

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

STEFFEN ALEXANDRE DA COSTA AICHHOLZ

**COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E
TRIBOCORROSIVO ENTRE O AÇO AISI/SAE 4140 SUBMETIDO AO
TRATAMENTO DE BORETAÇÃO E REVESTIDO COM NÍQUEL
QUÍMICO**

**CURITIBA
Novembro – 2018**

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

STEFFEN ALEXANDRE DA COSTA AICHHOLZ

**COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E
TRIBOCORROSIVO ENTRE O AÇO AISI/SAE 4140 SUBMETIDO AO
TRATAMENTO DE BORETAÇÃO E REVESTIDO COM NÍQUEL
QUÍMICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
Co-orientador: Profa. Dra. Michelle Sostag Meruvia

CURITIBA
Novembro – 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Ricardo Torres e Profa. Dra. Michelle Meruvia pela orientação, ensinamentos, paciência, e, principalmente, pelo apoio que me deram, para realizar este trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Soares e Prof. Dr. Carlos Laurindo pelo auxílio e treinamento nos equipamentos utilizados neste trabalho.

Agradeço aos meus colegas pela troca de informação e amizade.

A minha futura esposa, pelo apoio, paciência e incentivo.

A minha família e também a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“A simplicidade é o último grau de
sophistication.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

Um dos desafios impostos pela exploração do pré-sal é o desenvolvimento de novos materiais que suportem as condições adversas em águas ultraprofundas. As bacias brasileiras estão entre os ambientes mais agressivos do mundo para ação de agentes corrosivos nos equipamentos de produção de óleo e gás, em função de suas diferentes temperaturas, pressões e profundidades. Na indústria de petróleo e gás, as válvulas e flanges são fabricados em aço AISI/SAE 4140. Para melhorar a resistência à corrosão do aço AISI/SAE 4140 aplica-se um revestimento de níquel químico sobre sua superfície. O revestimento de níquel químico é amplamente utilizado por apresentar uniformidade na espessura de recobrimento, boa resistência à abrasão, erosão e excelente resistência à corrosão. Mas para que ocorra a interdifusão e cristalização do revestimento de níquel químico (NiP), é necessário um pós-tratamento térmico que causa o amolecimento do aço. Tendo em vista que o pós-tratamento causa a diminuição das propriedades mecânicas do aço, esse trabalho teve como objetivo produzir uma camada boretada monofásica sobre o aço AISI/SAE 4140 utilizando o processo de boretção termoquímica em meio sólido e realizar a avaliação dessa camada como substituto do recobrimento de níquel químico. As características microestruturais e químicas foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de raios-X (DRX). As características mecânicas foram avaliadas através de ensaios de nanoindentação, tribologia, tribocorrosão e corrosão. A amostra boretada apresentou, durante o ensaio tribológico e tribocorrosivo, taxas de desgaste muito menores em comparação a amostra revestida com NiP.

Palavras-chave: Boretção. Níquel químico. AISI/SAE 4140. Tribocorrosão.

ABSTRACT

One of the challenges posed by the pre-salt exploration is the development of new materials to withstand adverse conditions in ultra-deep waters. The Brazilian basins are among the most aggressive environments in the world for the action of corrosive and abrasive agents in oil and gas production equipment, due to their different temperatures, pressures and depths. In the oil and gas industry, the flanges and valves are made of AISI/SAE 4140 steel. In order to improve the corrosion resistance of AISI/SAE 4140 steel, the surface of the steel undergoes an electroless nickel plating process. These Nickel phosphorous (NiP) coating is widely used due to its uniformity in coating thickness, good abrasion and erosion resistance and excellent corrosion resistance. However, for the interdiffusion and crystallization of the Nickel phosphorous (NiP) coating to occur, a post heat treatment is required which causes the steel to soften. Considering that the post heat treatment causes a decrease in the mechanical properties of the steel, this work had the objective to produce a single-phase iron boride layer on AISI/SAE 4140 steel using a thermochemical solid boriding process and to evaluate the borided layer as substitute for the NiP coating. The microstructural and chemical characteristics were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). The mechanical characteristics were evaluated through nanoindentation, tribology, tribocorrosion and corrosion assays. During the tribological and tribocorrosive test, the borided samples presented much lower wear rates compared to the NiP coated samples.

Keywords: Boriding. Electroless nickel plating. AISI/SAE 4140. Tribocorrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio Fe-B.	19
Figura 2 – Imagem de MEV da seção transversal de trincas paralelas e perpendiculares à superfície do aço boretado AISI H13.	20
Figura 3 – Representação esquemática dos estágios de crescimento dos cristais de Fe ₂ B.	21
Figura 4 – Espessura da camada boretada em função do tempo e temperatura do processo.....	22
Figura 5 – Efeito dos elementos de liga na espessura da camada boretada em aços.	23
Figura 6 – Seção transversal de diferentes substratos boretados, mostrando a influência da composição do substrato na morfologia e espessura da camada boretada. (a) Aço com médio/baixo teor de carbono, (b) Aço rápido ligado ao tungstênio, molibdênio e vanádio, (c) Aço inox, ligado ao cromo-níquel e (d) Aço com baixo teor de carbono.....	25
Figura 7 – Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição do revestimento de NiP.	28
Figura 8 – Efeito do pH sobre (a) a taxa de deposição e sobre (b) o teor de fósforo do revestimento NiP.....	29
Figura 9 – Difrátogramas de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo.	31
Figura 10 – Esquema do arranjo das amostras dentro do cadinho para boretação.	34
Figura 11 – Difrátograma da amostra boretada por 120 min.....	38
Figura 12 – Micrografia óptica da camada de boreto de ferro mostrando a microestrutura da camada de fase dupla (FeB + Fe ₂ B) da amostra boretada por 120 min.	39
Figura 13 – Difrátograma de raio-X da amostra 4140 boretada por 45 min a 900 °C e resfriada ao ar.	40
Figura 14 – Difrátograma de raio-X da amostra revestida com NiP.	41
Figura 15 – Topografia da superfície da amostra boretada por 45 min a 900°C, (a) diretamente após o processo de boretação e (b) lixada e polida.	42
Figura 16 – Topografia da superfície da amostra revestida com NiP.....	42
Figura 17 – Imagem MEV-BSE da seção transversal da amostra boretada por 45 min.	43

Figura 18 – Imagem MEV-BSE da seção transversal da amostra revestida com NiP	43
Figura 19 – Escaneamento em linha da concentração dos elementos presentes na seção transversal da amostra revestida com NiP.	44
Figura 20 – Imagem do MEV-BSE da seção transversal da amostra boretada, expondo as nanoindentações realizadas sobre o substrato AISI/SAE 4140 (1-7) e a camada Fe ₂ B (8-15).	45
Figura 21 – Imagem do MEV-BSE da seção transversal da amostra revestida com NiP, expondo as nanoindentações realizadas sobre o substrato AISI/SAE 4140 (1-5) e a camada Fe ₂ B (6-15).	45
Figura 22 – Gráfico carga-deslocamento do (a) substrato (AISI/SAE 4140) e da (b) camada boretada (Fe ₂ B).	47
Figura 23 – Gráfico carga-deslocamento do (a) substrato (AISI/SAE 4140) e do (b) revestimento NiP.	47
Figura 24 – Evolução do coeficiente de atrito em função da distância percorrida pela esfera, da amostra boretada e da amostra revestida com níquel químico.	48
Figura 25 – Trilhas de desgaste na superfície da amostra boretada por 45 min.	49
Figura 26 – Análise por EDS das trilhas de desgaste da amostra boretada por 45min.	50
Figura 27 – Trilhas de desgaste da superfície da amostra revestida com níquel químico.	51
Figura 28 – Análise por EDS das trilhas de desgaste da amostra revestida com níquel químico.	51
Figura 29 – Trilha desgastada da amostra boretada por 45 min.	52
Figura 30 – Análise por EDS das trilhas de desgaste da amostra boretada por 45 min.	53
Figura 31 – Trilha desgastada da amostra revestida com níquel químico.	54
Figura 32 – Análise por EDS das trilhas de desgaste da amostra revestida com níquel químico.	55
Figura 33 – (a) Curvas de potencial de circuito aberto e (b) coeficiente de atrito durante os ensaios de tribocorrosão das amostras boretadas e revestidas com níquel químico.	56
Figura 34 – Curvas de polarização da amostra boretada, revestida com NiP e o aço AISI/SAE 4140.	58

Figura 35 – Taxas de desgaste das amostras boretadas e revestidas com NiP, durante os ensaios de tribologia e tribocorrosão.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades das fases Fe ₂ B e FeB.	20
Tabela 2 – Lista de componentes do banho autocatalítico de NiP e suas funções...27	27
Tabela 3 – Aplicações de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo. ...30	30
Tabela 4 – Principais pós-tratamentos térmicos realizados nos revestimentos de NiP.	32
Tabela 5 – Composição química do aço AISI/SAE 4140.	33
Tabela 6 – Composição do banho NiP.....	35
Tabela 7 – Relação dos parâmetros utilizados nos diversos processos de boretação com a camada e espessura resultante.....	40
Tabela 8 – Dureza e módulo de Young da camada boretada, do revestimento de NiP e do substrato, obtidos por nanoindentação.	46
Tabela 9 – Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização e taxa de corrosão das amostras boretadas, revestidas com NiP e do aço AISI/SAE 4140.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
DIN	<i>Deutscher Institut für Normung</i>
DRX	Difração de raios-X
EDS	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ISO	<i>International Standards Organization</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
PUCPR	Pontifícia Universidade Católica do Paraná
pH	Potencial hidrogeniônico
PHT	Pós-tratamento térmico
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	BORETAÇÃO TERMOQUÍMICA	18
2.2	NÍQUEL QUÍMICO.....	26
2.2.1	Condição inicial da superfície do substrato	26
2.2.2	Composição do banho	26
2.2.3	Temperatura do banho	28
2.2.4	pH do banho	29
2.2.5	Teor de fósforo	30
2.2.6	Idade do banho	31
2.2.7	Pós-tratamento térmico	32
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
3.2	BORETAÇÃO	33
3.3	DEPOSIÇÃO DO NÍQUEL QUÍMICO	35
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	36
3.5	ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO	36
3.6	ENSAIO DE TRIBOLOGIA	36
3.7	ENSAIO DE TRIBOCORROSÃO	37
3.8	ENSAIO DE CORROSÃO	37
3.9	ENSAIO DE RUGOSIDADE	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE BORETAÇÃO	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL E MICROESTRUTURAL	40
4.3	NANOINDENTAÇÃO.....	45
4.4	TRIBOLOGIA.....	48
4.5	TRIBOCORROSÃO.....	52
4.6	CORROSÃO.....	57
4.7	TAXA DE DESGASTE	59

CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

A exploração dos reservatórios de petróleo e gás do pré-sal impõem novos desafios, sendo um deles o desenvolvimento de novos tratamentos de superfície para ampliar o ciclo de vida dos equipamentos e, conseqüentemente, minimizar os custos operacionais. As condições adversas na exploração de petróleo em águas ultraprofundas exigem uma compreensão mais detalhada dos mecanismos de degradação da superfície, principalmente quando expostas a ambientes corrosivos e ação tribológica simultaneamente (WOOD, 2007).

Diferentes estratégias de proteção como a deposição de NiP (TAHERI; OGUOCHA; YANNACOPOULOS, 2001; WOOD, 2007), nitretação (MIRJANI et al., 2012; PODGORNIK; VIŽINTIN; LESKOVŠEK, 1998) e revestimento obtidos através de PVD (CHEN et al., 2017; SHAN et al., 2016) estão sendo investigadas quanto à proteção a corrosão e proteção contra o desgaste. Outra possibilidade é a boretação que é um processo de tratamento superficial que ainda foi pouco explorado pela comunidade científica. Durante o desenvolvimento de materiais e técnicas de proteção para esses equipamentos, deve-se levar em conta também o fator econômico, devido à alta competitividade nesse setor industrial. Atualmente o aço AISI/SAE 4140 está entre os aços mais utilizados na indústria de petróleo, onde há necessidade de alta resistência, como em flanges, válvulas, corpos pressurizados, pistões de operação, entre outras (DECOCK; BURGELMAN, 2002). Além de ser um aço de fácil tratamento térmico e economicamente acessível.

Durante a aplicação em campo do aço AISI/SAE 4140, ele é exposto a diversos fatores corrosivos (NaCl, H₂S e CO₂) e abrasivos (areia e lama). Uma das estratégias de proteção utilizada atualmente é a aplicação do revestimento de níquel químico. O revestimento de níquel químico (NiP) é amplamente utilizado por apresentar uniformidade na espessura de recobrimento, boa resistência ao desgaste e excelente resistência à corrosão (MAINIER et al., 2013).

Mas para que ocorra a cristalização e a interdifusão do revestimento de níquel químico é necessário realizar um pós-tratamento térmico (PHT) que causa o amolecimento do aço e, conseqüentemente, a redução de suas propriedades mecânicas. Tendo em vista essa desvantagem do revestimento de níquel químico, algumas alternativas vêm sendo testadas para substituir o revestimento ou tentar reduzir a degradação das propriedades mecânicas do aço causadas pelo PHT. Uma

destas alternativas é a aplicação do tratamento superficial TRIPLEX, que consiste na nitretação do aço (substrato), seguida pela deposição de uma camada intermediária de NiP com tratamento térmico de interdifusão e, por último, da deposição de um filme fino composto de AlCrN. O tratamento TRIPLEX apresentou bons resultados ao reduzir as perdas das propriedades mecânicas resultantes do PHT e também apresentou bons resultados em relação à resistência à corrosão e ao desgaste (SOARES, 2016).

Outro possível substituto do revestimento de NiP é a proteção do aço a partir da boretação. A boretação é um processo eficaz de modificação superficial, no qual se verifica o aumento significativo da dureza superficial (1400 a 1800 HV_{0,1}) (SEN; SEN; BINDAL, 2005a) e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste dos aços (MAINIER et al., 2013).

A Boretação é um tratamento termoquímico, tipicamente realizado a temperaturas que variam de 850 °C a 1050 °C, em meio sólido, gasoso ou líquido rico em boro (BÉJAR; MORENO, 2006), no qual o boro difunde e se combina com o substrato formando uma camada de boreto de ferro. Essa camada pode ser composta por uma fase (Fe₂B) ou por duas fases (FeB + Fe₂B). A presença de uma camada de fase dupla (FeB + Fe₂B) não é desejável para aplicações industriais, uma vez, que cada camada possui propriedades muito diferentes, tais como coeficiente de expansão térmica (CET) e módulo de elasticidade; CET de FeB e Fe₂B é 23 e 8 x10⁻⁶ °C⁻¹, respectivamente, enquanto o módulo de elasticidade é 510 e 280 GPa, respectivamente. Essas incompatibilidades de propriedades podem gerar, durante a formação das camadas, tensões residuais, que ocorrem na interface entre (FeB + Fe₂B). Estas tensões residuais podem levar à formação e propagação de trincas na interface das duas fases (MARTINI et al., 2004; PAL et al., 2004).

Alguns autores investigaram a resistência ao desgaste (CARRERA-ESPINOZA et al., 2016; MOTALLEBZADEH et al., 2015; SEN; SEN; BINDAL, 2006; TABUR et al., 2009; ULUTAN et al., 2010) ou a resistência à corrosão (CAMPOS et al., 2006; JIANG et al., 2011; KARIOFILLIS; KIOURTSIDIS; TSIPAS, 2006; TAVAKOLI; MOUSAVI KHOIE, 2010) de superfícies boretadas, mas poucos estudos foram realizados levando em conta os dois mecanismos atuando simultaneamente no comportamento de tribocorrosão. Segundo Medvedovski, Jiang e Robertson a formação de boretos de ferro com elevada dureza durante o processo de boretação

termoquímica reduz significamente a taxa de desgaste durante ensaios de tribocorrosão. Podendo chegar a uma redução de até 200 vezes da taxa de desgaste em comparação ao aço não boretado. Mesmo em condições severas de operação, a camada boretada comprova ser resistente à abrasão e corrosão (MEDVEDOVSKI; JIANG; ROBERTSON, 2015).

Apesar de a boretação ter grande potencial de aplicação na área de extração de petróleo, ainda existem alguns desafios. Um deles é o controle dos parâmetros de boretação (tempo, temperatura e agente boretante) durante o processo, que influenciam diretamente na formação das camadas de boretos de ferro, espessura e uniformidade da camada formada. Este trabalho tem como proposta, produzir uma camada boretada monofásica sobre o aço AISI/SAE 4140 utilizando o processo de boretação termoquímica em meio sólido. Avaliar as propriedades mecânicas, o comportamento tribológico e tribocorrosivo, e também a resistência à corrosão. Além de analisar a possível substituição do revestimento de níquel químico pela camada boretada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Produzir uma camada boretada monofásica (Fe_2B) sobre o aço AISI/SAE 4140 e, posteriormente, avaliar suas propriedades mecânicas assim como o comportamento tribológico e tribocorrosivo comparando com o revestimento NiP.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Otimizar o processo termoquímico de boretação para produzir uma camada boretada monofásica (Fe_2B) sobre o aço AISI/SAE 4140;
- b) Avaliar as características microestruturais e químicas da camada boretada e compara-las com as do revestimento de níquel químico;
- c) Avaliar e comparar as propriedades mecânicas da camada boretada com as do revestimento de níquel químico;
- d) Avaliar e comparar o comportamento tribológico e tribocorrosivo da camada boretada com as do revestimento de níquel químico.
- e) Avaliar e comparar a resistência à corrosão da camada boretada com as do revestimento de níquel químico.

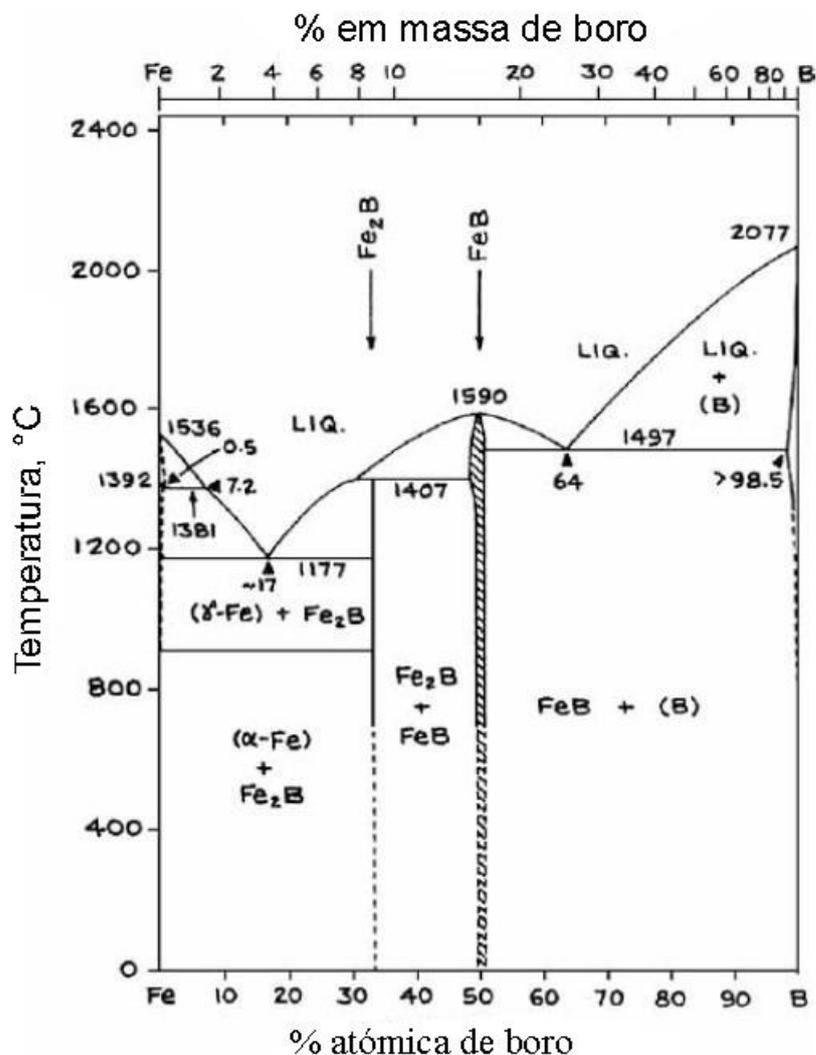
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BORETAÇÃO TERMOQUÍMICA

A boretação é um processo termoquímico que pode ser aplicado em diversos materiais ferrosos e não ferrosos. Este processo envolve o aquecimento do material a ser boretado entre 850 a 1050 °C, durante 1 a 12 h, envolvido em um agente boretante, podendo ele estar na forma sólida (pó ou pasta), líquida ou gasosa. Os agentes boretantes contêm como substância fornecedora de boro, ferro-boro, boro amorfo ou carbeta de boro (B_4C); como diluente, utiliza-se carbeta de silício (SiC) ou óxido de alumínio (Al_2O_3) e, como ativador, tetrafluorborato de potássio (KBF_4), tetrafluorborato de sódio ($NaBF_4$), tetrafluorborato de amônio ($(NH_4)_3BF_4$), cloreto de amônio (NH_4Cl), carbonato de sódio (Na_2CO_3), fluoreto de bário (BaF_2) ou bórax ($Na_2B_4O_7$). Durante o processo, átomos de boro se difundem para o substrato, formando boretos com os átomos e os elementos de liga do substrato. Devido à forte ligação covalente dos boretos formados, a camada formada possui alto ponto de fusão, elevada dureza e conseqüentemente alta resistência ao desgaste (WANG; CHUNG, 2013).

Durante a difusão dos átomos de boro para o interior da matriz metálica do substrato, de aço AISI/SAE 4140, ocorre a formação de boretos de ferro FeB e Fe_2B . A partir do diagrama de equilíbrio Fe-B da Fig.1, observa-se que a formação das diferentes fases de boretos de ferro dependem basicamente da temperatura e da porcentagem em massa de boro disponível do meio boretante (ULUTAN et al., 2010).

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio Fe-B.



Fonte: Adaptado de: (ALLAOU; BOUAOUADJA; SAINDERNAN, 2006).

A camada borexada pode ser monofásica, formada apenas por Fe₂B, ou bifásica, formada por FeB + Fe₂B. Em aplicações industriais, uma camada borexada constituída apenas pela fase Fe₂B geralmente é mais desejável, pois a fase Fe₂B é menos frágil e forma uma camada com tensões compressivas, que é preferível em superfícies com elevada dureza e baixa ductilidade (DAVIS, 2002). Outro aspecto a ser considerado, é que as duas fases apresentam comportamentos distintos, com diferenças significativas em seus módulos de elasticidade e coeficientes de expansão térmica. Essas incompatibilidades de propriedades podem gerar, durante a formação das camadas, tensões residuais, que ocorrem na interface entre as fases FeB e Fe₂B. Estas tensões residuais podem levar à formação e propagação de trincas na interface das duas fases, especialmente quando essas sofrem choques

térmicos ou mecânicos (DAVIS, 2002; MARTINI et al., 2004; PAL et al., 2004; WANG; CHUNG, 2013). Algumas dessas propriedades são apresentadas na Tabela 1.

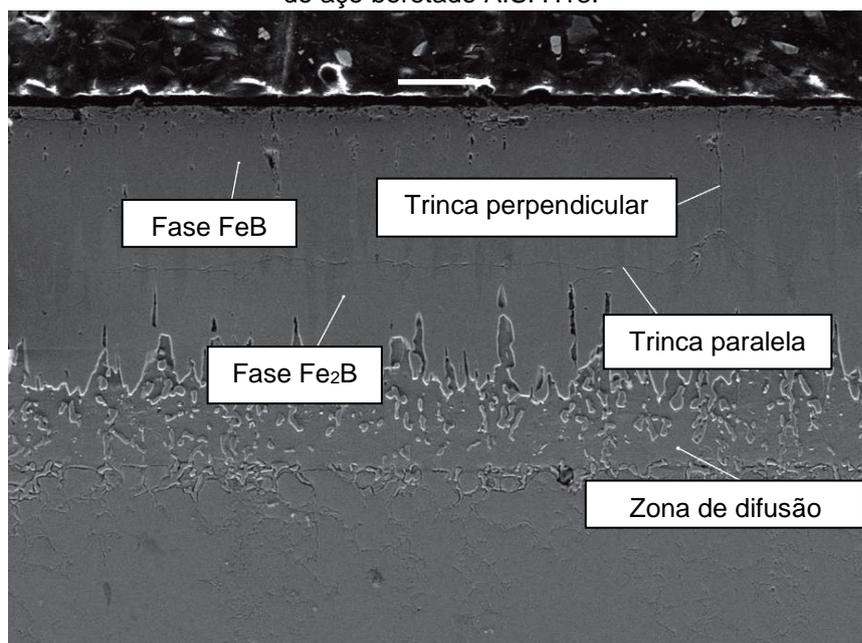
Tabela 1 – Propriedades das fases Fe₂B e FeB.

Propriedades	Fe ₂ B	FeB
Microdureza (GPa)	18-20	19-21
Módulo de elasticidade (GPa)	285-295	590
Densidade (g/cm ³)	7,43	6,75
Estrutura Cristalina	Tetragonal de corpo centrado	Ortorrômbica
Parâmetros de rede	a = 5,078 Å e c = 4,249 Å.	a = 4,053 Å, b = 5,495 Å e c = 2,946 Å
Coef. de expansão térmica	5,1 x 10 ⁻⁶ /°C	23 x 10 ⁻⁶ /°C

Fonte: (PAL et al., 2004).

Na Figura 2, pode-se observar que as trincas nas camadas boretadas podem ser paralelas ou perpendiculares à superfície. Trincas paralelas são geralmente resultantes da taxa de resfriamento após o processo de boretção e as trincas perpendiculares ocorrem geralmente em aços boretados com camadas espessas de Fe₂B e com alto índice de elementos de liga, durante o tratamento de têmpera (MITTEMEIJER; SOMERS, 2014).

Figura 2 – Imagem de MEV da seção transversal de trincas paralelas e perpendiculares à superfície do aço boretado AISI H13.



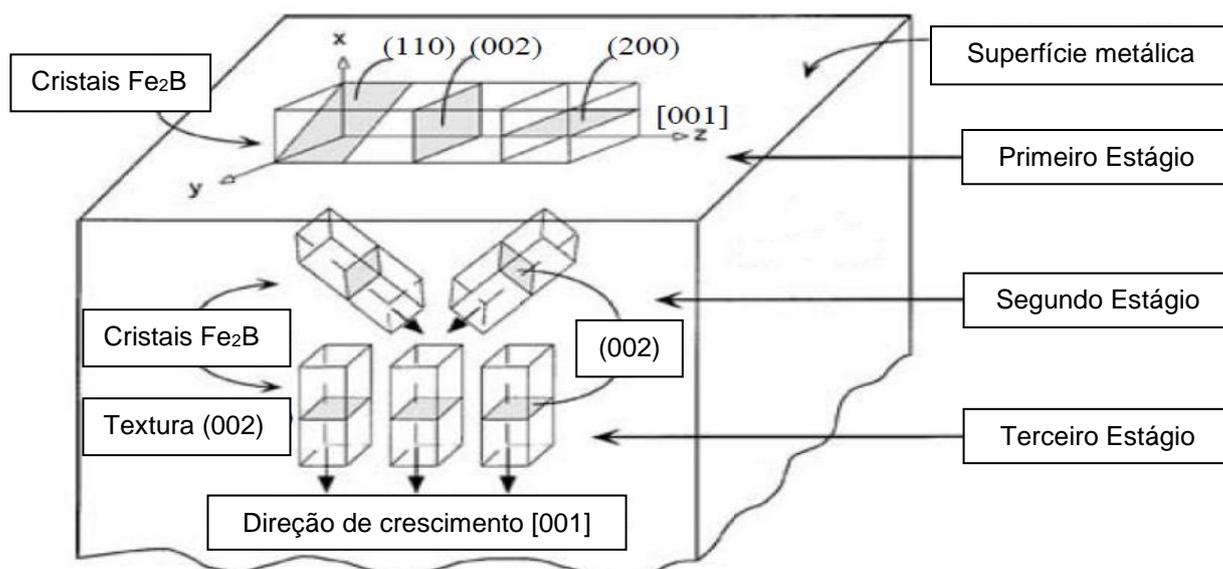
Fonte: Adaptado de: (MITTEMEIJER; SOMERS, 2014).

A evolução da camada boreta durante o processo termoquímico de boretação pode ser descrita em três estágios (MARTINI; PALOMBARINI; CARBUCICCHIO, 2004):

- Primeiro estágio – Ocorre o crescimento preferencial de cristais aciculares de Fe_2B na superfície do metal com seu eixo $[001]$ orientado predominantemente paralelo à superfície de reação, gerando uma camada de cristais com múltiplas orientações.
- Segundo estágio – Com o aumento do número de cristais no primeiro estágio, uma maior quantidade de cristais de Fe_2B entram em contato com cristais adjacentes e são forçados a crescer para o interior do substrato metálico, mantendo sua forma acicular.
- Terceiro estágio – Cristais de Fe_2B formados entre cristais adjacentes são forçados a crescerem ao longo da direção de mínima resistência $[001]$, produzindo uma região mecanicamente compactada e com cristais Fe_2B orientados intensamente no plano (002) .

Os três estágios envolvidos na dinâmica de crescimento dos boretos de ferro estão esquematizados na Figura 3.

Figura 3 – Representação esquemática dos estágios de crescimento dos cristais de Fe_2B .



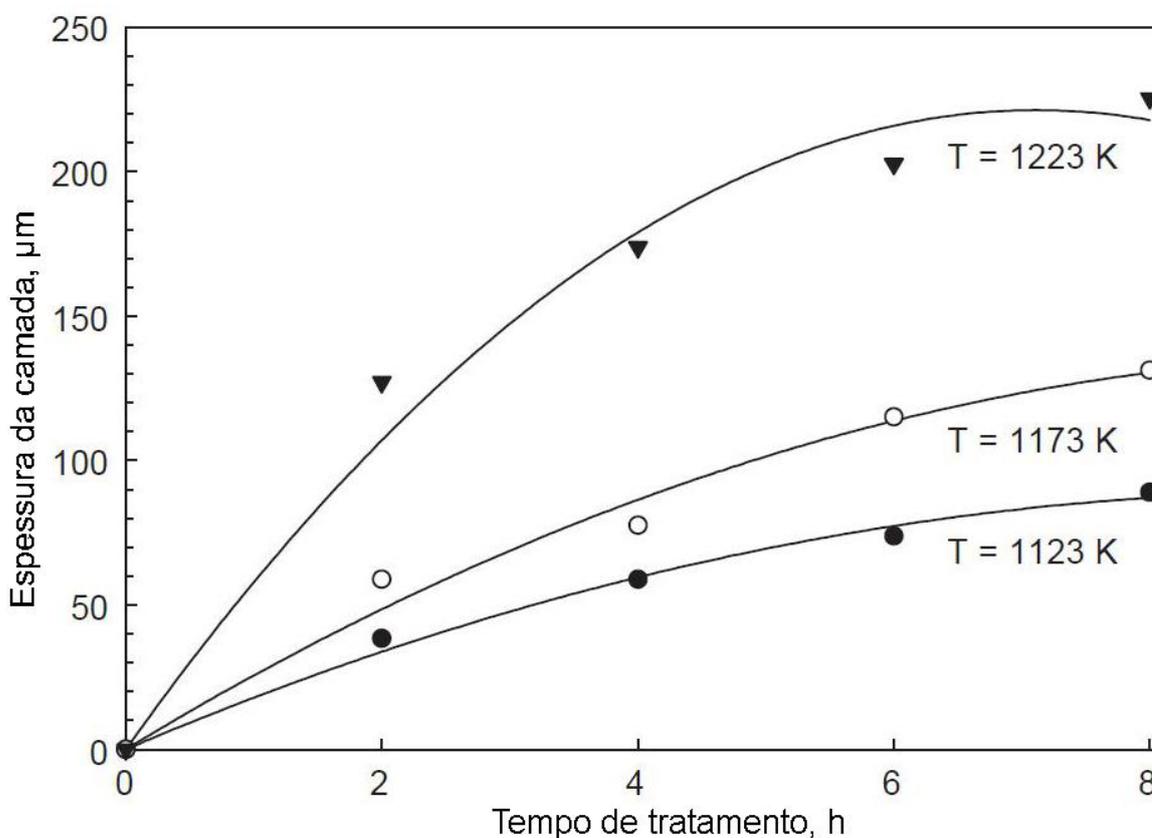
Fonte: Adaptado de: (MARTINI; PALOMBARINI; CARBUCICCHIO, 2004).

A morfologia, espessura e composição da camada boretada depende fortemente do tempo, temperatura e potencial de boro do tratamento termoquímico, além de ser afetada pela composição do substrato a ser boretado (SEN; SEN; BINDAL, 2005a).

Presumindo que o crescimento da camada boretada é controlado pela difusão (perpendicular à superfície do substrato) de boretos de ferro das camadas de FeB e Fe₂B, pode-se fazer uma relação parabólica entre o tempo de processo e a espessura da camada resultante. Quanto maior o tempo de processo, maior será a camada boretada, como observar-se na Equação 1, onde “d” é a espessura da camada boretada (μm), “t” é o tempo de processo (min) e “K” a constante de crescimento de boro (BRAKMAN; GOMMERS; MITTEMEIJER, 1989; GENEL, 2006; SEN; SEN; BINDAL, 2005a). Essa relação parabólica é esquematizada na Figura 4.

$$d^2 = Kt \quad (1)$$

Figura 4 – Espessura da camada boretada em função do tempo e temperatura do processo.

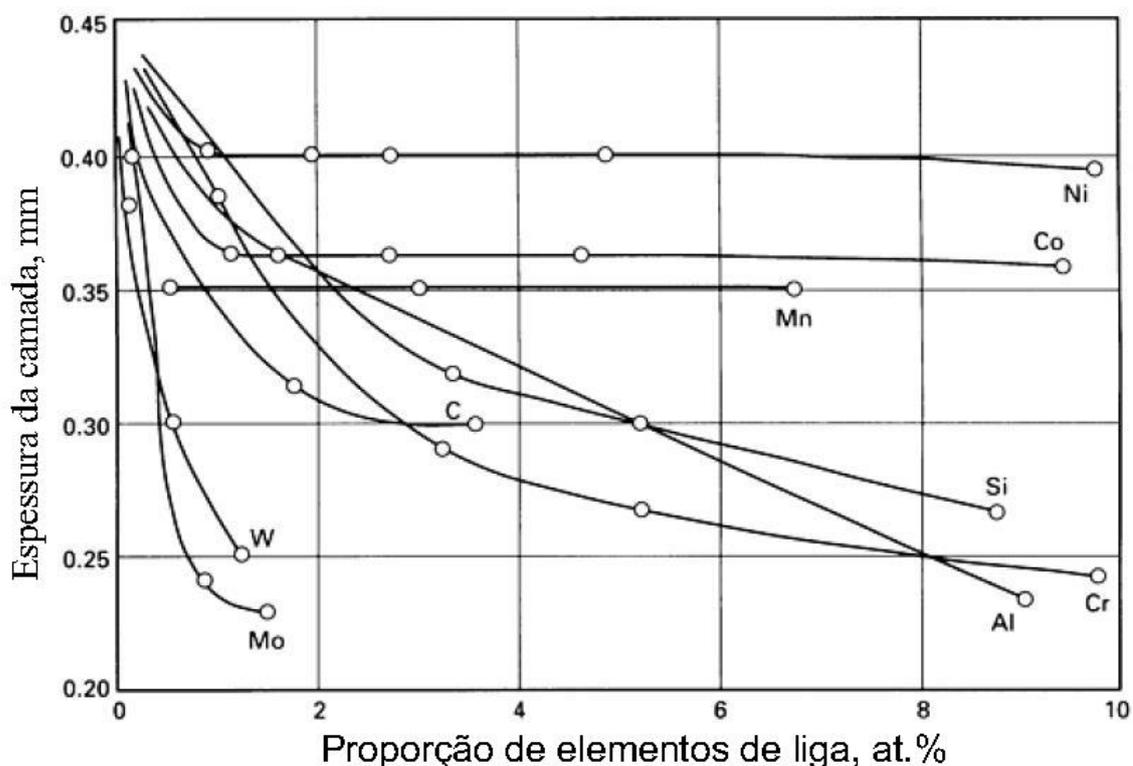


Fonte: (SEN; SEN; BINDAL, 2005a).

A espessura da camada boretada pode variar de 21 a 380 μm , dependendo do tempo e temperatura utilizados durante o tratamento (SEN; SEN; BINDAL, 2005b).

Outro fator que interfere diretamente na espessura e também na morfologia da camada, são os elementos de liga do substrato. Em aços com baixo teor de carbono, em ferro puro e em aços de baixa liga, a camada boretada apresenta uma camada mais espessa e com uma morfologia de “dente de serra” na interface camada/substrato (Fig. 6a). Com o aumento da concentração de elementos de liga e o aumento de carbono no substrato, essa morfologia de dente de serra fica menos evidente e a interface camada/substrato se torna menos espessa. Isto é resultante da tendência de alguns elementos de liga formarem uma barreira, impedindo a difusão do boro para o interior da matriz metálica e, assim, limitando o crescimento da camada (MERIÇ; SAHIN; YILMAZ, 2000; WANG; CHUNG, 2013). A Figura 5 mostra a influência da concentração dos elementos de liga dos aços na espessura da camada boretada.

Figura 5 – Efeito dos elementos de liga na espessura da camada boretada em aços.



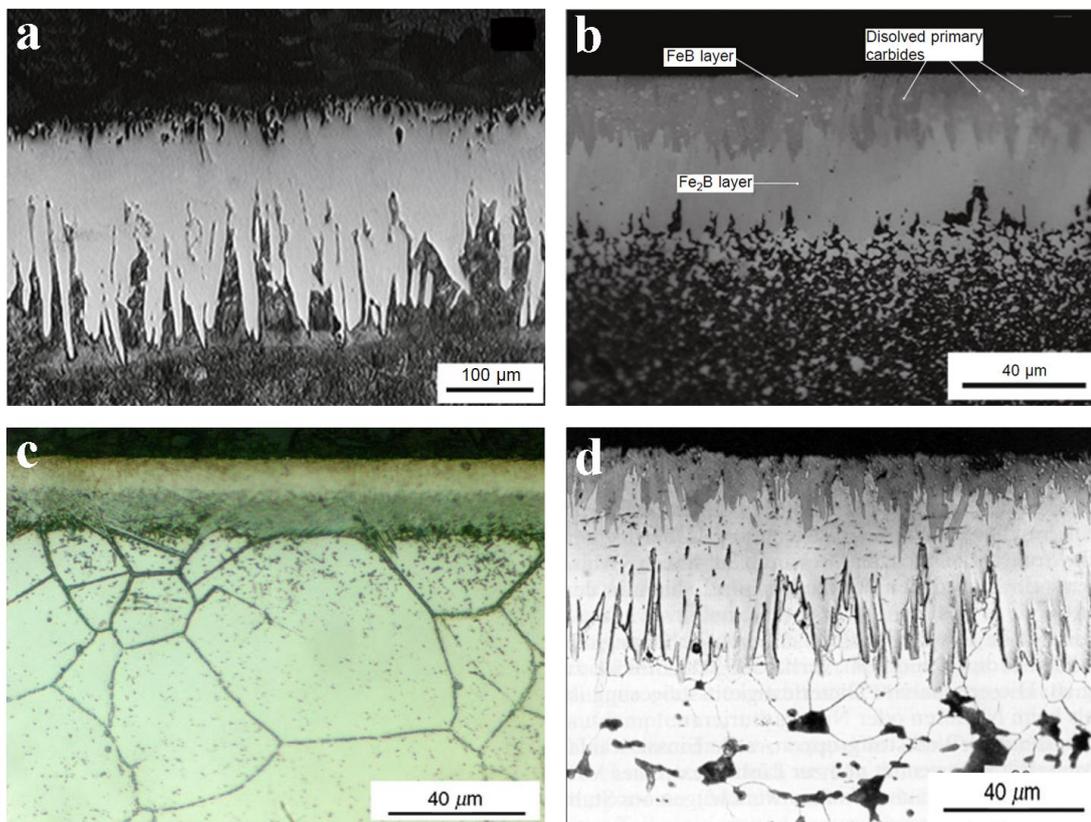
Fonte: (PAL et al., 2004).

O carbono não se dissolve de forma significativa e também não se difunde através da camada boretada. Ao longo do processo de boretção o carbono é empurrado em direção à matriz metálica, podendo formar um composto junto com o boro, denominado de borocementita ($\text{Fe}_3(\text{B,C})$). Da mesma forma que o carbono, o silício e alumínio não são solúveis na camada de boreto de ferro e, conseqüentemente, são forçados à frente da camada de Fe_2B podendo formar uma fase ferrítica composta por $\text{FeSi}_{0,4}\text{B}_{0,6}$ ou Fe_5SiB_2 . Esta zona ferrítica sob a camada boretada, tem dureza inferior ao substrato, gerando o efeito conhecido como “*egg shell effect*”, que é a formação de uma camada “mole” entre a camada boretada e o substrato. Esse efeito pode causar a falha da camada de boreto e, por conseqüência, diminuir sua resistência ao desgaste (PAL et al., 2004).

Em aços contendo alto teor de níquel, ocorre a redução da morfologia de dente de serra e a diminuição da profundidade, resultando em uma camada mais regular e fina. O níquel se concentra sob a camada boretada, difunde na camada Fe_2B e, em alguns casos, favorece a precipitação de Ni_3B na camada de FeB . Também acontece a forte segregação do níquel para a superfície da camada de Fe_2B (DAVIS, 2002).

O cromo modifica consideravelmente as propriedades e a estrutura dos boretos de ferro. Com o aumento do teor de cromo no substrato, ocorre um efeito similar ao observado para o níquel, ou seja, ocorre a formação de uma interface camada/substrato plana, diminuição da espessura da camada e a produção de produtos ricos em cromo (Fig. 6c). Os produtos resultantes da reação do cromo com o boro podem ser compostos binários (Cr-B) e/ou ternários (Fe-Cr-B). Também pode ocorrer a substituição do ferro por cromo nos compostos FeB e Fe_2B da camada, podendo ocorrer a formação dos boretos mistos $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ ou $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$. Outros elementos de liga como manganês (Mn), tungstênio (W), molibdênio (Mo) e vanádio (V) também reduzem a espessura da camada e promovem a formação de uma interface camada/substrato plana (Fig. 6b) (PAL et al., 2004). Na Figura 6, pode-se observar como a composição do substrato altera a microestrutura da camada boretada, podendo gerar uma camada mais espessa e com morfologia de “dente de serra” ou uma camada menos espessa e com uma interface camada/substrato mais plana.

Figura 6 – Seção transversal de diferentes substratos boretados, mostrando a influência da composição do substrato na morfologia e espessura da camada boretada. (a) Aço com médio/baixo teor de carbono, (b) Aço rápido ligado ao tungstênio, molibdênio e vanádio, (c) Aço inox, ligado ao cromo-níquel e (d) Aço com baixo teor de carbono.



Fonte: Adaptado de: (CAMPOS-SILVA et al., 2012; KRASDEV, 2012; MITTEMEIJER; SOMERS, 2014; WANG; CHUNG, 2013).

2.2 REVESTIMENTO DE NÍQUEL QUÍMICO

O revestimento de níquel químico (NiP) apresenta um amplo campo de aplicação, principalmente nas indústrias petrolífera, aeronáutica, eletrônica e alimentícia, por depositar-se em materiais condutores e não condutores. O NiP tem como principais características: elevada uniformidade na deposição, baixa porosidade, baixo coeficiente de atrito, boa resistência ao desgaste abrasivo e excelente resistência à corrosão (BAUDRAND, 1983; GUTZEIT, 1956; HAJDU; ZABROCKY, 2000; SCHENZEL; KREYE, 1990).

Devido ao conjunto dessas propriedades, o revestimento autocatalítico de níquel químico é amplamente aplicado em equipamentos e estruturas utilizadas na extração de petróleo em águas ultra profundas.

As propriedades do revestimento resultante são diretamente influenciadas pelos seguintes fatores:

- Condição inicial da superfície do substrato;
- Composição, temperatura, pH e idade do banho;
- Temperatura e tempo de pós-tratamento.

2.2.1 Condição inicial da superfície do substrato

A condição inicial da superfície interfere na aderência, morfologia e na estrutura do revestimento. Para obter um revestimento com menor número de poros e, conseqüentemente, mais resistente à corrosão, a superfície que será recoberta deve ser lisa, isenta de poros e defeitos (MALLORY; HAJDU, 1990).

2.2.2 Composição do banho

A composição básica do banho consiste em agente redutor, sais de níquel, complexantes, ativadores e estabilizadores (MATTANA, 2008). Na Tabela 2 são listados os componentes presentes em um banho autocatalítico de NiP e suas respectivas funções.

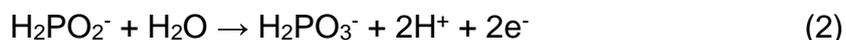
Tabela 2 – Lista de componentes do banho autocatalítico de NiP e suas funções.

Componente	Função
Agente Redutor	Fornecer os elétrons para reduzir o metal
Agentes tamponantes	Controlar o pH
Complexantes	Estabilizar a solução
Sais de níquel	Fornecer o metal a ser depositado
Estabilizadores	Evitar a decomposição espontânea do banho
Reguladores de pH	Auxiliar no controle do pH
Aceleradores	Ativar o agente redutor

Fonte: (CARDOSO, 2006; SOARES, 2016)

O revestimento de NiP é obtido por uma reação autocatalítica que pode ser descrita em quatro etapas (BRENNER; RIDDELL, 1946; CARDOSO, 2006; MALLORY; HAJDU, 1990):

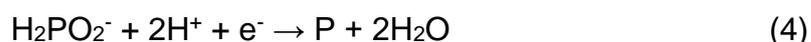
1. Inicialmente acontece a oxidação dos íons de hipofosfito (H_2PO_2^-), transformando-se em ortofosfito (H_2PO_3^-), mais dois íons de hidrogênio e mais dois elétrons.



2. Em seguida ocorre a atração dos dois elétrons em direção à superfície, onde ocorre a redução dos íons de níquel para a formação do depósito.



3. Devido à redução de íons de hipofosfito ocorre a deposição de uma pequena quantidade de fósforo.



4. Essa redução de íons também resulta na formação de gás hidrogênio.

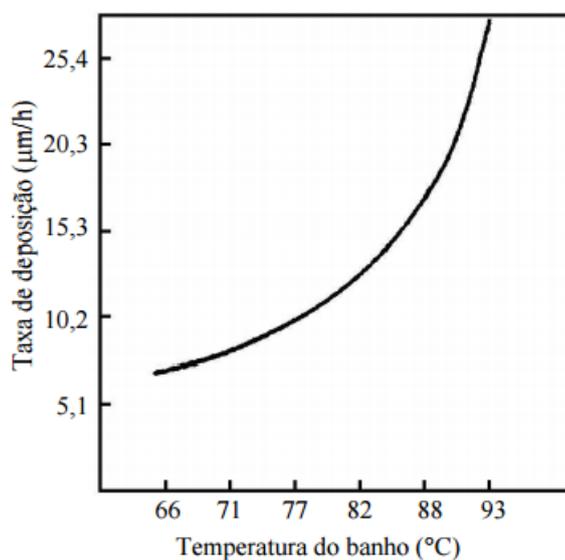


Do mesmo modo que a composição do banho tem influência sobre o processo de deposição, a temperatura e o pH também têm impacto no processo, e devem ser controlados. Esses dois fatores alteram a solubilidade dos sais, resultando no aumento ou na diminuição da velocidade das reações envolvidas. A velocidade das reações define a taxa de deposição, o teor de fósforo e a qualidade do revestimento.

2.2.3 Temperatura do banho

A temperatura do banho determina a taxa de deposição, conforme ilustrado na Figura 7. Observa-se que quanto menor a temperatura, menos energia é fornecida para a reação química de redução, menores as taxas de deposição. Em contrapartida, temperaturas muito altas podem produzir subprodutos, gerando instabilidade no banho que resulta na sua decomposição e em porosidade excessiva do revestimento. Por isso a temperatura dos banhos é mantida, geralmente, entre 85 °C e 90 °C (BRENNER; RIDDELL, 1946; KUNDU; DAS; SAHOO, 2014; MALLORY; HAJDU, 1990).

Figura 7 – Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição do revestimento de NiP.

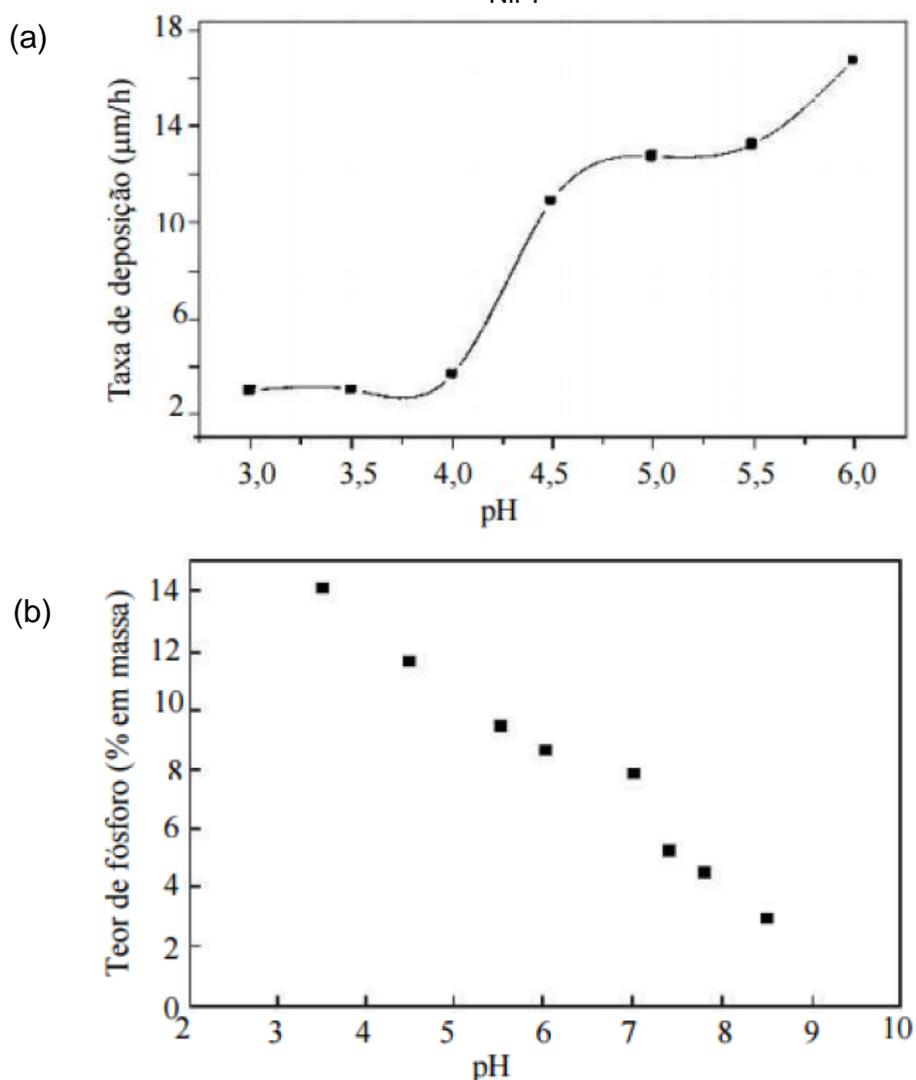


Fonte: Adaptado de: (MALLORY, 1979).

2.2.4 pH do banho

Os banhos utilizados na indústria são, geralmente, ácidos, com pH entre 4,5 e 5,0 (MALLORY, 1979). Banhos ácidos resultam em maior taxa de deposição, maior estabilidade e maior facilidade de controle do processo, permitindo a obtenção de revestimentos relativamente finos com alto teor de fósforo sobre substratos metálicos (BALARAJU; SESHADRI, 1999; LAITINEN, 1981; SUDAGAR; LIAN; SHA, 2013). Na Figura 8, pode-se observar a influência que o pH tem sobre a taxa de deposição e também sobre o teor de fósforo.

Figura 8 – Efeito do pH sobre (a) a taxa de deposição e sobre (b) o teor de fósforo do revestimento NiP.



Fonte: Adaptado de: (LIU; GAO; YANG, 2002; SONG; YU, 2002).

2.2.5 Teor de fósforo

O teor de fósforo do revestimento de NiP, determina sua resistência à corrosão. Quanto maior o teor de fósforo presente no revestimento, maior será sua resistência à corrosão. Segundo a norma ISO 4527:2003 o revestimento de NiP pode ser classificado em cinco tipos segundo o seu teor de fósforo e sua finalidade (Tabela 3).

Tabela 3 – Aplicações de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo.

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

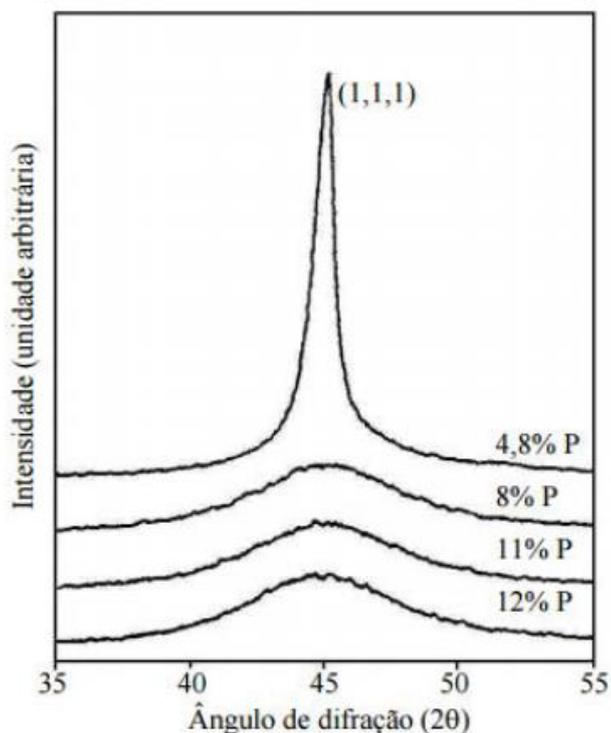
Fonte: (ISO:4527, 2003).

O teor de fósforo (P) também tem influência na microestrutura resultante do revestimento. Segundo Lo et al., Sugita e Ueno, os revestimentos de níquel químico com teor de fósforo inferior a 8% tendem a ter uma microestrutura cristalina em que ocorre a diminuição gradativa dos grãos. (LO et al., 1993; SUGITA; UENO, 1984).

Revestimentos com teores superiores a 8% de fósforo tendem a ser amorfos, pois quantidades maiores de fósforo impedem a nucleação do níquel de estrutura cúbica de face centrada (BALARAJU; SANKARA NARAYANAN; SESHADRI, 2006).

Observa-se nos difratogramas na Figura 9, a formação de um pico bem definido para revestimentos com 4,8% de P, indicando a presença de uma fase cristalina. Para as demais quantidades de fósforo nota-se a presença de halos amorfo, evidenciando uma estrutura amorfa do revestimento.

Figura 9 – Difratogramas de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo.



Fonte: Adaptado de: (LO et al., 1993).

Segundo Duncan e Lo et al. a estrutura amorfa é livre de contornos de grão e de defeitos cristalinos, assim reduzindo pontos propícios à corrosão. Revestimentos com teor de fósforo acima de 11% podem ser considerados passivos à corrosão (DUNCAN, 1996; LO et al., 1993).

2.2.6 Idade do banho

Em processos industriais a vida útil do banho é medida através do número de *Metal turn over* (MTO). Durante o processo autocatalítico de deposição ocorre a diminuição da concentração dos íons de níquel no banho e se faz necessário a adição de quantidades sucessivas de sulfato de níquel de modo a controlar a concentração dos íons de níquel. Quando a quantidade de sulfato de níquel adicionada atinge a quantidade utilizada inicialmente na formulação do banho, diz-se que o banho atingiu 1 MTO. Segundo Cardoso, o limite da vida útil de um banho é 6 MTO, devido à redução da solubilidade do sulfato de níquel que acontece após cada reposição. Banhos com valores acima de 6 MTO, tornam-se instáveis e tendem a formar precipitados (CARDOSO, 2006).

2.2.7 Pós-tratamento térmico

O pós-tratamento térmico (PHT) realizado nos revestimentos de NiP, pode ser realizado em temperaturas que variam de 200 °C a 650 °C e por períodos de tempo variando de poucos minutos a 10 horas. Os principais tratamentos térmicos estabelecidos pelas normas ASTM B733, DIN 50 966 e ISO 4527, estão exibidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais pós-tratamentos térmicos realizados nos revestimentos de NiP.

Temperatura	Finalidade
200 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Reduzir as tensões residuais; • Diminuir a probabilidade de ocorrência de microtrincas; • Aumentar a resistência à corrosão.
400 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Aumentar a dureza; • Recristalização do níquel, podendo ocorrer o surgimento de microtrincas e fissuras.
500°C – 650 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Melhorar a adesão; • Formar um filme protetor e passivo de óxido de níquel na superfície, que ajuda a melhorar a resistência à corrosão intrínseca; • Formar uma camada de interdifusão entre o substrato e o revestimento, selando os poros passantes e reduzindo a porosidade.

Fonte: (ASTM B733, DIN 50 966 e ISO 4527).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No intuito de fazer uma análise e um comparativo eficaz entre as duas estratégias de proteção à corrosão, foi realizado o controle e ajuste dos parâmetros de cada processo para que a espessura resultante da camada boretada e do revestimento de NiP fossem similares. Os tratamentos térmicos também seguiram a mesma metodologia para ambos os processos e foram realizados em temperaturas semelhantes, mas sem prejudicar as características de cada processo.

Assim foi possível fazer uma melhor avaliação da possível substituição do revestimento de NiP pela camada boretada.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram obtidas a partir de uma barra, de aço AISI/SAE 4140, com diâmetro de 1 polegada. A Tabela 5 mostra a composição do aço AISI/SAE 4140. A barra foi cortada por eletroerosão a fio em discos com 10 mm de espessura. A superfície das amostras foi lixada sequencialmente com lixa de SiC até a granulometria 500, para se obter a padronização da superfície das amostras antes dos tratamentos superficiais.

Tabela 5 – Composição química do aço AISI/SAE 4140.

%p C	%p Mn	%p Si	%p Cr	%p Mo	%p P	%p S
0,40	0,84	0,23	1,04	0,17	0,018	0,027

Fonte: Gerdau, 2016.

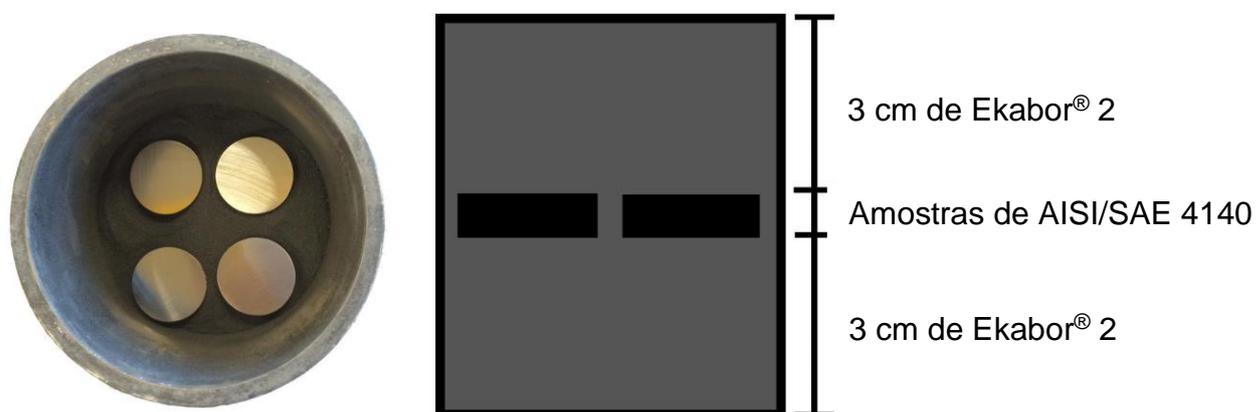
3.2 BORETAÇÃO

Neste trabalho foi utilizado o processo de boretação em meio sólido, utilizando o agente boretante comercial em pó Ekabor[®] 2, com uma composição aproximada de 5%p B₄C, 5%p KBF₄ e 90%p SiC. Esse método de boretação foi escolhido por ser um processo bastante simples, seguro e economicamente viável para um volume pequeno de amostras (BÉJAR; MORENO, 2006; PAL et al., 2004).

A partir da literatura e *know-how* do fabricante do agente boretante, sabe-se que a presença de uma fase única de boreto de ferro (Fe₂B) apresenta melhor desempenho em aplicações tribológicas (CIMENOGLU; ATAR; MOTALLEBZADEH, 2014; MARTINI et al., 2004; YU et al., 2005). Para produzir uma camada com uma

fase única de boreto de ferro (Fe_2B) foi realizada uma série de experimentos, onde foi avaliada a influência do tempo e da taxa de resfriamento na formação da camada resultante. O processo termoquímico de boretação foi realizado em meio sólido, utilizando o agente boretante comercial Ekabor[®] 2 em pó fornecido pela empresa BorTec. Na primeira etapa do processo de boretação, o fundo do cadinho de aço inox foi preenchido com uma camada de 3 cm de Ekabor[®] 2; em seguida quatro amostras foram acondicionadas sobre o pó e seu entorno também foi preenchido com o agente boretante, conforme é esquematizado na Fig. 10. Depois do preenchimento do cadinho, ele então foi selado, levado a um forno de resistência elétrica e submetido ao tratamento térmico a 900 °C, à pressão atmosférica. Foram realizados tratamentos com tempos variando de 30 a 180 minutos, enquanto o resfriamento foi feito de duas maneiras: resfriando as amostras dentro do forno ou retirando as amostras do cadinho imediatamente após o tratamento térmico e deixando-as esfriar ao ar. Posteriormente, as amostras boretadas foram austenitizadas a 850 °C, resfriadas em óleo e revenidas a 600 °C por 1 h.

Figura 10 – Esquema do arranjo das amostras dentro do cadinho para boretação.



Fonte: Autor, 2018.

3.3 DEPOSIÇÃO DO NÍQUEL QUÍMICO

Previamente à deposição do níquel químico, as amostras foram temperadas a 850 °C durante 1 h e resfriadas em óleo para, então, o NiP ser depositado sobre sua superfície. As superfícies superior e inferior das amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 500 e em seguida foram limpas em banho ultrassônico por 10 min com álcool etílico e por 10 min com acetona. Na sequência as amostras foram mergulhadas durante 2 h em um banho (solução aquosa) aquecido a 90 °C ± 2 °C, com pH mantido a 4,8 ± 0,1. Neste trabalho foi utilizado sulfato de níquel como fonte de íons metálicos e hipofosfito de sódio como agente redutor, sendo esses os componentes mais comuns utilizados nos banhos para a deposição autocatalítica de níquel químico. Adicionalmente, foi utilizado Ácido Succínico e Ácido Málico como agentes responsáveis por retardar a velocidade de deposição (reduz a porosidade do revestimento), Tiouréia como agente estabilizador e, por fim, o Hidróxido de Amônia como regulador do pH da solução (MAINIER; TAVARES; SANDRES, 2007; NEIVA et al. 2006). A composição exata do banho está exposta na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição do banho NiP.

Composição do banho	
Componente	Concentração
Sulfato de Níquel (g/L)	34
Hipofosfito de Sódio (g/L)	35
Ácido Málico (g/L)	35
Ácido Succínico (g/L)	10
Hidróxido de Amônio (mL)	50
Tiouréia (g/L)	0,001

Fonte: (G. NEIVA et al., 2006).

Após a deposição do níquel químico os corpos de prova passaram por um pós-tratamento térmico (PHT), onde as amostras foram mantidas a 600 °C durante 4h, para que ocorresse a cristalização e a interdifusão do revestimento. O pós-tratamento também aumenta a dureza, a adesão e a resistência à abrasão e corrosão do revestimento. (ISO 4527:2003; LEÓN et al., 2010; RABIZADEH; ALLAHKARAM; ZAREBIDAKI, 2010; SAHOO; DAS, 2011; SRIBALAJI et al., 2015).

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para realizar a análise microestrutural, as amostras foram cortadas para expor sua seção transversal. A superfície e a seção transversal dos discos foram lixadas, sequencialmente, até a lixa de carbetto de silício (SiC) de granulometria 1200. Em seguida as superfícies foram polidas com Alumina (1 μm) e posteriormente lavadas e secas. As morfologias da superfície e da seção transversal foram investigadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura TESCAN-VEGA3 (MEV).

A estrutura cristalina foi analisada por Difração de raios-X (DRX) com ângulo de incidência rasante de 2° , usando um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação Cu-K α . A faixa de 2θ foi varrida de 10 a 100° a uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. A identificação dos picos de difração foi feita usando o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

3.5 ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO

Para avaliar as propriedades mecânicas das amostras, foi realizado o ensaio de nanoindentação nas amostras boretadas e nas amostras revestidas com NiP, utilizando-se um equipamento ZHN *Universal Nanomechanical Tester* com uma ponta de diamante Berkovich. Foram realizadas 15 indentações em cada amostra, executando três ciclos de carga e descarga, com taxa de carregamento constante de $6,662 \text{ mN/s}$, e aplicando um tempo de permanência de 10 s na carga máxima de 30 mN . As curvas carga-deslocamento foram analisadas segundo o método de Oliver-Pharr (OLIVER; PHARR, 1992), permitindo a determinação da dureza (H) e do módulo de Young (E).

3.6 ENSAIO DE TRIBOLOGIA

O ensaio tribológico foi realizado usando um Tribômetro (CSM Instruments) no modo rotativo (*ball-on-flat*). Utilizou-se uma esfera de Alumina (Al_3O_2) (6 mm de diâmetro) como contra-corpo. Os testes foram realizados com carga normal constante de 5 N . Trilhas com 3, 5 e 7 mm de raio foram geradas em cada amostra, com uma distância total de deslizamento de 250 m e velocidade linear de 3 cm/s . Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente ($24 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade

relativa entre 50 e 60%. Para examinar as trilhas de desgaste foi utilizado o MEV com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

3.7 ENSAIO DE TRIBOCORROSÃO

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados em uma célula eletroquímica instalada em um tribômetro (CSM Instruments), usando os mesmos parâmetros de teste utilizados para o ensaio tribológico citado na seção 3.6. As amostras foram submersas em 50 mL de solução de 3,5% de cloreto de sódio (NaCl), à temperatura ambiente, com uma área exposta de aproximadamente 500 mm².

Para estabilizar o potencial de circuito aberto, as amostras foram submersas por 30 min antes do início da ação de deslizamento e também permaneceram 30 min submersos após o fim do deslizamento.

As curvas de potencial de circuito aberto foram monitoradas utilizando um potenciostato (IviumStat) aplicando uma configuração com dois eletrodos, um eletrodo atuando como eletrodo de referência (Calomelano) e a amostra atuando como eletrodo de trabalho.

3.8 ENSAIO DE CORROSÃO

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas a partir de um potenciostato (IviumStat) conectado a uma célula eletroquímica composta por 3 eletrodos, um contra eletrodo de arame de platina, um eletrodo de referência de calomelano e um eletrodo de trabalho, que foi a área (0,28 cm²) da amostra exposta à solução de 3,5% NaCl. A velocidade de varredura utilizada foi de 5 mV/s em um intervalo de -1,0 V até 0,5 V.

O potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) foram obtidos através do software IviumSoft.

3.9 ENSAIO DE RUGOSIDADE

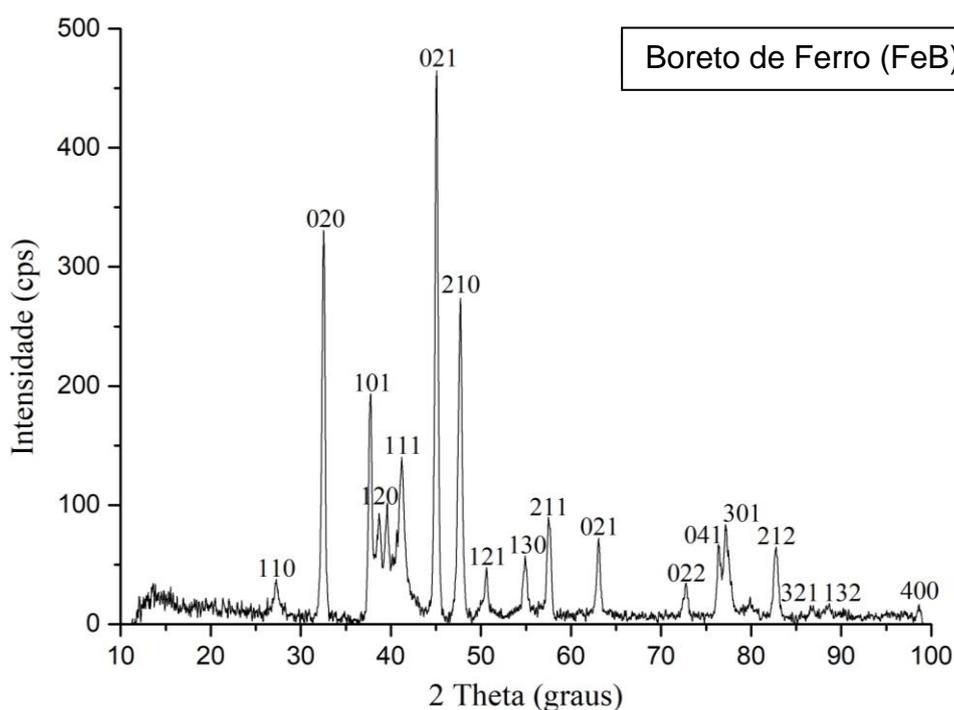
A rugosidade foi realizada em um perfilômetro de bancada (Taylor Hobson, Series 2), no laboratório de Metrologia da PUC-PR. Neste teste obteve-se a leitura da rugosidade média (R_a) e rugosidades máxima (R_y).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE BORETAÇÃO

Como discutido anteriormente, a produção de camadas boretadas depende praticamente de duas variáveis: temperatura e tempo de processo; e, dependendo da combinação destes dois parâmetros, a camada resultante pode ser formada por uma fase (Fe_2B) apenas ou por duas fases ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$). A primeira tentativa para obter uma camada monofásica (Fe_2B) foi feita mantendo a temperatura do processo de boretação fixa em $900\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 120 min e deixando as amostras esfriarem até a temperatura ambiente no forno. A análise do difratograma de raios-X da superfície destas amostras (Fig. 11), indicou a formação da camada de FeB .

Figura 11 – Difratograma da amostra boretada por 120 min.

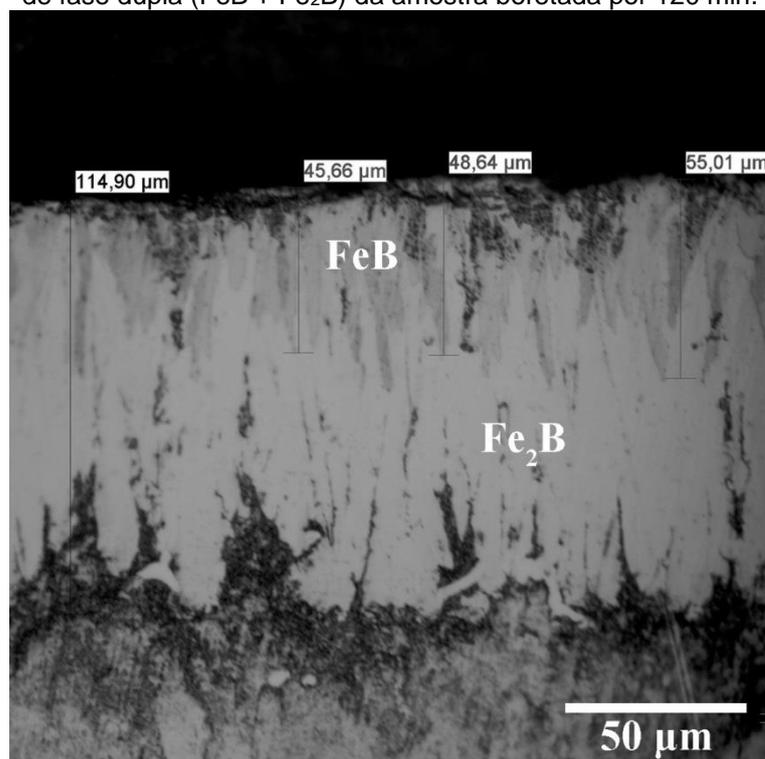


Fonte: Autor, 2018.

Entretanto, diferentemente do que é relatado na literatura sobre amostras submetidas ao processo termoquímico de boretação em meio sólido (JAIN; SUNDARARAJAN, 2002; TABUR et al., 2009; USLU et al., 2007), o resultado esperado seria a formação de uma camada de fase dupla ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$), observável utilizando-se a técnica de difração de raios-X em geometria de Bragg-Brentano.

Mesmo tendo-se usado diversos ângulos de incidência (2° , 5° , 7° e 10°), apenas a fase FeB pôde ser observada. Porém, a imagem da seção transversal, obtida por microscopia ótica (Fig. 12), revela que a camada boretada possui de fato uma microestrutura de fase dupla indesejada (FeB + Fe₂B). A não identificação da fase Fe₂B abaixo da fase FeB por DRX foi provavelmente devida à profundidade de penetração do feixe de raios-X ser menor que a espessura da camada de FeB.

Figura 12 – Micrografia ótica da camada de boreto de ferro mostrando a microestrutura da camada de fase dupla (FeB + Fe₂B) da amostra boretada por 120 min.



Fonte: Autor, 2018.

Após vários experimentos, variando o tempo de processo e as condições de resfriamento das amostras, conforme relacionado na Tabela 7, verificou-se que a melhor condição para obtenção de uma camada monofásica de Fe₂B foi aplicando um tempo de 45 min de processo a 900 °C e o resfriamento das amostras feito ao ar.

Tabela 7 – Relação dos parâmetros utilizados nos diversos processos de boretação com a camada e espessura resultante.

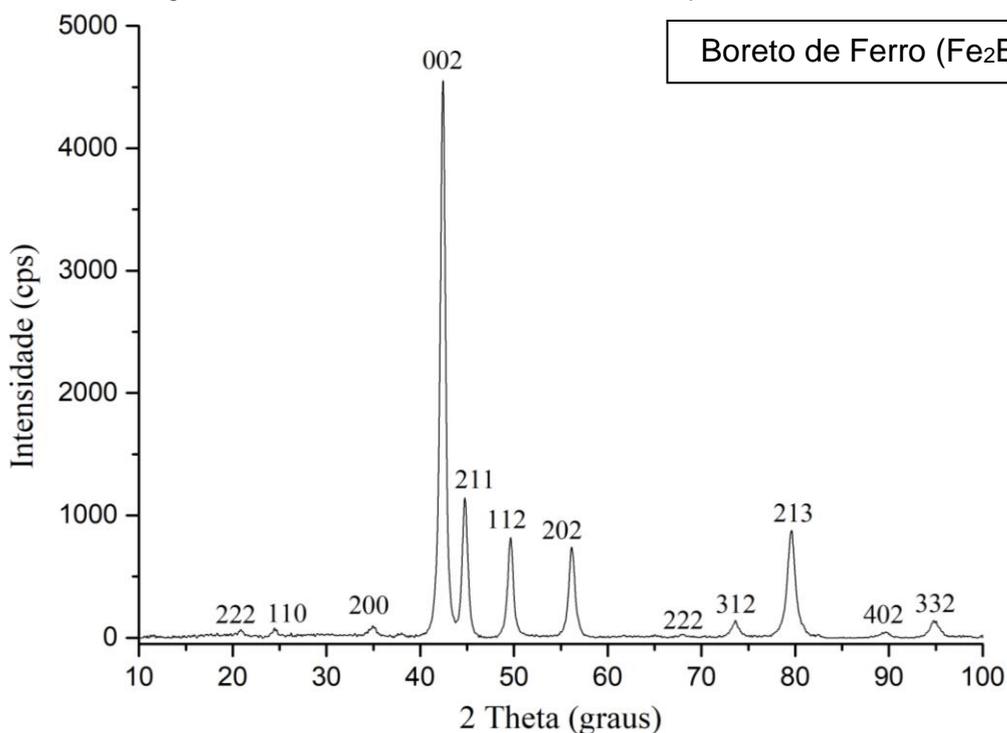
Tempo (min)	Tipo de resfriamento	Camada resultante	Espessura média da camada (μm)
180	Lento	FeB+Fe ₂ B	130
120	Lento	FeB+Fe ₂ B	115
60	Lento	FeB+Fe ₂ B	70
30	Lento	FeB+Fe ₂ B	31
30	Rápido	Fe ₂ B	31
45	Lento	FeB+Fe ₂ B	42
45	Rápido	Fe₂B	42

Fonte: Autor, 2018.

4.2 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL E MICROESTRUTURAL

A presença de apenas uma fase de boreto de ferro (Fe₂B) pôde ser constatada a partir do difratograma da superfície da amostra boretada por 45 min, apresentado na Fig. 13, onde apenas os picos relativos à fase Fe₂B foram observados. Esse resultado foi obtido através do controle do tempo de boretação e da taxa de resfriamento do processo.

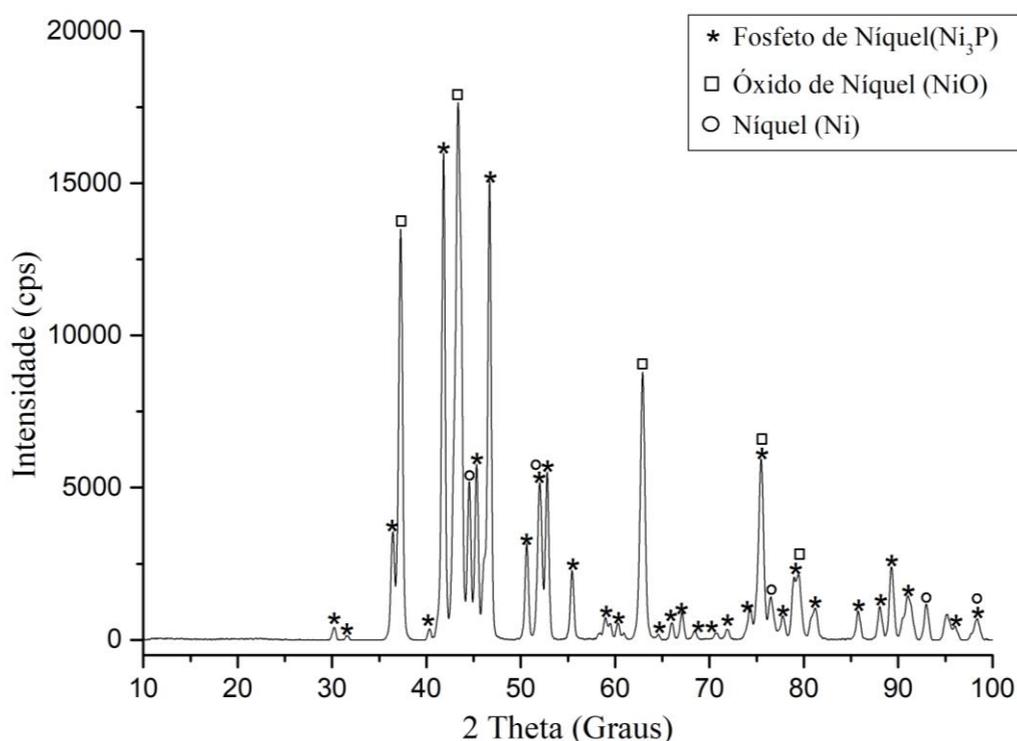
Figura 13 – Difratograma de raio-X da amostra 4140 boretada por 45 min a 900 °C e resfriada ao ar.



Fonte: Autor, 2018.

Nos resultados de DRX da amostra revestida com NiP, na Fig. 14, pode-se identificar picos de difração bem definidos da fase de Ni₃P, NiO e Ni, indicando que o pós-tratamento induziu a cristalização e a precipitação do intermetálico Ni₃P do revestimento, pois, de acordo com a literatura, em revestimentos que foram depositados usando os mesmos parâmetros desse trabalho, mas sem o pós-tratamento térmico, observa-se a presença de um halo amorfo, característico de materiais amorfos (SONG; YU, 2002).

Figura 14 – Difratoograma de raio-X da amostra revestida com NiP.

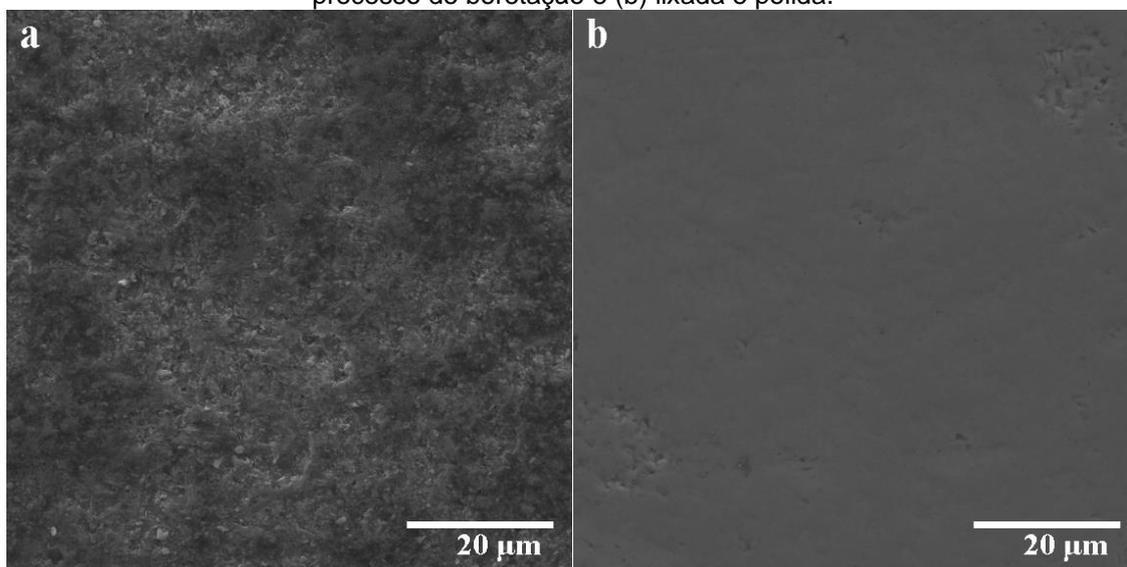


Fonte: Autor, 2018.

A topografia da superfície da amostra após o processo de boretação é apresentada na Fig. 15a. Pode-se verificar que a superfície da amostra boretada apresenta uma superfície oxidada e rugosa, com uma rugosidade medida (Ra) de, aproximadamente, 0,355 μm , sem evidências de trincas. Essa camada externa oxidada é facilmente removida por lixamento, como pode ser visto na Figura 15b. A superfície polida da amostra boretada, apresentada na Fig. 15b, foi obtida por lixamento sequencial até a lixa de granulometria 1200 e depois polimento com Alumina. Após o polimento, a rugosidade da superfície (Ra) foi reduzida para 0,010

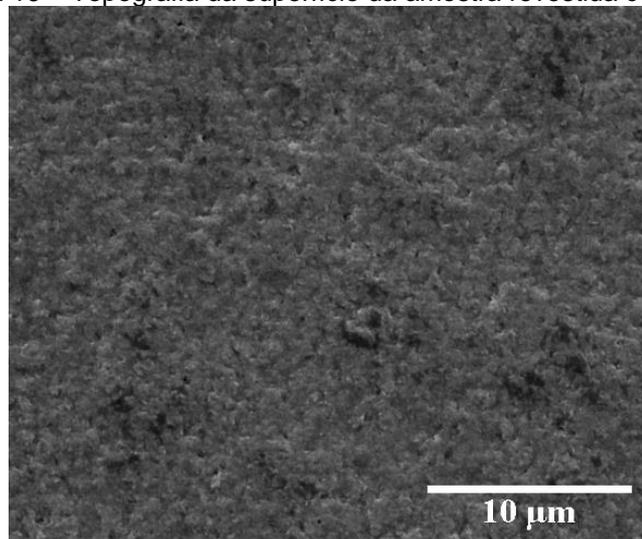
μm . Na Figura 16 pode-se observar a superfície da amostra revestida com NiP, sem trincas, com alta porosidade e com uma rugosidade (R_a) de $0,099 \mu\text{m}$.

Figura 15 – Topografia da superfície da amostra boretada por 45 min a 900°C , (a) diretamente após o processo de boretção e (b) lixada e polida.



Fonte: Autor, 2018.

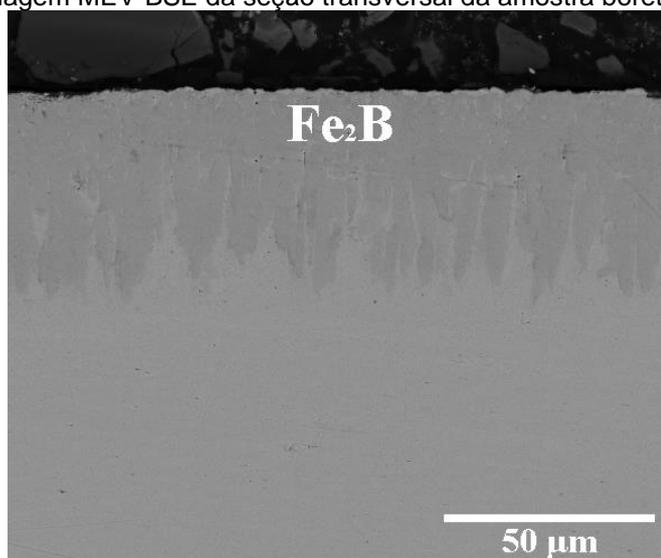
Figura 16 – Topografia da superfície da amostra revestida com NiP.



Fonte: Autor, 2018.

A imagem de MEV-BSE na Fig. 17 mostra a seção transversal da camada de boreto de ferro (Fe_2B). Pode-se observar uma camada de aspecto não uniforme com morfologia de dente de serra e espessura média de, aproximadamente, $42 \mu\text{m}$. Além disso, não são observados defeitos ou trincas na interface entre a camada boretada e o substrato (aço AISI/SAE 4140).

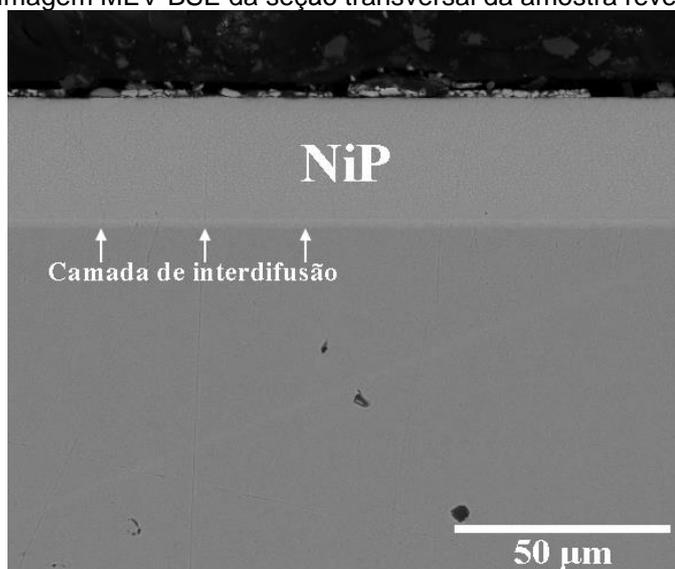
Figura 17 – Imagem MEV-BSE da seção transversal da amostra boretada por 45 min.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 18, verifica-se a seção transversal da amostra revestida com NiP, com espessura média de aproximadamente 31 μm. Nota-se que a camada de NiP tem uma uniformidade superior à da camada boretada, mostrando um bom controle dimensional da deposição autocatalítica de níquel, sendo esse um dos pontos fortes desse processo de deposição. Até mesmo quando um objeto possui uma geometria irregular é possível fazer a deposição de uma camada com espessura uniforme. Também pode ser observada na Fig. 18 a camada de interdifusão entre o revestimento e o substrato.

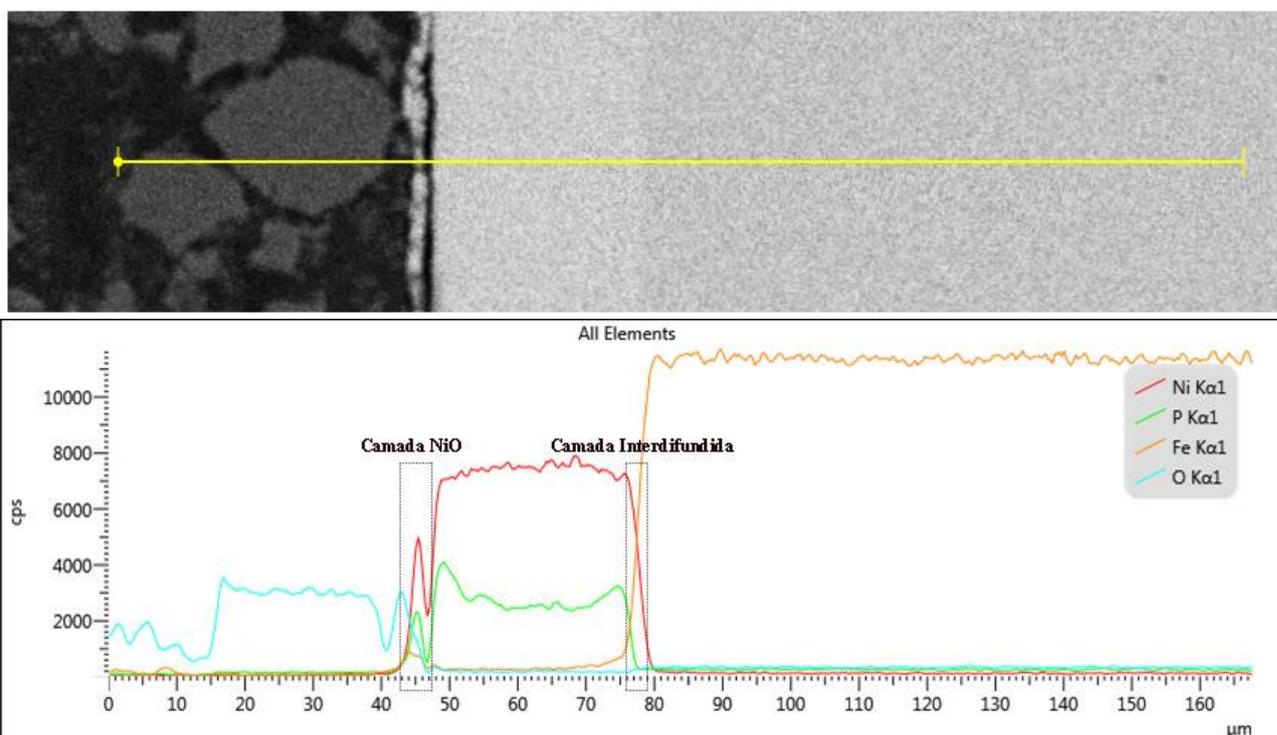
Figura 18 – Imagem MEV-BSE da seção transversal da amostra revestida com NiP



Fonte: Autor, 2018.

A partir da análise química semi-quantitativa obtida via EDS, percebe-se, no escaneamento em linha na Fig. 19, que no início do revestimento existe uma região onde Ni e O coexistem, formando uma camada de passivação de óxido de níquel. Apesar dessa camada ter apenas uma espessura de, aproximadamente, 2 μm , ela é fundamental na proteção à corrosão. Outro aspecto importante do revestimento autocatalítico de níquel fósforo é a formação da camada de interdifusão, que ocorre entre o níquel do revestimento e o ferro do substrato. Conforme Parker, 1981 e Beer, 1983 essa camada é bastante resistente e melhora a adesão do revestimento (PARKER, 1981; SADEGHI; LONGFIELD; BEER, 1983). Como pode-se observar na Fig. 19 essa camada tem de 2 a 3 μm .

Figura 19 – Escaneamento em linha da concentração dos elementos presentes na seção transversal da amostra revestida com NiP.

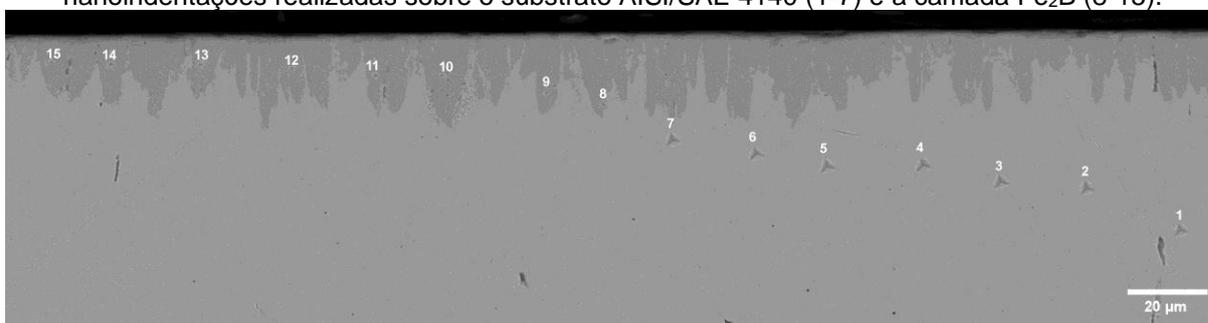


Fonte: Autor, 2018.

4.3 NANOINDENTAÇÃO

Para avaliar a dureza e o módulo de Young, foram realizadas diversas indentações na camada boretada, no revestimento de NiP e no substrato (AISI/SAE 4140). A Figura 20 mostra a posição e a sequência das indentações realizadas na seção transversal da amostra boretada. Inicialmente foram efetuadas indentações no substrato (1-7) e em seguida foram realizadas indentações na camada boretada Fe₂B (8-15).

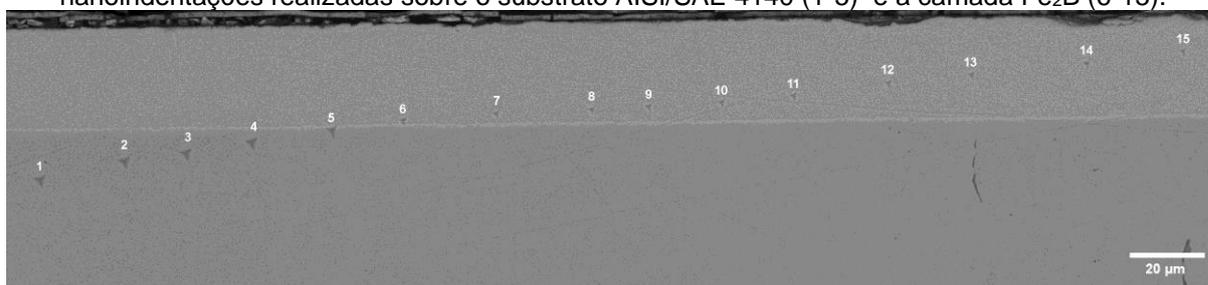
Figura 20 – Imagem do MEV-BSE da seção transversal da amostra boretada, expondo as nanoindentações realizadas sobre o substrato AISI/SAE 4140 (1-7) e a camada Fe₂B (8-15).



Fonte: Autor, 2018.

A Fig. 21 mostra as indentações realizadas na seção transversal da amostra revestida com NiP. As indentações enumeradas de 1 a 5 foram realizadas no substrato e as demais indentações foram executadas no revestimento de NiP.

Figura 21 – Imagem do MEV-BSE da seção transversal da amostra revestida com NiP, expondo as nanoindentações realizadas sobre o substrato AISI/SAE 4140 (1-5) e a camada Fe₂B (6-15).



Fonte: Autor, 2018

Na Tabela 8 são apresentados os valores de dureza e o módulo de Young do substrato (AISI/SAE 4140), da camada boretada e do revestimento de NiP. A elevada dureza da camada boretada é devida à forte ligação covalente do boreto de

ferro (Fe_2B). A elevada dureza do revestimento de NiP, mais que o dobro da dureza do substrato, é resultante da cristalização e precipitação de Fosfeto de níquel (Ni_3P) na estrutura da matriz cristalina do níquel, durante o pós-tratamento térmico (SRIBALAJI et al., 2016).

Os valores experimentais apresentados na Tabela 8 são consistentes com os valores reportados na literatura (PAL et al., 2004; RAMALHO; MIRANDA, 2005; SAHOO; DAS, 2011; SRIBALAJI et al., 2016), confirmando mais uma vez que a camada borexada é formada somente pela fase Fe_2B e que o pós-tratamento térmico realizado na amostra revestida com NiP, teve êxito na cristalização do revestimento.

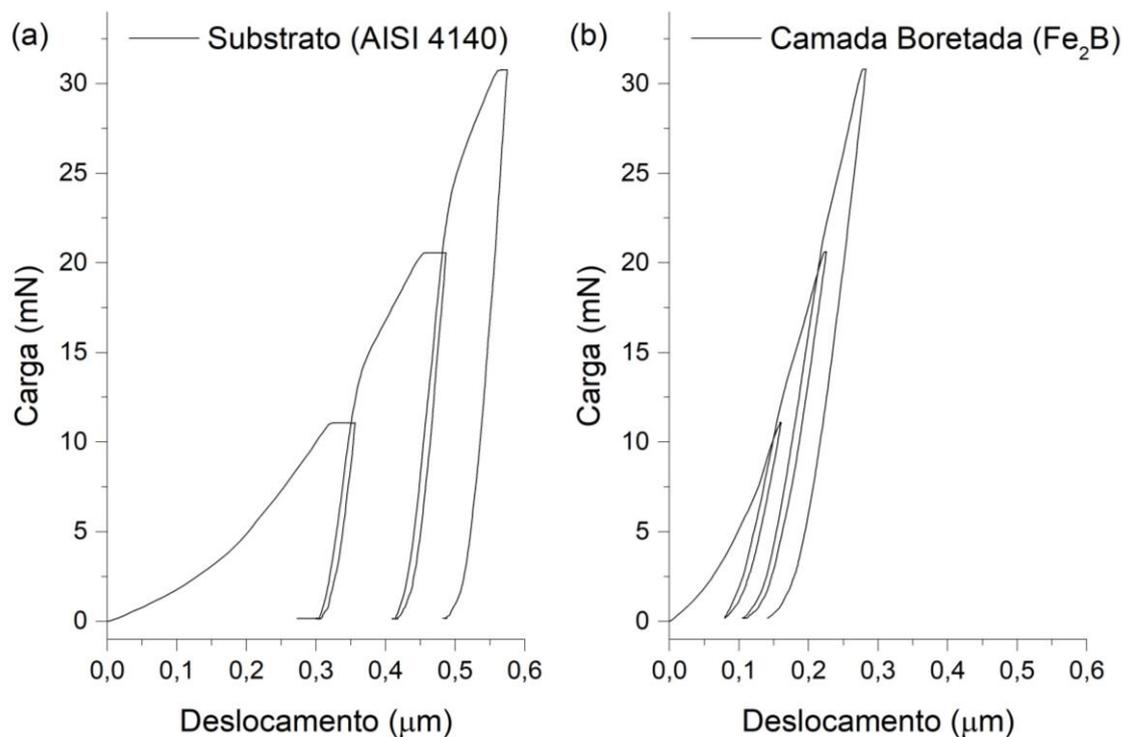
Tabela 8 – Dureza e módulo de Young da camada borexada, do revestimento de NiP e do substrato, obtidos por nanoindentação.

Posição da indentação	Dureza (GPa)	E (GPa)
Substrato (AISI/SAE 4140)	4,1 ± 0,1	224 ± 12
Camada borexada (Fe_2B)	17,0 ± 2,0	300 ± 36
Revestimento de NiP	8,8 ± 0,9	202 ± 24

Fonte: Autor, 2018

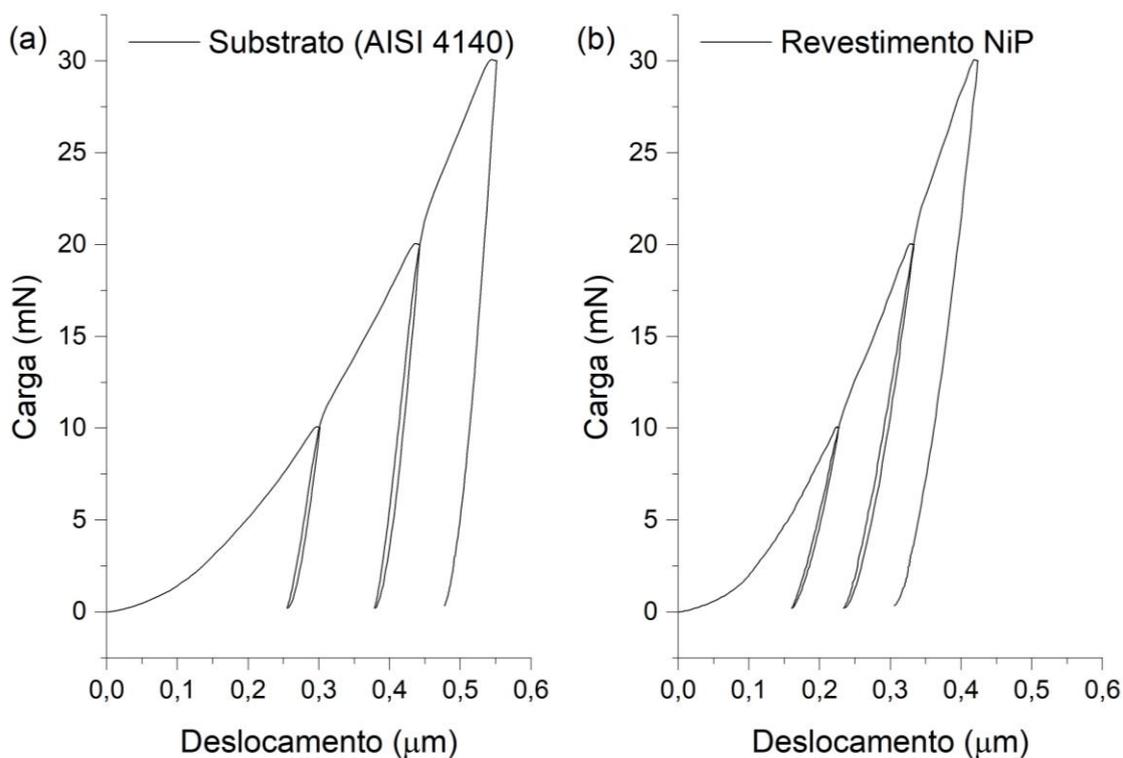
A partir dos gráficos de carga-deslocamento correspondentes das indentações no substrato (Fig. 22a) e na camada borexada (Fig. 22b), é possível verificar que após a aplicação de 3 ciclos de carga e descarga, a camada de Fe_2B apresenta menor deformação em comparação com o substrato. Isso mostra que a camada borexada possui elevada dureza e módulo de elasticidade, que resulta em uma camada muito resistente à deformação e muito rígida. Apesar do revestimento de NiP (Fig. 23b) mostrar um comportamento similar ao da camada borexada, exibindo menor deformação em relação ao substrato (Fig. 23a), o revestimento de NiP possui um módulo de elasticidade menor que o do substrato, o que resulta em uma camada mais dúctil. Apesar de uma camada mais dúctil absorver melhor impactos externos, e para muitas aplicações industriais ser a escolha favorável, em aplicações onde a resistência ao desgaste é mais importante, materiais mais rígidos tendem a ter um desempenho melhor.

Figura 22 – Gráfico carga-deslocamento do (a) substrato (AISI/SAE 4140) e da (b) camada boretada (Fe_2B).



Fonte: Autor, 2018.

Figura 23 – Gráfico carga-deslocamento do (a) substrato (AISI/SAE 4140) e do (b) revestimento NiP.



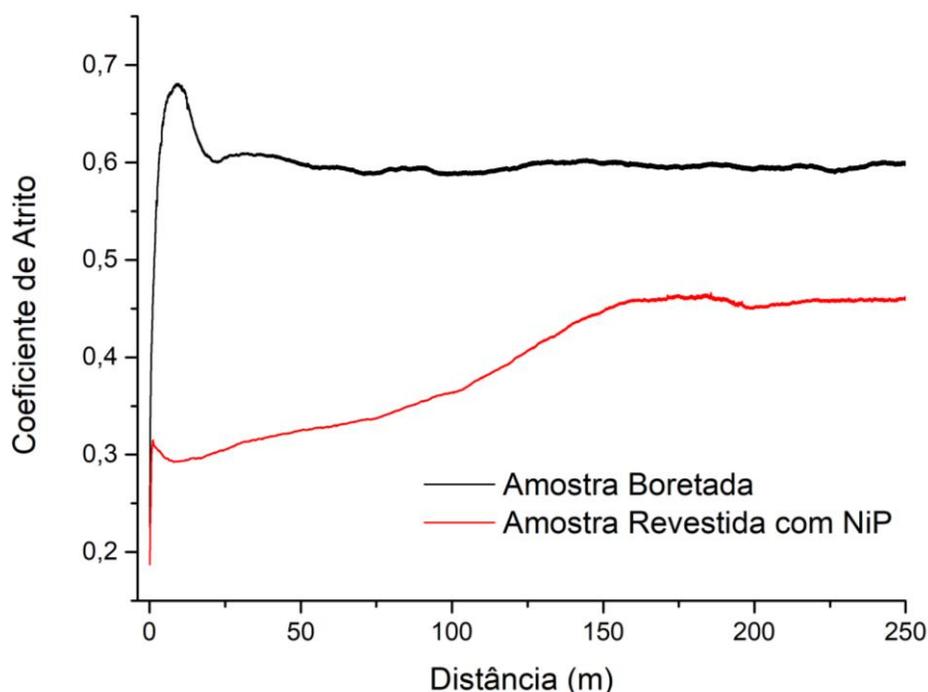
Fonte: Autor, 2018.

4.4 TRIBOLOGIA

Os gráficos do coeficiente de atrito em relação à distância de deslizamento das amostras boretadas e das amostras revestidas com NiP são dados na Fig. 24. O gráfico na Figura 24 mostra que a superfície da amostra boretada em contato com o contra corpo, teve um aumento do coeficiente de atrito durante os primeiros 20 m do ensaio, que é descrito como o período de “*running in*”. Após esse período o coeficiente de atrito diminui e se estabiliza em 0,6. A estabilidade do coeficiente de atrito pode ser associada à alta dureza da camada de boreto de ferro.

A curva da amostra revestida com níquel químico, no gráfico da Fig. 24, revela que a fina camada de óxido de níquel proveniente do pós-tratamento térmico, resulta em um baixo coeficiente de atrito. Porém, conforme a esfera vai desgastando a camada o coeficiente de atrito sofre um aumento progressivo. Após a esfera percorrer uma distância de 150 m, o coeficiente de atrito se estabiliza, indicando a completa remoção da camada de óxido de níquel. O coeficiente de atrito médio foi de 0,4.

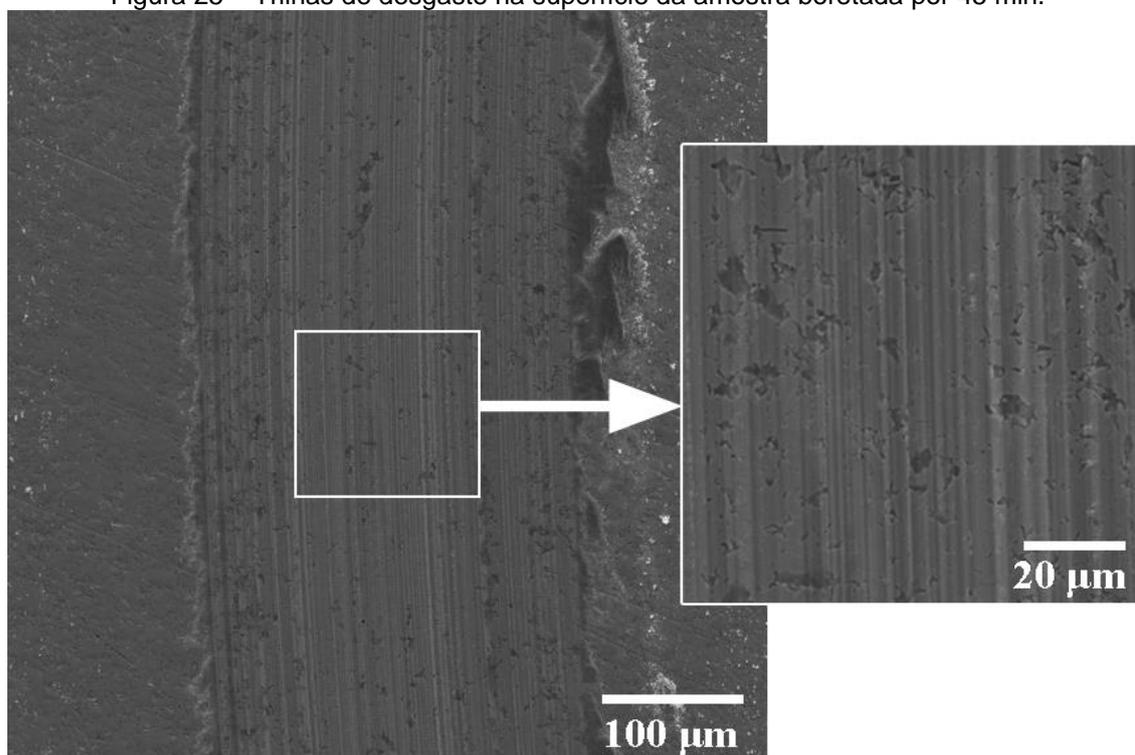
Figura 24 – Evolução do coeficiente de atrito em função da distância percorrida pela esfera, da amostra boretada e da amostra revestida com níquel químico.



Fonte: Autor, 2018

As trilhas de desgaste na superfície da amostra boretada são apresentadas na Figura 25. As linhas longitudinais reveladas ao longo da trilha de desgaste podem ser correlacionadas ao efeito dos detritos agindo como um terceiro corpo durante o contato/deslizamento da esfera com/sobre a superfície, característico do mecanismo de desgaste abrasivo. A formação de pequenas cavidades no interior das trilhas, devido à remoção de material, pode estar associada ao mecanismo de desgaste por delaminação (BATCHELOR; STACHOWIAK, 1995).

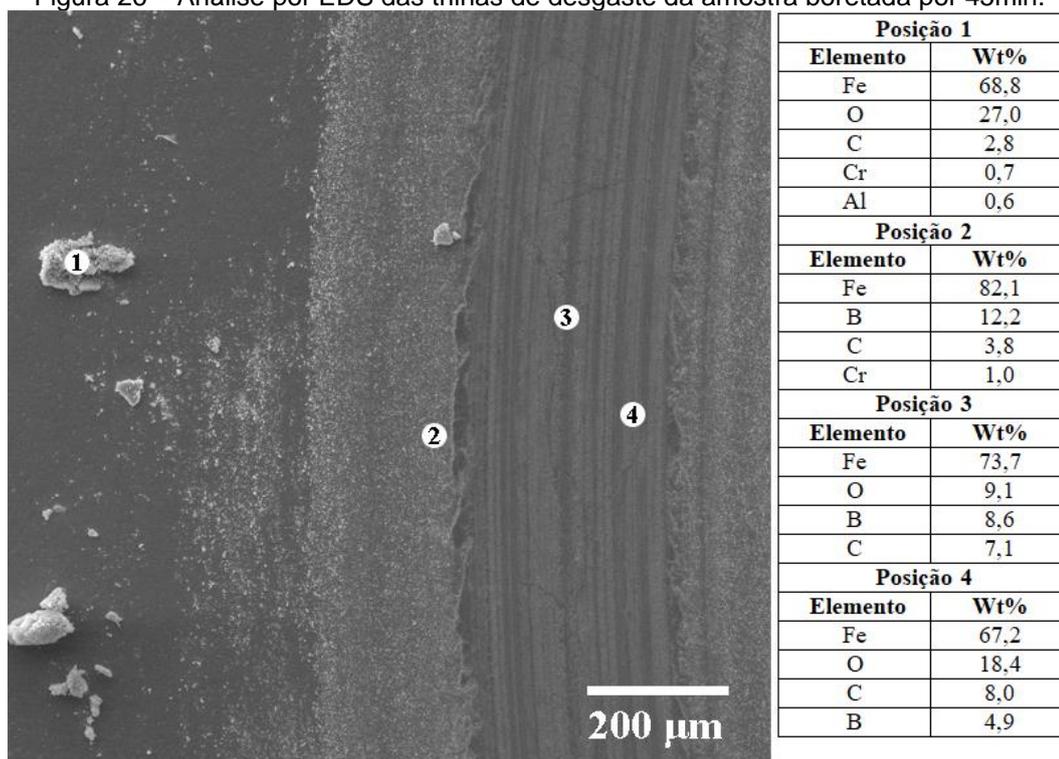
Figura 25 – Trilhas de desgaste na superfície da amostra boretada por 45 min.



Fonte: Autor, 2018

Os resultados de EDS (Fig. 26) sugerem que o interior da trilha de desgaste estava coberto de óxido de ferro boro, gerado durante o contato da esfera de alumina e a camada de Fe_2B . O óxido de ferro boro age com um lubrificante sólido que contribui para a redução do coeficiente de atrito de 0,7 para 0,6 após o período de “*running-in*” (Fig. 24).

Figura 26 – Análise por EDS das trilhas de desgaste da amostra boretada por 45min.

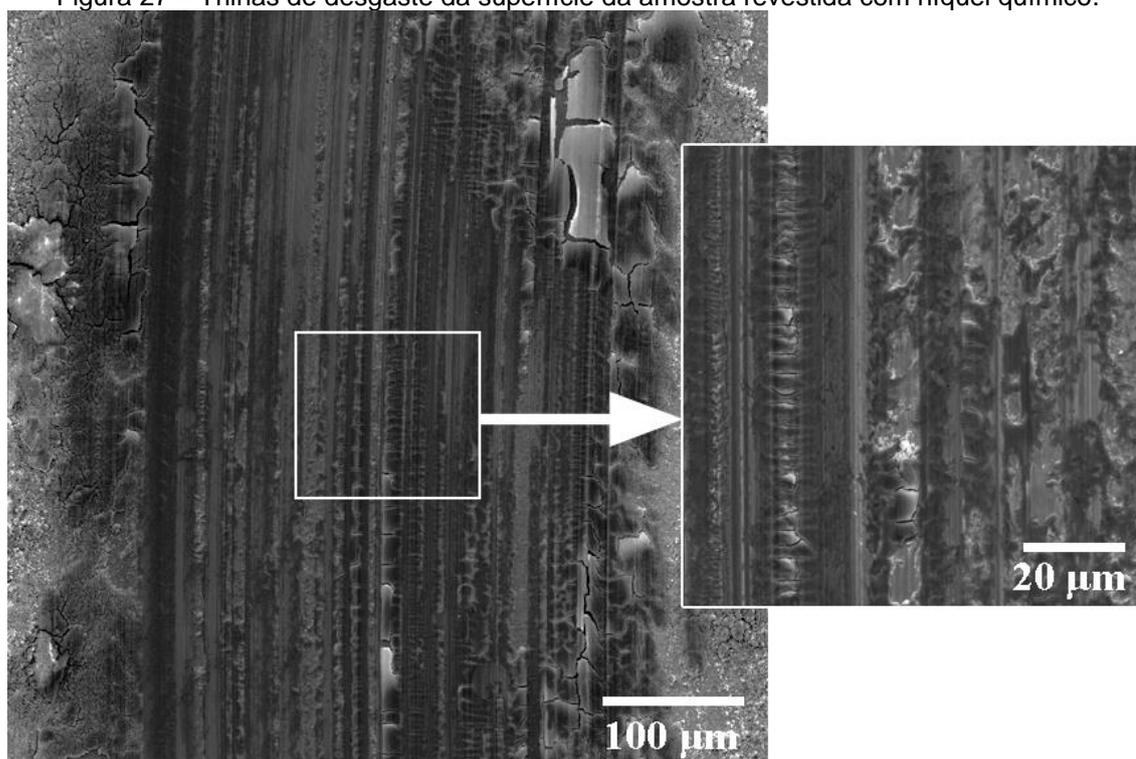


Fonte: Autor, 2018

A partir das trilhas de desgaste da superfície da amostra revestida com níquel químico (Fig. 27) é possível identificar dois mecanismos de desgaste: abrasivo e adesivo.

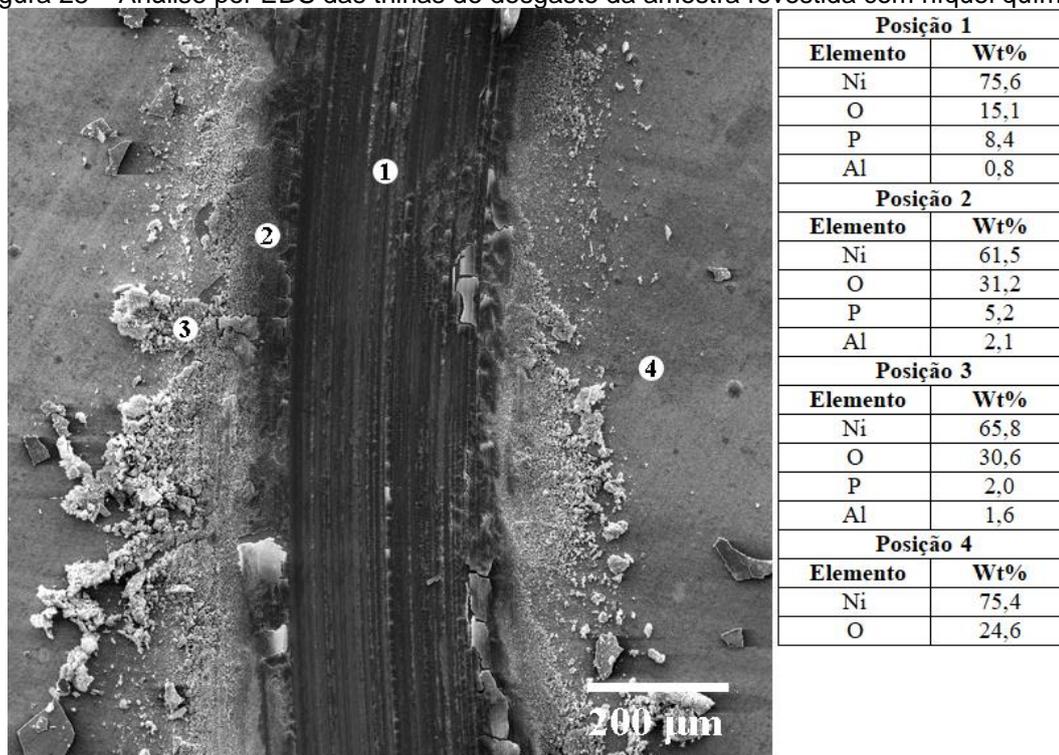
O desgaste abrasivo ocorre devido à delaminação da camada de óxido de níquel, gerando detritos que ficam presos entre a esfera de alumina e a superfície da amostra e são arrastados produzindo riscos ao longo das trilhas. Essa hipótese é sustentada também pelos resultados de EDS (Fig. 28), que revelam a existência de alumínio nas regiões expostas pela atrição, posições 1, 2 e 3 indicadas na imagem de MEV, onde é possível identificar uma grande quantidade de óxido de níquel que foi removido durante o ensaio e que ficou acumulado ao longo das bordas das trilhas. O desgaste adesivo ocorre devido a grande deformação plástica gerada na região de contato entre o contra corpo de alumina (elevada dureza) e o revestimento, resultando no cisalhamento e a geração de partículas de desgaste.

Figura 27 – Trilhas de desgaste da superfície da amostra revestida com níquel químico.



Fonte: Autor, 2018

Figura 28 – Análise por EDS das trilhas de desgaste da amostra revestida com níquel químico.

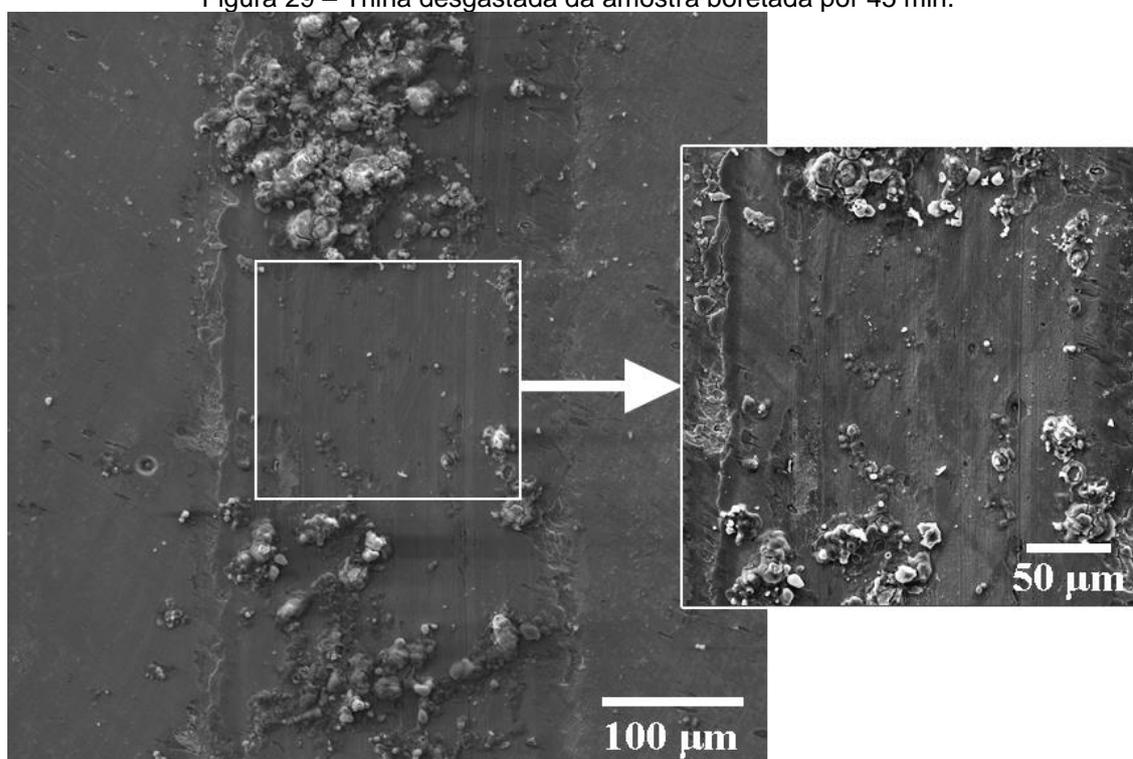


Fonte: Autor, 2018

4.5 TRIBOCORROSÃO

As imagens das trilhas de desgaste, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras boretadas por 45 min (Fig. 29) e das amostras revestidas com NiP (Fig. 31), apresentam uma superfície menos marcada e com apenas alguns sulcos ao longo da direção de deslizamento, em comparação ao ensaio de tribologia a seco. Além disso, há um notável acúmulo de detritos na trilha de desgaste da amostra boretada, enquanto a quantidade de detritos na amostra revestida com níquel químico é muito menor. Em ambas as amostras, boretadas e revestidas com NiP, o principal mecanismo de desgaste é abrasivo.

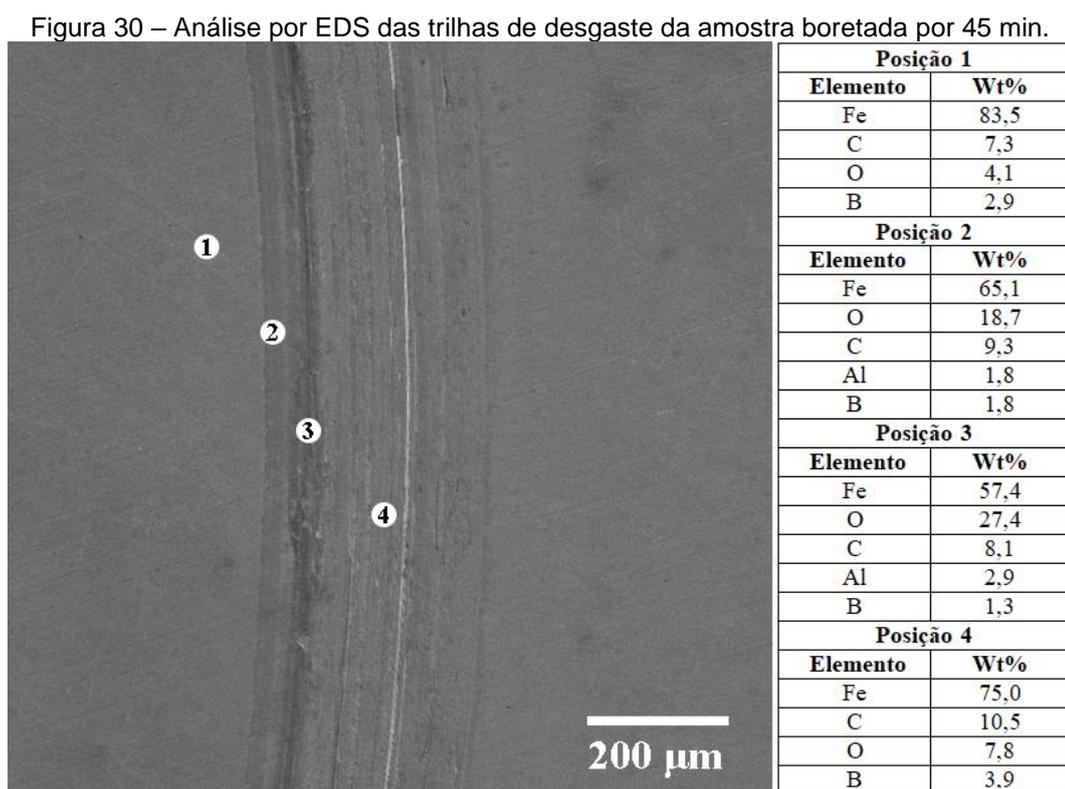
Figura 29 – Trilha desgastada da amostra boretada por 45 min.



Fonte: Autor, 2018

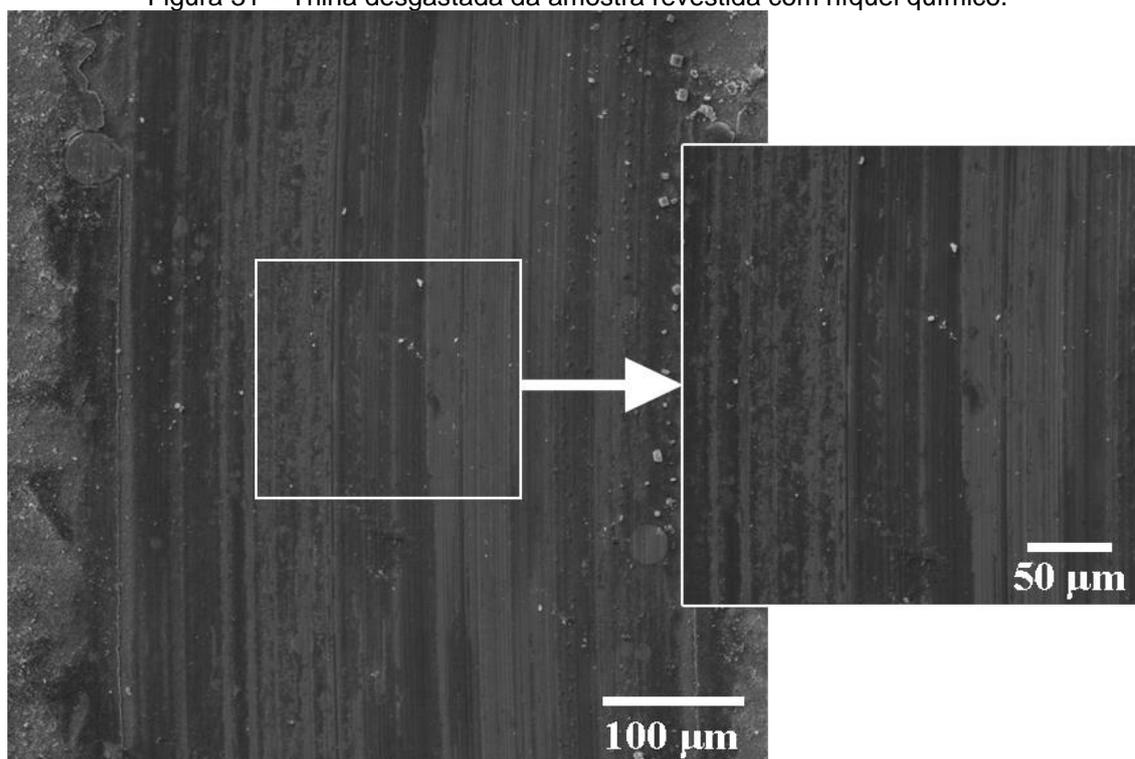
Os resultados de EDS realizados nas trilhas de desgaste da amostra boretada (Fig. 30) e da amostra revestida com níquel químico (Fig. 32) submetidas aos ensaios de tribocorrosão, fornecem a concentração de elementos químicos em 4 posições distintas da superfície das amostras. A análise dos resultados de EDS da amostra boretada, indica a presença dos elementos químicos, Fe, C, e Al, que são provenientes da camada boretada e da esfera de alumina. Além desses três elementos, foram encontradas no interior da trilha as presenças de B e O.

A presença desses dois elementos é atribuída à formação de um filme fino de ácido bórico (H_3BO_3) sobre a superfície. Segundo Takeuchi, Fuji e Katagiri, a formação do ácido bórico ocorre primeiramente pela oxidação da camada boretada (Fe_2B), formando óxido de boro (B_2O_3) (Equação 6) que quando entra em contato com H_2O , proveniente do ar ou do meio ao qual a superfície está exposta, resulta na geração do ácido bórico H_3BO_3 (Equação 7) (BINDAL; ERDEMIR, 1995; ERDEMIR; FENSKE; ERCK, 1990; SEN; SEN; BINDAL, 2006; TAKEUCHI; FUJII; KATAGIRI, 1979).



Fonte: Autor, 2018

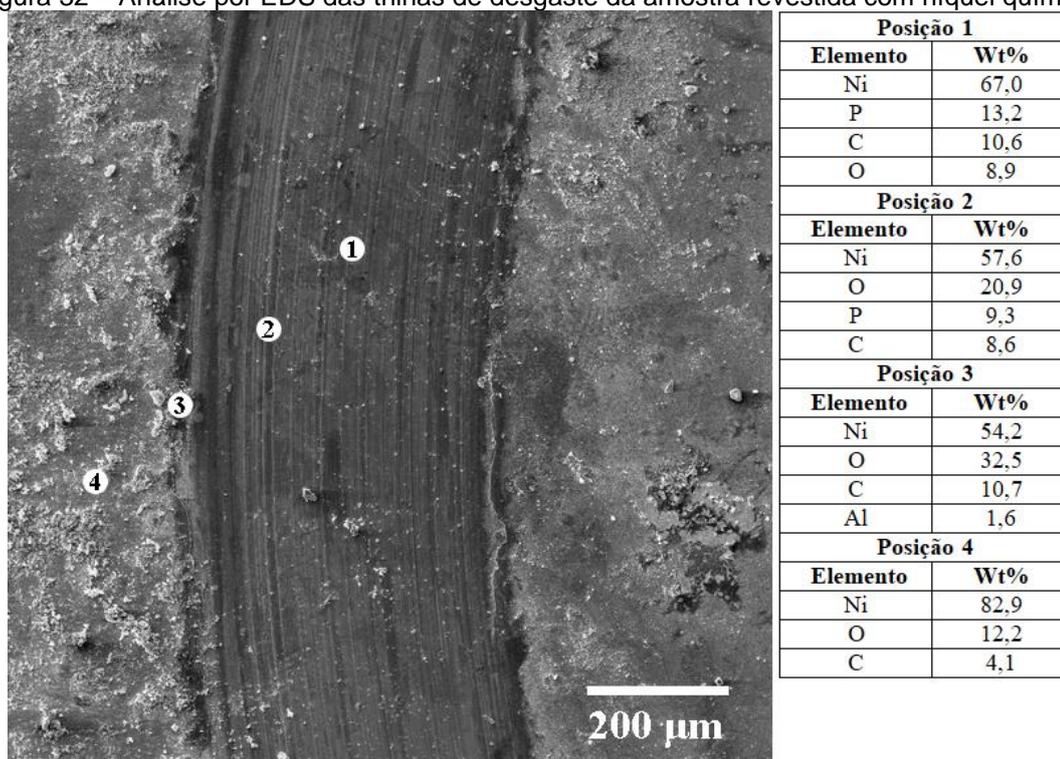
Figura 31 – Trilha desgastada da amostra revestida com níquel químico.



Fonte: Autor, 2018

A análise dos resultados de EDS das amostras revestidas com NiP (Fig. 32), indica a presença dos elementos químicos do revestimento no interior da trilha, tais como, Ni e P, sugerindo que apenas do revestimento foi desgastado, não ocorrendo a exposição do substrato. Ao longo das bordas foi indentificada uma concentração alta dos elementos Ni e O, apontando o deslocamento e remoção da camada de passivação de óxido de níquel. Os detritos provenientes da camada de óxido de níquel se acumularam nas bordas das trilhas.

Figura 32 – Análise por EDS das trilhas de desgaste da amostra revestida com níquel químico.



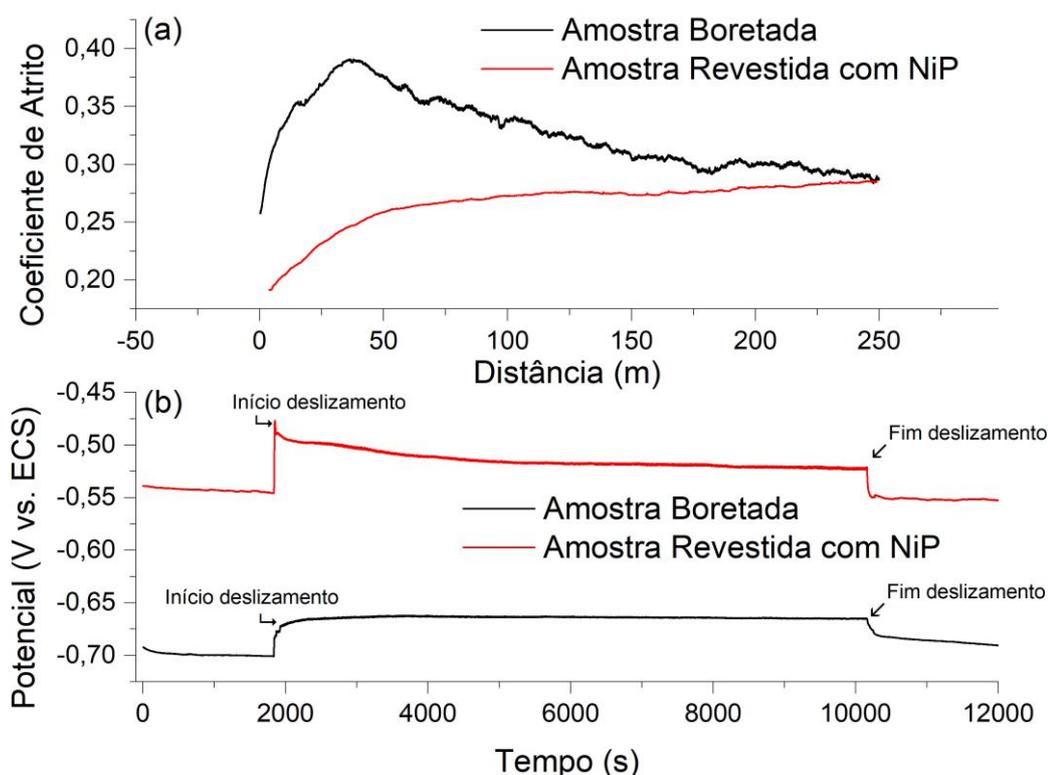
Fonte: Autor, 2018

Como pode ser observado na Figura 33a, a camada boretada teve um período de “*running in*” mais extenso que a amostra revestida com NiP e após 30 m de ensaio o coeficiente de atrito (COF) decresce continuamente até o fim do ensaio. A diminuição contínua do COF pode ser atribuída à formação do filme fino de ácido bórico (H_3BO_3) caracterizado por uma estrutura cristalina triclinica que se alinha paralelamente ao sentido de deslizamento e contribui para a diminuição do coeficiente de atrito (BINDAL; ERDEMIR, 1995; ERDEMIR; FENSKE; ERCK, 1990; SEN; SEN; BINDAL, 2006). Ao contrário da amostra boretada, o coeficiente de atrito da superfície da amostra revestida com NiP (Fig. 33a) teve um aumento mais intenso nos primeiros 50 m e posteriormente um aumento contínuo até o fim do ensaio. Esse aumento mais intenso no início do ensaio, ocorre devido ao desgaste e remoção da fina camada de óxido de níquel. Ao longo do ensaio as partículas de óxido de níquel são arrastadas para dentro da trilha de desgaste e são compactadas ou expelidas para as extremidades da trilha, favorecendo o aumento do atrito.

A evolução da curva de potencial de circuito aberto (OCP) das amostras boretadas e das amostras revestidas com NiP foi monitorada antes, durante e após o deslizamento do ensaio de tribocorrosão. A Fig. 33b mostra que para a superfície

boretada, antes do início do deslizamento, o valor do OCP estava em, aproximadamente, $-0,70\text{ V versus Hg}_2\text{Cl}_2$ (Calomelano). Uma vez iniciado o ensaio de deslizamento, observou-se um pequeno aumento em direção à região anódica da curva OCP. À medida que a esfera de alumina desliza sobre a superfície, ela expõe uma superfície eletroquimicamente renovada com um potencial de equilíbrio mais baixo que do ambiente circundante, causando a diminuição do potencial. O valor de OCP, durante o deslizamento, permaneceu estável entre $-0,67$ e $-0,66\text{ V versus Hg}_2\text{Cl}_2$. Ao final do deslizamento, o potencial tende a retornar aos valores iniciais. O gráfico OCP da amostra revestida com NiP, exibida na Fig. 33b, mostrou um comportamento similar ao da camada boretada durante o monitoramento da curva OCP. Após a passagem da esfera de alumina sobre a superfície ocorre uma diminuição de potencial de $0,04\text{ V versus Hg}_2\text{Cl}_2$, indicando que existe uma fina camada de óxido de níquel, que é removida durante a passagem do contra corpo sobre a superfície, mas sugerindo que a camada não é densa o suficiente para promover a proteção por passivação do filme de NiP (HE; FANG; JIN, 2014).

Figura 33 – (a) Curvas de potencial de circuito aberto e (b) coeficiente de atrito durante os ensaios de tribocorrosão das amostras boretadas e revestidas com níquel químico.



4.6 CORROSÃO

O potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), a resistência de polarização (R_p) e a taxa de corrosão, obtidos pelo método de extrapolação de Tafel, estão expostos na Tabela 9.

O potencial de corrosão da amostra boretada e do aço AISI/SAE 4140 temperado e revenido são bastante próximos, mostrando que a boretação não tem um impacto significativo no aumento da resistência à corrosão do aço AISI/SAE 4140. Porém, na literatura, Suwattananont et al. relata que o processo de boretação aumentou em 21% a resistência a corrosão de aços de baixa liga expostos a uma solução de H_2SO_4 (SUWATTANANONT, N. R. S. et al, 2005), constatando que o processo de boretação pode melhorar a resistência a corrosão. Entretanto essa melhora é mais evidenciada em aços de baixa liga.

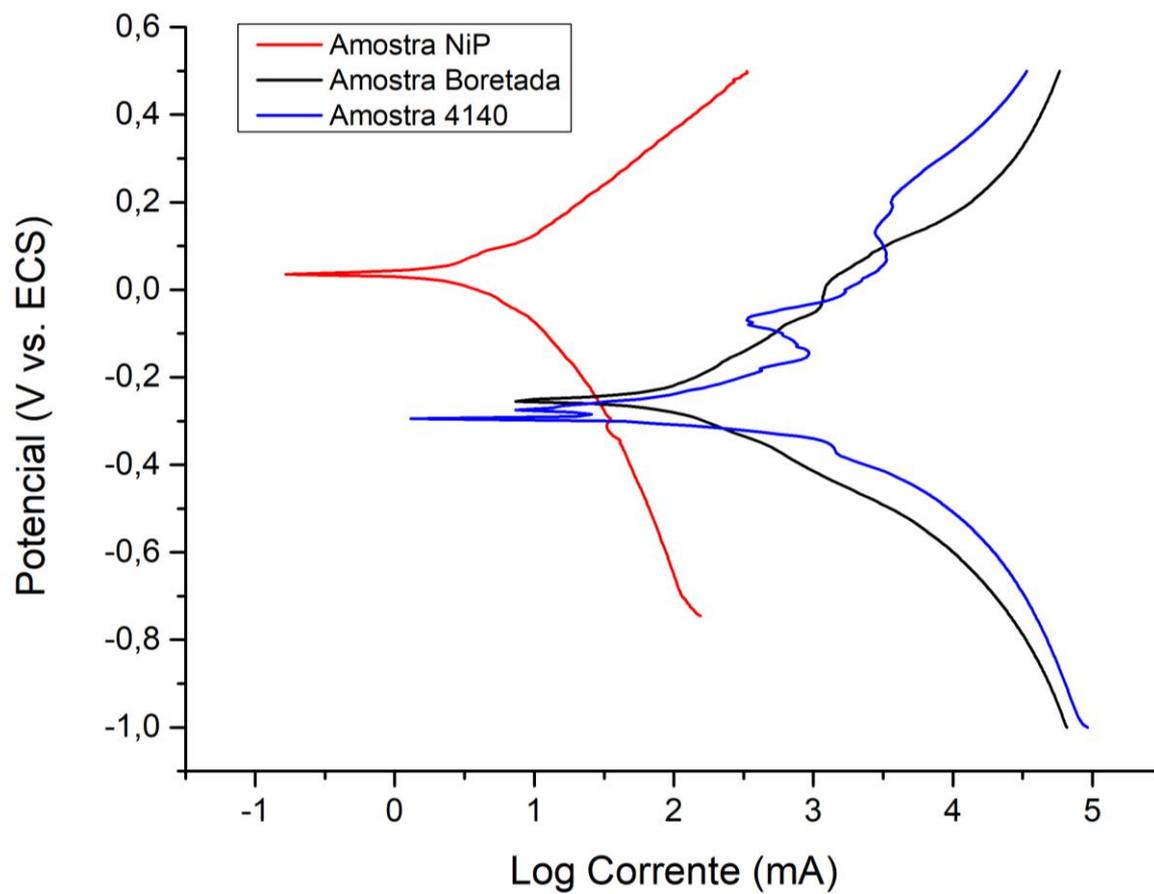
O revestimento de níquel químico apresentou maior resistência à corrosão, ou seja, valores de potencial de corrosão (0,0345 V) mais próximos de zero e taxas de corrosão (0,007204 mm/ano) menores que a amostra boretada.

Tabela 9 – Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização e taxa de corrosão das amostras boretadas, revestidas com NiP e do aço AISI/SAE 4140.

Amostra	Potencial de corrosão E_{corr} (V)	Densidade de corrente corrosão i_{corr} (A/cm²)	Resistência de polarização R_p (Ω)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Boretada	-0,2539	$2,189 \times 10^{-5}$	4595	0,2549
Revestida NiP	0,0345	$6,188 \times 10^{-7}$	142900	0,007204
AISI/SAE 4140	-0,2937	$1,009 \times 10^{-5}$	3193	0,1175

Fonte: Autor, 2018.

Figura 34 – Curvas de polarização da amostra boretada, revestida com NiP e o aço AISI/SAE 4140.

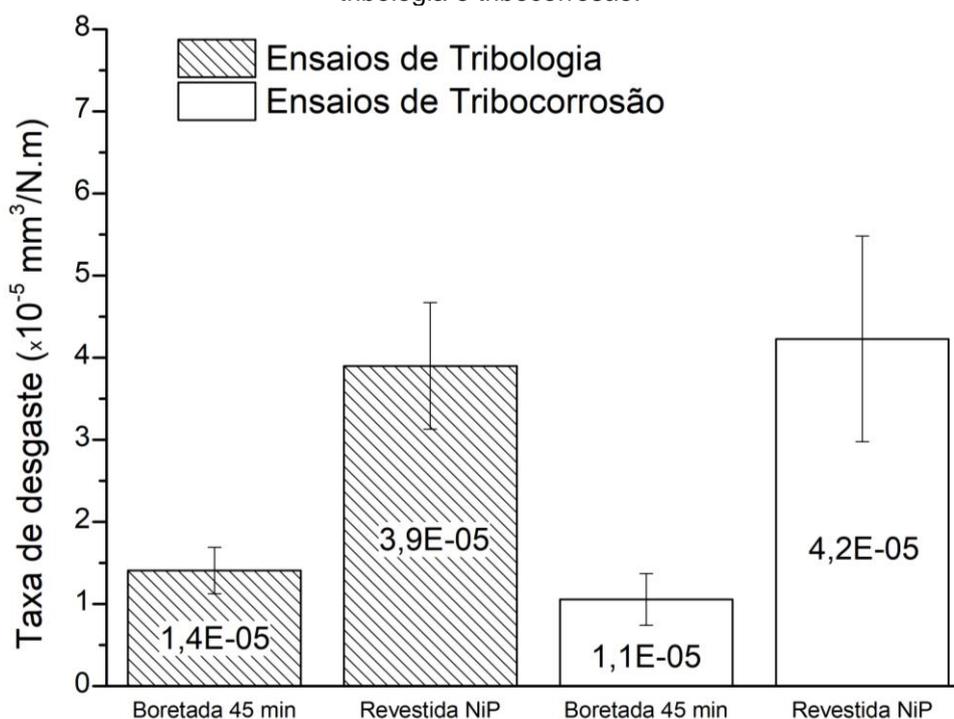


Fonte: Autor, 2018

4.7 TAXA DE DESGASTE

As taxas de desgaste das amostras boretadas e revestidas com NiP são exibidas na Fig. 35. Apesar da superfície revestida com NiP apresentar um COF menor (Fig. 24), foi observado que, durante os ensaios de tribologia (deslizamento a seco) e tribocorrosão (deslizamento em meio corrosivo), a superfície apresentou uma taxa de desgaste muito maior em comparação à amostra boretada. Isso revela que a dureza desempenha um papel mais importante na taxa de desgaste do que o COF. No ensaio de tribocorrosão, a taxa de desgaste da amostra boretada diminuiu um pouco em comparação ao ensaio de tribologia; essa diminuição é atribuída à formação de H_3BO_3 , que age como um tribofilme, reduzindo o COF e, conseqüentemente, a taxa de desgaste. Esses resultados mostram como é relevante a análise conjunta dos mecanismos envolvidos na tribocorrosão. Considerando os resultados dos ensaios de corrosão e tribologia separadamente do revestimento de NiP, têm-se a falsa impressão que o revestimento tem um comportamento superior ao da amostra boretada. Porém, os resultados de taxa de desgaste mostram o contrário.

Figura 35 – Taxas de desgaste das amostras boretadas e revestidas com NiP, durante os ensaios de tribologia e tribocorrosão.



Fonte: Autor, 2018

CONCLUSÃO

- O controle do tempo e da taxa de resfriamento do processo de boretção resultou na formação de uma camada monofásica de Fe_2B com espessura média de 42 μm .
- O coeficiente de atrito da amostra revestida com NiP durante o ensaio tribológico e o ensaio tribocorrosivo, foi menor em comparação a amostra boretada.
- Durante os ensaios tribológicos e tribocorrosivos das amostras boretadas, observa-se a diminuição do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste. Isso pode ser atribuído a formação de um fino tribofilme de ácido bórico sobre a superfície das amostras.
- A amostra boretada apresentou uma diminuição de quase três vezes da taxa de desgaste em comparação a amostra revestida com NiP durante o ensaio tribológico. Durante o ensaio tribocorrosivo foi observado uma taxa de desgaste quatro vezes menor da amostra boretada em comparação a amostra revestida com NiP.
- No ensaio de corrosão, o revestimento de NiP apresentou maior resistência a corrosão que a amostra boretada, exibindo um potencial de corrosão mais próximo de zero e taxa de corrosão 36 vezes menor que a amostra boretada.

REFERÊNCIAS

- ALLAOUI, O.; BOUAOUADJA, N.; SAINDERNAN, G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3475–3482, 2006.
- BALARAJU, J. N.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; SESHADRI, S. K. Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 4, p. 847–860, 2006.
- BALARAJU, J. N.; SESHADRI, S. K. Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorus coatings. **Metal Finishing**, v. 97, n. 7, p. 8–13, 1999.
- BATCHELOR, A. W.; STACHOWIAK, G. W. Tribology in materials processing. **Journal of Materials Processing Tech.**, v. 48, n. 1–4, p. 503–515, 1995.
- BAUDRAND, D. W. TRENDS IN ELECTROLESS NICKEL PLATING... AND A LOOK AT THE FUTURE. **Plating and Surface Finishing**, v. 70, n. 12, p. 24–26, 1983.
- BÉJAR, M. A.; MORENO, E. Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 173, n. 3, p. 352–358, 2006.
- BINDAL, C.; ERDEMIR, A. Ultralow friction behavior of borided steel surfaces after flash annealing. **Applied Physics Letters**, v. 923, n. 1996, p. 923, 1995.
- BRAKMAN, C. M.; GOMMERS, A. W. J.; MITTEMEIJER, E. J. Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 6, p. 1354–1370, 1989.
- BRENNER, A.; RIDDELL, G. E. Nickel plating on steel by chemical reduction. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 37, n. 1, p. 31, 1946.
- CAMPOS-SILVA, I. et al. Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe₂B layers formed at the surface of borided high-alloy steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 8, p. 1714–1723, 2012.
- CAMPOS, I. et al. Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2438–2442, 2006.
- CARDOSO, C. **Revestimentos de níquel químico para proteção contra corrosão**. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- CARRERA-ESPINOZA, R. et al. Tribological behavior of borided AISI 1018 steel under linear reciprocating sliding conditions. **Wear**, v. 362–363, p. 1–7, 2016.
- CHEN, Q. et al. Tribocorrosion behaviors of CrN coating in 3.5 wt% NaCl solution. **Thin Solid Films**, v. 622, p. 41–47, 2017.
- CIMENOGLU, H.; ATAR, E.; MOTALLEBZADEH, A. High temperature tribological behaviour of borided surfaces based on the phase structure of the boride layer. **Wear**, v. 309, n. 1–2, p. 152–158, 2014.

DAVIS, J. R. **Surface hardening of steels: understanding the basics**. Ohio, EUA: ASM International, n. Eq 1, p. 318, 2002.

DECOCK, K.; BURGELMAN, M. **An introduction to Metallurgy**. Boston, EUA: Cameron, 2002.

DUNCAN, R. N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties. **Plating and surface finishing**, v. 83, n. 11, p. 65–69, 1996.

ERDEMIR, A.; FENSKE, G. R.; ERCK, R. A. A study of the formation and self-lubrication mechanisms of boric acid films on boric oxide coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 43–44, n. PART 2, p. 588–596, 1990.

G. NEIVA, E. et al. Avaliação da resistência à microabrasão de recobrimentos químicos de NiP e NiP/Al₂O₃. **17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.

GENEL, K. Boriding kinetics of H13 steel. **Vacuum**, v. 80, n. 5, p. 451–457, 2006.

GUTZEIT, G. “KANIGEN”: CHEMICAL NICKEL PLATING. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 3, n. 10, p. 331–336, 1956.

HAJDU, J.; ZABROCKY, S. The future of electroless nickel. **Metal Finishing**, v. 98, n. 5, p. 42–46, 2000.

HE, F. J.; FANG, Y. Z.; JIN, S. J. The study of corrosion-wear mechanism of Ni-W-P alloy. **Wear**, v. 311, n. 1–2, p. 14–20, 2014.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 4527: Metallic coatings — Autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings: Specification and test methods. v. 2, p. 1–22, 2003.

JAIN, V.; SUNDARARAJAN, G. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 1, p. 21–26, 2002.

JIANG, J. et al. Preparation of Fe₂B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2–3, p. 473–478, 2011.

KARIOFILLIS, G. K.; KIOURTSIDIS, G. E.; TSIPAS, D. N. Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 1–2, p. 19–24, 2006.

KRASTEV, D. Improvement of Corrosion Resistance of Steels by Surface Modification. **Corrosion Resistance**, p. 295–316, 2012.

KUNDU, S.; DAS, S. K.; SAHOO, P. Properties of electroless Nickel at elevated temperature - A review. **Procedia Engineering**, v. 97, p. 1698–1706, 2014.

LAITINEN, G. **A Survey of Commercially Available Electroless Nickel Plating Baths**. In: Electroless Nickel Conference II, 1981.

LEÓN, C. et al. Annealing temperature effect on the corrosion parameters of autocatalytically produced Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ coatings in artificial seawater. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2425–2431, 2010.

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

LO, P. H. et al. The study of interdiffusion phenomena of NiP/steel interface. **Scripta Metallurgica et Materiala**, v. 29, n. 1, p. 37–42, 1993.

MAINIER, F. B. et al. Quality of Electroless Ni-P (Nickel-Phosphorus) Coatings Applied in Oil Production Equipment with Salinity. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 1, n. 6, p. 1–8, 2013.

MALLORY, G. O. **The electroless nickel plating bath**. In: Electroless Nickel Conference I. Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1979.

MALLORY, G. O.; HAJDU, J. B. **Electroless plating: fundamentals and applications**. Orlando, EUA: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.

MARTINI, C. et al. Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings. **Wear**, v. 256, n. 6, p. 608–613, 2004.

MARTINI, C.; PALOMBARINI, G.; CARBUCICCHIO, M. Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 3, p. 933–937, 2004.

MEDVEDOVSKI, E.; JIANG, J.; ROBERTSON, M. Iron boride-based thermal diffusion coatings for tribo-corrosion oil production applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3190–3211, 2015.

MERİÇ, C.; SAHİN, S.; YILMAZ, S. S. Investigation of the effect on boride layer of powder particle size used in boronizing with solid boron-yielding substances. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 13, p. 2165–2172, 2000.

MIRJANI, M. et al. Investigation of the effects of time and temperature of oxidation on corrosion behavior of plasma nitrided AISI 4140 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 21, p. 4389–4393, 2012.

MITTEMEIJER, E.; SOMERS, M. **Thermochemical surface engineering of steels**. Amsterdam: Elsevier, 2014.

MOTALLEBZADEH, A. et al. Evaluation of the effect of boride layer structure on the high temperature wear behavior of borided steels. **Wear**, v. 328–329, p. 110–114, 2015.

PAL, G. K. et al. Effect of injections of serotonin into nucleus caudatus on food and water intake and body weight in albino rats. **Biomedicine**, v. 24, n. 1–2, p. 1–8, 7 nov. 2004.

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

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of materials research**, v. 7, n 6, p. 1564–1583, 1992.

PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J.; LESKOVŠEK, V. Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 108–109, n. 1–3, p. 454–460, 1998.

RABIZADEH, T.; ALLAHKARAM, S. R.; ZAREBIDAKI, A. An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings. **Materials and Design**, v. 31, n. 7, p. 3174–3179, 2010.

RAMALHO, A.; MIRANDA, J. C. Friction and wear of electroless NiP and NiP + PTFE coatings. **Wear**, v. 259, n. 7–12, p. 828–834, 2005.

SADEGHI, M.; LONGFIELD, P. D.; BEER, C. F. Effects of Heat Treatment on the Structure, Corrosion Resistance and Stripping of Electroless Nickel Coatings. **Transactions of the IMF**, v. 61, n. 1, p. 141–146, 1983.

SAHOO, P.; DAS, S. K. Tribology of electroless nickel coatings - A review. **Materials and Design**, v. 32, n. 4, p. 1760–1775, 2011.

SCHENZEL, H. G.; KREYE, H. Improved corrosion resistance of electroless nickel-phosphorus coatings. **H. G. Schenzel, H. Kreye, Plating and Surface Finishing(USA), 1990, 77**, n. 10, 1990.

SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel. **Vacuum**, v. 77, n. 2, p. 195–202, 2005a.

SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. An approach to kinetic study of borided steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2–3, p. 274–285, 2005b.

SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. Tribological properties of oxidised boride coatings grown on AISI 4140 steel. **Materials Letters**, v. 60, n. 29–30, p. 3481–3486, 2006.

SHAN, L. et al. Tribocorrosion behaviors of PVD CrN coated stainless steel in seawater. **Wear**, v. 362–363, p. 97–104, 2016.

SOARES, M. **Avaliação do comportamento mecânico, tribológico e tribocorrosivo do aço AISI/SAE 4340 com revestimento a base de NiP e AlCrN**. Tese (Doutorado), Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2016.

SONG, J. Y.; YU, J. Residual stress measurements in electroless plated Ni-P films. **Thin Solid Films**, v. 415, n. 1–2, p. 167–172, 2002.

SRIBALAJI, M. et al. Crystallization mechanism and corrosion property of electroless nickel phosphorus coating during intermediate temperature oxidation. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 112–120, 2015.

SRIBALAJI, M. et al. Nanoindentation and nanoscratch behavior of electroless deposited nickel-phosphorous coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 177, p. 220–228, 2016.

SUDAGAR, J.; LIAN, J.; SHA, W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 183–204, 2013.

SUGITA, K.; UENO, N. Composition and crystallinity of electroless nickel. **J. Electrochem. Soc.**, v. 131, n. 1, p. 111–114, 1984.

SUWATTANANONT, N. R. S. PETROVA, R. S., ZUNINO, J. L. AN.; SCHMIDT III, D. . Surface Treatment with Boron for Corrosion Protection. In: **Tri-Service Corrosion Conference**, p. 1–11, 2005.

TABUR, M. et al. Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel. **Wear**, v. 266, n. 11–12, p. 1106–1112, 2009.

TAHERI, R.; OGUOCHA, I. N. A.; YANNACOPOULOS, S. The tribological characteristics of electroless NiP coatings. **Wear**, v. 249, n. 5–6, p. 389–396, 2001.

TAKEUCHI, E.; FUJII, K.; KATAGIRI, T. Sliding wear characteristics of gas boronized steel. **Wear**, v. 55, n. 1, p. 121–130, 1979.

TAVAKOLI, H.; MOUSAVI KHOIE, S. M. An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2–3, p. 1134–1138, 2010.

ULUTAN, M. et al. Tribological properties of borided AISI 4140 steel with the powder pack-boriding method. **Tribology Letters**, v. 38, n. 3, p. 231–239, 2010.

USLU, I. et al. A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels. **Materials and Design**, v. 28, n. 6, p. 1819–1826, 2007.

WANG, Q. J.; CHUNG, Y.-W. **Encyclopedia of tribology**. London: Springer, 2013.

WOOD, R. J. K. Tribo-corrosion of coatings: A review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 18, p. 5502–5521, 2007.

YU, L. G. et al. FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics. **Acta Materialia**, v. 53, n. 8, p. 2361–2368, 2005.