

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
ENGENHARIA MECÂNICA**

LUIS FELIPE OHKI ZANETTI

**AVALIAÇÃO DO PÓS-TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E CORROSÃO DO AÇO AISI 4140 COM REVESTIMENTO
COMPÓSITO DE NiP E ALUMINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

LUIS FELIPE OHKI ZANETTI

**AVALIAÇÃO DO PÓS-TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E CORROSÃO DO AÇO AISI 4140 COM REVESTIMENTO
COMPÓSITO DE NiP E ALUMINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica, do Departamento Acadêmico de Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares.

PONTA GROSSA

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Mecânica
Bacharelado em Engenharia Mecânica



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DO PÓS-TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E CORROSÃO DO AÇO 4140 COM REVESTIMENTO COMPÓSITO DE NIP E ALUMINA

por

LUIS FELIPE OHKI ZANETTI

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 7 de dezembro de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares
Orientador

Profa. Ma. Heliety Rodrigues Borges Barreto
Membro Titular

Profa. Ma. Sandra Mara Kaminski Tramontin
Membro Titular

Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares

Responsável pelos TCC

**Prof. Dr. Marcelo Vasconcelos de
Carvalho**

Coordenador do Curso

– O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso –

Em memória de Nobou Ohki e Zayra Zocca
Zanetti, avós amados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus avós, pois apesar de todos os obstáculos vividos no passado, foram determinados e resilientes, dando aos meus pais o melhor que puderam para que eles pudessem me guiar com sabedoria na jornada da vida, sou um grande admirador das batalhas que eles viveram para que eu estivesse aqui hoje. Agradeço ao meu pai, Valter, que mesmo chegando em casa tarde e cansado se preocupou em participar do meu crescimento pessoal, intelectual e em se fazer presente me dando apoio, amor e um pouco de seu tempo. Agradeço a minha mãe, Márcia, que por vezes abdicou do que lhe era confortável para me alegrar, que se fez presente, guiou meus primeiros passos, me ensinou a levantar após a queda, me apoia desde os macros até os pequenos momentos de vulnerabilidade, que sempre acreditou em mim mesmo quando eu não acreditei e que me impulsionou na direção certa para que eu alçasse belos voos. Agradeço aos amigos que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho, e em especial aos amigos que fiz nesta jornada acadêmica. Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares, que me deu toda a base necessária para a realização desta pesquisa os meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

ZANETTI, Luis Felipe Ohki. **Avaliação de propriedades mecânicas e corrosão do aço AISI 4140 com revestimento compósito de NiP e alumina.** 2018. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

O revestimento de níquel-fósforo (NiP) é largamente utilizado pela indústria petrolífera para proteção de equipamentos e estruturas na extração de petróleo em águas profundas. Pretendendo aumentar a resistência ao desgaste, pesquisadores adicionaram um terceiro elemento a esse revestimento dando origem a um revestimento compósito, dentre os quais são comuns o carbeto de silício (SiC), o carbeto de boro (B₄C), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃) e os nanotubos de carbono (CNT). A alumina garante melhor resistência ao desgaste e reduz o coeficiente de atrito ao revestimento. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do pós-tratamento em revestimentos compósitos de NiP-Al₂O₃ nas propriedades mecânicas e de corrosão sobre o aço AISI 4140, variando a temperatura do tratamento térmico. Os revestimentos de NiP e NiP com alumina foram obtidos e tratados termicamente a temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C para avaliação de suas propriedades. A caracterização morfológica do revestimento foi feita por meio de imagens MEV e imagens EDS para saber a composição bem como o mapeamento da região estudada. A caracterização eletroquímica foi feita pelas técnicas de Potencial de Circuito Aberto e Curvas Potenciodinâmicas. Observou-se que a presença da alumina afeta significativamente a espessura do revestimento comparado com o NiP como depositado e que os tratamentos térmicos realizados ao revestimento compósito influenciaram na dureza, resistência a corrosão e adesão dos revestimentos compósitos com alumina.

Palavras-chave: Níquel-químico. Corrosão. Alumina. Revestimento Compósito. Aço AISI 4140.

ABSTRACT

ZANETTI, Luis Felipe Ohki. **Evaluation of thermal treatment in mechanical properties and corrosion of AISI 4140 steel with NiP and alumina composite coating.** 2018. 63 p. Work of Conclusion Course (Graduation in Mechanical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Nickel-phosphorus (NiP) coatings are widely used by the oil industry to protect equipment and structures in off-shore oil extraction. To increase the wear resistance, researchers have added a third element to this coating, such as silicon carbide (SiC), boron carbide (B₄C), silica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) and carbon nanotubes (CNT). The addition of alumina guarantees a better resistance to wear and reduces the coefficient of friction to the coating. This study aimed to evaluate the mechanical and corrosion properties effects of post-treatment on composite coatings of NiP-Al₂O₃ on AISI 4140 steel, varying the temperature in the heat treatment. The NiP and NiP coatings with alumina were obtained and heat treated at temperatures of 200°C, 400°C and 600°C to evaluate their properties. The morphological characterization of the coating was done through SEM images and EDS images to know the composition as well as the mapping of the studied region. The electrochemical characterization was performed by Open Circuit Potential and Potenciodynamic Curves. Was observed that the presence of the alumina significantly affects the thickness of the coating compared to the NiP as deposited and the heat treatments performed on the composite coating influenced the hardness, corrosion resistance and adhesion of the composite coatings with alumina.

Keywords: Electroless Nickel. Corrosion. Aluminum Oxide. Composite Coating. AISI 4140 steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição NiP	16
Figura 2 - Diagrama de fases metaestáveis do NiP	18
Figura 3 – MEV de um revestimento de NiP tratado termicamente a 650°C.....	23
Figura 4 - Efeito do tratamento térmico para a dureza de revestimentos de NiP e NiP com alumina	23
Figura 5 – Variação da carga crítica em função da temperatura de tratamento térmico	24
Figura 6 - Penetrador e impressão Vickers	25
Figura 7 - Comparação de microscópio convencional e MEV	27
Figura 8 - Espectro ilustrativo de um EDS.....	28
Figura 9 - Arranjo experimental para determinação do potencial de corrosão	29
Figura 10 - Ilustração de resultado do ensaio de corrosão	29
Figura 11 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_b) em função logarítmica de corrente	31
Figura 12 - Curvas de polarização linear para um ensaio de resistência à polarização teórico	32
Figura 13 - O princípio do teste de endentação VDI 3198	34
Figura 14 - Banho em agitador magnético	37
Figura 15 - Célula eletroquímica	39
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do revestimento de NiP:	42
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura do revestimento composto NiP e alumina:.....	43
Figura 18 - Taxa de deposição para revestimento de NiP para banho de 90 min em relação à concentração de alumina.....	46
Figura 19 – Micrografia ótica das endentações Rockwell no revestimento de NiP, sendo: a)STT, b)200°C, c)400°C e d)600°C	48
Figura 20 Micrografia ótica ampliada da endentação Rockwell C do revestimento tratado a 400°C	49
Figura 21 - Micrografia ótica das endentações Rockwell no revestimento composto de NiP e alumina, sendo: a)STT, b)200°C, c)400°C e d)600°C.....	50
Figura 22 - Comportamento dos revestimentos compostos em banho de 3,5%NaCl: ..	55
Figura 23 - Comportamento dos revestimentos compostos em banho de 3,5%NaCl: ..	56

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resultados dos ensaios de dureza.....	47
Gráfico 2 - Curvas de OCP para revestimentos de NiP	51
Gráfico 3 - Curvas de OCP para revestimento compósito de NiP e Al ₂ O ₃	52
Gráfico 4 - Polarização potenciodinâmica para o revestimento de NiP	53
Gráfico 5 - Polarização potenciodinâmica para o revestimento compósito de NiP e alumina.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação do teor de fósforo pela ISO 4527:2003.....	17
Tabela 2 - Composição do revestimento a diferentes concentrações de alumina.....	20
Tabela 3 - Composição química do aço AISI 4140	35
Tabela 4 - Amostras	35
Tabela 5 - Formulação do banho	36
Tabela 6 - Espessuras médias da camada depositada e taxa de deposição das amostras.....	44
Tabela 7 - Espessura da camada de interdifusão	44
Tabela 8 - Concentrações de fósforo	45
Tabela 9 - Resultados do ensaio de corrosão	54

LISTA DE SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
DIN	<i>Deustches Institut für Normung</i>
DRX	Difração de Raios-X
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTO	<i>Metal Turn Over</i>
NiP	Níquel-fósforo
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{dce}	Capacitância da Dupla Camada Elétrica
C_f	Capacitância do Filme Passivo
E_{corr}	Potencial de Corrosão
E_{crit}	Potencial Crítico
E_q	Equivalente eletrolítico
EDS	Espectroscopia de Dispersão em Energia
i	Corrente
I_p	Corrente de passivação
I_{corr}	Corrente de Corrosão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaCl	Cloreto de sódio
Ni_3P	Fosfeto de níquel
NiP	Níquel - Fósforo
R_e	Resistencia do Eletrólito
R_f	Resistencia do Filme Passivo
R_p	Resistência de Polarização
TC	Taxa de corrosão
ρ	Densidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS.....	13
1.1.1 Objetivo geral.....	13
1.1.2 Objetivos específicos	13
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 REVESTIMENTO.....	14
2.1.1 Revestimento Níquel-Fósforo (NiP)	14
2.1.1.1 Codeposição de componentes.....	19
2.1.1.2 Codeposição do compósito de Alumina	20
2.2 TRATAMENTO TÉRMICO.....	21
2.3 ENSAIOS	25
2.3.1 Microdureza Vickers	25
2.3.2 MEV/EDS.....	26
2.3.3 Potencial de corrosão em circuito aberto	28
2.3.4 Polarização potenciodinâmica	30
2.3.5 Ensaio de adesão Rockwell C	33
3 METODOLOGIA.....	35
3.1 AMOSTRAS.....	35
3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO	36
3.2.1 Banho	36
3.2.2 Pós-Tratamento Térmico	37
3.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO.....	38
3.3.1 Microdureza Vickers	38
3.3.2 Microscopia (MEV/EDS)	38
3.3.3 Potencial em Circuito Aberto (OCP)	38
3.3.4 Polarização Potenciodinâmica	39
3.3.5 Ensaio de Adesão Rockwell C	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 MICROSCOPIA	41
4.1.1 Camada de NiP.....	41
4.2 DUREZA	46
4.3 ENSAIO DE ADESÃO.....	48
4.4 ENSAIOS DE CORROSÃO	51
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	58
REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

O crescimento significativo da produção de petróleo em águas profundas no Brasil nos últimos anos causou um aumento nos gastos com estruturas e equipamentos em aço, pois a exposição à altas pressões e ambientes corrosivos colocam em risco sua integridade. Em países desenvolvidos por exemplo, pesquisas mostram que aproximadamente 5% do PIB (produto interno bruto) é gasto para manutenção de equipamentos por desgaste e corrosão (MOREIRA, 2013). Uma das alternativas de minimizar a ocorrência da corrosão é a interposição de uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, como por exemplo, a aplicação de um revestimento metálico. Um revestimento metálico muito utilizado na exploração *offshore* é o níquel-fósforo (NiP) (CARDOSO, 2006). Dentre os equipamentos e componentes que geralmente são revestidos com NiP, estão os conectores de linhas flexíveis, componentes de umbilicais submarinos, *risers*, *armourpot*, caixa de emenda, cabeça de tração, olhal de ancoragem e manuseio, resistor de curvatura, flanges, *hang off*, e olhal de bóia (CARDOSO, 2006).

Para deposição de revestimentos de NiP em aço carbono sem auxílio de corrente elétrica são utilizados banhos compostos de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio (PESSOA, 2014). Sua aplicação se deve principalmente por sua uniformidade macroscópica e sua excelente resistência intrínseca à corrosão e ao desgaste abrasivo (CARDOSO, 2006).

O tratamento térmico do revestimento de NiP é realizado para aumentar a aderência e alterar certas propriedades, como dureza, ductibilidade, coersividade magnética, resistência ao desgaste e à corrosão (CARDOSO, 2006).

A adição de partículas em revestimentos de NiP iniciou-se em 1966 com os estudos de Odekerken e Metzger (PESSOA, 2014). Um revestimento compósito é gerado pela co-deposição de partículas duras e lubrificantes, como por exemplo WC, SiC, Al₂O₃, B₄C, SiO₂, PTFE, diamante e nanotubos de carbono (CNT) (PESSOA, 2014).

A aplicação de um revestimento compósito pode reduzir os custos com manutenção e apresentar maior confiabilidade aos componentes revestidos, se

comparados com revestimentos comuns particularmente no caso das empresas *offshore* (PESSOA, 2014)

Assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência na corrosão e adesão que o pós-tratamento térmico tem sobre o revestimento NiP- Al₂O₃, através de comparação de desempenho entre amostras que passaram por pós-tratamentos a condições diferentes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito do pós-tratamento em revestimentos compósitos de NiP-Al₂O₃ nas propriedades mecânicas e de corrosão sobre o aço AISI 4140.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Verificar a influência do pós-tratamento térmico na resistência a corrosão para revestimentos compósitos após imersão em solução 3,5% NaCl, potencial de corrosão em circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas;
- Verificar a influência do pós-tratamento térmico na resistência a adesão através da norma VDI 3198 nas amostras com revestimento compósito;
- Avaliar a microdureza pelo ensaio Vickers dos revestimentos compósitos em função das diferentes temperaturas de pós-tratamento térmicos propostos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura sobre revestimento, ensaios e tratamento térmico.

2.1 REVESTIMENTO

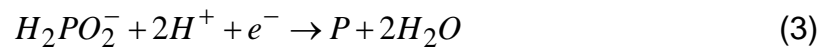
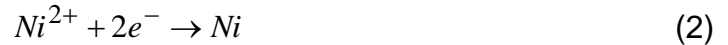
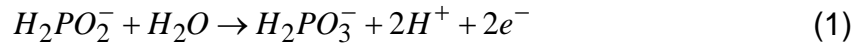
O revestimento é um processo no qual ocorre a incorporação de novas partículas à superfície do metal de origem. Ele pode ser feito por meio de diversos processos, como deposição química, galvanização, dentre outros. O revestimento tem como finalidade alterar propriedades do material buscando melhorar características desejadas, como por exemplo, aumentar a dureza do material e a sua resistência à corrosão (PESSOA, 2014).

2.1.1 Revestimento Níquel-Fósforo (NiP)

O revestimento NiP atualmente pode ser encontrado nas indústrias automobilística, aeronáutica, petrolífera, dentre outras, devido às suas propriedades mecânicas, tais como boa resistência à corrosão e ao desgaste, além de elevada dureza (CARDOSO, 2006). Outra característica que influencia o uso desse revestimento é a produção de uma camada uniforme de deposição em materiais e uma baixa porosidade (MOREIRA, 2013).

O revestimento é realizado através de uma reação de oxi-redução, de natureza eletroquímica. O revestimento é feito através da redução de íons complexos de níquel utilizando-se o hipofosfito de sódio como agente redutor, possibilitando a incorporação do fósforo. Durante a deposição, os íons de níquel, ao sofrerem redução, recebem os elétrons deixados pelo redutor na fase metálica, que sendo primariamente catalisada pela superfície, posteriormente torna-se autocatalítica, não dependendo de aplicação de corrente externa (CARDOSO, 2006).

As equações a seguir, apresentadas por Cardoso (2006), representam, de maneira geral, as reações decorrentes do processo de deposição:

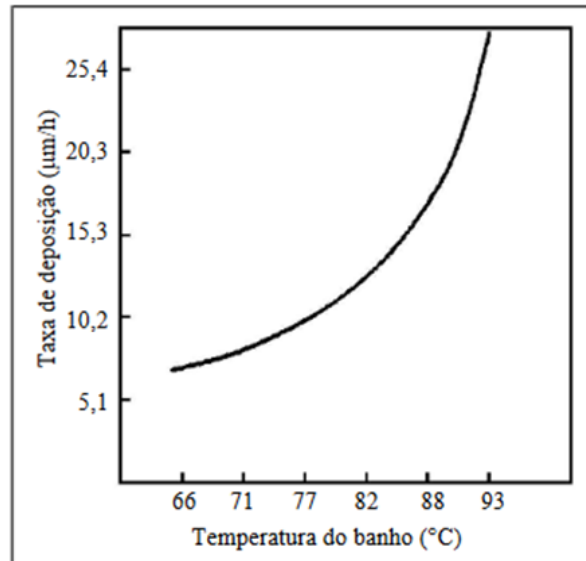


Os banhos onde ocorrem as reações podem ser ácidos ou alcalinos. Os mais utilizados normalmente são os banhos ácidos que possuem um pH variando numa faixa entre 4,5 e 5 e operando em temperatura entre 85 e 90°C. Os banhos ácidos são utilizados em maior proporção devido ao fato de serem mais estáveis, possuírem maior facilidade de controle de banho e fornecerem revestimentos com maior teor de fósforo, porém apresentam menor taxa de deposição em relação a banhos mais alcalinos (CARDOSO, 2006). O hipofosfito de sódio, atuando como agente redutor no banho, apresenta eficiência entre 20 e 40%, sendo função da razão entre a área das peças que passaram pelo revestimento e o volume do banho (PESSOA, 2014).

Durante o processo de deposição é importante manter-se um controle adequado do pH, já que um pH inconstante pode causar banhos instáveis e de vida útil reduzida (LIU; GAO; YANG, 2002). Para esse controle, normalmente são utilizados o hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, que não alteram os resultados para a taxa de deposição e resistência à corrosão do resultado final do revestimento (CARDOSO, 2006).

Outra característica que influencia no resultado do revestimento é a temperatura do banho (SHIPLEY, 1984). Como visto na Figura 1, quanto maior a temperatura de banho, maior é a taxa de deposição de NiP.

Figura 1 - Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição NiP



Fonte: Mallory (1979)

Porém, não é recomendado elevar-se demasiadamente a temperatura, uma vez que o aumento extremo da taxa de deposição pode significar um aumento de porosidade do revestimento (CARDOSO, 2006). De acordo com Liu, Gao e Yang (2002), banhos de temperatura acima de 95°C têm uma estabilidade precária e apresentam baixas taxas de corrosão e banhos com temperaturas abaixo de 75°C possuem baixa taxa de deposição.

Para os banhos ácidos, além dos sais principais de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio, também são adicionados compostos aditivos que agem conferindo características ao banho, tais como estabilidade e variação da taxa de deposição. Alguns exemplos desses aditivos são: agentes complexantes, tamponantes, estabilizadores, abrillantadores, aceleradores de deposição e surfactantes (CARDOSO, 2006).

Como resultado do processo de deposição tem-se a formação de uma camada depositada do NiP que pode apresentar sua espessura variando entre 0,1 a 250 μm (DUNCAN, 1983). Essa variação na camada é feita de acordo com a taxa de deposição e tempo do banho. Camadas mais espessas reduzem a possibilidade de poros passantes, porém deve-se tomar cuidado uma vez que camadas muito espessas podem gerar altos níveis de tensão residual, causando o surgimento de microtrincas, e assim, prejudicando a proteção da camada depositada. Portanto, não se deve avaliar a qualidade do revestimento apenas com base em sua espessura (CARDOSO, 2006).

Normas de especificações técnicas de NiP como ASTM B733, DIN 50 966, e ISO 4527 definem as espessuras das camadas necessárias e qual o devido uso para cada uma delas (CARDOSO, 2006).

Como visto anteriormente, o teor de fósforo é um fator importante sobre as propriedades do revestimento NiP, que altera as propriedades do material. A tabela 1 ilustra os tipos de classificação do teor de fósforo de acordo com a ISO 4527:2003.

Tabela 1 Classificação do teor de fósforo pela ISO 4527:2003

Tipo	Teor de Fósforo (% em massa)	Finalidade
1	Não especificado	Geral
2 – Baixo Fósforo	1 a 3	Para condutividade elétrica e soldagem
3 – Baixo Fósforo	2 a 4	Resistência à abrasão em revestimentos com alta dureza
4 – Médio Fósforo	5 a 9	Uso geral no qual se necessita de resistência à corrosão e à abrasão
5 – Alto Fósforo	≥ 10	Alta resistência à corrosão, não magnética, flexibilidade

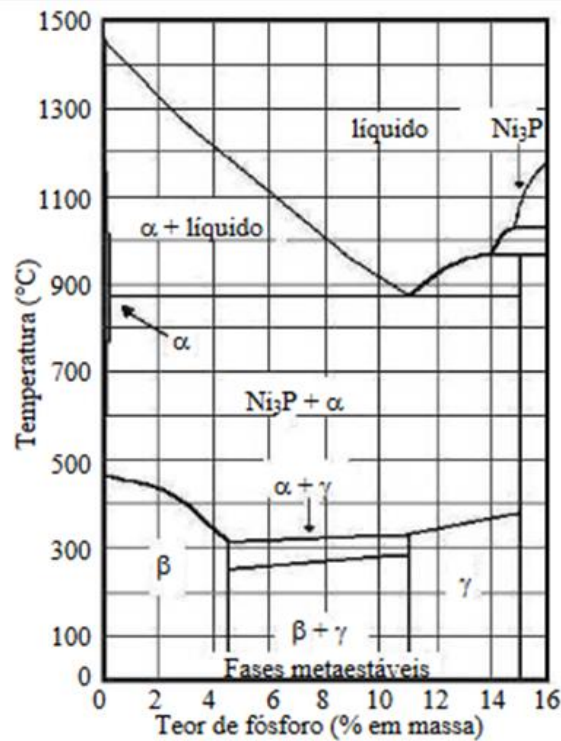
Fonte: ISO 4527 (2003)

Diversos autores concordam que quanto maior o teor de fósforo, maior é a resistência à corrosão (RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990; DUNCAN, 1996; SCHENZEL; KREYE, 1990), já que esse fator depende da estrutura do material, sendo amorfa para concentrações de fósforo maiores que 8% (AOKI, 2003). Além disso, a

baixa taxa de deposição em pHs mais baixos, utilizada para obtenção do alto teor de fósforo, gera também menor porosidade do material, fornecendo um melhor desempenho para o revestimento em termos de corrosão (PESSOA, 2014).

Em aspectos metalúrgicos, a estrutura cristalina do NiP pode variar de cristalina a amorfa de acordo com alguns fatores, como o teor de fósforo ou o tratamento térmico. O fato de possuir uma estrutura vítrea, com ausência de contorno de grãos (região ativa à corrosão), também é um dos motivos de possuir alta resistência à corrosão. Como sua estrutura depositada não se encontra em equilíbrio, então deve ser considerado o comportamento metaestável para análise de suas propriedades (DUNCAN, 1996). A Figura 2 ilustra o diagrama de fases estáveis e metaestáveis do NiP.

Figura 2 - Diagrama de fases metaestáveis do NiP



Fonte: Duncan (1996)

No diagrama podem ser notadas as fases e composições do NiP. Segundo Cardoso (2006), durante a deposição, as fases metaestáveis presentes a temperatura ambiente são:

- Fase beta (β): constituída de uma sólida cristalina de fósforo na matriz de níquel, contendo até 4,5%P e ocupando a maior parte do diagrama na entre as faixas de temperatura de 330 e 460°C.
- Fase gama (γ): fase amorfa, que pode conter de 11 a 15%P, entre as temperaturas 340 e 380°C.

Entre a faixa de 4,5 a 11%P coexistem as fases beta e gama.

2.1.1.1 Codeposição de componentes

Os componentes codepositados, também chamados de contaminantes, são aqueles que diferem dos utilizados no banho, ou seja, não pertencem à formulação original e podem acabar sendo incorporados ao revestimento. Muitas dessas partículas, como dito anteriormente, impedem a deposição de maneira localizada do NiP, o que causa poros passantes ao revestimento; esses poros podem chegar a facilitar a ocorrência de corrosão localizada. Porém, foi notado que apesar de chamados “contaminantes” alguns melhoravam as características do revestimento. Estudos mostram que codeposições de certas partículas podem também aumentar a resistência à corrosão em certos casos (PESSOA, 2014).

O processo de codeposição intencional ocorre com a adição de partículas duras no banho, gerando um revestimento compósito. Segundo Pessoa (2014) essa incorporação de partículas ocorre em 3 etapas básicas: a primeira delas, Eletroforese, é um fenômeno no qual ocorre a migração das partículas carregadas suspensas na solução através da influência de um campo elétrico. Na segunda fase ocorre a adsorção das partículas, onde as partículas na superfície do catodo são aderidas com espécies iônicas adsorvidas. Na última fase, chamada de aprisionamento mecânico, as partículas adsorvidas são aprisionadas de acordo com o crescimento da matriz metálica.

2.1.1.2 Codeposição do compósito de Alumina

A incorporação de partículas de alumina (Al_2O_3) ao revestimento NiP foi realizada primeiramente por Metzger apesar de não haver referências que comprovem o estudo, e seguida de outros pesquisadores devido à facilidade de sucesso do processo (PESSOA, 2014). Durante as primeiras codeposições houveram diversas dificuldades como a decomposição do banho, mas estas foram obtendo melhora de sua qualidade com a adição de componentes como os estabilizadores (PESSOA, 2014).

Handy (2008) estudou o comportamento do revestimento NiP com partículas duras, sendo umas delas a alumina. Neste estudo, ele analisou os aspectos de desgaste e microdureza Vickers de acordo com a variação da concentração de alumina, apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do revestimento a diferentes concentrações de alumina

Concentração de Al_2O_3 (gL^{-1})	Composição do revestimento			
	Símbolo	Níquel	Fósforo	Alumina
0	Base	90	10	0
25	Al1	88,2	9,1	2,8
50	Al2	87,3	7,1	5,6
75	Al3	85,5	6,5	8
100	Al4	83,2	5,2	8,6

Fonte: Handy (2008)

De acordo com o estudo de Handy (2008), a taxa de aumento da dureza Vickers ocorre em função do aumento da concentração do compósito até a concentração de 50 gL^{-1} , e se mantém praticamente constante a partir disso. Já para o desgaste, as concentrações maiores do compósito trazem menores taxas de perda de massa, podendo-se assim dizer que quanto maior a concentração de alumina menor é o desgaste.

Alirezai (2005), em seu estudo sobre os revestimentos NiP e NiP-Al₂O₃ tratados termicamente, demonstra que o revestimento compósito possui uma maior rugosidade devido à incorporação das partículas, reduzindo assim sua espessura final. Apesar disso, ainda se sobressai sobre o NiP comum em relação a outras propriedades como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão.

Assim como no revestimento NiP, para se obter as propriedades desejadas, fatores como o material utilizado como substrato, temperatura, pH e agitação do banho, concentração, tamanho e morfologia das partículas de alumina, tempo e temperatura do pós-tratamento precisam ser controlados (PESSOA, 2014).

2.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Tratamentos térmicos são processos aos quais se submete o material a fim de melhorar algumas de suas propriedades mecânicas; são feitos através de processos térmicos com aumento da temperatura do material ou resfriamento por períodos variados de tempos, que alteram a estrutura da peça. As propriedades atingidas variam de material para material, do processo ao qual é submetido e do tempo, podendo aliviar tensões residuais, aumentar ductilidade ou dureza, dependendo de como for realizado (CALLISTER, 2014).

Para o revestimento de NiP, tratamentos térmicos são realizados para aumentar a aderência e outras propriedades como ductilidade, dureza, tensão residual, coersividade magnética, resistência à corrosão e resistência ao desgaste. Os tratamentos podem ser realizados em atmosferas inertes ou oxidantes, mais utilizadas para melhorar resistência à corrosão devido à formação de uma camada de óxido de níquel na superfície (NACE, 1987).

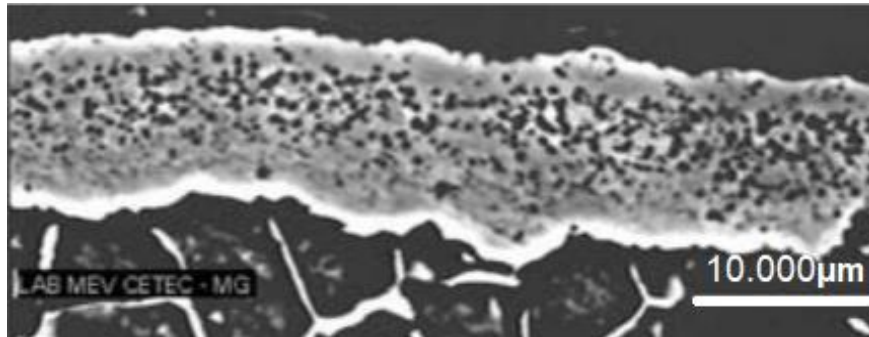
Normalmente, os tratamentos térmicos são realizados em 3 faixas de temperaturas (200°C, 400°C, e acima de 450°C) e cada uma apresenta uma melhoria diferente no material (PESSOA, 2014). Em 200°C ocorre o alívio de tensões residuais e aumento da aderência. Em 400°C, aumento da dureza. Tratando-se sobre da resistência à corrosão, a ISO 2003 sugere que o tratamento seja realizado acima de

450°C, por volta de 500 e 650°C, uma vez que nessa faixa de temperatura ocorre a formação de um filme protetor de óxido de níquel que selam os poros do revestimento e também a formação de uma camada de interdifusão entre o níquel e o ferro do substrato, que tem sua espessura final dependente do tempo de tratamento. Essa difusão do níquel para o substrato faz com que o fósforo possa migrar para a superfície, reagir com o oxigênio e formar um composto de alta resistência à corrosão, o P_2O_5 (PARKER, 1981).

Rabizadeh (2010) observou a matriz dos revestimentos de NiP com médio teor de fósforo e tratados termicamente em um ambiente inerte, ou seja, sem a formação de uma camada de óxido. Segundo ele, o revestimento depositado apresenta estrutura nanocristalina, resultando em maiores áreas de contorno de grão e oferecendo menos proteção a corrosão. Ao serem tratados a 200°C, há um aumento no grão que reduz os contornos de grão oferecendo uma proteção maior do que sem tratamento. A 400°C verifica-se a presença de uma segunda fase de Ni_3P que piora a resistência a corrosão, porém, a influência do crescimento de grão de NiP conferido por esse tratamento predomina sobre essa segunda fase. Já a 600°C, ocorre um crescimento da segunda fase de Ni_3P , que resulta em uma menor resistência à corrosão em comparação com a 400°C.

O aumento da dureza das ligas de NiP está relacionada com o endurecimento por precipitação através de tratamentos térmicos adequados. Por volta de 400°C há precipitação de Ni_3P que apresentam tamanho muito pequeno (<100nm) (APACHITEI, 2006) e por conta disso mantêm uma coerência com a matriz. Como consequência, essas partículas dificultam o deslocamento das discordâncias. Porém, a temperaturas superiores os precipitados continuam a crescer perdendo a coerência com a matriz. Com a perda de coerência os planos passam a contornar os precipitados, resultando em menor dureza (MOREIRA, 2013; ALIREZAEI, 2005). A figura 3 ilustra os precipitados de Ni_3P para revestimento de NiP com médio fósforo tratados termicamente a 650°C.

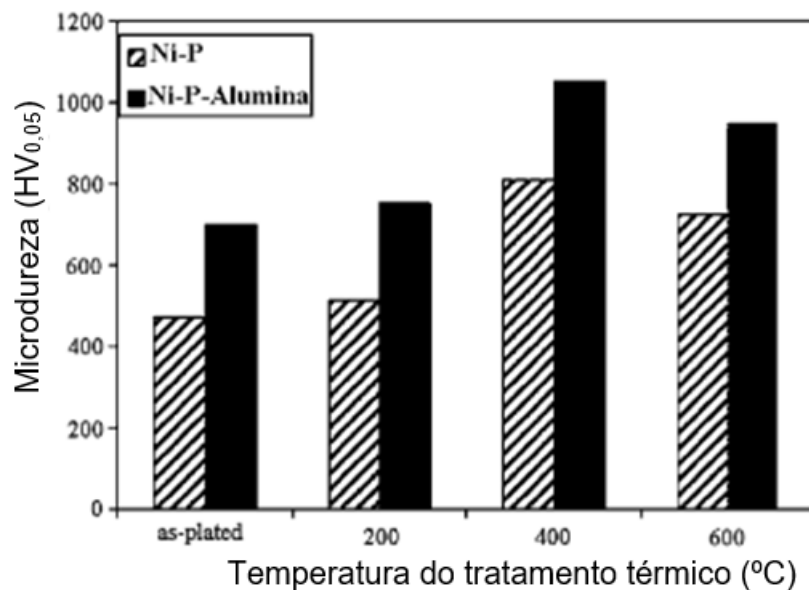
Figura 3 – MEV de um revestimento de NiP tratado termicamente a 650°C



Fonte: Sade (2006)

Para o revestimento compósito NiP- Al_2O_3 , Alirezaei (2005) realizou um estudo sobre o comportamento do revestimento compósito pós-tratamento térmico. Foram comparados o revestimento NiP e o revestimento com o compósito, e avaliados valores como microdureza Vickers para as temperaturas de 200, 400 e 600°C. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 4.

Figura 4 - Efeito do tratamento térmico para a dureza de revestimentos de NiP e NiP com alumina



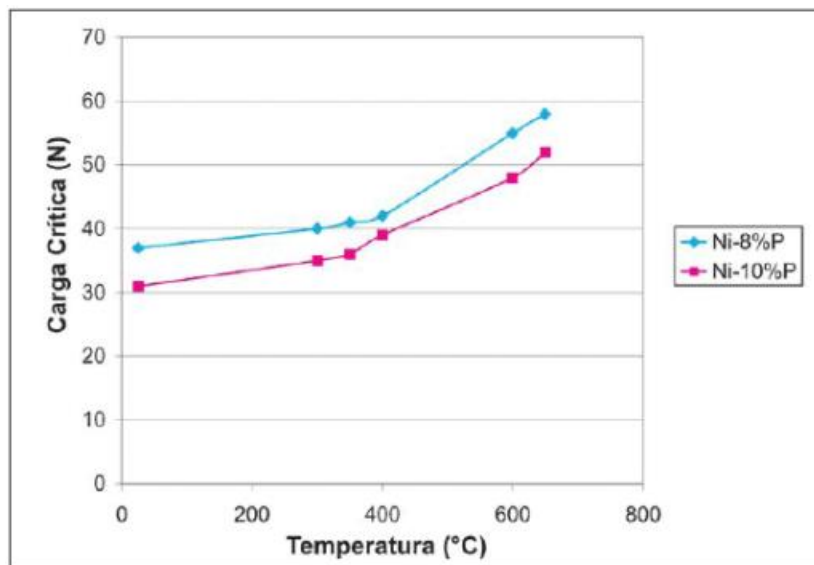
Fonte: Alirezaei (2005) modificada

Como observado nos resultados, o revestimento compósito tem um comportamento que se assemelha ao NiP, porém atingindo propriedades melhores quanto à dureza, conforme visto na literatura.

Ainda, outra importante decorrência do tratamento térmico é a alteração do módulo de elasticidade do recobrimento. Para uma boa aderência, tanto substrato quanto revestimento devem apresentar valores próximos de rigidez. A adesão pode ser definida como um estado onde duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais que podem constituir de força de valência, forças de ancoramento ou ambas (SADE, 2005).

Sade (2005) verificou que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a adesão entre o revestimento de NiP e substrato de aço 4140 aumentava, atingindo seu valor máximo ao serem tratadas a 600°C. A figura 5 ilustra a variação da carga crítica pela variação de temperatura de tratamento térmico para o ensaio de riscamento obtidos.

Figura 5 – Variação da carga crítica em função da temperatura de tratamento térmico



Fonte: Sade (2005)

Como pode ser observado, a carga crítica aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Além disso, recobrimentos com médio teor de fósforo apresentam cargas críticas maiores, logo, são mais aderentes.

2.3 ENSAIOS

A seguir será apresentada revisão da literatura sobre os ensaios de Microdureza Vickers, Microscopia Eletrônica de Varredura, Potencial de corrosão em circuito aberto, Polarização potenciodinâmica e Ensaio de adesão Rockwell C.

2.3.1 Microdureza Vickers

Introduzida em 1925 por Smith e Sandland e conhecida por Vickers por conta da empresa que fabricava as máquinas que operavam nessa dureza (Companhia Vickers-Armstrong Ltda), a micro dureza Vickers é uma das microdurezas mais utilizadas no campo da pesquisa e possui diversas vantagens em relação às outras medidas.

A máquina é composta de um penetrador (ou indentador) de diamante praticamente indeformável, um pistão para aplicação da carga e o microscópio para leitura da impressão.

O ensaio é feito pela aplicação de uma carga de compressão aleatória em um penetrador de diamante em formato de pirâmide de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas (Figura 6), que penetra no material ensaiado deixando nele uma impressão de um losango, de onde são retiradas medidas de suas diagonais, importantes para a obtenção o valor da dureza (SOUZA, 1936).

Figura 6 - Penetrador e impressão Vickers



Fonte: Souza (1936)

O valor da carga aplicada para o ensaio pode variar para que se obtenha uma impressão nítida e bem definida, já que para a retirada das medidas das diagonais, é necessário certo nível de precisão. A medida é realizada por meio de um microscópio acoplado à máquina. Devido ao fato de que todas as impressões finais são semelhantes (formato de losango), o valor da dureza atingido é sempre o mesmo, independente da carga aplicada. Esta carga aplicada pode variar de 1 até 120 kgf dependendo da dureza do corpo a ser testado (SOUZA, 1936).

O valor da dureza Vickers é obtido por meio da seguinte equação:

$$HV = \frac{C}{A_p} = \frac{2 \cdot Q \cdot \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{L^2} = \frac{1,8544 \cdot Q}{L^2} \quad (5)$$

Sendo Q dado em kgf ou N e L, que é a média das diagonais do losango impresso no material, dado em mm. Portanto, a dureza Vickers (HV) é de dimensão kgf/mm² ou N/mm².

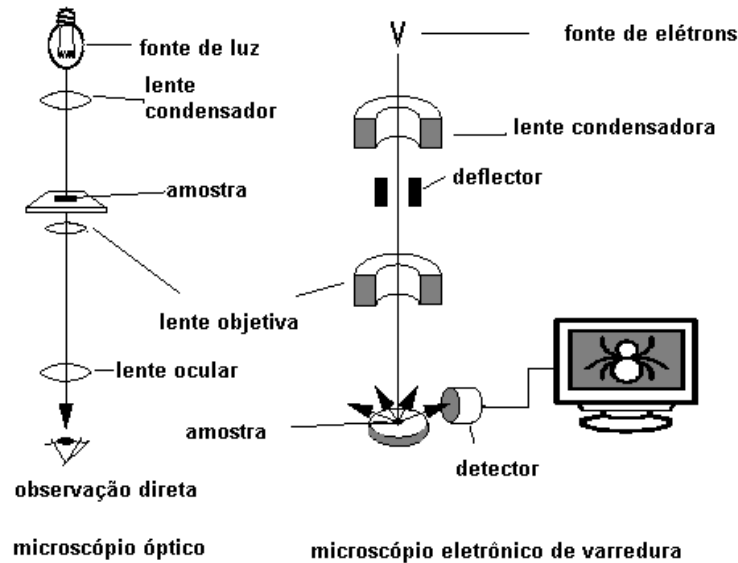
Destacam-se algumas vantagens dos critérios de microdureza Vickers, tais como aplicação em escala contínua (de HV=5 até HV=1000 kgf/mm²), impressões que mantêm a integridade da peça, precisão de medida, penetrador de deformação nula, aplicação para grande gama de durezas e independente da espessura do material (SOUZA, 1936).

2.3.2 MEV/EDS

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que permite analisar informações estruturais e químicas do material (KLAUSS, 2003).

O MEV funciona através da utilização de um feixe de elétrons para emitir imagens, em contraste com o convencional que utiliza feixe de fótons (Figura 7). Graças ao seu funcionamento complexo, é capaz de formar imagens ampliadas em até 900.000 vezes, dependendo do material (KLAUSS, 2003).

Figura 7 - Comparação de microscópio convencional e MEV

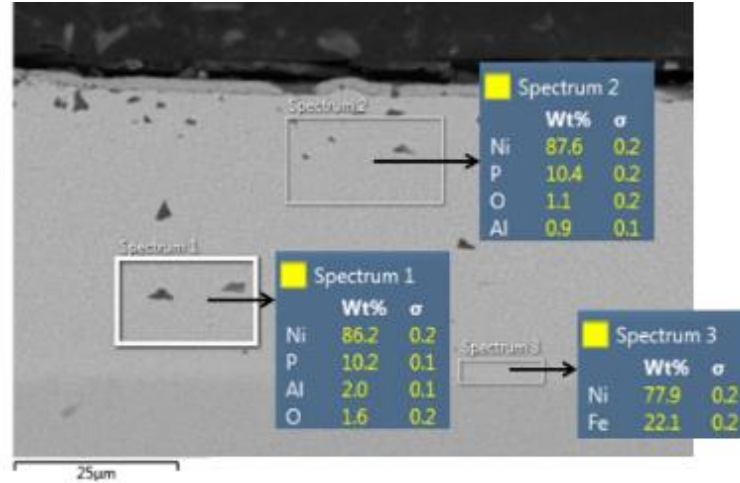


Fonte: Dedavid (2007)

A Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia, ou simplesmente, Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS - *Energy Dispersion Spectroscopy*) é uma técnica para microanálise que consegue fornecer informações sobre a composição química de um material através de seu raio-X. Vale ressaltar que essas informações podem ser detectadas para elementos com número atômico maior que 3 (DEDAVID, 2007).

A Figura 8 ilustra um exemplo do espectro formado de um revestimento de NiP-Al₂O₃ em aço utilizando a técnica EDS.

Figura 8 - Espectro ilustrativo de um EDS



Fonte: Pessoa (2014)

Para a análise de EDS, as técnicas de preparação são variáveis de acordo com o material a ser estudado, por exemplo, níveis altos de rugosidade podem aumentar o erro da quantificação do espectro obtido (DEDAVID, 2007).

2.3.3 Potencial de corrosão em circuito aberto

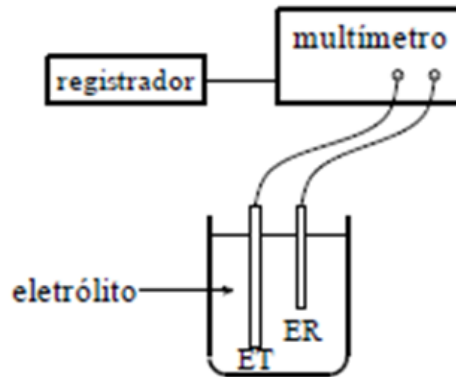
O ensaio de potencial de corrosão em circuito aberto (OCP) tem a finalidade de determinar o potencial de uma corrosão em um certo meio; é realizado basicamente por meio da comparação do potencial entre diferentes eletrodos e analisado o seu comportamento durante um período de tempo (GOMES, 2005)

O potencial de corrosão de um material se resume no potencial desse material em sofrer corrosão no meio em que está submerso. Devido aos procedimentos do ensaio, ele é considerado um experimento simples de ser feito e fornece informações importantes sobre a corrosão do material (WOLYNEC, 2003).

O ensaio de circuito aberto é assim chamado devido ao fato de não possuir nenhuma fonte externa que estimule o processo de corrosão, que ocorre apenas por influência do meio. O teste é realizado comparando-se 2 eletrodos submersos no mesmo meio e o potencial é medido por um multímetro de alta impedância, podendo ou não ser acompanhado de um registrador dependendo do tempo de experimento, que

fornece o potencial do material (WOLYNEC, 2003). A figura 9 ilustra o arranjo para ensaio de potencial de circuito aberto.

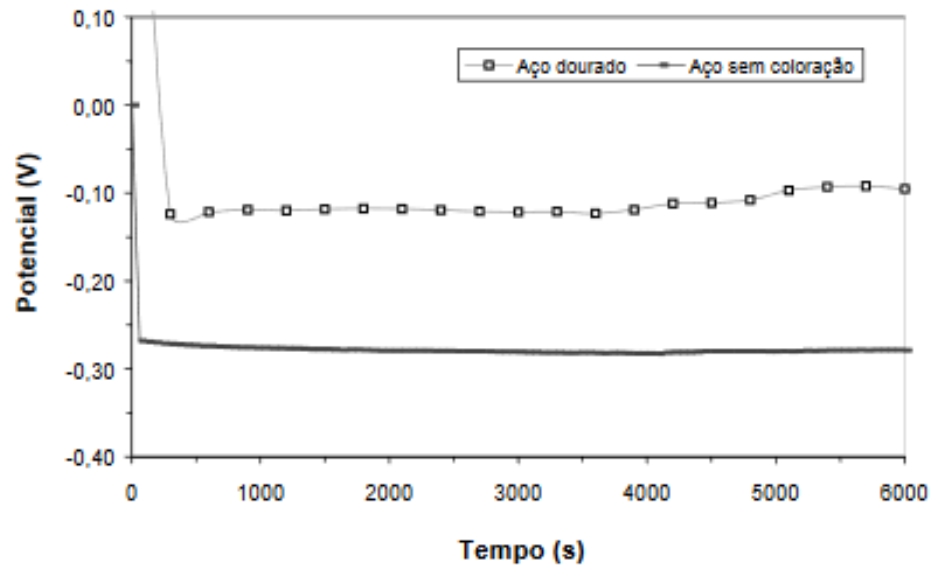
Figura 9 - Arranjo experimental para determinação do potencial de corrosão
ET=eletrodo de trabalho; ER=eletrodo de referência



Fonte: Woly nec (2003)

Um exemplo de gráfico fornecido pelos resultados de um ensaio de potencial de corrosão em circuito aberto é mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Ilustração de resultado do ensaio de corrosão



Fonte: JUNQUEIRA (2004)

Por meio da curva do gráfico gerado pelo experimento é possível fazer uma comparação entre os potenciais dos eletrodos imersos durante o período de tempo. Quanto menos negativo for o resultado do potencial de corrosão mais resistente à corrosão é o material. Para o resultado demonstrado em (JUNQUEIRA, 2004), o aço dourado possui um potencial menos negativo durante o tempo de imersão e por isso é dito mais resistente à corrosão que o aço sem coloração. Além disso, a queda brusca no início foi mais lenta para o aço dourado, o que sugere maior proteção contra a corrosão, observada também por Wang (1995).

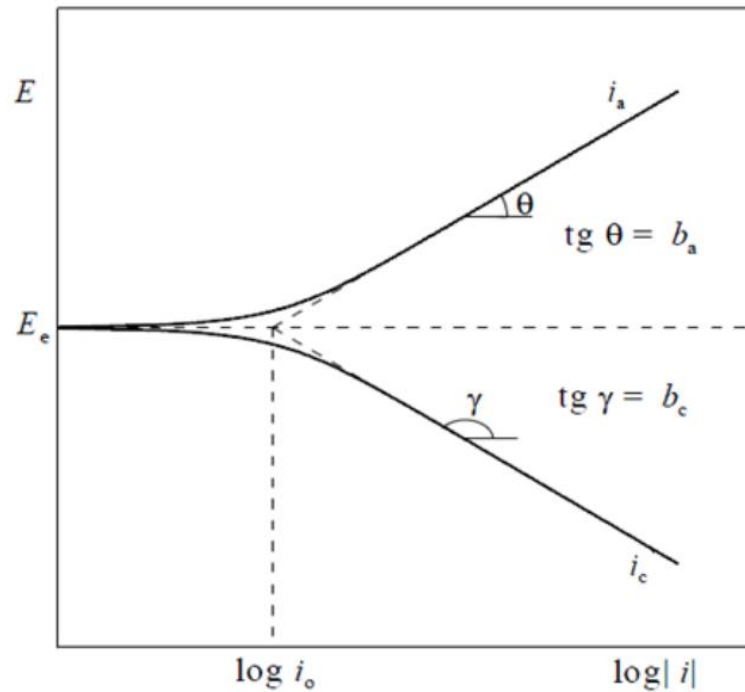
2.3.4 Polarização potenciodinâmica

O ensaio de polarização tem como finalidade determinar o potencial de equilíbrio (E_{eq}) de uma amostra por meio do uso de um eletrodo padrão conhecido submerso na solução, uma vez que não se pode medir em termos absolutos o potencial entre metal e solução. Como a sistema eletrodo/solução se mantém constante, quaisquer variações na diferença de potencial podem ser atribuídas a variações no sistema metal/solução. Quando o processo de troca de íons entre o eletrodo e a solução atinge o equilíbrio, ou seja, a velocidade de dissolução torna-se igual à de redução, tem-se então o potencial de equilíbrio (E_{eq}) (PONTE, 2003).

No caso da polarização ser anódica, a reação de oxidação passa a predominar na interface; caso seja catódica, predomina-se a reação de redução.

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i) (WOLYNEC, 2003). A Figura 11 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica em um diagrama E versus $\log|i|$. A vantagem dessa representação é a formação de uma reta que possibilita o cálculo da taxa de corrosão do material pela aplicação da equação de Tafel.

Figura 11 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em função logarítmica de corrente



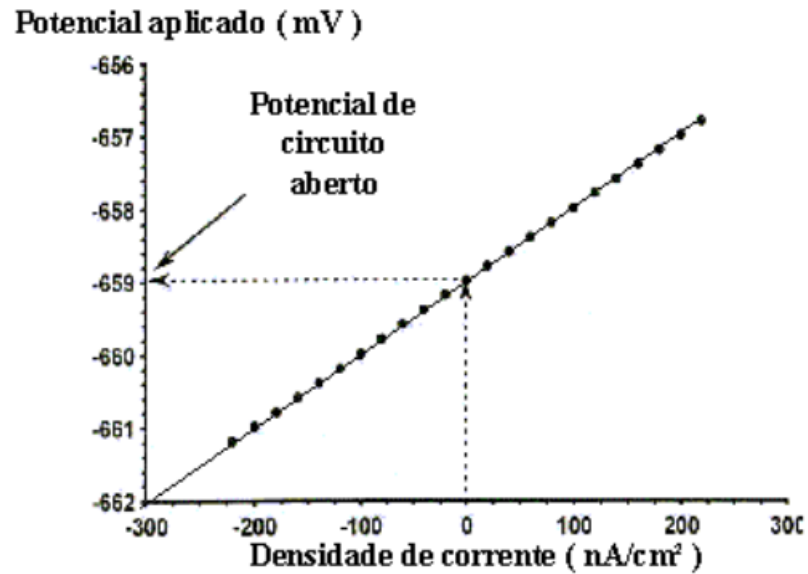
Fonte: Wolyneq (2003)

Na prática a curva de polarização pode ser levantada usando-se um potenciostato, que é uma fonte externa que polariza o corpo de prova no sentido anódico ou catódico em relação ao eletrodo de referência, e coleta a corrente resultante para cada valor de potencial imposto (FARIAS, 2010).

A resistência à polarização é uma técnica para se determinar a densidade de corrente de corrosão linearizando-se uma pequena região, de cerca de ± 5 mV a 20 mV em torno do potencial de equilíbrio (FARIAS, 2010).

A figura 12 apresenta uma curva de polarização linear.

Figura 12 - Curvas de polarização linear para um ensaio de resistência à polarização teórico



Fonte: Farias (2010)

A resistência à polarização pode ser obtida pela equação 6 (FARIAS, 2010):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (6)$$

Sendo ΔE a variação de potencial e ΔI a variação da densidade de corrente.

A partir de uma curva de polarização (Fig. 11) que apresente trechos lineares para polarizações anódica e catódica, é possível se determinarem os parâmetros de Tafel, b_a e b_c :

$$b_a = \tan \theta \quad (7)$$

$$b_c = \tan \gamma \quad (8)$$

A corrente de corrosão pode ser obtida por meio da equação 9:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot R_p \cdot (b_a + |b_c|) \cdot R_c} \quad (9)$$

A taxa de corrosão pode ser determinada por:

$$TC = 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{i_{corr} \cdot E_q}{\rho} \quad (10)$$

Sendo i_{corr} a densidade de corrente de corrosão, ρ a densidade do metal e E_q o equivalente eletroquímico da espécie corroída.

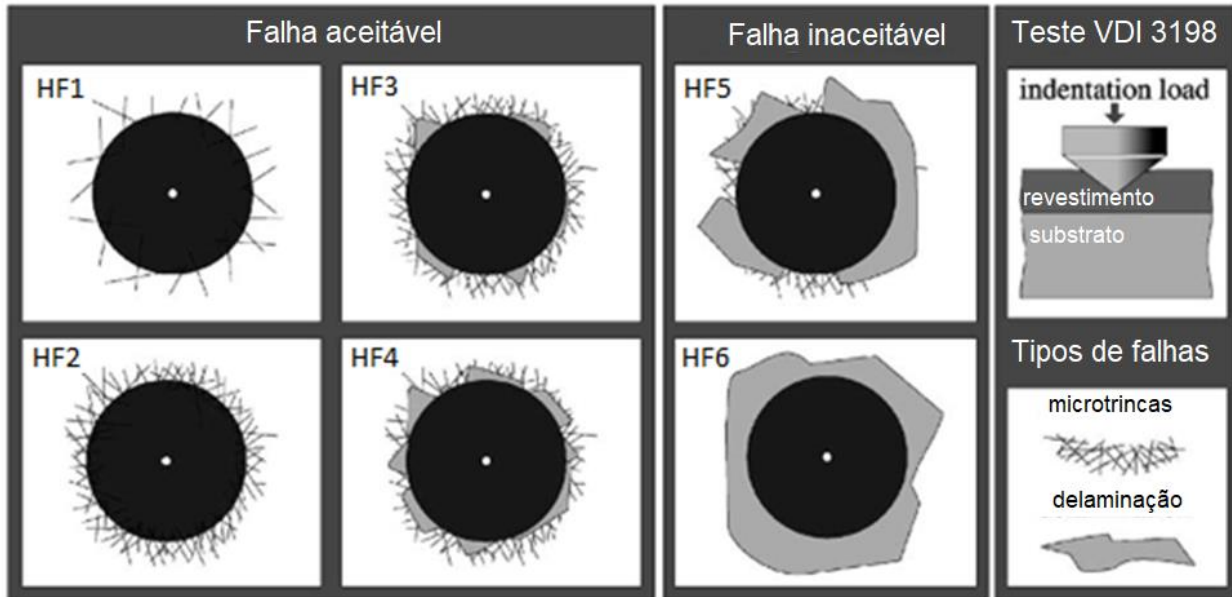
2.3.5 Ensaio de adesão Rockwell C

O ensaio de adesão Rockwell C é um ensaio destrutivo a fim de medir a qualidade de adesão do revestimento.

Ele é realizado por meio de um indentador de diamante em formato cônico que é inserido no material através da aplicação de uma força axial, causando deformação plástica e fratura do revestimento. Isso ocorre devido a uma força de cisalhamento que é gerada no revestimento devido à forma geométrica do indentador. Revestimentos de boa qualidade conseguem conter essa força de cisalhamento e evitar a delaminação, que causa a falha do teste (VIDAKIS, 2003).

Segundo Vidakis (2003), o resultado do teste depende de uma classificação feita por um estudo comparativo dessas trincas e padrões, e está indicado na Figura 13.

Figura 13 - O princípio do teste de endentação VDI 3198



Fonte: Vidakis (2003) modificada

De acordo com a análise microscópica das trincas geradas pelo ensaio, faz-se um estudo comparativo para a identificação de qual imagem está mais adequada ao presente caso. Como visto na figura, as classificações HF1 até HF4 estão dentro de um padrão aceito enquanto a partir daí se torna inaceitável, devido às delaminações do filme (VIDAKIS,2003).

3 METODOLOGIA

A seguir serão apresentados os materiais e métodos empregados no presente trabalho.

3.1 AMOSTRAS

Foram utilizadas amostras de aço AISI/SAE 4140 como substrato por serem extensamente utilizadas na indústria *offshore* (CARDOSO, 2006); sua composição é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química do aço AISI 4140

N° SAE	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S	Fe
4140	0,45	0,75	0,35	1,19	0,21	0,017	0,019	97,01

Fonte: Rasma (2015)

As amostras tiveram sua superfície lixada a granulometria 600 *mesh*. Possuem diâmetro de 1 polegada e tamanho aproximado de 10mm. Foram divididas em grupos para comparação dos pós-tratamentos térmicos: 12 amostras foram submetidas ao banho de NiP e 12 para banhos de NiP e alumina conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Amostras

Grupo	Deposição superficial	Pós-tratamento térmico	Quantidade de amostras
1	NiP	Sem tratamento	3
2	NiP	200°C	3
3	NiP	400°C	3
4	NiP	600°C	3
5	NiP + Al ₂ O ₃	Sem tratamento	3
6	NiP + Al ₂ O ₃	200°C	3
7	NiP + Al ₂ O ₃	400°C	3
8	NiP + Al ₂ O ₃	600°C	3

Fonte: Autoria própria

Para preparação ao banho, as amostras passaram por etapas de limpeza em acetona, ativação em solução de 3% de Nital por aproximadamente 10 segundos e delimitação da superfície a ser depositada com fita adesiva.

3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO

O processo de deposição do revestimento subdivide-se em banho e pós-tratamento térmico.

3.2.1 Banho

Banhos que possuem o hipofosfito de sódio como agente redutor resultam em um revestimento com maior resistência à corrosão (PESSOA, 2014). A formulação do banho é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Formulação do banho

Elemento	Concentração
Sulfato de níquel	35g/L
Hipofosfito de sódio	35g/L
Ácido málico	35g/L
Ácido bórico	50g/L
Tioréia	1ppm

Fonte: Autoria própria

Em cada banho foram utilizados 500 mL de solução para três amostras. O banho foi realizado em um agitador magnético com aquecimento (Figura 14) com objetivo de se manter agitação constante. O pH foi controlado entre 5,5 e 6,5 utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH) à temperatura de $90 \pm 5^\circ\text{C}$. Para as amostras do grupo 5 ao 8 foi adicionado ao banho micropartículas de alumina com tamanho de grão de 0,3 μm a uma concentração de 50g/L, baseados nos resultados de Handy (2008). A duração do banho foi de 2 horas.

Figura 14 - Banho em agitador magnético



Fonte: Autoria própria

3.2.2 Pós-Tratamento Térmico

Conforme citado no item 2.2, os revestimentos de NiP sofrem alterações de propriedades de acordo com o tratamento térmico aplicado. Para comparação das propriedades de dureza, adesão e corrosão propostos, as amostras foram divididas em 4 grupos, cada um com a seguinte temperatura de pós-tratamento:

- Sem tratamento térmico;
- 200°C;
- 400°C;
- 600°C.

O tratamento foi realizado em atmosfera não controlada no forno da marca Jung, modelo 0612. As amostras submetidas aos tratamentos de 200°C e 400°C ficaram no forno durante 1 hora, já as amostras com tratamento térmico de 600°C ficaram no forno durante 8 horas para se atingir melhores propriedades devido à formação de uma camada de interdifusão.

3.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO

3.3.1 Microdureza Vickers

As amostras foram submetidas ao microdurômetro MHV-1000, da marca Time Group. Para cada peça foram realizadas 3 leituras de dureza, com uma carga aplicada de 10g e tempo de 15 segundos.

3.3.2 Microscopia (MEV/EDS)

A análise foi feita na seção transversal das amostras. Para preparação, uma amostra de cada grupo foi lixada utilizando-se lixas com granulometria 200, 300, 400 e 600, seguidas de polimento com solução aquosa de alumina 1 μm .

As amostras foram levadas então ao microscópio eletrônico da marca Tescan, modelo VEJA 3 LM, para se verificar a espessura das camadas depositadas. As concentrações dos elementos foram obtidas através do método EDS.

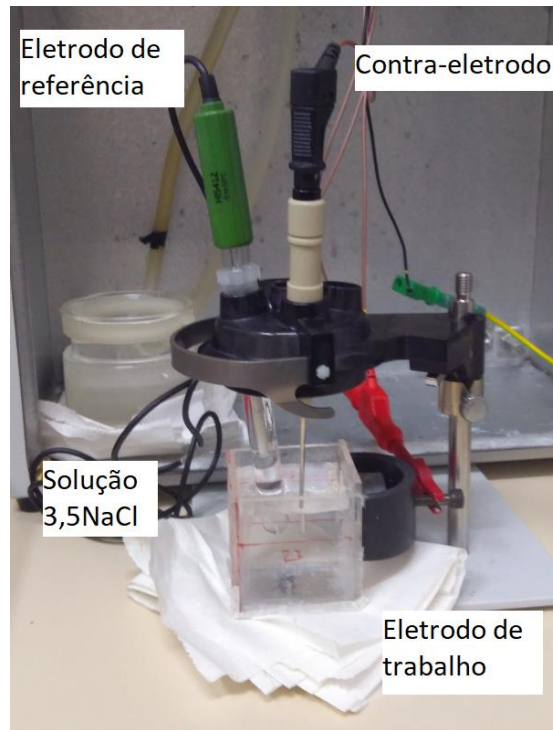
3.3.3 Potencial em Circuito Aberto (OCP)

As amostras foram submetidas a limpeza por ultrassom em álcool etílico durante 5 min previamente.

O ensaio de E_{ocp} foi realizado em uma célula eletroquímica (Figura 15), construída especificamente para estas amostras, utilizando eletrodo de referência de

calomelano, em uma solução aquosa de NaCl 3,5% wt e uma área exposta da amostra igual a $1,23 \text{ cm}^2$, com um tempo total de exposição igual a 2400 segundos.

Figura 15 - Célula eletroquímica



Fonte: Autoria própria

3.3.4 Polarização Potenciodinâmica

O ensaio de polarização potenciodinâmica ocorreu em sequência ao ensaio de potencial de circuito aberto. Um contra eletrodo de platina foi utilizado no ensaio.

A varredura do potencial iniciou-se a $-0,15 \text{ V}$ em relação ao E_{ocp} e terminou a $0,2 \text{ V}$ em relação ao E_{ocp} com uma taxa de varredura de $0,001 \text{ V/s}$. Após o ensaio foi determinada a taxa de corrosão pela técnica de resistência a polarização com um intervalo de 10 mV com o auxílio do *software* NOVA 2.1.

3.3.5 Ensaio de Adesão Rockwell C

O ensaio de adesão Rockwell C foi realizado em um durômetro RBS-M, da marca Panambra, com um indentador cônico de diamante com carga total aplicada de 150 kgf durante 8 s. Em cada condição foram realizados 3 ensaios.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

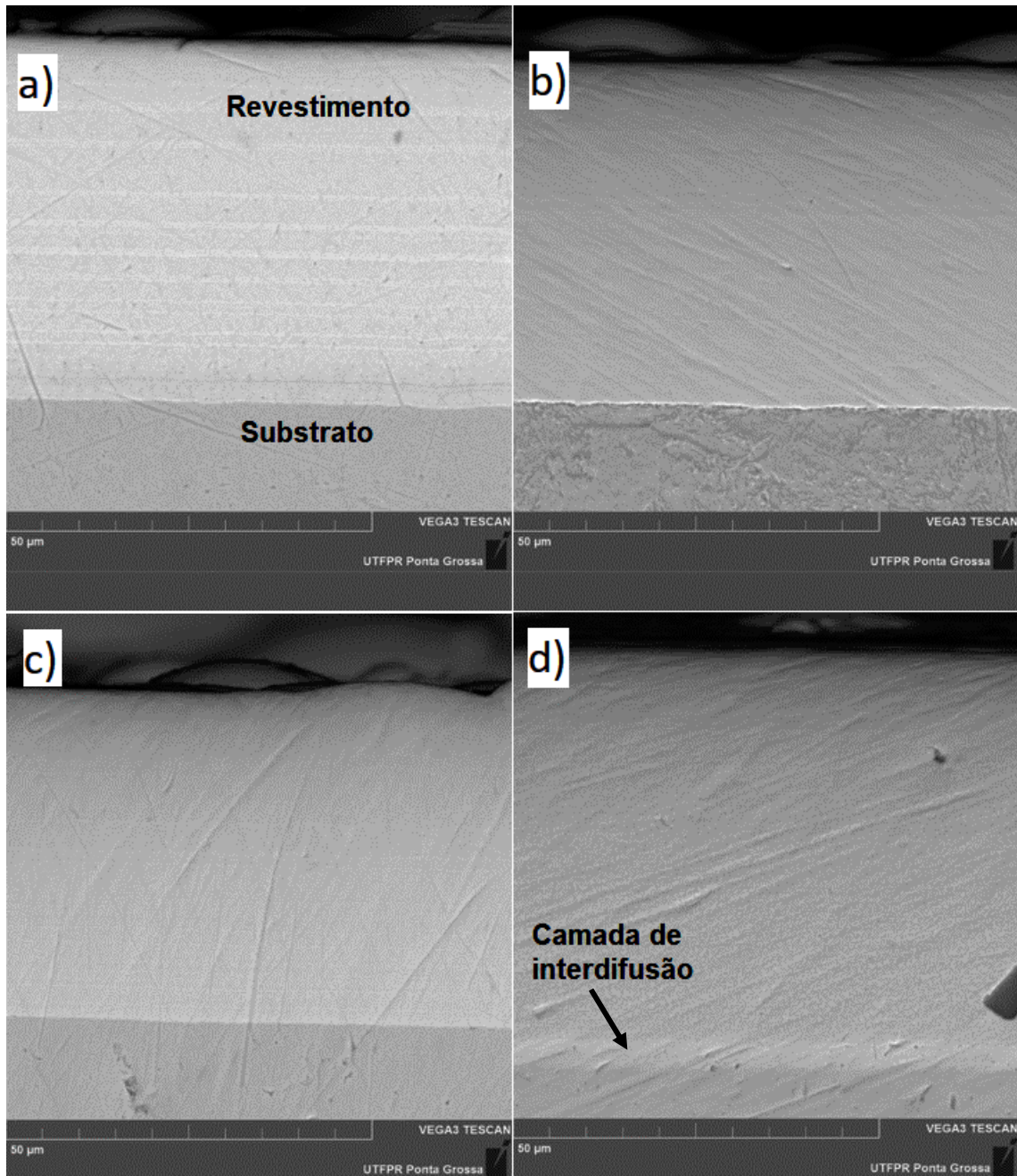
A seguir serão apresentados os resultados obtidos, referentes a microscopia, dureza, adesão e corrosão.

4.1 MICROSCOPIA

4.1.1 Camada de NiP

A Figura 16 ilustra a micrografia obtida da seção transversal para os revestimentos de NiP para as condições propostas, confirmando a existência da camada depositada. Ainda, observa-se a presença da camada de interdifusão na amostra tratada a 600°C e do composto intermetálico, o fosfeto de níquel Ni₃P. Esse composto intermetálico também está presente para as amostras tratadas a 400°C, porém, a essa temperatura o fosfeto de níquel possui tamanho na ordem de 2nm (APACHITEI, 2002), impossibilitando a visualização do mesmo para esse ensaio.

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do revestimento de NiP:
a) Sem tratamento, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C

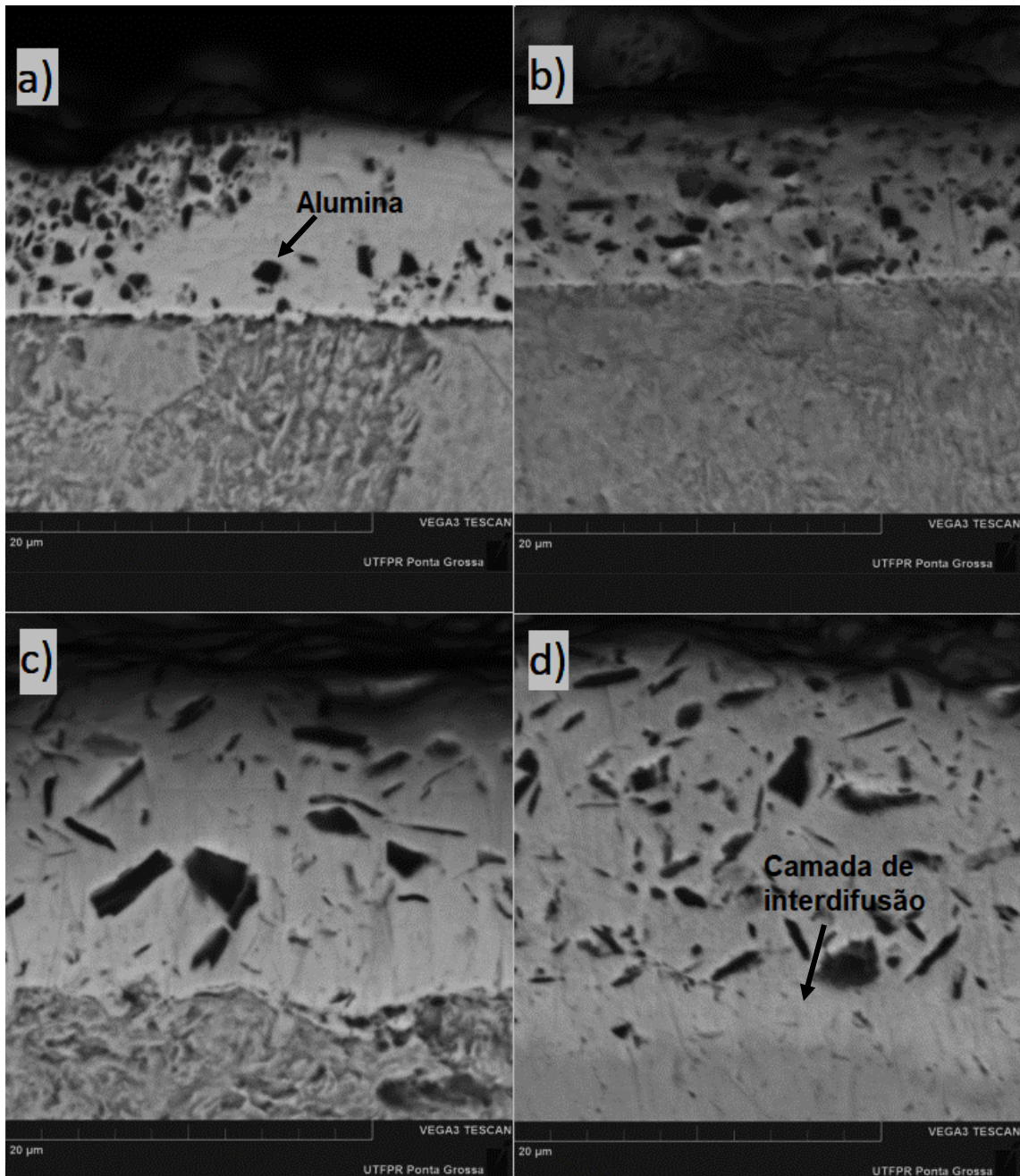


Fonte: Autoria própria

A micrografia obtida para os revestimentos compósitos NiP e alumina nas condições de: sem pós-tratamento térmico, tratado a 200°C, 400°C e 600°C pode ser verificada na Figura 17. Observa-se a presença de partículas duras de alumina e uma diminuição na espessura da camada depositada em comparação com as amostras com

NiP. A camada de interdifusão está presente para a amostra submetida ao tratamento térmico a 600°C porém devido à baixa qualidade das imagens não foi possível verificar visualizar as partículas de fosfato de alumina. Para melhor verificação das mesmas, recomenda-se a realização do ensaio de Difração de Raio-X.

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura do revestimento composto NiP e alumina: a) Sem tratamento, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C.



Fonte: Autoria própria

As imagens foram analisadas com ajuda do *software* de domínio público ImageJ, desenvolvido pela *National Institute of Health* para determinação das espessuras das camadas depositadas e das camadas de interdifusão. Dividiu-se então este valor pelas 2 horas de banho para se obter a taxa média de deposição, que pode ser verificada na Tabela 6.

Tabela 6 - Espessuras médias da camada depositada e taxa de deposição das amostras

Amostra	Espessura da camada(μm)	Taxa média de deposição ($\mu\text{m/h}$)
NiP S.T.	49,64 \pm 0,21	24,82
NiP 200°C	46,87 \pm 0,4	23,43
NiP 400°C	45,36 \pm 0,73	22,68
NiP 600°C	53,31 \pm 0,23	26,66
NiP+Al ₂ O ₃ S.T.	9,9 \pm 1,14	4,95
NiP+Al ₂ O ₃ 200°C	9,71 \pm 0,29	4,86
NiP+Al ₂ O ₃ 400°C	17,71 \pm 0,43	8,85
NiP+Al ₂ O ₃ 600°C	18,44 \pm 0,58	9,22

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 7 são apresentadas as espessuras das camadas de interdifusão das amostras tratadas a 600°C.

Tabela 7 - Espessura da camada de interdifusão

Revestimento	Espessura da camada de interdifusão (μm)
NiP	3,83 \pm 0,24
NiP+Al ₂ O ₃	4,93 \pm 0,48

Fonte: Autoria própria

Através da caracterização EDS foi possível determinar as concentrações de fósforo em wt% para cada amostra, apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações de fósforo

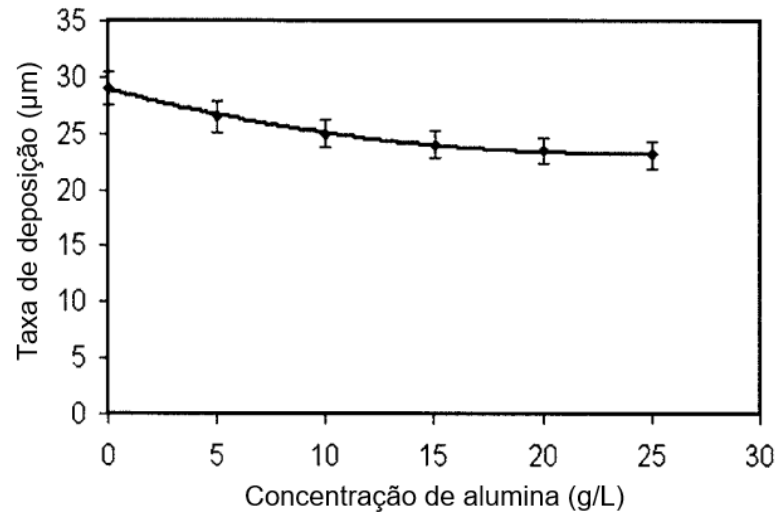
Amostra	P (%wt)
NiP STT	8,8
NiP 200°C	10,1
NiP 400°C	10,2
NiP 600°C	9,6
NiP+Al ₂ O ₃ STT	12,9
NiP+Al ₂ O ₃ 200°C	13,1
NiP+Al ₂ O ₃ 400°C	10,1
NiP+Al ₂ O ₃ 600°C	8

Fonte: Autoria própria

As amostras apresentaram taxas de deposição próximas às obtidas em outros trabalhos. Moreira (2013) obteve uma taxa média de deposição entre 27 e 31 $\mu\text{m/h}$ para revestimento de NiP com alto teor de fósforo. Basgal (2014) identificou em seu trabalho uma taxa de deposição média na faixa de 7,14 e 9,5 $\mu\text{m/h}$ para o revestimento compósito NiP Al₂O₃ a uma concentração de 50g/L de alumina.

A diminuição da espessura da camada depositada com a presença de alumina já foi verificada em outros trabalhos. Alirezaei et al. (2005) apresentam uma relação entre a concentração de alumina e a taxa média de deposição de NiP que pode ser verificada na Figura 18.

Figura 18 - Taxa de deposição para revestimento de NiP para banho de 90 min em relação à concentração de alumina

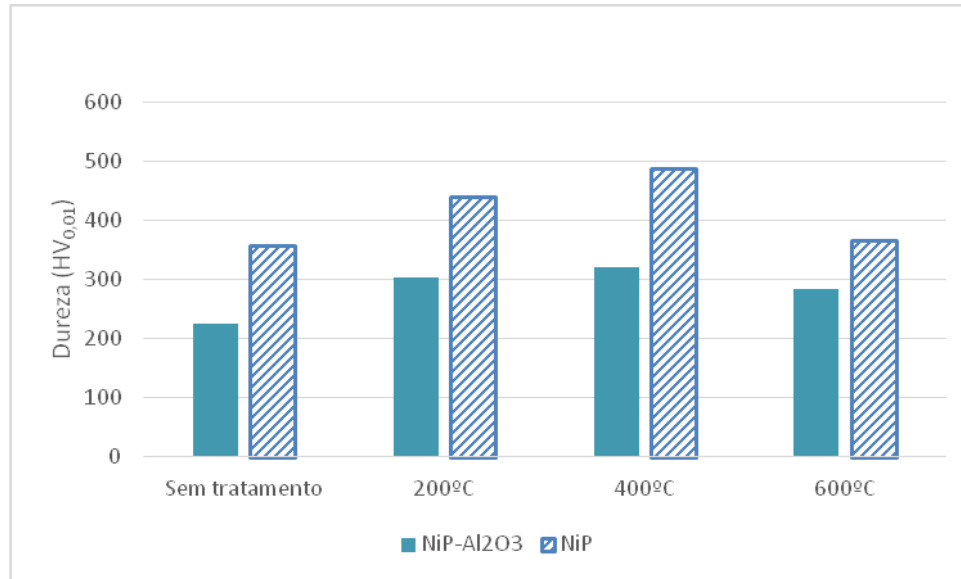


Fonte: Adaptado de Alirezaei (2005)

Essa redução está associada às propriedades da alumina que atraem as partículas do hipofosfito de fósforo H_2PO_2^- , que é o agente oxidante da reação. Como consequência há uma diminuição de elétrons disponíveis para a redução de níquel Ni^{+2} para o banho.

4.2 DUREZA

Os resultados dos ensaios de dureza podem ser verificados no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Resultados dos ensaios de dureza

Fonte: Autoria própria

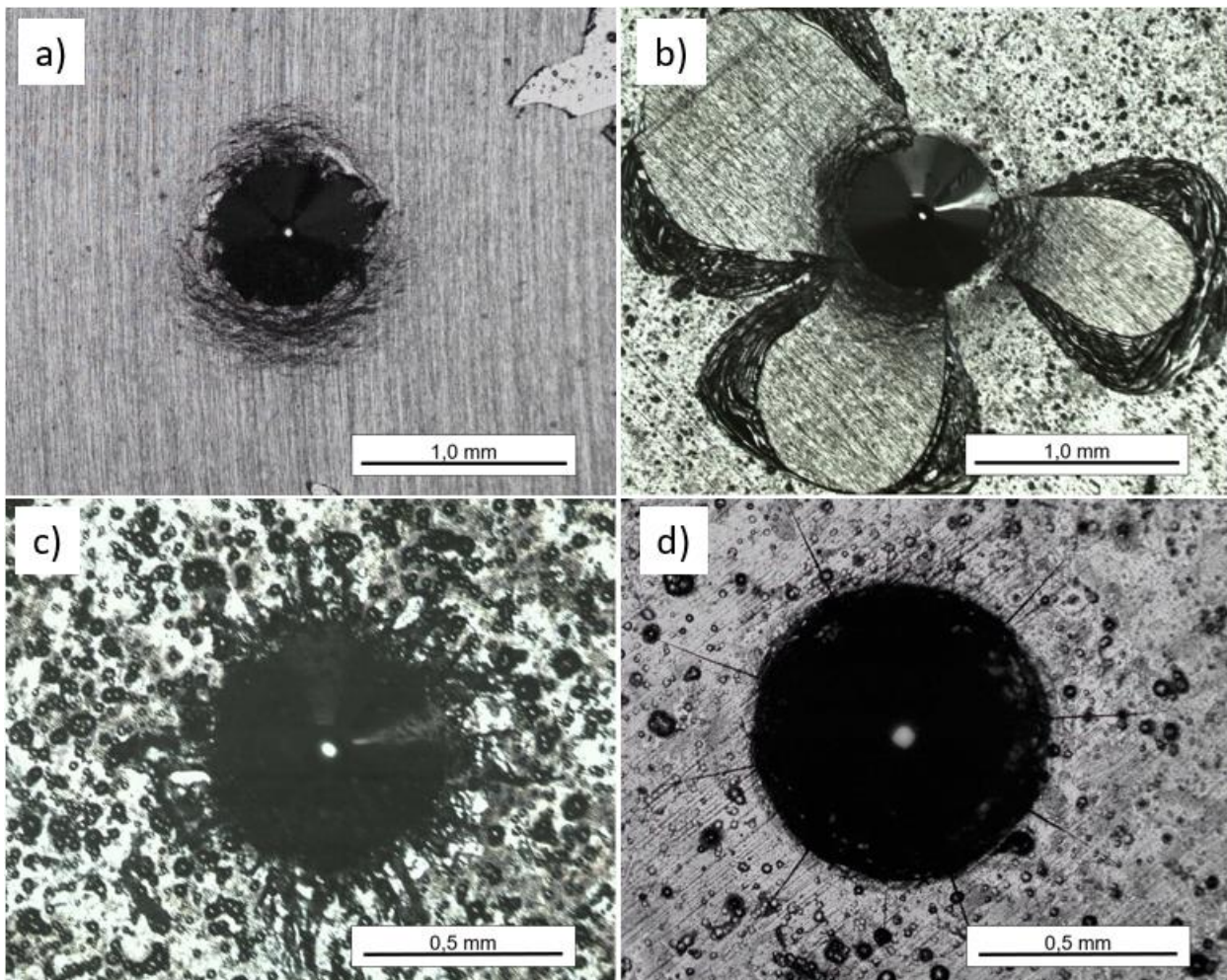
As durezas apresentadas foram menores do que as observadas em outros trabalhos. As amostras de NiP apresentaram valores superiores de dureza em relação as amostras com a adição de alumina, contrariando a literatura (APACHITEI 2002, PESSOA 2014). Em ambas situações as durezas medidas foram influenciadas pelo substrato, porém, as camadas das amostras codepositadas apresentaram menor dureza devido a sua menor espessura. Para não se ter a influência do substrato na medida de dureza de um revestimento, o comprimento da diagonal das endentações não pode ser maior do que 1,5x a espessura do revestimento (ISO 6507-2018).

A ação do tratamento térmico para a dureza comportou-se de acordo com o esperado pela literatura, tendo seu maior valor com amostras tratadas a 400°C. Sade (2005) explica que o aumento da dureza para essa temperatura está relacionado à cristalização das fases de níquel β e fosfetos Ni₃P em fase coerente. Alirezai (2005) observou que ao aumentar a temperatura para 600°C as fases coerentes do precipitado de Ni₃P são convertidas para não coerentes, resultando em um decréscimo na dureza.

4.3 ENSAIO DE ADESÃO

Para análise das fraturas causadas pelas endentações do ensaio Rockwell C, as amostras foram analisadas por microscopia ótica. As imagens dos revestimentos de NiP são apresentados na figura 19.

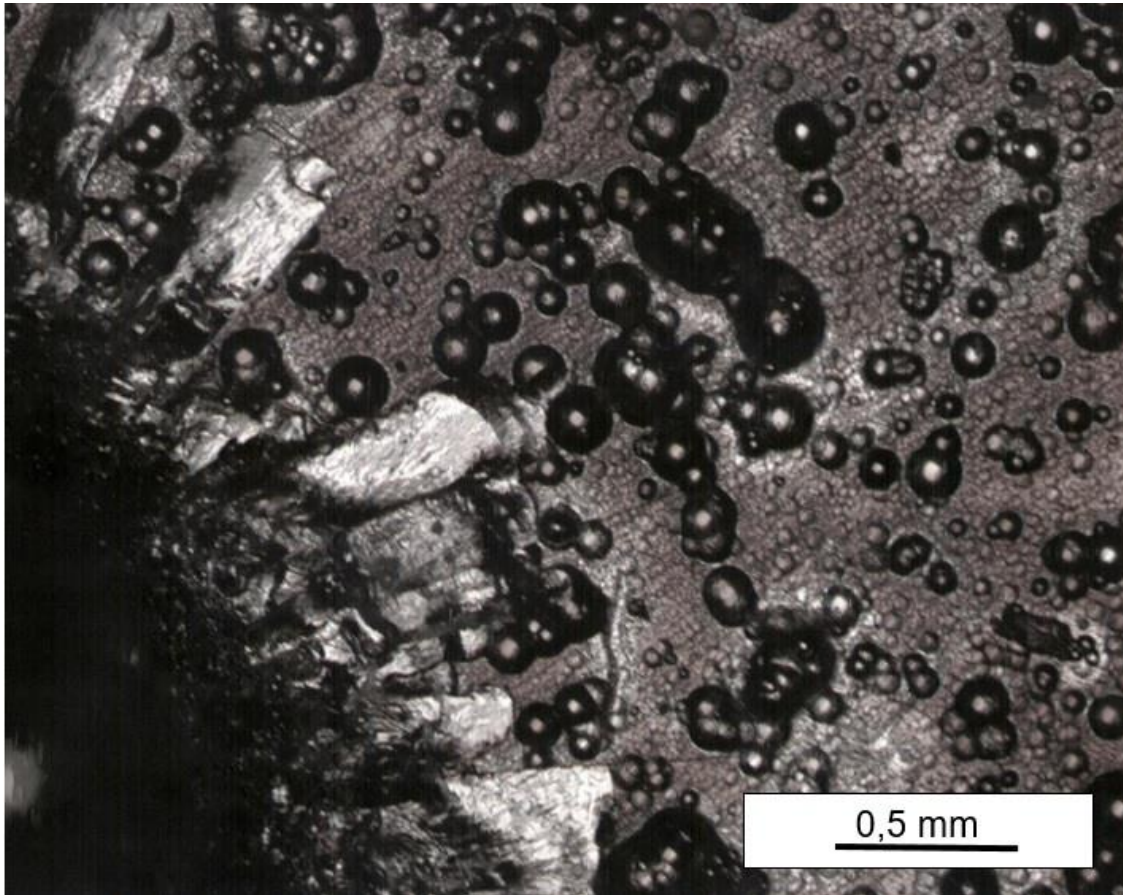
Figura 19 – Micrografia ótica das endentações Rockwell no revestimento de NiP, sendo: a)STT, b)200°C, c)400°C e d)600°C



Fonte: Autoria própria

A figura 20 demonstra o comportamento do revestimento tratado a 400°C ampliada.

Figura 20 Micrografia ótica ampliada da endentação Rockwell C do revestimento tratado a 400°C



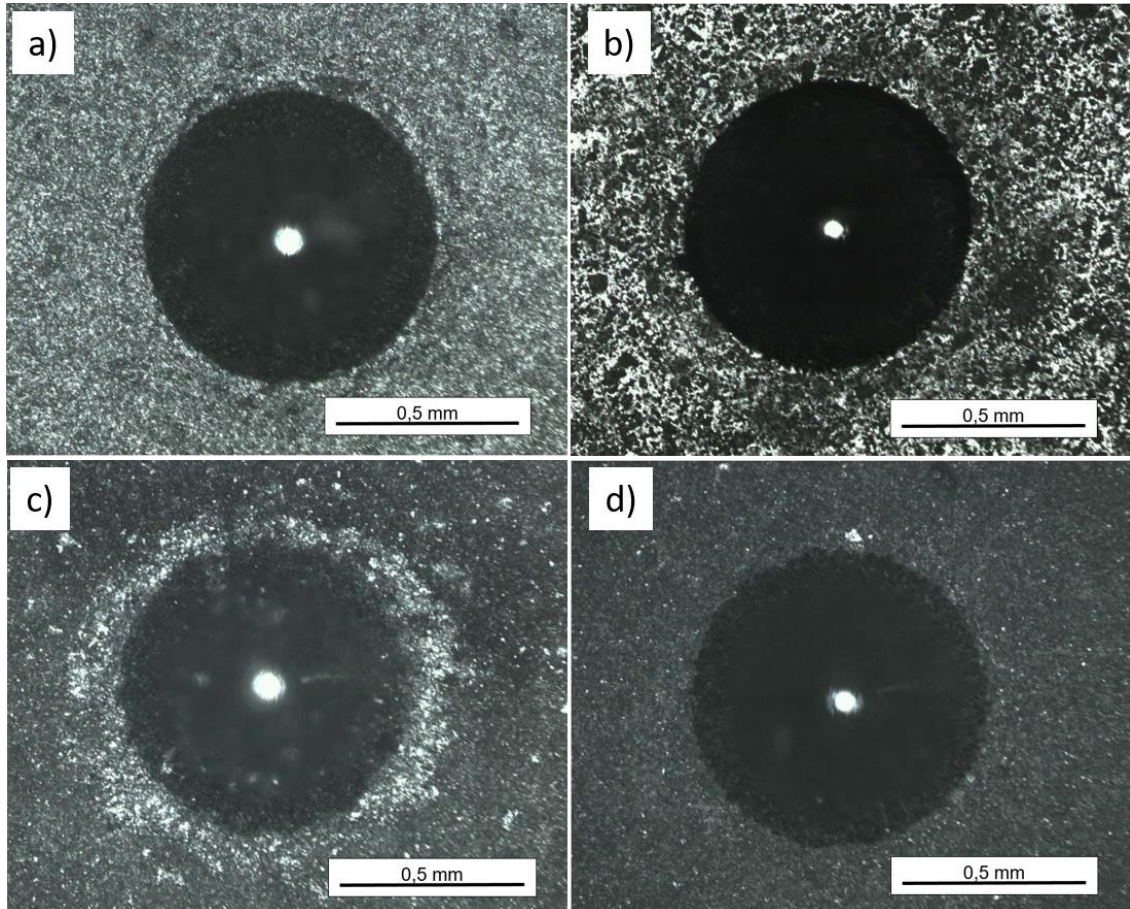
Fonte: Aatoria própria

Analisando as imagens, a capacidade de adesão dos revestimentos de NiP melhoram com o aumento da temperatura do pós-tratamento térmico aplicado, assim como verificado por Sade (2005). Em comparação com a norma VDI 3198, que quantifica a qualidade de adesão para o revestimento após o ensaio Rockwell C, identificou-se que as amostras STT (fig. 19-a) e tratadas a 200°C (fig. 19-b) apresentaram grandes delaminações superficiais, indicando uma insuficiência de adesão e sendo qualificadas como HF6 e HF5 respectivamente.

A amostra tratada a 400°C (fig. 20) apresentou microtrincas e uma pequena delaminação, sendo qualificadas como HF3, se enquadrando dentro do padrão aceito. Já a amostra a 600°C apresentou apenas microtrincas mais longas (fig. 19-d), apresentando melhor adesão entre os revestimentos de NiP e sendo classificadas como HF1.

As imagens das endentações para o revestimento de NiP e alumina podem ser verificados na figura 21.

Figura 21 - Micrografia ótica das endentações Rockwell no revestimento composto de Nip e alumina, sendo: a)STT, b)200°C, c)400°C e d)600°C



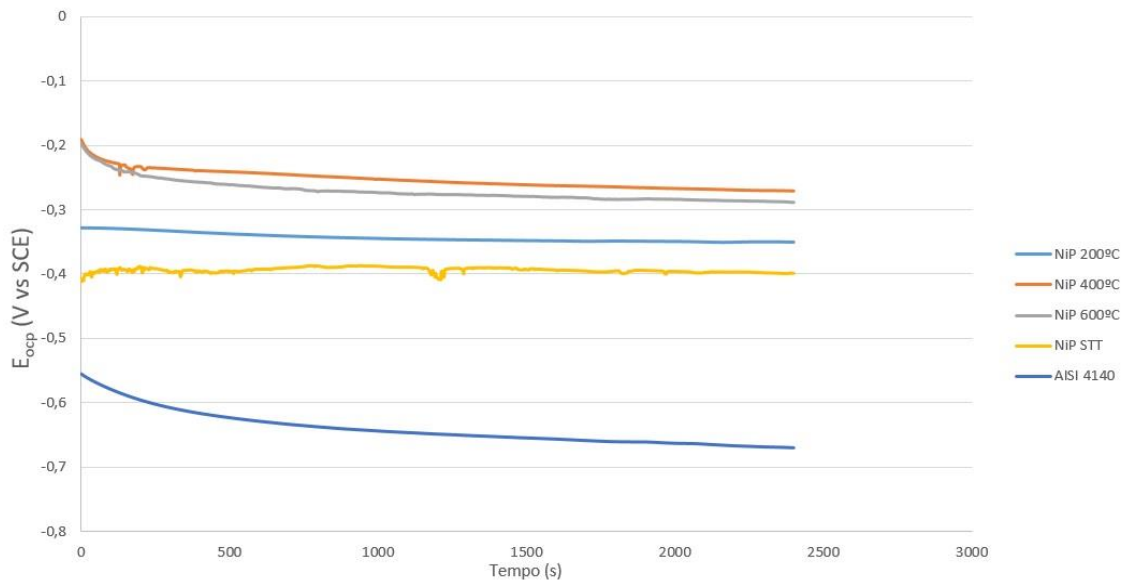
Fonte: Aatoria própria

Com a adição de alumina ao revestimento, notou-se que nenhuma amostra apresentou delaminações ou microtrincas, indicando uma melhora substancial na adesão em comparação com revestimentos de NiP, não sendo possível identificar influência do tratamento térmico para esse caso. Alexis (2013) aponta que elementos codepositados podem aliviar tensões, modificando assim sua aderência.

4.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os resultados de potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras com revestimento de NiP gerados pelo ensaio se encontram no Gráfico 2.

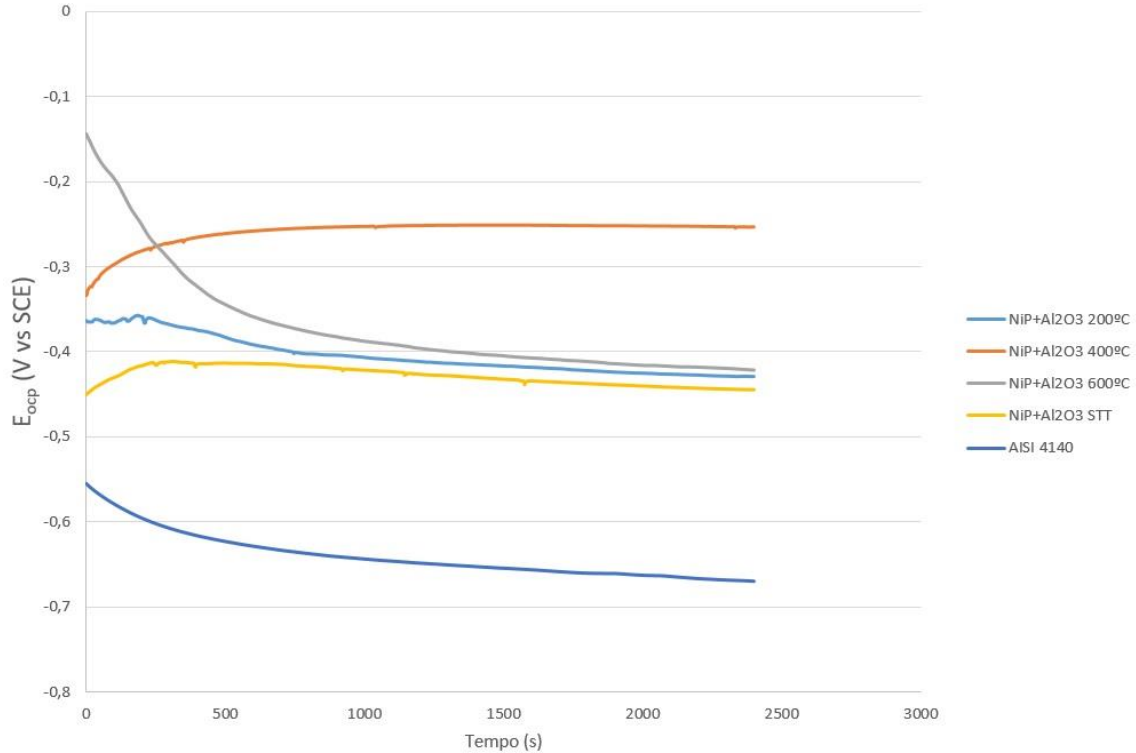
Gráfico 2 - Curvas de OCP para revestimentos de NiP



Fonte: Autoria própria

Os resultados de potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras com revestimento de NiP com alumina, gerados pelo ensaio, se encontram no Gráfico 3.

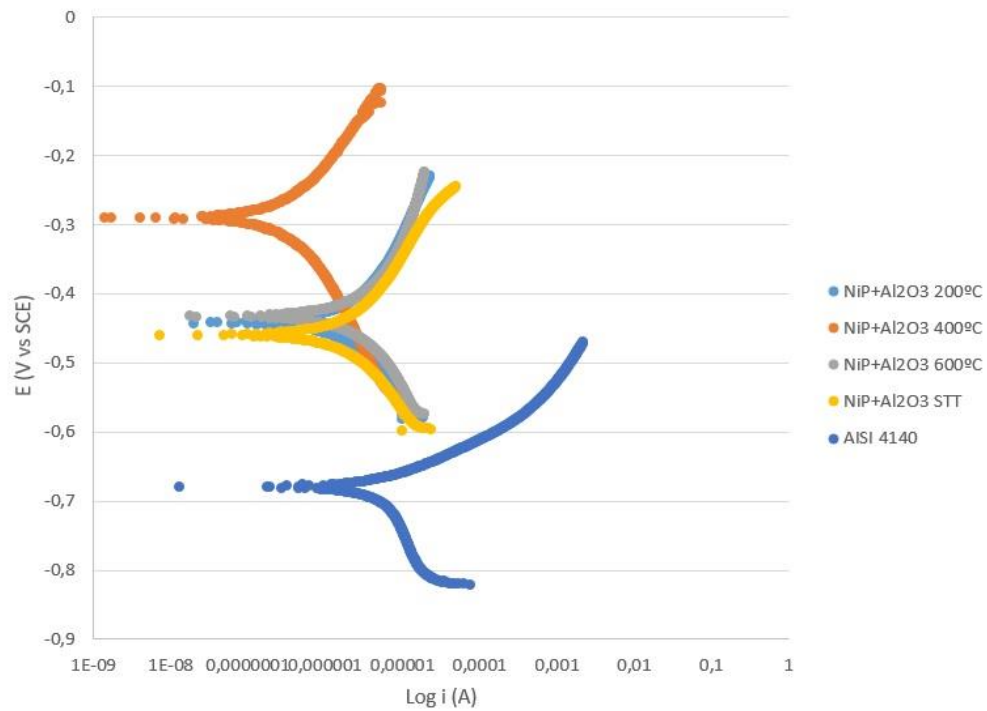
Gráfico 3 - Curvas de OCP para revestimento composto de NiP e Al_2O_3



Fonte: Autoria própria

Os ensaios indicaram que as amostras tratadas a 400°C apresentam menor suscetibilidade a corrosão. Observa-se que os valores de potencial de circuito aberto estabilizaram para os revestimentos de NiP, já para os revestimentos com alumina, apenas a tratada a 400°C apresentou esse comportamento estacionário.

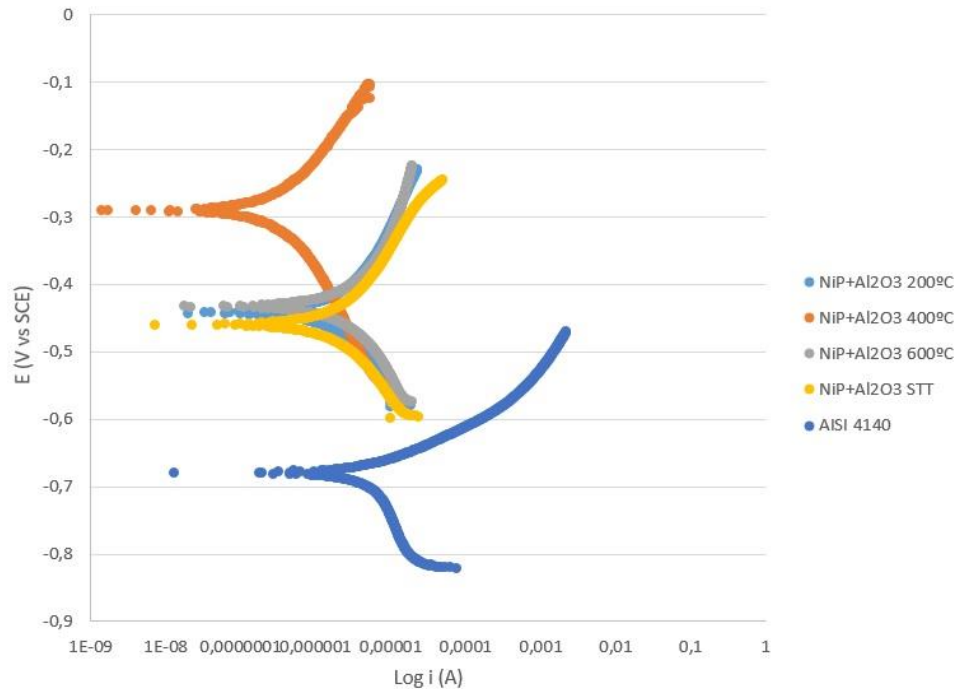
O Gráfico 4, apresenta os resultados gerados pelo ensaio de polarização potenciodinâmica para o revestimento de NiP em diagrama E vs $\log|i|$.

Gráfico 4 - Polarização potenciodinâmica para o revestimento de NiP

Fonte: Autoria própria

O Gráfico 5, apresenta os resultados gerados pelo ensaio de polarização potenciodinâmica para o revestimento de compósito de NiP e alumina, em diagrama E vs log|i|.

Gráfico 5 - Polarização potenciodinâmica para o revestimento compósito de NiP e alumina



Fonte: Autoria própria

A partir dos dados obtidos pelo ensaio, os valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, resistência à polarização e taxa de corrosão foram calculados com ajuda do *software* Nova 2.1 e estão na Tabela 9.

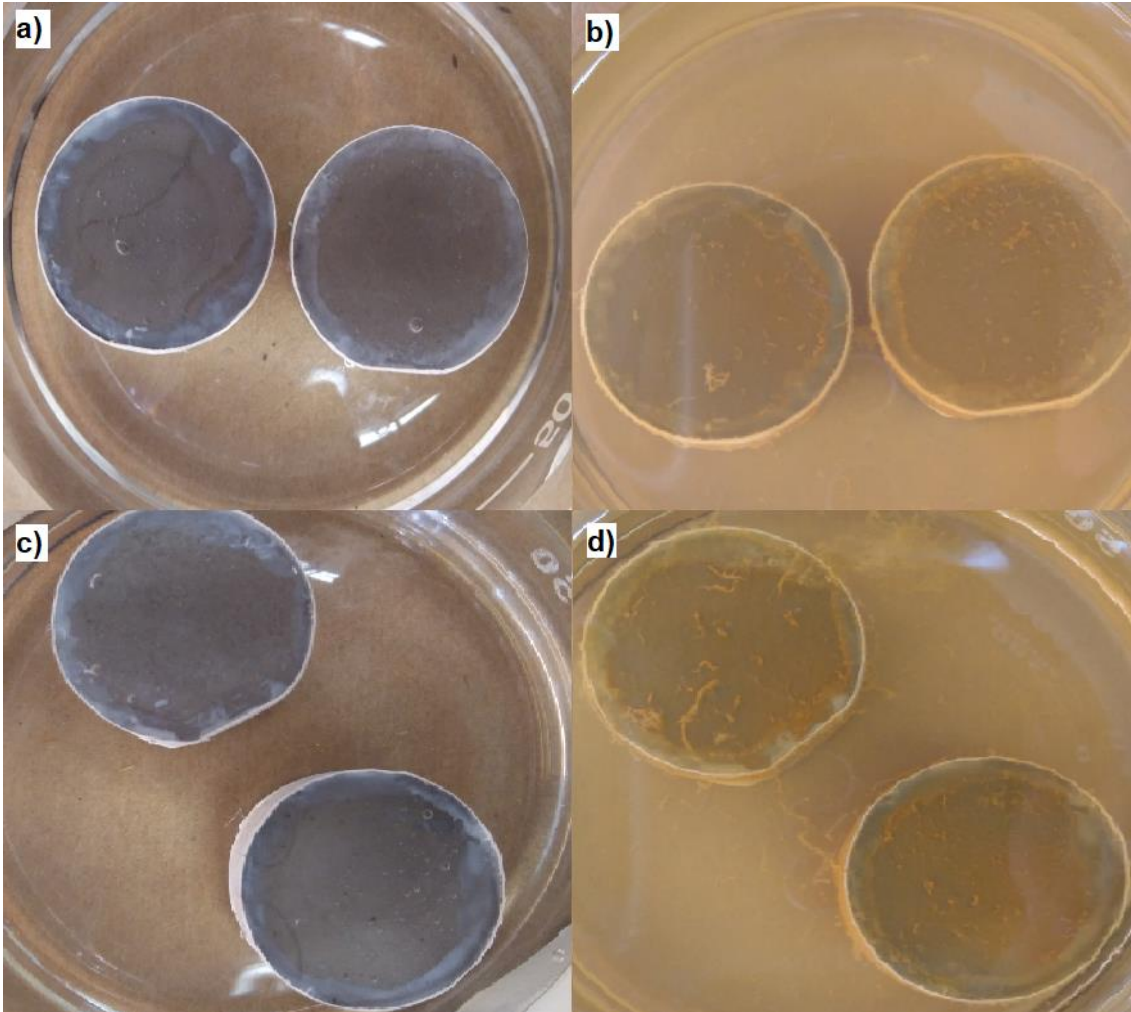
Tabela 9 - Resultados do ensaio de corrosão

Ensaio	E_{ocp} (V)	E_{corr} (V)	R_p (Ω)	I_{corr} (A) $\times 10^{-7}$	TC (mm/ano)
NiP 600°C	-0,289	-0,304	510890	0,51	0,00044
NiP+Al ₂ O ₃ 600°C	-0,422	-0,434	10637	24,5	0,02145
NiP 400°C	-0,273	-0,276	85131	3,06	0,00268
NiP+Al ₂ O ₃ 400°C	-0,253	-0,291	78882	3,30	0,00289
NiP 200°C	-0,350	-0,359	35730	7,29	0,00639
NiP+Al ₂ O ₃ 200°C	-0,429	-0,443	14245	18,30	0,01602
NiP STT	-0,399	-0,408	12643	20,61	0,01805
NiP+Al ₂ O ₃ STT	-0,445	-0,461	13032	20,00	0,01751
AISI 4140	-0,670	-0,680	2910	89,53	0,08458

Fonte: Autoria própria

Para se observar melhor o comportamento dos revestimentos compósitos, os mesmos foram mergulhados em solução salina 3,5%NaCl durante 24h e podem ser verificadas nas Figuras 22 e 23.

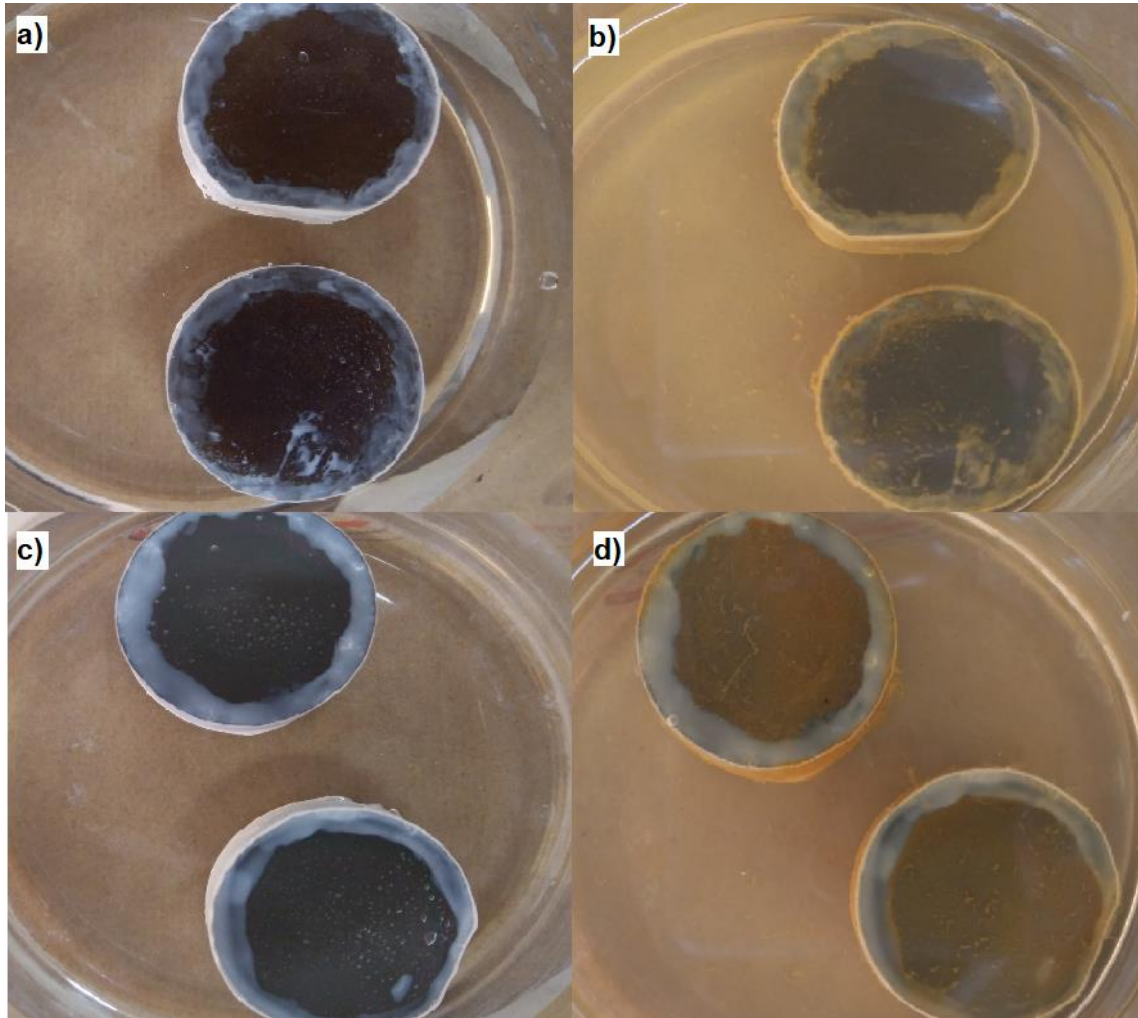
**Figura 22 - Comportamento dos revestimentos compósitos em banho de 3,5%NaCl:
a)STT, b)STT após 24h, c)TT 200°C e d)TT 200°C após 24h.**



Fonte: Autoria própria

A Figura 22-b e 22-d aponta a presença de oxidação superficial no revestimento.

Figura 23 - Comportamento dos revestimentos compostos em banho de 3,5%NaCl:
a)TT 400°C, b)TT 400°C após 24h, c)TT 600°C e d)TT 600°C após 24h.



Fonte: Autoria própria

A Figura 23-b sugere que o revestimento não sofreu corrosão superficial. Já as amostras tratadas a 600°C indicam a presença de oxidação (Fig. 23-d).

Analisando a tabela 9, temos que o revestimento de NiP tratado a 600°C apresentou a menor taxa de corrosão. Esse valor está relacionado com a alta resistência a polarização verificada e é explicada pela presença da camada de interdifusão, óxido de níquel, e maior espessura de revestimento dentre todas as amostras (PESSOA, 2014). Cardoso (2006) obteve um potencial de corrosão próximo, na faixa de -312mV, para o revestimento às mesmas condições. Comparativamente, as amostras com revestimento composto tratadas a 600°C apresentaram altas taxas de

corrosão. Era de se esperar que a presença de alumina conferisse uma melhor resistência (PESSOA, 2014). Pessoa (2014) sugere que uma maior rugosidade causada pela presença de codepositados pode facilitar a presença de microtrincas formadas durante o tratamento térmico, resultando em um contato direto entre solução/substrato. A fig. 23 d) confirma que o revestimento apresentou baixa resistência a corrosão indicando a presença de microtrincas.

As amostras tratadas a 400°C apresentaram bons valores de resistência a corrosão, contrariando a literatura. Os resultados são explicados pelo alto teor de fósforo, pela camada espessa para o revestimento de NiP e pela presença de uma camada protetiva de óxido que pode ser comprovada pela fig. 23 b). Segundo Cardoso (2006), a espessura dessa camada protetora aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Comparativamente, o revestimento compósito apresentou uma espessura de camada inferior, porém, os valores de taxa de corrosão verificados foram bem próximos, apontando que a presença de partículas duras de alumina influenciou nos resultados.

O revestimento de NiP a 200°C apresentou taxas de corrosão maiores em relação aos tratados a 600 e 400°C. Segundo Rabizadeh (2010), a resistência a corrosão para os tratamentos térmicos onde não há formação de óxido de níquel é feita pela formação de uma camada de hipofosfito ($H_2PO_2^-$), reflexo do alto teor de fósforo encontrado no revestimento. As amostras tratadas a 200°C com adição de alumina demonstraram uma taxa de corrosão bem maior, provavelmente devido a sua baixa espessura.

As amostras sem tratamento térmico apresentaram os piores valores de resistência a corrosão. Rabizadeh (2010), explica que o revestimento de NiP sem tratamento térmico apresenta estrutura nanocristalina para teores médios de fósforo, apresentando maiores contornos de grãos se comparado a revestimentos tratados termicamente, resultando em piore resistência a corrosão. O revestimento compósito sem tratamento térmico apresentou taxa de corrosão bem próxima ao encontrado para o NiP mesmo com alto teor de fósforo, indicando que sua menor espessura piorou sua resistência a corrosão.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Com o presente estudo foi possível constatar que:

- O tratamento térmico promoveu um aumento da resistência a corrosão.
- Os revestimentos compósitos apresentaram boa adesão devido a presença de alumina.
- A dureza dos revestimentos compósitos se comportou de maneira semelhante ao revestimento de NiP ao serem tratados termicamente, porém, a dureza diminuiu com adição de partículas duras de alumina.

Para trabalhos futuros sugere-se a realização do ensaio de Difração de raio X para verificação da microestrutura dos revestimentos. Realizar deposições com variados tamanhos de grão de alumina e variar os tempos dos tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS

ALIREZAEI, S. et al. Wear behavior of Ni-P and NiP-Al₂O₃ electroless coatings. **Wear**, 2007, v. 262, p. 978-985.

ALIREZAEI, S. et al. Effect of alumina content on wear behaviour of Ni-P-Al₂O₃(α) electroless composite coatings. **Surface Engineering**, 2005, v. 21, n. 1, p. 60-66.

ALEXIS, J. et al. Development of nickel-phosphorus coating containing micro particles of talc phyllosilicates. **Materials Chemistry and Physics**, 2013, v. 137, p732-733.

AOKI, C. S. C. **Eletrodeposição de NiP e NiP+partículas por corrente pulsada**. 2003. 140 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

APACHITEI, I. et al. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings. **Surface and Coatings Technology**, 2002, v. 149, p. 263-278.

ASTM B733. **Standard specification for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus coatings on metal**. Philadelphia. 11p.

CALLISTER, W. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 4/2014. Ed. [s.l.] LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2014.

CARDOSO, C. **Revestimento de níquel químico para produção contra corrosão**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

DEDAVID, B. et al. **Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metais e Semicondutores**. Editora Universitária da Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.

DIN 50 966: 1988. **Autocatalytic nickel-phosphorus coating on metal in technical applications**. Berlin. 5p.

DUNCAN, R. N. Performance of electroless nickel coated steel in oil field environments. **Material Performance**, 1983, v. 70, n. 1, p. 28-34

DUNCAN, R. N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties. **Plating and Surface Finishing**, 1996, v. 93, n. 11, p. 65-69.

FARIAS, C. A. **Estudo comparativo da resistência à corrosão de aços com aplicação em evaporadores**. 2010. 177 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2007.

GOMES, A. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2** . Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

HAMDY, A. S. et al. Electroless deposition of ternary Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite on steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2008, v. 38, n. 3, p. 385-394.

ISO 4527:2003. **Metallic Coatings - Autocatalytic (Electroless) Nickel Phosphorus Alloy Coatings - Specification and Test Methods**. [S.I.]. 2003

ISO 3507:2018. **Metallic Materials – Vickers Hardness Test**. 2018.

JUNQUEIRA, R.M., LOUREIRO, C.R. Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis ABNT 304 coloridos por interferência. In: **Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - INOX 2004**, 7. Anais do Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - INOX 2004. São Paulo, 2004.

KLAUSS, P. **Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva**. Trabalho de conclusão de curso bacharel em química – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

LIU, R.; GAO, C.; YANG, J. High corrosion-resistant and long-life-span electroless nickel process. **Metal Finishing**, 2002, v. 100, n. 3, p. 34-37.

MALLORY, G. O. **Electroless Nickel Myths and Facts**. Electroless Nickel Conference. Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981.

MALLORY, G. O. **The Electroless Nickel Plating Bath**. Electroless Nickel Conference. Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1979.

MOREIRA, A. N. **Caracterização das propriedades mecânicas dos recobrimentos de NiP aplicado ao aço ABNT 1020**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013.

NACE International Publication 6A287. **Technical Committee Report of NACE Task Group T-6A-53 on Electroless Nickel Coatings**, 1987. 15p.

PARKER, K. Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits. **Plating and Surface Finishing**, 1981., v. 68, n. 12 p. 71-77.

PESSOA, R. B. **Propriedades mecânicas, tribológicas e corrosão do aço AISI 4140 revestido com o composto NiP-Al₂O₃**. 2014. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

PONTE, H. A. **Fundamentos da corrosão**. Universidade Federal do Paraná, 2003. (Apostila)

RABIZADEH, T. et al. An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings. **Materials and Design**, 2010, v. 31, p. 3174-3179.

RAJAM, K. et al. Phosphorus content and heat treatment effects on the corrosion resistance of electroless nickel. **Plating and Surface Finishing**, 1990, v. 7, n. 9, p. 63-66.

RASMA, E. **Caracterização estrutural e mecânica do aço AISI/SAE 4140 tratado sob diferentes tratamentos térmicos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Camps dos Goytacazes, 2015.

SADE, W. et al. Avaliação da adesão e da dureza ao risco pelo ensaio de riscamento de recobrimentos químicos de Ni-P. **REM: Revista Escola de Minas**, 2006, v. 59, p. 341-345.

SADE, W. **Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimento químico de Ni-P**. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em engenharia de materiais. Rede Temática em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2005.

SCHENZEL, H. G.; KREYE, H. Improved corrosion resistance of electroless nickel-phosphorus coatings. **Plating and Surface Finishing**, 1990, v. 77, n. 10, p. 50-54.

SHIPLEY, J. Historical highlights of electroless plating. **Plating and Surface Finishing**, 1984, v. 71, n. 7, p. 92-99.

SOUZA, S. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos. Fundamentos Teóricos e Práticos**. 5ªed. Editora Edgard Blücher, 1982.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. Wisconsin: Pair O'Docs Publications, 1994.

VIDAKIS, N. et al. He VDI 3198 indentation test evaluation of reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, 2003, v. 143-144, p. 481-485

WANG, Y. et al. Structure and corrosion resistance of electroless nickel Ni-Cu-P. **Plating and Surface Finishing**, 1992, v. 79, n. 3, p. 57-59.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.