a cadeia produtiva novamente, alterando os parâmetros operacionais em busca de corrigir o erro.

2.6 Eletrodeposição de Níquel: Acabamento Brilhante

Por fim, a cadeia produtiva de em uma planta industrial destinada para a produção de ferramentas superabrasivas de camada única se encerra com a realização de uma niquelação brilhante em toda a peça, de modo a oferecer um acabamento brilhante ao material. Os conceitos envolvidos para a realização desta etapa final já foram abordados anteriormente e não serão discutidos novamente. O que se obtém desta etapa final é o produto acabado, pronto para ser gravado, embalado e entregue.

Figura 7 – Ferramenta superabrasiva de camada única finalizada.



Fonte: Disponível em meio eletrônico.^v

A **Figura 7** visa retratar um exemplo de ferramenta eletrodepositada provinda da realização das três etapas que constituem sua cadeia produtiva: preparação, eletrodeposição e controle de qualidade.

^v *Electroplated Wheels for Fettling*, disponível em:
<https://www.nortonabrasives.com/en-in/resources/expertise/electroplated-wheels-fettling>

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cada ferramenta superabrasiva é produzida de forma única e exclusiva para atender especificamente às demandas e exigências de cada aplicação. Através das diferentes combinações de material do corpo base, tipo de grão superabrasivo, granulometria do grão e tipo de ligante, as ferramentas assumem um amplo catálogo de produtos. Se, por um lado, a ampla diversidade abrange uma infinidade de novas possibilidades, por outro, torna cautelosa a seleção dos constituintes mais adequados a dada finalidade, sobretudo no que tange a seleção do tipo de ligante empregado. A boa performance, eficiência e versatilidade garantida pelas ligas metálicas de camada única faz com que as ferramentas superabrasivas constituídas por esta liga se sobressaiam perante as demais no atual cenário da indústria moderna da manufatura. Justificando, assim, a necessidade de se dominar o processo de sua confecção.

O presente estudo compreende uma análise para além de um procedimento operacional da cadeia produtiva de ferramentas superabrasivas de camada única. Aborda a arte de sua produção, colocando em evidência a beleza da natureza química presente em cada etapa de sua fabricação, sendo elas: preparação, eletrodeposição e controle de qualidade. Através dos detalhes, demonstra tamanha relevância desta ciência, que por meio das transferências de elétrons e reações de óxido-redução em processos de eletrólise promove a obtenção de eletrodepósitos de níquel, capazes de aglutinar grãos superabrasivos em uma monocamada aderida a um corpo metálico base, constituindo, ao final, uma ferramenta superabrasiva.

Assim como o advento das ferramentas superabrasivas revolucionou e expandiu os domínios tradicionais de perfis, geometrias e materiais atendidos pelas ferramentas abrasivas convencionais, é a compreensão da ciência e as suas mais variadas aplicações que revoluciona, modela e dimensiona os avanços da sociedade.

REFERÊNCIAS

- (1) Deng, H.; Xu, Z. Dressing Methods of Superabrasive Grinding Wheels: A Review. *J. Manuf. Process.* **2019**, *45* (June), 46–69. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.06.020>.
- (2) Nere, M. A.; Hemant More, M.; Chordiya, M. A.; Priyanka Bhosale, M. A Review on Replacement of Conventional Grinding Wheels with Super Abrasive Grinding Wheels. *Int. Res. J. Eng. Technol.* **2016**, *3* (3), 1370–1373.
- (3) Linke, B. Manufacturing and Sustainability of Bonding Systems for Grinding Tools. *Prod. Eng.* **2016**, *10* (3), 265–276. <https://doi.org/10.1007/s11740-016-0668-5>.
- (4) Linke, B. Superabrasives. In *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*; Int. Academy for Production Engineering, Laperrière, L., Reinhart, G., Eds.; Springer, Berlin, Heidelberg, 2014; pp 1174–1180. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20617-7>.
- (5) Hintermann, H. E.; Chattopadhyay, A. K. New Generation Superabrasive Tool with Monolayer Configuration. *Diam. Relat. Mater.* **1992**, *1* (12), 1131–1143. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(92\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0925-9635(92)90087-5).
- (6) Ding, W.; Linke, B.; Zhu, Y.; Li, Z.; Fu, Y.; Su, H.; Xu, J. Review on Monolayer CBN Superabrasive Wheels for Grinding Metallic Materials. *Chinese J. Aeronaut.* **2017**, *30* (1), 109–134. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2016.07.003>.
- (7) Munford, M. L.; Pasa, A. A. Electrodeposition. In *Encyclopedia of Chemical Processing: Volume 1*; Lee, S., Ed.; Taylor & Francis, 2006; pp 821–832. <https://doi.org/10.1081/E-ECHP-120037171>.
- (8) Pletcher, D.; Walsh, F. C. Metal Finishing. In *Industrial Electrochemistry*; Springer, Dordrecht, 1993; pp 385–450. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2154-5>.
- (9) Djouani, R.; Qian, X. Mechanism of Electrodeposition of Nickel in Aqueous Solution. *Int. J. Curr. Res.* **2018**, *10* (1), 64228–64239.
- (10) Zangari, G. Fundamentals of Electrodeposition. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*; Elsevier, 2018; pp 141–160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11700-7>.
- (11) Linke, B. Body Materials. In *Life Cycle and Sustainability of Abrasive Tools*; RWTH Aachen University, Ed.; Springer International Publishing Switzerland: Aachen, Germany, 2016; pp 123–126. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28346-3>.
- (12) Callister Jr., W. D. Elastic Deformation. In *Materials Science and Engineering: An Introduction*; John Wiley & Sons, Inc., 2007; pp 131–173.
- (13) Votorantim Metais. Níquel: Boas Práticas Na Electrodeposição. **2012**, 35.

- (14) American Electroplaters' Society; National Association of Metal Finishers. *Standard Guide for Cleaning Metals Prior to Electroplating 1*; 2009.
<https://doi.org/10.1520/B0322-99R14.Part>.
- (15) Sheppard, K. Metal Surface Preparation and Cleaning. In *Electroplating Engineering Handbook*; Durney, L. J., Ed.; Van Nostrand Reinhold Company: New York, USA, 1984; p 790.
- (16) Snyder, D. D. Preparation for Deposition. In *Modern Eletroplating*; Schlesinger, M., Paunovic, M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2010; pp 507–512.
- (17) Lyons, E. H. What Is a “Clean” Surface? *Trans. Electrochem. Soc.* **1945**, 88 (1), 281.
<https://doi.org/10.1149/1.3071689>.
- (18) Rudy, S. F. Electrocleaning Roundup. *Plating & Surface Finishing National Association for Surface Finishing*. 2008, pp 24–26.
- (19) Zaki, N. Electrocleaning. *Met. Finish.* **1995**, 93 (1), 125–130.
[https://doi.org/10.1016/0026-0576\(95\)93357-8](https://doi.org/10.1016/0026-0576(95)93357-8).
- (20) LibreTexts. Electrolysis of Water <https://chem.libretexts.org/@go/page/53976>.
(accessed Dec 9, 2020).
- (21) Carvalho, M. G. M. de. Estudo Da Fragilização Por Hidrogênio Em Interfaces Dissimilares de Juntas Soldadas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- (22) Revie, R. W.; Uhlig, H. H. Hydrogen Overpotential. In *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2008; pp 63–66.
- (23) Singh, R. Classification of Steels. In *Applied Welding Engineering: Processes, Codes, and Standards*; Singh, R., Ed.; Butterworth-Heinemann Ltd, 2016; pp 57–64.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804176-5.00006-2>.
- (24) Pourbaix, M.; de Zoubov, N. Iron. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., Ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, USA, 1974; pp 307–321.
- (25) Pourbaix, M.; de Zoubov, N. Water. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., Ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, USA, 1974; pp 97–105.
- (26) DorMohammadi, H.; Pang, Q.; Murkute, P.; Árnadóttir, L.; Isgor, O. B. Investigation of Chloride-Induced Depassivation of Iron in Alkaline Media by Reactive Force Field

- Molecular Dynamics. *npj Mater. Degrad.* **2019**, *3*. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0081-6>.
- (27) Revie, R. W.; Uhlig, H. H. Theories of Passivity. In *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2008; pp 92–96.
- (28) Pang, Q.; DorMohammadi, H.; Isgor, O. B.; Árnadóttir, L. The Effect of Surface Defects on Chloride-Induced Depassivation of Iron—A Density Functional Theory Study. *Corrosion* **2020**, *76* (7), 690–697. <https://doi.org/10.5006/3501>.
- (29) Bari, G. A. Di. Electrodeposition of Nickel. In *Modern Eletroplating*; Schlesinger, M., Paunovic, M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2010; pp 79–114.
- (30) Dennis, J. K.; Such, T. E. Bright Nickel Electroplating. In *Nickel and Chromium Plating*; Dennis, J. K., Such, T. E., Eds.; Woodhead Publishing, 1993; pp 96–131. <https://doi.org/10.1533/9781845698638.96>.
- (31) Rose, I.; Whittington, C. *Nickel Plating Handbook*; Nickel Institute: Bruxelas, Bélgica, 2014.
- (32) Panossian, Z. Banho de Níquel Tipo Watts: Função Dos Principais Constituintes. *Tratamento de Superfície*. São Paulo - SP December 1995, pp 32–38.
- (33) Siqueira, J. L. P. Desenvolvimento de Banhos Alcalinos Para Eletrodeposição de Pb-Sn e Pb-Cu, Na Presença de Aditivo Orgânico. Caracterização Do Processo de Eletrodeposição e Dos Filmes, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- (34) Panossian, Z. Banho de Níquel Tipo Watts: Parte II - Ação Dos Aditivos e Condições de Operação. *Tratamento de Superfície*. São Paulo - SP February 1996, pp 22–29.
- (35) Mimani, T.; Mayanna, S. M.; Munichandraiah, N. Influence of Additives on Electrodeposition of Nickel from a Watts Bath - A Cyclic Voltammetric Study. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23* (4), 339–345. <https://doi.org/10.1007/BF00296689>.
- (36) Oliveira, S. C. de; Torresi, R. M.; Torresi, S. I. de C. Uma Visão Das Tendências e Perspectivas Em Eletrocromismo: A Busca de Novos Materiais e Desenhos Mais Simples. *Quim. Nova* **2000**, *23* (1), 79–87.
- (37) Oniciu, L.; Mureşan, L. Some Fundamental Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21* (7), 565–574. <https://doi.org/10.1007/BF01024843>.
- (38) Paunovic, M. Fundamental Considerations: Part A. In *Modern Eletroplating*; Schlesinger, M., Paunovic, M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey,

- 2010; pp 1–16.
- (39) Benvenuti, T.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. Emprego Da Eletrodiálise No Tratamento de Efluentes de Níquel: O Efeito de Aditivos Orgânicos Em Solução. In *VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*; Porto Alegre - RS, 2012.
- (40) Mohanty, U. S.; Tripathy, B. C.; Singh, P.; Keshavarz, A.; Iglauer, S. Roles of Organic and Inorganic Additives on the Surface Quality, Morphology, and Polarization Behavior during Nickel Electrodeposition from Various Baths: A Review. *J. Appl. Electrochem.* **2019**, *49* (9), 847–870. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01335-w>.
- (41) Kruglikov, S. S.; Kudriavtsev, N. T.; Antonov, A. Y.; Dribinski, A. V. A Study of Levelling in Nickel and Copper Plating Solutions. *Trans. IMF* **1964**, *42* (1), 129–137. <https://doi.org/10.1080/00202967.1964.11869919>.
- (42) Edinéia, P. S. S.; Quinaia, S. P.; Garcia, J. R.; Andrade, C. K. De; Lopes, M. C. Influence of Commercial Organic Additives on the Nickel Electroplating. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11* (2), 983–997.
- (43) Djaghout, I.; Affoune, A. M.; Chelaghmia, M. L.; Bendjaballah, M. Experimental Investigation of Nickel Electrodeposits Brightness in the Presence of Surfactants: Modeling, Optimization and Polarization Studies. *Port. Electrochim. Acta* **2015**, *33* (4), 209–222. <https://doi.org/10.4152/pea.201504209>.
- (44) Shirazi, S. M. H. Z.; Bahrololoom, M. E.; Shariat, M. H. The Role of Functional Groups of Saccharin in Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel 1. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **2016**, *52* (5), 434–442. <https://doi.org/10.3103/S1068375516050112>.
- (45) Dennis, J. K.; Such, T. E. Electroplating Baths and Anodes Used for Industrial Nickel Deposition. In *Nickel and Chromium Plating*; Dennis, J. K., Such, T. E., Eds.; Woodhead Publishing, 1993; pp 41–65. <https://doi.org/10.1533/9781845698638.41>.
- (46) Lowenheim, F. A. *Modern Electroplating*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1974.
- (47) Kumar, S.; Pande, S.; Verma, P. Factor Effecting Electro-Deposition Process. *Int. J. Curr. Eng. Technol.* **2015**, *5* (2), 700–703.
- (48) Skoog, D.; West, D.; Holler, J.; Crouch, S. Apêndice 3. In *Fundamentos de Química Analítica*; Cengage Learning: São Paulo - SP, 2005; p A-8; A-9.
- (49) Deltombe, E.; de Zoubov, N.; Pourbaix, M. Nickel. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., Ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, USA, 1974; pp 330–342.

- (50) Harris, D. C. Electroanalytical Techniques. In *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman and Company: New York, USA, 2007; p 349.
- (51) Schmets, J.; Muylder, J. Van; Pourbaix, M. Titanium. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., Ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, USA, 1974; pp 213–222.
- (52) Weisberg, M.; Providence, R. I.; Butler, F. P. Selective Stripping of Electroplated Metals, 1960. <https://doi.org/10.1145/178951.178972>.
- (53) O’Grady, J. Electrolytic Stripping of Nickel and Other Metal Coatings From Steel Substrates. *Int. J. Surf. Eng. Coatings* **1981**, 59 (1), 110–112. <https://doi.org/10.1080/00202967.1981.11870572>.
- (54) McGivern Jr., J. F. Selective Removal of Nickel-Based Alloys from Ferrous-Based Metals. US4261804A, 1981.
- (55) Linke, B. Metallic Single-Layer Bonds. In *Life Cycle and Sustainability of Abrasive Tools*; University, R. A., Ed.; Springer International Publishing Switzerland: Aachen, Germany, 2016; pp 83–88.