

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**PROPRIEDADES MECÂNICAS, TRIBOLÓGICAS E CORROSÃO DO AÇO AISI  
4140 REVESTIDO COM O COMPÓSITO NIP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**CURITIBA**

**2014**

**RENATO BASGAL PESSOA**

**PROPRIEDADES MECÂNICAS, TRIBOLÓGICAS E CORROSÃO DO AÇO AISI  
4140 REVESTIDO COM O COMPÓSITO NIP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de concentração: Fabricação, da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Soares Júnior  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michelle Sostag Meruvia

**CURITIBA**

**2014**

**RENATO BASGAL PESSOA**

**PROPRIEDADES MECÂNICAS, TRIBOLÓGICAS E CORROSÃO DO AÇO AISI  
4140 REVESTIDO COM O COMPÓSITO NIP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Área de concentração: Fabricação, da Escola Politécnica, da Pontifícia Universidade  
Católica do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em  
Engenharia Mecânica.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Professor Doutor Paulo César Soares Júnior  
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

---

Professora Doutora Michelle Sostag Meruvia  
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

---

Professor Doutor Ricardo Diego Torres  
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

---

Professor Doutor Francisco Carlos Serbena  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Curitiba, 15 de Dezembro de 2014.

Dedico este trabalho a Deus, aos meus  
pais e às valiosas pessoas que estão  
sempre ao meu lado.

## **AGRADECIMENTOS**

Meu agradecimento especial ao Professor Dr. Paulo César Soares Júnior que me orientou neste trabalho com dedicação e entusiasmo.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Michelle Sostag Meruvia pela valiosa participação e exemplar dedicação como minha coorientadora.

Aos meus pais, pelo amor, dedicação e incentivo. À minha irmã e cunhado, pelo companheirismo, amizade e apoio. Aos meus sobrinhos pela graça e alegria contagiantes.

Ao Professor Dr. Ricardo Diego Torres, pelo incentivo e valioso apoio.

Ao colega e amigo Carlos Laurindo, pela contribuição e apoio nas etapas experimentais.

Ao amigo Jeison Snaders, pelo suporte prestado nos experimentos.

À Britânia Eletrodomésticos, em especial ao Gerente Riberto Mendes, pelo valioso e decisivo apoio.

À CAPES, cujo patrocínio foi extremamente valioso.

A todos que direta e indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes  
ser um homem de valor”.

(Albert Einstein)

## RESUMO

O revestimento de níquel-fósforo (NiP) é utilizado pela indústria com a finalidade de melhorar a resistência à corrosão de componentes que serão expostos a ambientes agressivos, como o encontrado na extração de petróleo. Visando aumentar a resistência ao desgaste do revestimento de NiP, pesquisadores adicionam um terceiro elemento dissimilar, dando origem a um revestimento compósito, dentre os quais se destacam o carbetto de silício (SiC), o carbetto de boro (B<sub>4</sub>C), a sílica (SiO<sub>2</sub>), a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e os nanotubos de carbono (CNT). A adição de alumina produz um revestimento compósito com elevadas propriedades mecânicas e químicas. Por ser um material cerâmico, a alumina também melhora a resistência ao desgaste e reduz o coeficiente de atrito. Diante disto, este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas, tribológicas e de corrosão do revestimento de NiP com diferentes concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O procedimento experimental consistiu em revestir amostras de aço AISI 4140 com NiP através de um banho autocatalítico com adição de partículas de alumina, mantidas em suspensão por agitação mecânica. Os revestimentos foram caracterizados através de ensaios de dureza, tribologia e corrosão. Os resultados obtidos mostraram a correlação entre o volume de alumina incorporado com a agitação do banho, a orientação das amostras durante a deposição e o volume de partículas de alumina na composição do banho. Os revestimentos com baixo volume de alumina incorporada apresentaram maior resistência ao desgaste, a dureza e a corrosão não variaram muito comparados ao NiP. Por outro lado, os revestimentos com elevado volume de alumina incorporada apresentaram menor resistência ao desgaste, menor resistência a corrosão e maior dureza.

**Palavras-chave:** Níquel-químico, Aço AISI/SAE 4140, Tribologia, Corrosão, Revestimento Compósito, Óxido de Alumina.

## ABSTRACT

Nickel-phosphorus (NiP) coatings are used by the industry to improve the corrosion resistance of components that are exposed to aggressive environments such as encountered in oil extraction. To increase wear resistance of NiP coatings, researches added a third dissimilar element, such as silicon carbide (SiC), boron carbide (B<sub>4</sub>C), silica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and carbon nanotubes (CNT). The addition of alumina produces a composite coating with high mechanical and chemical properties. As a ceramic material, alumina also improves wear resistance and reduces friction coefficient. This study aimed to evaluate the mechanical, tribological and corrosion properties of the NiP coating with different concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For the experimental procedure, samples of AISI 4140 steel was coated with NiP through an autocatalytic bath with addition of alumina particles maintained in suspension by mechanical stirring. The coating characterization was achieved by hardness, tribological and corrosion tests. The results showed the correlation between the alumina incorporated amount with the bath agitation, the sample orientation during the deposition and the volume of alumina particles in the bath composition. The coatings with low volume of incorporated alumina showed higher wear resistance, hardness and corrosion did not change much compared to NiP. However, coatings with high amount of incorporated alumina showed lower wear resistance, lower corrosion resistance and higher hardness.

**Keywords:** Electroless Nickel, AISI/SAE 4140 steel, Tribology, Corrosion, Composite Coating, Aluminum Oxide.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Componentes fabricados em aço 4140 utilizados na indústria offshore: a) Bonnet; b) Flange; c) Hanger; d) Subs.....	5
Figura 2.2 – Diagrama de fases do Ni-P [30]. .....	8
Figura 2.3 – Efeito da alumina na microdureza do revestimento de NiP- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [13].	14
Figura 2.4 - Curva de polarização de um metal passivo [62]. .....	17
Figura 2.5 – Curva de polarização anódica para o aço EM-32 (MS), e revestimentos de NiP, NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NiPA), NiP-PTFE (NiPP) e NiP-PTFE-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NiPPA) em solução de 3,5% NaCl [62]. .....	18
Figura 2.6 – Espectroscopia de impedância eletroquímica após 2 semanas de imersão em solução 3,5% NaCl. ....	19
Figura 3.1 – Microscopia eletrônica de varredura (BSE) de revestimento de NiP com alteração de 1MTO durante deposição. ....	22
Figura 3.2 – Esquema gráfico do planejamento experimental. ....	26
Figura 3.3 – Foto (esquerda) e desenho esquemático (direita) da técnica utilizada para deposição dos revestimentos de NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	28
Figura 3.4 – Foto do ensaio de corrosão.....	32
Figura 3.5 – Tribômetro com deslizamento pino sobre disco do laboratório de tribologia PUCPR. (a) Carga normal de 20N, (b) Amostra, (c) Pino com esfera de alumina com diâmetro de 6mm. ....	33
Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com concentração de 25g/L nas condições: a) Grupo 3 superior, b) Grupo 3 inferior, c) Grupo 6 superior, d) Grupo 6 inferior. ....	36
Figura 4.2 – EDS da seção transversal da superfície superior de uma das amostras do grupo 3 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas.....	38
Figura 4.3– EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 3 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas. ....	39
Figura 4.4 – EDS da seção transversal da superfície superior de uma das amostras do grupo 6 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas.....	40
Figura 4.5 – EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 6 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas.....	41
Figura 4.6 – Mapeamento dos elementos que constituem o revestimento superior de uma amostra do grupo 3. a) imagem original, b) localização do elemento níquel, c)	

localização do elemento fósforo, d) localização do elemento alumínio e e) localização do elemento oxigênio.....	42
Figura 4.7 – Localização das partículas de alumina no revestimento superior de uma amostra do grupo 3. ....	42
Figura 4.8 – Seleção das partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dos revestimentos com concentração de 25g/L: a) 500 rpm superior, b) 500rpm inferior, c) 1500rpm superior, d) 1500rpm inferior. ....	43
Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de uma amostra do grupo 4, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior. ....	44
Figura 4.10 – EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 4. ....	45
Figura 4.11 – Seleção das partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dos revestimentos do grupo 4, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior. ....	46
Figura 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de uma amostra do grupo 5, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior. ....	47
Figura 4.13 – EDS da seção transversal da superfície superior de uma das amostras do grupo 5. ....	48
Figura 4.14 – EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 5. ....	49
Figura 4.15 – Seleção das partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dos revestimentos do grupo 5, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior. ....	49
Figura 4.16 – Espessura média dos revestimentos.....	51
Figura 4.17 – Taxa média de deposição dos revestimentos. ....	51
Figura 4.18 – Espessura da camada interdifundida. ....	52
Figura 4.19 – Dureza média do revestimento em função do volume de alumina incorporado. ....	53
Figura 4.20 – DRX dos revestimentos com baixo volume de alumina. ....	54
Figura 4.21 – DRX dos revestimentos com alto volume de alumina. ....	55
Figura 4.22 - Coeficiente de atrito versus distância das amostras com alto volume de alumina.....	56
Figura 4.23 – Coeficiente de atrito versus distância das amostras com baixo volume de alumina.....	56
Figura 4.24 – Debris sobre trilha obtida através de ensaio tribológico sobre revestimento de NiP. a) Imagem original, b) Espectro da região, c) Localização do	

elemento níquel, d) Localização do elemento fósforo e e) Localização do elemento oxigênio.....	57
Figura 4.25 – Morfologia das trilhas de desgaste. a) 1,0 (%V); b) 43,6 (%V).....	58
Figura 4.26 – Perfil das trilhas dos revestimentos com baixo volume de alumina incorporado. a) Revestimento de NiP, b) NiP- 0,61(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) NiP- 1,01(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , d) NiP- 3,67(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e e) NiP- 5,83(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	59
Figura 4.27 – Perfil das trilhas dos revestimentos com alto volume de alumina incorporado. a) Revestimento de NiP, b) NiP- 17,85(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) NiP- 43,64(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , d) NiP- 44,42(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e e) NiP- 45,77(%V) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
Figura 4.28 – Taxa de desgaste média do revestimento em função do volume de alumina incorporado.....	61
Figura 4.29 - Curvas de OCP dos revestimentos com alto volume de NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	62
Figura 4.30 - Curvas de OCP dos revestimentos com baixo volume de NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	62
Figura 4.31 – Curvas de polarização anódica dos revestimentos com alto volume de NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
Figura 4.32 – Curvas de polarização anódica dos revestimentos com baixo volume de NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Tipo, teor de fósforo e aplicação dos revestimentos de NiP [27].....	6
Tabela 2.2 – Composição do revestimento em diferentes concentrações de óxido de alumínio [13].....	14
Tabela 2.3 – Resultados de OCP e Resistência de polarização em 3,5% NaCl. ....	19
Tabela 3.1 – Constantes, variáveis e níveis selecionados .....	21
Tabela 3.2 – Planejamento experimental .....	25
Tabela 3.3 – Elementos para produção do revestimento de NiP .....	29
Tabela 3.4 - Fabricante e pureza dos reagentes.....	29
Tabela 4.1 – Espessura média e taxa de deposição dos revestimentos e espessura média da camada interdifundida dos grupos 3 e 6.....	37
Tabela 4.2 – Volume médio de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> incorporado na matriz de NiP dos grupos 3 e 6. ....	43
Tabela 4.3 – Espessura média dos revestimentos e da camada interdifundida do grupo 4. ....	45
Tabela 4.4 – Volume médio de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> incorporado na matriz de NiP do grupo 4.....	46
Tabela 4.5 – Espessura média dos revestimentos e da camada interdifundida do grupo 5. ....	47
Tabela 4.6 – Volume médio de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> incorporado na matriz de NiP do grupo 5.....	50
Tabela 4.7– Resultados dos ensaios de MEV em função da concentração de alumina.....	50
Tabela 4.8 – Resultados do ensaio de corrosão em função da concentração de alumina.....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
$C_{dce}$	Capacitância da Dupla Camada Elétrica
$C_f$	Capacitância do Filme Passivo
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DRX	Difração de Raios-X
$E_{corr}$	Potencial de Corrosão
$E_{crit}$	Potencial Crítico
$E_{pite}$	Potencial de Pite
$i_p$	Corrente de Passivação
$i_{corr}$	Corrente de Corrosão
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>
PUCPR	Pontifícia Universidade Católica do Paraná
$R_e$	Resistência do Eletrólito
$R_f$	Resistência do Filme Passivo
$R_p$	Resistência de Polarização
$R_{tc}$	Resistência de Transferência de Carga
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>4</b>
2.1 MATERIAIS UTILIZADOS NAS INDÚSTRIAS PETROLÍFERAS DE ÁGUAS PROFUNDAS (OFFSHORE).....	4
2.2 REVESTIMENTO DE NÍQUEL-FÓSFORO.....	5
2.3 REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE NÍQUEL-FÓSFORO .....	11
<b>2.3.1 Co-deposição de partículas</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3.2 Processo de incorporação de partículas</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3.3 Revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>12</b>
2.4 CORROSÃO .....	15
<b>2.4.1 Métodos Eletroquímicos</b> .....	<b>16</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
3.1 SELEÇÃO DAS CONSTANTES E VARIÁVEIS .....	21
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	25
3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	26
3.4 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO .....	27
<b>3.4.1 Composição</b> .....	<b>28</b>
<b>3.4.2 Tempo de banho</b> .....	<b>30</b>
<b>3.4.3 Pós-tratamento térmico</b> .....	<b>30</b>
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
<b>3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>30</b>
<b>3.5.2 Difração de raios-X</b> .....	<b>31</b>
<b>3.5.3 Ensaio de dureza</b> .....	<b>31</b>
<b>3.5.4 Ensaio de corrosão</b> .....	<b>31</b>
<b>3.5.5 Ensaio de tribologia</b> .....	<b>32</b>
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>35</b>
4.1 METALOGRAFIA DOS REVESTIMENTOS.....	35
<b>4.1.1 Revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 25g/L</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1.2 Revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 50g/L</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1.3 Revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 75g/L</b> .....	<b>46</b>

<b>4.1.4 Avaliação dos revestimentos .....</b>	<b>50</b>
4.2 DUREZA .....	53
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	54
4.4 DESGASTE .....	55
4.5 CORROSÃO .....	61
<b>5 DISCUSSÕES.....</b>	<b>66</b>
5.1 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO .....	66
<b>5.1.1 Na incorporação de partículas .....</b>	<b>66</b>
<b>5.1.2 Na taxa de deposição .....</b>	<b>66</b>
<b>5.1.3 Na dureza.....</b>	<b>67</b>
5.2 ESTRUTURA CRISTALINA .....	67
5.3 CORROSÃO .....	67
5.4 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS.....	68
5.5 DUREZA .....	69
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>7 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>71</b>
<b>8 BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço da exploração do petróleo em águas profundas gerou um aumento significativo de gastos com estruturas e equipamentos, pois a exposição à alta pressão e corrosividade do ambiente colocam em risco sua integridade, podendo ocasionar graves acidentes. Neste cenário, novas tecnologias se tornam fundamentais para a preservação dos equipamentos, garantindo a produtividade, reduzindo riscos e custos com manutenções.

Uma das principais características do ambiente *offshore* é a alta corrosividade dos componentes de aço. Existem diversos métodos de proteção contra a corrosão, entre eles as técnicas de revestimento, métodos elétricos de proteção e aplicação de inibidores [1] [2]. Um exemplo de método elétrico de proteção aplicado na indústria *offshore* é o ânodo de sacrifício, uma forma de proteção catódica em que um metal menos nobre é sacrificado para evitar corrosão no metal mais nobre [1]. Entre as técnicas de revestimento mais usadas, destacam-se as tintas, esmaltes vítreos, plásticos, películas protetoras e os revestimentos metálicos [1]. Um revestimento metálico muito utilizado é o níquel químico, ou níquel-fósforo (NiP), que atua como uma barreira entre o ambiente corrosivo e o substrato de aço.

A descoberta da redução dos íons  $Ni^{2+}$  por Wurtz [3] em 1844 permitiu que, cem anos depois, Brenner e Riddell [4] desenvolvessem, as formulações práticas para deposição de níquel-fósforo sobre aço carbono sem auxílio de corrente elétrica, a partir de banhos contendo sais de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio [5]. A utilização do revestimento de NiP se deve, principalmente, à sua uniformidade macroscópica e excelente resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo [6].

Dentre os equipamentos e componentes geralmente 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 [6].

Existem casos de equipamentos revestidos com NiP com excelentes condições após mais de 20 anos de uso em ambientes altamente corrosivos. Por outro lado há ocorrências de equipamentos que sofreram corrosão em poucos meses com revestimentos de NiP similares [6]. A incerteza quanto à proteção do revestimento é gerada por uma série de variáveis como as características do

substrato, as condições de deposição do revestimento, os tratamentos térmicos e a composição do revestimento.

A lubricidade natural do fósforo garante ao revestimento de NiP resistência ao desgaste, entretanto, em condições sem lubrificação, testes prolongados podem resultar em falhas de raspagem e engripamento do revestimento de NiP [7]. Uma opção para reduzir falhas tribológicas é a utilização de revestimentos compósitos [8].

A incorporação de partículas em revestimentos de NiP teve início em 1966 a partir dos estudos de Odekerken e Metzger [9] [10]. A co-deposição de partículas duras e lubrificantes, como por exemplo, WC, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, SiO<sub>2</sub>, PTFE, diamante e nanotubos de carbono (CNT), gera um revestimento compósito. A incorporação de PTFE e diamante geram revestimentos com excelente resistência ao desgaste, entretanto, a co-deposição destas partículas é mais difícil do que incorporar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiC [11].

Revestimentos compósitos necessitam de agitação para que as partículas permaneçam em suspensão. O impacto e fixação das partículas sobre o revestimento em formação permitem que a matriz de NiP envolva-as durante a deposição [12]. Revestimentos compósitos são influenciados pelas mesmas variáveis da matriz de NiP além dos fatores gerados pelas partículas adicionadas, dificultando o controle e obtenção de revestimentos com propriedades desejadas.

A aplicação de um revestimento compósito ao invés de um revestimento convencional pode reduzir custos com manutenção, especialmente nos casos das empresas *offshore*, e maior confiabilidade nos componentes revestidos.

Trabalhos anteriores evidenciam a melhoria na dureza, resistência ao desgaste e resistência a corrosão, dos revestimentos de NiP com adição de partículas de alumina [13] [14].

A principal motivação deste trabalho é a adição de alumina na matriz de NiP, para a obtenção de um revestimento com maior dureza e resistência ao desgaste, sem que haja perdas significativas das propriedades originais de resistência à corrosão do NiP. A consequente melhora da resistência à corrosão comprovada por pesquisadores [8] [15], permite a utilização do revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em componentes e acessórios expostos à fricção constante e protegendo de forma mais eficiente o substrato do que o revestimento de NiP, em ambientes de alta corrosividade.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da incorporação de partículas de óxido de alumínio nas propriedades mecânicas, tribológicas e de corrosão do revestimento de níquel-fósforo depositado sobre um aço 4140.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a) Avaliar a microestrutura dos revestimentos de NiP com a adição de três diferentes concentrações de partículas de alumina, e determinar as melhores condições experimentais para a formação de uma camada homogênea e uniforme no substrato;
- b) Avaliar as propriedades mecânicas do revestimento compósito em função da quantidade da fase dispersa através de ensaios de microdureza;
- c) Avaliar as propriedades tribológicas do revestimento compósito em função da quantidade da fase dispersa através de ensaios de tribologia;
- d) Avaliar as propriedades de resistência à corrosão do revestimento compósito em função da quantidade da fase dispersa através de ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP, *Open Circuit Potential*), e ensaios de curvas de polarização potenciodinâmicas.

O principal aspecto de inovação deste trabalho é a avaliação das propriedades de tribologia e de resistência a corrosão dos revestimentos compósitos em função da concentração da fase dispersa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na matriz de NiP.

Os resultados obtidos ajudaram a entender o mecanismo de produção do revestimento compósito e indicaram as melhores condições experimentais.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 MATERIAIS UTILIZADOS NAS INDÚSTRIAS PETROLÍFERAS DE ÁGUAS PROFUNDAS (OFFSHORE)

Além de elementos como os *risers*, árvores de natal e demais componentes submarinos, a indústria *offshore* também é constituída de plataformas, navios e embarcações. Os aços comuns, empregados na construção destas estruturas, são geralmente classificados de acordo com os valores de resistência mecânica em dois grandes grupos: aços de resistência moderada ou normal e aços de resistência elevada [16].

Com o objetivo de garantir a uniformidade e a qualidade dos serviços executados, a maioria dos navios e embarcações são construídos de acordo com normas técnicas de sociedades classificadoras internacionais. As principais entidades são: ABS-American Bureau of Shipping, BV-Bureau Veritas, LR-Lloyds Register of Shipping, GL-Germanischer Lloyd e DNV-Det Norske Veritas. Essas sociedades têm a função de estabelecer os padrões e métodos de classificação de todos os materiais empregados na construção naval [17].

Os dois materiais mais utilizados na exploração de petróleo em águas profundas são o aço e o alumínio. É grande o uso do alumínio em virtude de sua viabilidade técnica e econômica além da alta proteção frente à corrosão conferida pelo filme de óxido de alumínio formado em sua superfície. Algumas das ligas de alumínio utilizadas na indústria *offshore* são: AA-2014, AA-2024 e 7075 O [18].

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são utilizados na indústria de petróleo e gás como uma alternativa prática e econômica para substituição dos aços carbono com inibidores de corrosão e parte dos inoxidáveis dúplex na construção de tubulações *onshore* e *offshore* [19]. A melhoria no desempenho desses materiais foi o resultado obtido ao se manter baixo o teor de carbono (teor em torno de 0,01%), aumentar o teor de níquel na faixa de 4 a 6% e adicionar os elementos de liga molibdênio e titânio [20] [21]. Os aços inoxidáveis supermartensíticos são endurecidos pelo tratamento térmico de têmpera e, para melhorar suas propriedades mecânicas, são submetidos ao revenimento.

Os aços da família AISI/SAE 41XX são usados em aplicações de engenharia na condição: “temperado e revenido” ou “normalizado, temperado e revenido”, este

último quando é necessário assegurar elevados níveis de tenacidade [22]. Os aços de baixa liga dessa família, especialmente o 4130 e o 4140, estão entre os aços mais usados na indústria do petróleo em aplicações de alta resistência, como em corpos pressurizados, *bonnets*, *flanges*, *hangers*, pistões de operação e particularmente em *subs*, entre outras [22]. A Figura 2.1 apresenta alguns componentes citados acima. Esses aços se apresentam em destaque do ponto de vista de utilização porque são facilmente tratados termicamente para os níveis de resistência requeridos pelos códigos API (*American Petroleum Institute*), são economicamente viáveis e bastante disponíveis no mercado [22].

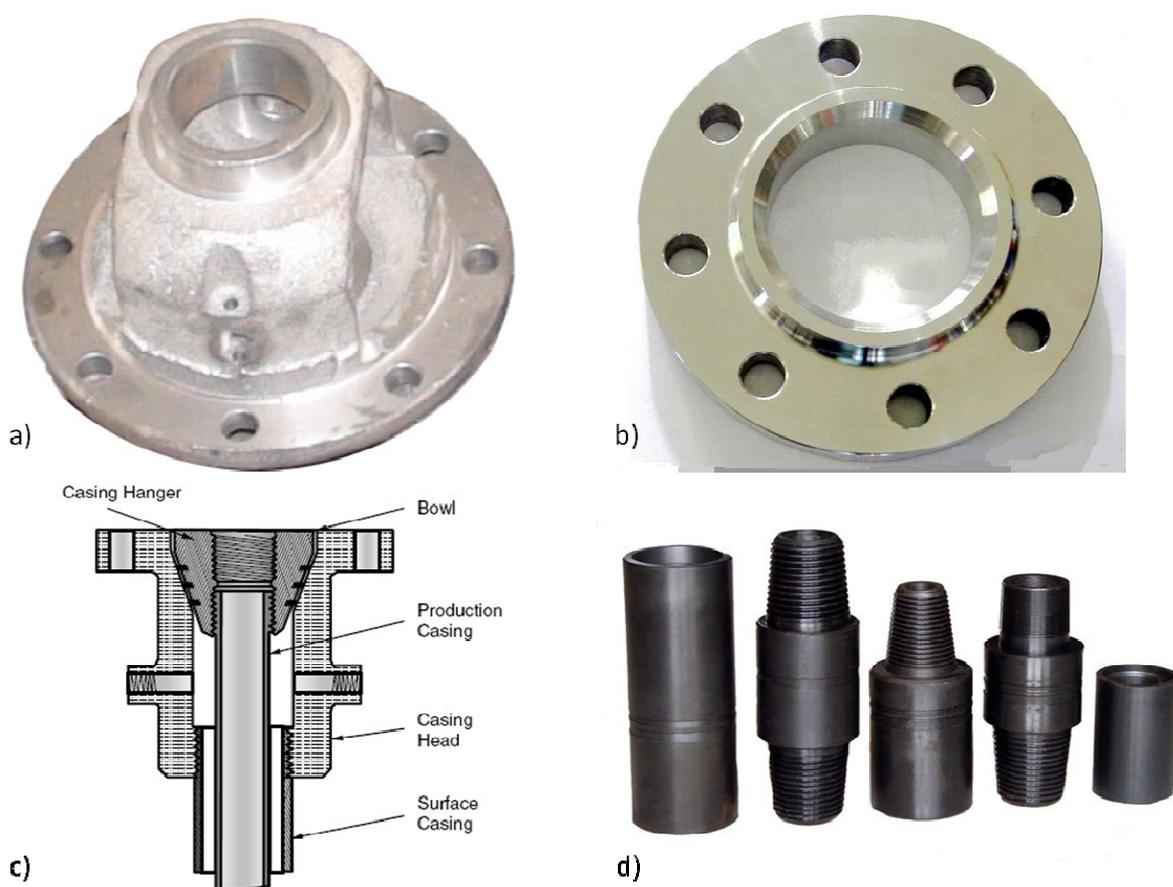


Figura 2.1 – Componentes fabricados em aço 4140 utilizados na indústria offshore: a) Bonnet; b) Flange; c) Hanger; d) Subs.

## 2.2 REVESTIMENTO DE NÍQUEL-FÓSFORO

Caracterizado pela boa resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo, o revestimento de NiP é largamente utilizado nas indústrias aeronáutica,

automobilística, alimentícia, petrolífera, eletrônica e microeletrônica, principalmente por depositar-se sobre materiais condutores e não-condutores, produzindo camadas uniformes e com baixa porosidade [23] [24] [25].

O revestimento de NiP já foi muito utilizado para revestir peças plásticas, para posterior eletrodeposição de outros metais, entretanto esta técnica tem sido limitada pelo surgimento de novas tecnologias de revestimento. Ainda é uma técnica utilizada na indústria automobilística, que utiliza muitas peças plásticas metalizadas [26].

A proteção de equipamentos e de componentes utilizados na exploração de petróleo em águas profundas, na exploração de minérios e na indústria química é uma aplicação comum do NiP, sendo usado originalmente nos equipamentos e componentes e/ou na manutenção destes [6].

A resistência à corrosão conferida pelo revestimento de NiP depende principalmente do teor de fósforo e é classificado em três grupos: baixo fósforo (1-4 wt% P), médio fósforo (5-9 wt% P) e alto fósforo (>10wt% P) [27]. A norma ISO 4527:2003 [27] especifica cinco tipos de revestimentos de NiP segundo o teor de fósforo e finalidade, conforme Tabela 2.1 Apenas o revestimento com alto teor de fósforo é eficiente em oferecer excelente proteção contra a corrosão.

Tabela 2.1– Tipo, teor de fósforo e aplicação dos revestimentos de NiP [27].

<b>Tipo</b>	<b>Teor de fósforo (% em massa)</b>	<b>Finalidade</b>
<b>1</b>	Não especificado	Geral
<b>2 (Baixo fósforo)</b>	1 a 3	Para condutividade elétrica e soldagem
<b>3 (Baixo fósforo)</b>	2 a 4	Resistência à abrasão em revestimentos com alta dureza
<b>4 (Médio fósforo)</b>	5 a 9	Uso geral na qual se necessita de resistência à corrosão e à abrasão
<b>5 (Alto fósforo)</b>	≥10	Alta resistência à corrosão, não-magnética, flexibilidade

FONTES – ISO 4527, 2003.

O NiP é obtido pela redução de íons complexos de níquel tendo o hipofosfito de sódio como agente redutor, sem aplicação de corrente elétrica e com

incorporação de fósforo. A deposição é inicialmente catalisada pela superfície do substrato, tornando-se posteriormente autocatalítica. Os banhos são geralmente ácidos com pH entre 4,5 e 5,0 e operam entre 85°C e 90°C. No entanto, existem formulações de banhos alcalinos. A eficiência do agente redutor, hipofosfito de sódio, varia entre 20% e 40% e é função da razão entre a área das peças a serem revestidas e o volume do banho [28].

Os banhos ácidos são mais utilizados do que os alcalinos devido ao fato de apresentarem maior taxa de deposição, maior estabilidade, maior facilidade de controle do processo, permitir a obtenção de revestimentos com alto teor de fósforo e ser muito utilizado para revestimentos relativamente finos em substratos metálicos [12] [29] [30]. Banhos alcalinos apresentam baixa taxa de deposição, aproximadamente 10µm/h, e são instáveis acima de 90°C. Entretanto, a baixas temperaturas, são convenientes para revestir polímeros [12].

O revestimento de níquel eletrodepositado possui estrutura cristalina, já o NiP sem tratamento térmico é metaestável, ora em um estado microcristalino ora amorfo, dependendo do teor de fósforo [31] [32]. Schenzel e Kreye (1990) afirmaram que o NiP é amorfo quando o teor de fósforo é superior a 8,5%, fato que justificaria a boa resistência à corrosão do revestimento com altos teores de fósforo [33].

Para avaliar as fases presentes na liga Ni-P, observa-se o diagrama de fases da Figura 2.2. Segundo Duncan [31], verifica-se neste diagrama a existência de duas fases abaixo da temperatura de fusão, sendo uma solução sólida  $\alpha$ -Ni constituída por uma matriz de níquel com teor de fósforo inferior a 0,17% e o outro um composto intermetálico, fosfeto de níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ), formado com 15% P; uma mistura eutética para o teor de fósforo de 11%, com ponto de fusão de 880°C [34].

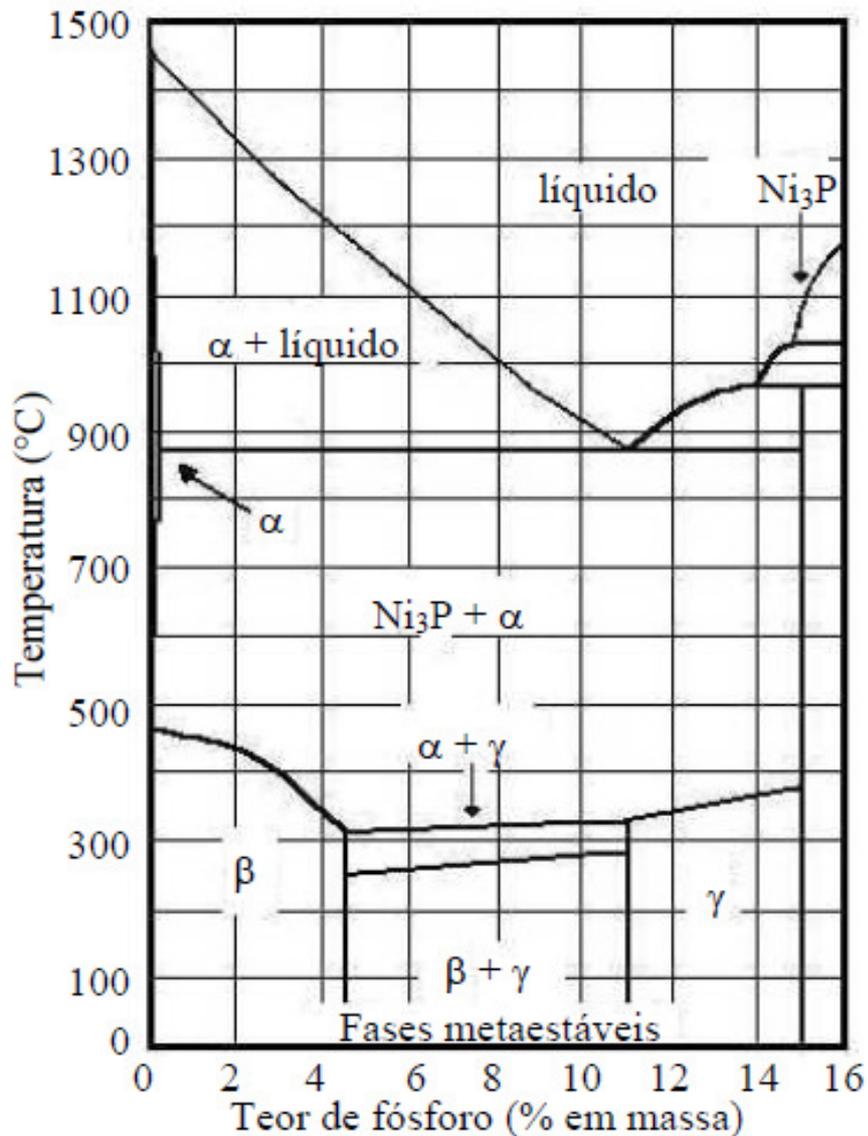


Figura 2.2 – Diagrama de fases do Ni-P [30].

Por sua vez, o NiP como depositado não está em equilíbrio e sua estrutura não pode ser descrita pelo diagrama de fases estáveis [31]. Segundo o Duncan [31], o NiP como depositado apresenta duas fases metaestáveis adicionais: fase beta ( $\beta$ ) constituída por uma solução sólida cristalina de fósforo na matriz de níquel, presente entre 0%P, em temperaturas inferiores a 460°C, e 4,5%P, em temperaturas inferiores a 330°C; fase gama ( $\gamma$ ) completamente amorfa, podendo conter de 11% de fósforo, em temperaturas inferiores a 340°C, a 15% de fósforo, em temperaturas inferiores a 380°C, aproximadamente.

Durante o processo de deposição de NiP, a concentração dos íons de níquel é reduzida, assim, são adicionadas quantidades sucessivas de sulfato de níquel no banho, aumentando-se o número de *metal turn over* (MTO), cuja finalidade é medir a

vida útil do banho [6]. Após atingir 6 MTO, ou seja, seis vezes a concentração original de sulfato de níquel, o banho se torna muito instável e pode acarretar a precipitação de produtos insolúveis [35].

Nos equipamentos de aço utilizados na exploração de petróleo, o NiP comporta-se como um revestimento nobre, portanto, a porosidade é importantíssima e, para aumentar a vida útil do substrato, é necessário reduzir o número de poros, tanto os passantes como os não passantes [25] [36]. A porosidade do NiP, de maneira geral, depende dos seguintes fatores: substrato, banho, características do revestimento e pós-tratamento térmico [29] [33] [37].

Dependendo do tipo e do estado superficial do substrato, sujeiras ou impurezas podem levar ao bloqueio da deposição em uma região localizada, determinando a formação de poros passantes ou não-passantes. De maneira geral, dependendo da rugosidade do substrato, o revestimento obtido pode ter maior ou menor porosidade.

A composição e a falta de controle do banho podem acarretar a deposição não-homogênea. A composição do banho é a chave para a boa resistência intrínseca do NiP e isto, aparentemente, afeta a porosidade e a homogeneidade do fósforo no revestimento. O controle das concentrações dos constituintes e impurezas do banho, o controle da temperatura e do pH é importantíssimo para a obtenção de revestimentos homogêneos com menor número de regiões ativas suscetíveis à corrosão localizada [6].

O processo de deposição do NiP é autocatalítico, ou seja, independe da aplicação de corrente externa, depende apenas do contato do banho com o material, ou parte dele. Logo, a espessura da camada depositada depende do tempo em que a peça se manteve no banho de NiP.

Independentemente do processo de deposição, os revestimentos metálicos possuem descontinuidades que podem ou não expor o substrato, como é o caso dos poros passantes e não-passantes.

A espessura da camada depositada, o teor de fósforo, a tensão residual são exemplos de algumas características do revestimento que podem influenciar seu desempenho. O NiP pode ser obtido com espessuras da ordem de 0,1 $\mu$ m a 250 $\mu$ m [34]. Com o aumento da espessura do revestimento, menor é a possibilidade de ocorrência de poros passantes, exceto quando há partículas a serem co-depositadas presentes no banho, pois estas podem impedir, de maneira localizada, a deposição

de NiP e gerar revestimentos com poros passantes [38]. Porém existem limitações para a deposição de camadas muito espessas, além do alto custo, podem ocasionar micro-trincas, causadas pela alta tensão residual, comprometendo a resistência à corrosão [6]. Várias normas, dentre elas a ASTM B733, a ISO 4527 e a DIN 50 966 definem a espessura a ser usada de acordo com a aplicação em que o revestimento será submetido. O teor de fósforo do revestimento pode melhorar a resistência intrínseca à corrosão fazendo com que os poros não-passantes levem mais tempo para tornarem-se passantes [6].

O tratamento térmico é o principal pós-tratamento realizado nos revestimentos de NiP, podendo ser realizado em diferentes temperaturas e com tempo de tratamento variado. Os principais tratamentos térmicos são [6]:

- Aproximadamente 200 °C para o alívio de tensões. Este tratamento melhora também a resistência à corrosão do NiP pois o alívio de tensões residuais diminui a probabilidade de aparecimento de microtrincas;
- Aproximadamente 400 °C para o aumento da dureza. Este tratamento piora a resistência à corrosão do NiP devido à recristalização do níquel que leva ao surgimento de microtrincas e fissuras;
- Acima de 450 °C, mais especificamente entre 500 °C e 650 °C para melhorar a adesão e resistência à corrosão intrínseca devido à formação de um filme protetor e passivo de óxido de níquel na superfície e por diminuir a porosidade devido à formação de uma camada de interdifusão, entre o substrato e o revestimento, cuja espessura é diretamente proporcional à temperatura e ao tempo de tratamento térmico e que é capaz de selar os poros passantes [32][39]. O aumento da resistência à corrosão devido à formação da camada de interdifusão é um fato já bem conhecido para os revestimentos de estanho, muito utilizada para a selagem de poros [40].

As normas ASTM B733, DIN 50 966 e a ISO 4527 fazem referência, principalmente aos tratamentos térmicos realizados para o alívio de tensões, a desidrogenação, o aumento da dureza e o aumento da aderência.

## 2.3 REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE NÍQUEL-FÓSFORO

### 2.3.1 Co-deposição de partículas

Partículas presente no banho que não pertencem à formulação original do NiP são chamadas contaminantes e podem ser incorporadas à matriz depositada. Este processo recebe o nome de co-deposição. Entretanto, certos elementos, quando co-depositados com o NiP, geram um revestimento com propriedades melhores do que o revestimento original de NiP. Estes recebem o nome de revestimentos compósitos.

Nos últimos 30 anos, os revestimentos compósitos despertaram crescente interesse de pesquisadores, cujo principal objetivo é conferir um excelente desempenho mecânico para aplicações específicas [41].

Existem vários métodos de fabricação de revestimentos compósitos, são eles: metalurgia do pó, prensagem a quente, soldagem por difusão, *rheocasting*, *stircasting*, deposição por *spray*, deposição eletrolítica, entre outras [42].

A habilidade de co-depositar partículas em meio à matriz metálica eletrolítica revelou uma nova geração de revestimentos compósitos. O sucesso da co-deposição depende de fatores intrínsecos do banho e das partículas [43]:

- Banho: composição, reatividade e taxa de deposição.
- Partículas: inércia catalítica, carga, compatibilidade com a matriz metálica, tamanho.

A deposição eletrolítica de revestimentos compósitos foi dividida em dois principais grupos contendo partículas lubrificantes e resistentes ao desgaste. A co-deposição de partículas duras como WC, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, SiO<sub>2</sub>, CNT e diamante podem aumentar a dureza e a resistência ao desgaste do revestimento [44] [45] [46] [47]. O tipo, a forma e o tamanho das partículas utilizadas são fatores que afetam as propriedades do revestimento, como a rugosidade, a dureza e a resistência ao desgaste [48] [49].

A dispersão de partículas cerâmicas em uma matriz metálica compósita age como um elemento de suporte de carga, assim, é desejável grande quantidade de partículas, em percentual, dispersa no revestimento. O uso de surfactantes é muito utilizado para a dispersão de um grande volume de partículas pela matriz metálica do revestimento [50] [51].

### 2.3.2 Processo de incorporação de partículas

O processo de incorporação de partículas à matriz metálica consiste na co-deposição de pequenas partículas, adicionadas intencionalmente ao banho, durante o processo de deposição química ou eletroquímica, dando origem a um revestimento compósito [52].

A teoria mais aceita sobre a mecânica da incorporação de partículas em uma matriz metálica sugere três etapas básicas: eletroforese, adsorção das partículas no cátodo e aprisionamento mecânico [52] [53] [54].

- Eletroforese: Fenômeno pelo qual as partículas carregadas, suspensas em solução migram sob a influência de um campo elétrico.
- Adsorção das partículas: As partículas transportadas para a superfície do cátodo são aderidas com as espécies iônicas adsorvidas.
- Aprisionamento mecânico: As partículas adsorvidas na superfície do cátodo são aprisionadas pelo crescimento da matriz metálica.

Vários pesquisadores propuseram diferentes modelos de co-deposição ao longo das últimas décadas. Celis, Roos e Bhagwat [55], que estudaram a adsorção de cátions na alumina em codeposição com níquel, verificaram que a atmosfera que envolve a partícula de alumina é fortemente influenciada pelo pH e pela concentração dos íons na solução [56]. Dessa forma, Buelens e Celis [57] propuseram um mecanismo para incorporação de partículas baseados em duas hipóteses. A primeira é a formação de uma camada adsorvida de espécies iônicas do metal envolvendo a partícula, no momento que esta é imersa na solução para deposição. A segunda consiste na redução, na superfície do cátodo, de parte dessas espécies adsorvidas, resultando na efetiva incorporação dessas partículas na matriz metálica eletrodepositada [53] [57].

### 2.3.3 Revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O primeiro revestimento compósito em matriz de níquel foi publicado em 1966 por Odekerken [9] que incorporou partículas de cromo na matriz de NiP. Apesar de não direcionado seus estudos na incorporação de partículas de óxido de alumínio e PVC, obteve-as em uma camada intermediária [12] [10]. No mesmo ano, Metzger estudou de modo criterioso os revestimentos de níquel com partículas nanométricas

de óxido de alumina co-depositadas [12] [10], entretanto não há uma referência original que confirme este estudo [12]. As primeiras tentativas de co-depositar partículas de óxido de alumina na matriz NiP não foram muito bem sucedidas pois, em sua maioria, resultavam na decomposição do banho, mais tarde este problema foi resolvido com a adição de estabilizadores [8]. A facilidade de co-depositar partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC em comparação com partículas de PTFE e diamante, atraiu a atenção de pesquisadores [11].

Comparado ao NiP, o revestimento de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta maior dureza, resistência ao desgaste e resistência a corrosão [15] [58], em contrapartida, as partículas de alumina incorporadas aumentam a rugosidade superficial do revestimento, com a formação de nódulos de alumina, e reduzem a espessura final do mesmo [58]. Vários artigos citam que a dureza do NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  é diretamente dependente da quantidade de alumina incorporada na matriz NiP (figura 2.2), em decorrência das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que agem como uma barreira para a deformação plástica do revestimento [58]. A Figura 2.3 mostra que concentrações de alumina até aproximadamente 50g/L melhoram a dureza do revestimento, acima desta, a tendência é de estabilização no valor da dureza.

A incorporação do óxido de alumínio na matriz NiP depende: do tamanho e formato das partículas, concentração das partículas dispersas no banho, agitação do banho e posição do substrato [8]. Trabalhos anteriores comparam as propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  em função da concentração de alumina presente no banho, entretanto, não mencionam qual é o volume de óxido de alumínio incorporado à matriz de NiP.

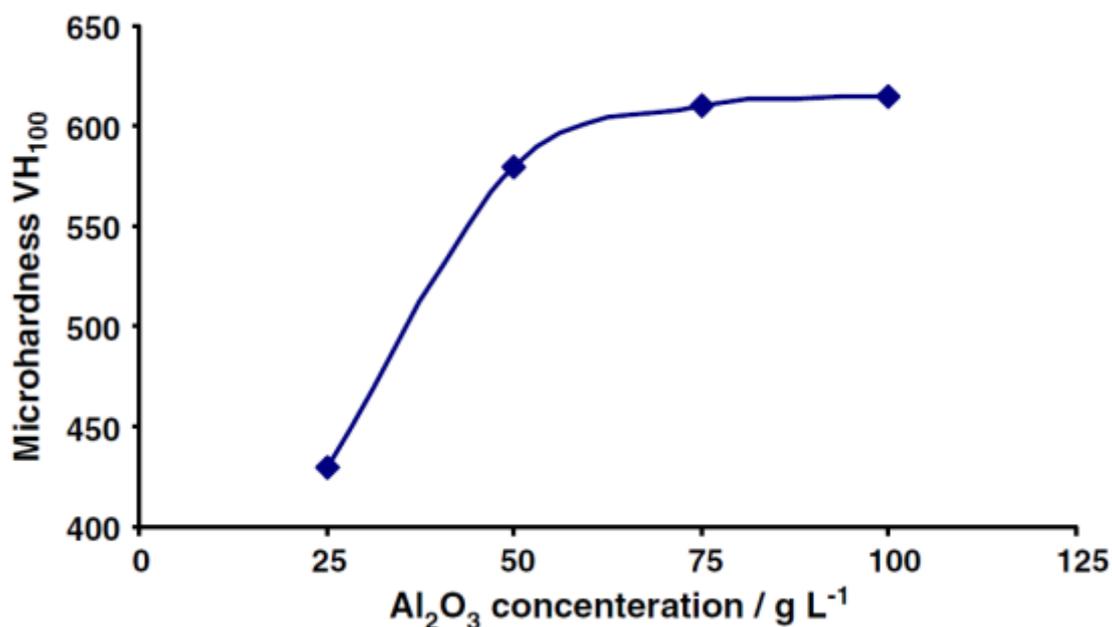


Figura 2.3 – Efeito da alumina na microdureza do revestimento de NiP- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

A concentração de óxido de alumínio indicada no eixo das abscissas da figura 2.2 se refere à quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no banho de revestimento. A influência desta concentração na composição do revestimento está indicada na Tabela 2.2, onde é possível observar a redução no percentual de níquel e fósforo devido à presença do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

Tabela 2.2 – Composição do revestimento em diferentes concentrações de óxido de alumínio [13].

Concentração Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g L <sup>-1</sup> )	Composição do revestimento (%)			
	Símbolo	Níquel	Fósforo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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 – Hamdy [13].

Desde a preparação do substrato, até a conclusão do tratamento térmico após a deposição do NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a obtenção das propriedades pré-estabelecidas depende de parâmetros como: material utilizado como substrato, temperatura e pH

do banho, concentração, tamanho e morfologia das partículas de alumina, tempo e temperatura do pós-tratamento [13].

Tratar termicamente as amostras revestidas em temperaturas superiores a 250°C faz com que a microestrutura originalmente amorfa da matriz de NiP mude para cristalina. O tratamento térmico modifica a dureza e a resistência a corrosão do revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assumindo valores máximos de dureza a 400°C e melhorando a resistência a corrosão acima de 600°C [58].

## 2.4 CORROSÃO

Dentre os problemas enfrentados pela indústria *offshore* a corrosão é responsável por causar grande prejuízo com manutenção, além do risco ambiental [6]. A corrosão de metais é definida como sendo a deterioração do material metálico por ação química ou eletroquímica do meio em contato com o metal [59].

A principal causa da corrosão em ligas metálicas é a instabilidade termodinâmica entre o meio e o metal. Metais não são inertes às condições do ambiente em que estão inseridos. Para evitar o efeito da corrosão, existem métodos de proteção específicos para cada metal e ambiente [60].

Os métodos práticos adotados para diminuir a taxa de corrosão podem ser esquematizados da seguinte forma: métodos baseados na modificação dos parâmetros operacionais, na modificação do meio corrosivo, na modificação do metal, métodos baseados em revestimentos protetores e métodos eletroquímicos [59].

Revestimentos protetores são classificados em dois tipos. O primeiro é chamado de revestimento anódico ou de sacrifício, constituído por metais ou ligas metálicas menos nobre do que o metal do substrato no meio de exposição considerado. O segundo, chamado de revestimento nobre ou catódico, é constituído por metais ou ligas metálicas que apresentam comportamento mais nobre que o metal do substrato no meio de exposição [6].

Revestimentos metálicos, que podem ser tanto anódicos quanto catódicos, independentemente do método de obtenção, apresentam discontinuidades em maior ou menor grau. São exemplos de discontinuidades os poros passantes e não-passantes. Em revestimentos anódicos, os poros passantes, apesar de permitir o contato do meio corrosivo com o substrato, não são a principal preocupação, pois o

substrato apenas sofrerá a ação da corrosão após o revestimento ser consumido. Entretanto, em revestimentos catódicos, a corrosão do substrato é imediata quando há poros passantes. Poros não passantes também podem evoluir, por corrosão localizada, até se tornarem passantes [6].

O conhecimento da taxa de corrosão de um metal em seu respectivo ambiente é um fator crucial para determinar a vida útil do material. Dentre as taxas de corrosão destacam-se a perda de massa por unidade de área por unidade de tempo, taxas de penetração e taxas eletroquímicas [61].

### 2.4.1 Métodos Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos são empregados, principalmente, para avaliar a qualidade (resistência intrínseca à corrosão) do revestimento, servindo como um método rápido de avaliar a resistência à corrosão em vários meios [6]. Os principais ensaios eletroquímicos empregados para avaliação do NiP são:

- Potencial de circuito aberto (OCP) ou potencial de corrosão em função do tempo ( $E_{\text{corr}} \times \text{tempo}$ );
- Curvas de polarização:
  - Polarização linear ou resistência de polarização ( $R_p$ ), para obtenção da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ );
  - Extrapolação da reta de Tafel para obtenção de  $i_{\text{corr}}$  e das constantes anódica ( $b_a$ ) e catódica ( $b_c$ );
  - Obtenção da densidade de corrente crítica ( $i_{\text{crit}}$ ) e potencial crítico ( $E_{\text{crit}}$ ), da densidade de corrente de passivação ( $i_p$ ) e potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) de metais que sofrem passivação;
- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizada para determinar a:
  - Resistência do filme passivo ( $R_f$ );
  - Capacitância do filme passivo ( $C_f$ );
  - Resistência de transferência de cargas ( $R_{\text{tc}}$ );
  - Capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{\text{dce}}$ );
  - Resistência de polarização ( $R_p$ );
  - Resistência do eletrólito ( $R_e$ ).

As principais soluções utilizadas em métodos eletroquímicos são:

- Soluções salinas (água do mar sintética e NaCl);
- Soluções alcalinas (NaOH);
- Soluções ácidas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{HNO}_3$  e soluções salinas contendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ).

A literatura divide as curvas de polarização em três regiões (Figura 2.4) indicando o comportamento da superfície metálica em função do potencial aplicado. A primeira é chamada de região ativa, ocorre quando o potencial se torna mais positivo, aumentando a densidade de corrente e a taxa de dissolução exponencialmente. A segunda região, denominada passiva, ocorre quando o potencial se torna mais positivo e alcança o potencial  $E_{pp}$  (potencial primário passivo), a densidade de corrente e a taxa de corrosão diminuem a um valor baixo indicado como  $i_{passiva}$ . Nesta região, forma-se um filme protetivo, responsável pela diminuição da reatividade. Uma região transpassiva ocorre com um aumento maior ainda no potencial, aumentando a densidade de corrente e tornando a superfície ativa novamente [62].

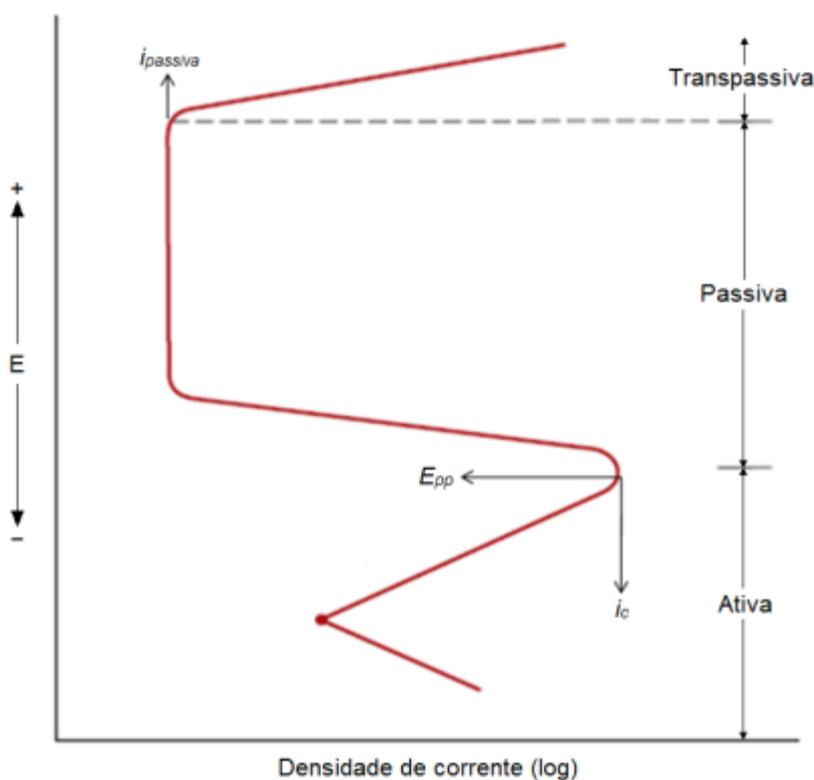


Figura 2.4 - Curva de polarização de um metal passivo [62].

Sharma [63] obteve curvas de polarização para os revestimentos de NiP, NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiP-TPFE e NiP-TPFE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e do aço EN-32 em solução de 3,5% NaCl, conforme Figura 2.5. Neste trabalho, os revestimentos não foram tratados termicamente e o teor de fósforo depositado entre 10 a 13%. A autora utilizou as variáveis abaixo para deposição do revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- Tamanho das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 80 a 90 nm;
- Concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no banho: 20 g/L;

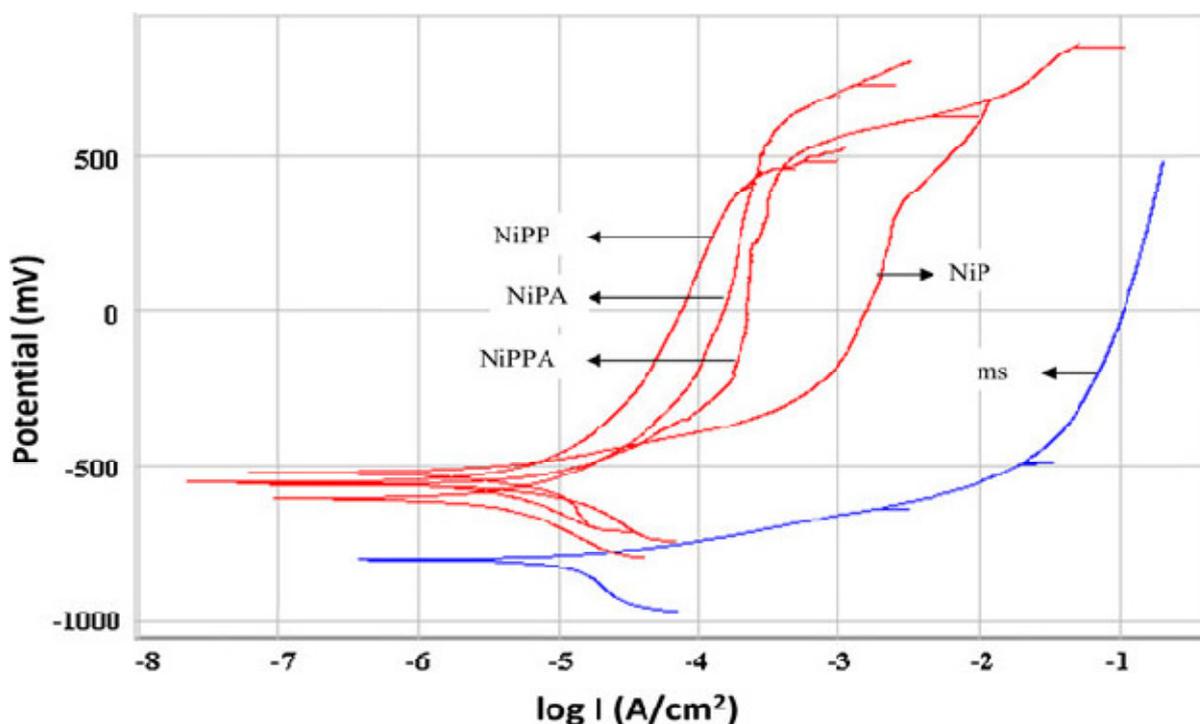


Figura 2.5 – Curva de polarização anódica para o aço EM-32 (MS), e revestimentos de NiP, NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiPA), NiP-PTFE (NiPP) e NiP-PTFE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiPPA) em solução de 3,5% NaCl [62].

A partir das curvas de polarização e do ensaio de potencial de corrosão, cujas medições foram realizadas com 10 e 20 dias de imersão em NaCl (representadas como 10D e 20D respectivamente, amostras que não foram expostas ao NaCl foram representadas como 0D), a autora obteve os resultados para o NiP e o NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Resultados de OCP e Resistência de polarização em 3,5% NaCl.

Amostra	OCP, V	Resistência de polarização ( $R_p$ ), ohm
NiP (0D)	-0,567±0,004	0,38±0,05
NiP (10D)	-0,650±0,002	0,07±0,02
NiP (20D)	-0,680±0,001	0,05±0,01
NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0D)	-0,392±0,003	0,79±0,03
NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10D)	-0,563±0,001	0,25±0,08
NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20D)	-0,614±0,004	0,15±0,06

FONTE – Sharma [63].

Através da Tabela 2.3, a autora constatou que o revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem potencial negativo menor do que o NiP.

Hamdy [13] também constatou, por meio do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, que a presença da alumina na matriz de NiP melhorou a resistência a corrosão do revestimento, conforme Figura 2.6. O autor encontrou os seguintes valores de resistência superficial dos revestimentos:

- $0,78 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  para o revestimento de NiP;
- $7,00 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  para revestimentos de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

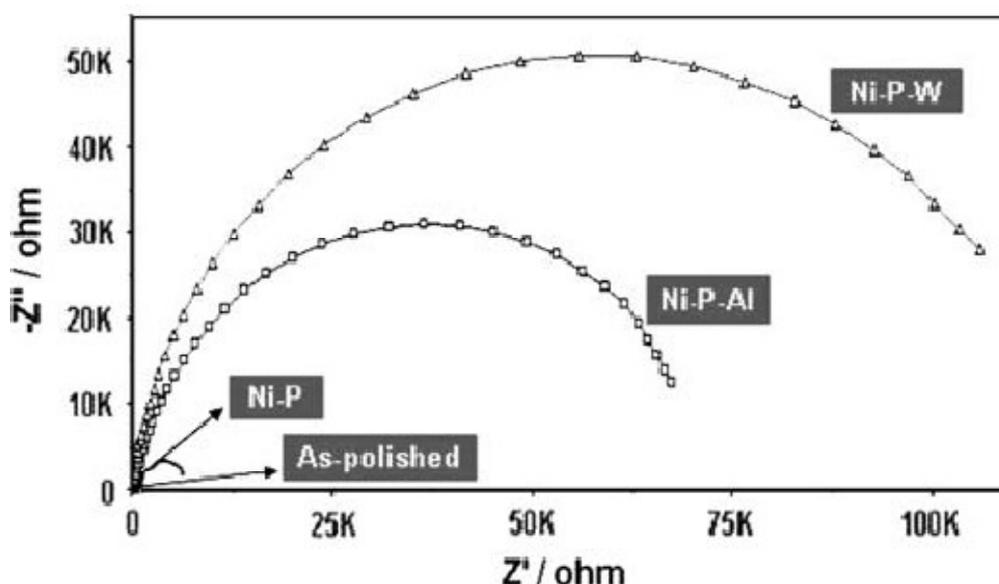


Figura 2.6 – Espectroscopia de impedância eletroquímica após 2 semanas de imersão em solução 3,5% NaCl.

Conforme ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado por Hamdy [13] (Figura 2.6), a resistência a corrosão do revestimento NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi 9 vezes maior em comparação com o NiP. Entretanto no artigo de Hamdy [13], não são consideradas as curvas de polarização e os valores de OCP para as diferentes concentrações de alumina co-depositadas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SELEÇÃO DAS CONSTANTES E VARIÁVEIS

O desempenho do revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende de fatores como: substrato, acabamento superficial do substrato, idade do banho, teor de fósforo, origem do banho, espessura do revestimento, tratamento térmico, tamanho da partícula de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no banho, agitação do banho e posição do substrato no banho.

Tabela 3.1 – Constantes, variáveis e níveis selecionados

Constantes / Variáveis	Níveis			
	1	2	3	4
Substrato	4140	-	-	-
Acabamento superficial do substrato	Retificado	-	-	-
Idade do banho (MTO)	1	-	-	-
Teor de fósforo (%wt)	≥10	-	-	-
Origem do banho	Ácido	-	-	-
Tempo de banho (h)	4	-	-	-
Pré-tratamento térmico	Têmpera	-	-	-
Pós-tratamento térmico (°C/10h)	610	-	-	-
Tamanho da partícula de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (µm)	3	-	-	-
Formato das partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Irregular	-	-	-
Concentração de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	0	25	50	75
Agitação (RPM)	500	1500	-	-
Posição do substrato	Superior	Inferior	-	-

Dentre os fatores citados, o tamanho da partícula, a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a agitação do banho e posição do substrato são os principais responsáveis pela

concentração de alumina incorporada pela matriz de NiP. Para a obtenção do objetivo proposto e com base na literatura, foram selecionados níveis para os principais fatores conforme Tabela 3.1.

As constantes, variáveis e níveis foram selecionados para se obter revestimentos com diferentes concentrações de alumina. Tais variáveis foram selecionadas pelos motivos abaixo:

- **Substrato:** o aço AISI 4140 foi selecionado como substrato a ser utilizado por ser amplamente utilizado na indústria, conforme observado no item 2.1 da revisão da literatura;
- **Acabamento superficial do substrato:** segundo a literatura, o acabamento da superfície do substrato não apresenta efeitos significativos sobre o desempenho dos revestimentos de NiP [6]. Por esta razão, o acabamento superficial das amostras será retificado;
- **Idade do banho:** durante a deposição do revestimento ocorre à diminuição da concentração dos íons de níquel no banho, para controlar este fator, são adicionadas quantidades sucessivas de sulfato de níquel. Entretanto, a adição de níquel durante o processo de deposição pode gerar um revestimento com propriedades distintas, dificultando análises posteriores, conforme mostra a Figura 3.1.

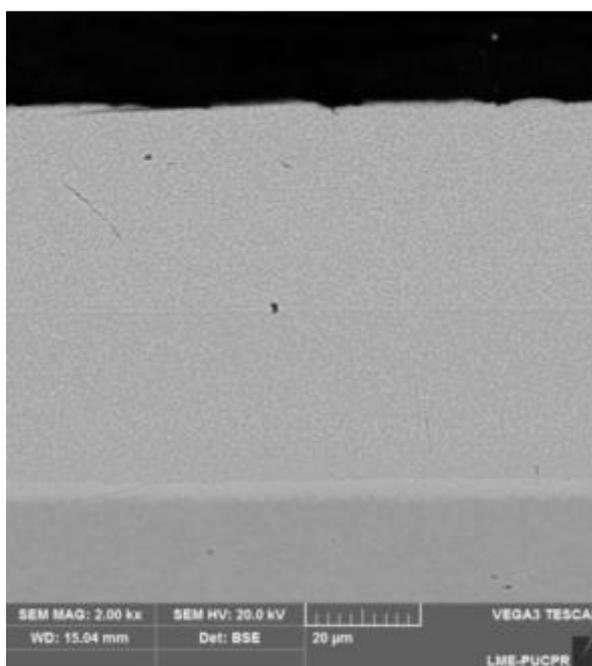


Figura 3.1 – Microscopia eletrônica de varredura (BSE) de revestimento de NiP com alteração de 1MTO durante deposição.

Pelas razões citadas acima, optou-se por elaborar um banho para cada condição, de modo a manter a idade do banho igual a 1.

- **Teor de fósforo:** A indústria nacional de petróleo exige que os revestimentos de NiP tenham teores de fósforo que variem de 10% a 13% [6]. Desta forma, o revestimento selecionado terá teor de fósforo igual ou superior a 10%.
- **Origem do banho:** O banho pode ser formulado de diferentes maneiras, podendo ser ácido ou alcalino. Neste trabalho a composição do banho adotada está especificada na Tabela 3.3.
- **Tempo de banho:** O tempo de banho é responsável por controlar a espessura do revestimento conforme a taxa de deposição do banho, entretanto há divergência entre autores sobre esta taxa para o NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e não há dados suficientes na literatura que permitam prever a espessura que os revestimentos atingirão, por esta razão, foi definido um tempo de banho de 4 horas, tempo suficiente para gerar um revestimento com 75 a 100µm para o revestimento de NiP sem incorporação de partículas, de modo a atender as especificações solicitadas pela indústria nacional de exploração de petróleo [6].
- **Pré-tratamento térmico:** O tratamento térmico do substrato é um fator que pode alterar o desempenho do revestimento, no caso do aço 4140, a têmpera é muito utilizada por conferir excelente dureza. Dessa forma, o pré-tratamento térmico selecionado para as amostras será a têmpera.
- **Pós-tratamento térmico:** A indústria nacional de exploração de petróleo exige que os revestimentos de NiP sejam tratados termicamente por volta de 610 °C quando depositados sobre aço baixa liga [6]. Por esta razão, o pós-tratamento térmico seguirá as etapas abaixo:
  - Elevar temperatura das amostras até 200°C;
  - Manter temperatura de 200°C por 1 hora;
  - Elevar temperatura das amostras até 400°C;
  - Manter temperatura de 400°C por 1 hora;

- Elevar temperatura das amostras até 610°C;
  - Manter temperatura de 610°C por 10 horas.
- **Tamanho da partícula de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** O tamanho das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deve ser selecionado de acordo com a espessura do revestimento. Autores sugerem que tamanhos de partículas entre 2-7µm são mais adequados para a co-deposição na matriz de NiP, sendo as partículas de 4-7µm mais fáceis de trabalhar [8]. Dessa forma, optou-se por partículas com tamanho médio de 3µm.
- **Formato das partículas:** O formato das partículas de alumina também exerce influência na taxa de incorporação e na rugosidade final do revestimento. Partículas de alumina esféricas geram superfícies menos rugosas, enquanto partículas largas e angulares geram superfícies mais rugosas [8]. Partículas irregulares foram selecionadas por serem mais comuns e utilizados pela maioria dos autores [64] [65] [66].
- **Concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** A concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o principal fator responsável pela incorporação de alumina na matriz de NiP. Por esta razão, foram selecionados 4 níveis de concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no banho: 0, 25, 50 e 75g/L.
- **Agitação do banho:** A agitação do banho é responsável por colocar as partículas de alumina em suspensão e, conseqüentemente, pela taxa de incorporação no filme de NiP. Entretanto, existe pouca informação sobre a influência da variação da agitação do banho na taxa de incorporação de alumina. Por esta razão foram avaliados dois níveis, um com rotação de 500rpm e outro 1500rpm.
- **Posição do substrato:** De acordo com a literatura, superfícies posicionadas verticalmente em soluções compósitas de NiP apresentam boa taxa de incorporação de partículas. Entretanto, superfícies posicionadas horizontalmente apresentam duas situações distintas: na superfície superior a incorporação é o dobro da obtida verticalmente, enquanto na superfície inferior, poucas partículas são incorporadas [8] [47]. Porém é importante verificar se este fator é influenciado pela agitação do banho, por esta razão, as amostras serão

posicionadas horizontalmente e os níveis “superfície superior” e “superfície inferior” serão avaliados.

### 3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A partir das variáveis e níveis selecionados, foram estabelecidos os grupos de amostras, cada qual com um objetivo específico. A Tabela 3.2 mostra o planejamento dos grupos de amostras.

Tabela 3.2 – Planejamento experimental

Grupo	Substrato	Revestimento	Concentração de alumina	Rotação
1	4140	-	-	-
2	4140	NiP	-	-
3	4140	NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25g/L	500rpm
4	4140	NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50g/L	500rpm
5	4140	NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75g/L	500rpm
6	4140	NiP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25g/L	1500rpm

Abaixo o objetivo específico de cada grupo:

- **Grupo 1:** O primeiro grupo de amostras tem como função submeter o aço AISI 4140 aos mesmos ensaios aplicados aos revestimentos;
- **Grupo 2:** Neste grupo o aço AISI 4140 foi revestido com NiP sem a incorporação de partículas, têm como objetivo gerar dados para serem comparados aos revestimentos compósitos e à literatura;
- **Grupo 3, 4 e 5:** Este tem como objetivo a avaliação da variação na taxa de incorporação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas superfícies superior e inferior em função da concentração de partículas no banho. A rotação de 500rpm foi selecionada por uma faixa aproximada à utilizada pela maioria dos autores. Para avaliar adequadamente a evolução das propriedades dos revestimentos de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, faz-se necessário revestir um mínimo de 3 amostras com diferentes concentrações de alumina afim de se obter um resultado estatisticamente significativo
- **Grupo 6:** Neste, o objetivo é a avaliação da influencia da rotação na taxa de incorporação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas superfícies superior e inferior da amostra.

Os grupos de amostras apresentados na Tabela 3.2 são compostos por 7 amostras cilíndricas com diâmetro de 1 polegada e altura de 19 milímetros. O tribômetro da CSM, utilizado no modo pin-on-disc, requer amostras com diâmetro mínimo de 1 polegada para realizar 3 ensaios na mesma superfície, de modo que a distância entre trilhas seja suficiente e não cause erros durante a aquisição de dados.

Os resultados foram divididos em grupos, entre eles: metalografia dos revestimentos, corrosão, tribologia e dureza. Para facilitar a análise dos resultados, considera-se “superfície superior” a superfície da amostra orientada para cima durante a deposição do revestimento e “superfície inferior” a superfície orientada para baixo, conforme esquema mostrado na

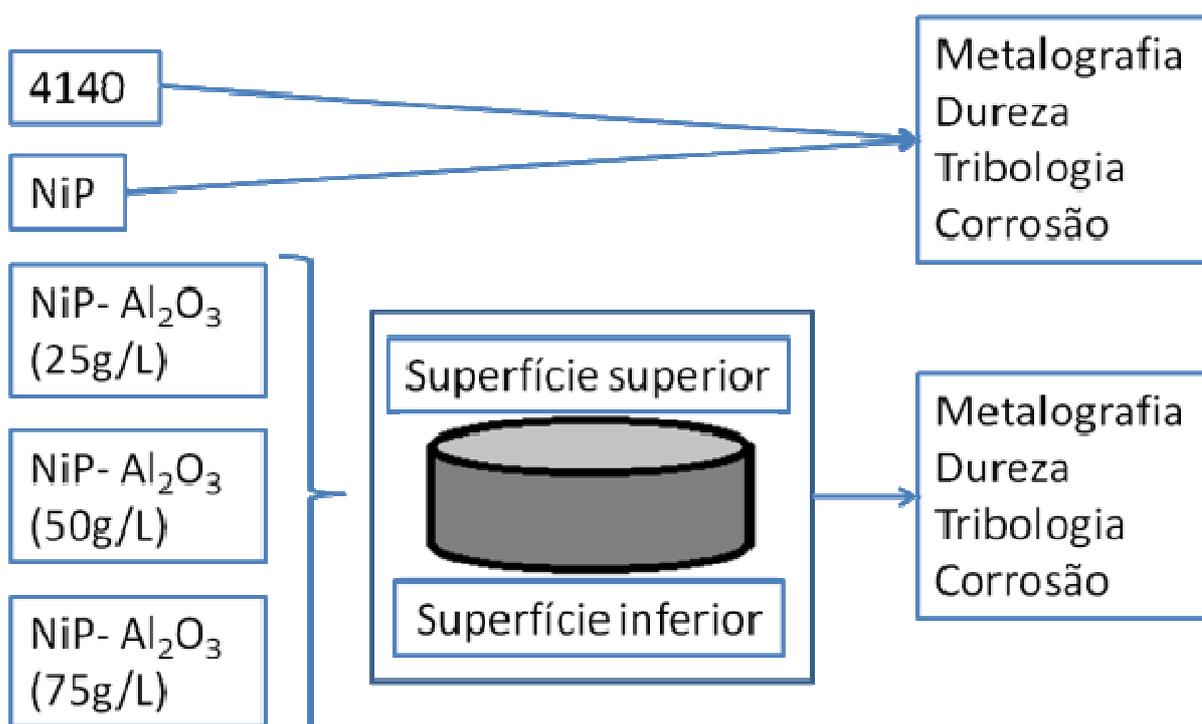


Figura 3.2 – Esquema gráfico do planejamento experimental.

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

O substrato selecionado para os experimentos é o aço AISI 4140 por ser amplamente utilizado na indústria *offshore*. Barras cilíndricas com comprimento de 1

metro e diâmetro de 1 polegada foram cortados para se obter amostras com 19 milímetros de comprimento.

As amostras foram tratadas termicamente em têmpera a 850°C por um período de 1 hora e resfriadas em óleo. Em seguida as amostras foram retificadas e laterais lixadas com SiC #220, para a remoção do óxido formado durante a têmpera.

#### 3.4 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO

De acordo com o item 2.2, o NiP é obtido a partir de um banho eletroquímico composto por agentes redutores, complexantes, estabilizadores e controladores de pH e temperatura [12].

Conforme mencionado no item 3.1, para que ocorra a incorporação das partículas de alumina na matriz de NiP, é necessário que estas sejam mantidas em suspensão por meio de agitação ou recirculação durante a deposição, entretanto, o volume de alumina incorporado depende, além dos tópicos mencionados no item 3.1, da posição da amostra e do agitador dentro do banho. Quanto maior a distância entre o substrato e o agitador, maior será o arrasto enfrentado pelas partículas de alumina.

Dessa forma, o sistema representado pela Figura 3.3 foi aplicado no banho de todos os grupos de amostras. Sete suportes de arame de aço inoxidável foram confeccionados para posicionar as amostras dentro do banho a uma distância entre a superfície superior da amostra e o fundo do béquer de  $120\pm 5$ mm.

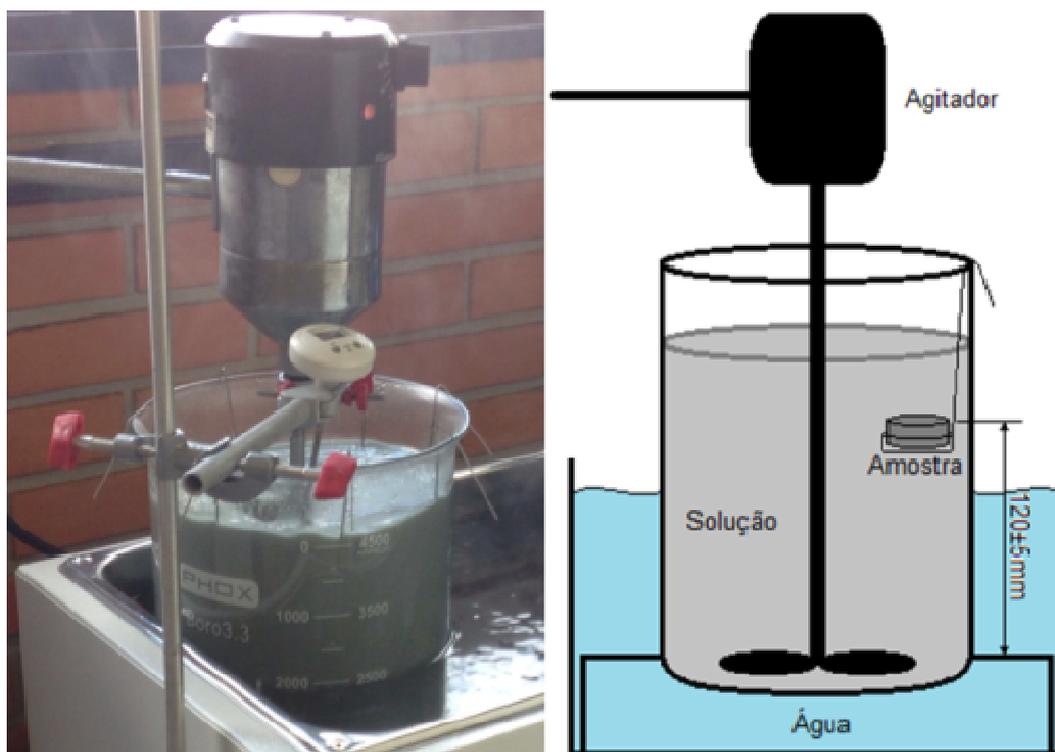


Figura 3.3 – Foto (esquerda) e desenho esquemático (direita) da técnica utilizada para deposição dos revestimentos de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O béquer utilizado para a preparação do banho e deposição do revestimento tem capacidade de 5 litros, com altura de 270mm e diâmetro interno de 170mm.

### 3.4.1 Composição

Banhos que contém o hipofosfito de sódio como agente redutor conferem ao revestimento maior resistência à corrosão [12], por esta razão, foi selecionada a formulação utilizada por Neiva [67], pela qual a concentração de alumina e pH serão adaptados para a produção do revestimento de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conforme tabela 3.3.

Concentrações de alumina em revestimentos compósitos frequentemente citados por autores variam entre 25 a 100g/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13] [67]. A figura 2.3 sugere uma estabilização da dureza do revestimento para concentrações superiores a 50g/L. Segundo Hamdy [14], o revestimento compósito de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  atingiria sua melhor resistência a corrosão na concentração de 75g/L. Os revestimentos gerados neste trabalho foram obtidos com concentrações de 25, 50 e 75g/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Os elementos devem ser adicionados conforme a sequência em que aparecem na Tabela 3.3, com exceção do hidróxido de amônia, este deve ser adicionado por último com o objetivo de controlar o pH da solução.

Tabela 3.3 – Elementos para produção do revestimento de NiP

Constituinte	Função	Teor no banho	pH	Temperatura
Sulfato de Níquel	Fonte de níquel	34 g/L	4,5 - 5,0	85 - 95 °C
Hipofosfito de Sódio	Fonte de fósforo	35 g/L		
Ácido Málico	Acelerador	35 g/L		
Ácido Succínico	Acelerador	10 g/L		
Hidróxido de Amônia	Controlador de pH	5 %vol.		
Tiouréia	Estabilizador	1ppm		
Micropartículas de Alumina*	Fonte de alumina	0g/L 25g/L 50g/L 75g/L		
Calgon*	Agente dispersante	10 g/L		

\* Elementos exclusivos para o revestimento compósito

Os fornecedores e a pureza dos reagentes utilizados neste trabalho podem ser consultados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Fabricante e pureza dos reagentes

Constituinte	Fornecedor	Pureza
<b>Sulfato de Níquel</b>	Dinâmica	98,0 – 102%
<b>Hipofosfito de Sódio</b>	Isofar	99,5%
<b>Ácido Málico</b>	Dinâmica	99,0%
<b>Ácido Succínico</b>	Isofar	99,0%
<b>Hidróxido de Amônia</b>	Biotec	28,0 – 30,0%
<b>Tiouréia</b>	Dinâmica	99,0%

A produção dos revestimentos foi realizada em solução mantida em banho-maria (TE-054, Tecnal) à temperatura de  $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ , com agitação mecânica para manter as partículas de alumina em suspensão. O pH da solução foi mantido entre 4,5 a 5,0 e foi controlado através de adição de hidróxido de amônia. O controle do pH foi feito com um pH Meter (TEC-2, Tecnal).

### **3.4.2 Tempo de banho**

Segundo Neiva [67], se forem utilizadas as concentrações sugeridas na Tabela 3.3, a taxa de deposição será de 25 $\mu$ m/h. A norma ASTM B733 define que a espessura do revestimento de NiP deve ser de 75 $\mu$ m para serviços severos, como imersão em ambiente marinho e solicitações severas de desgaste. Sendo assim, a duração do banho foi de 4 horas.

### **3.4.3 Pós-tratamento térmico**

O tratamento térmico, posterior à deposição do NiP, foi realizado à temperatura de 610°C por um período de 10 horas em atmosfera oxidante (ar atmosférico), conforme procedimento do item 3.1. A temperatura foi selecionada com base em normas da indústria nacional de exploração de petróleo para substratos de aços baixa liga. Quanto maior o tempo do pós-tratamento, maior é a camada de interdifusão e conseqüentemente maior é a adesão do revestimento ao substrato.

## **3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

### **3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura**

A caracterização das amostras por microscopia foi realizada na secção transversal das amostras. O procedimento de preparo das superfícies analisadas segue as etapas: cortar na secção transversal, embutir em baquelite, lixar até a #SiC1200 e polir com pasta de diamante de 3 $\mu$ m.

As amostras foram levadas ao microscópio eletrônico (Vega3, Tescan) para determinação da espessura dos revestimentos e das camadas interdifundidas. A concentração dos elementos no revestimento, camada de interdifusão e substrato foram determinados através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

### **3.5.2 Difração de raios-X**

Neste trabalho utilizou-se um difratômetro de raios-X, modelo Epyrean da marca PANalytical. A velocidade de contagem aplicada foi de 1,2 segundo por passo em ângulos de 20 graus a 100 graus ( $\theta - 2\theta$ ) e tempo de passo de 1 grau por minuto. Um tubo cerâmico com ânodo de cobre foi utilizado como fonte, com tensão de operação de 40kV e corrente de 30mA. Através do ensaio de difração de raios-X foi possível determinar as fases presentes nos revestimentos obtidos e compará-los com a Figura 2.2 do item 2.2.

### **3.5.3 Ensaios de dureza**

O ensaio de microdureza Vickers do revestimento foi realizado no microdurômetro (HMV da Shimadzu) a partir de um corte na seção transversal da amostra. Para cada revestimento foram realizadas 10 leituras de dureza, a carga aplicada foi de 50 gramas com tempo de 15 segundos.

### **3.5.4 Ensaios de corrosão**

A resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliada pelos ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica. As amostras foram imersas em solução de 3,5% NaCl. A célula eletroquímica (Figura 3.4) consiste em três eletrodos, um eletrodo de Calomelano, utilizado como referência, um arame de platina, utilizado como contra-eletrodo, e uma região exposta da amostra será o eletrodo de trabalho, com área de 28,2743mm<sup>2</sup>.

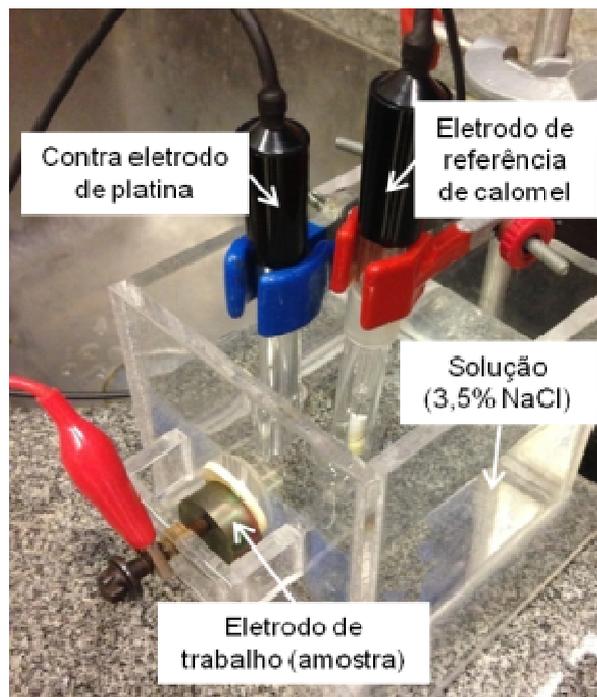


Figura 3.4 – Foto do ensaio de corrosão.

### 3.5.5 Ensaio de tribologia

Os ensaios tribológicos foram realizados no Laboratório de Tribologia da Engenharia Mecânica da PUCPR. Um tribômetro da marca CSM foi utilizado na modalidade pino sobre disco (*pin-on-disc*) conforme mostrado na Figura 3.5.

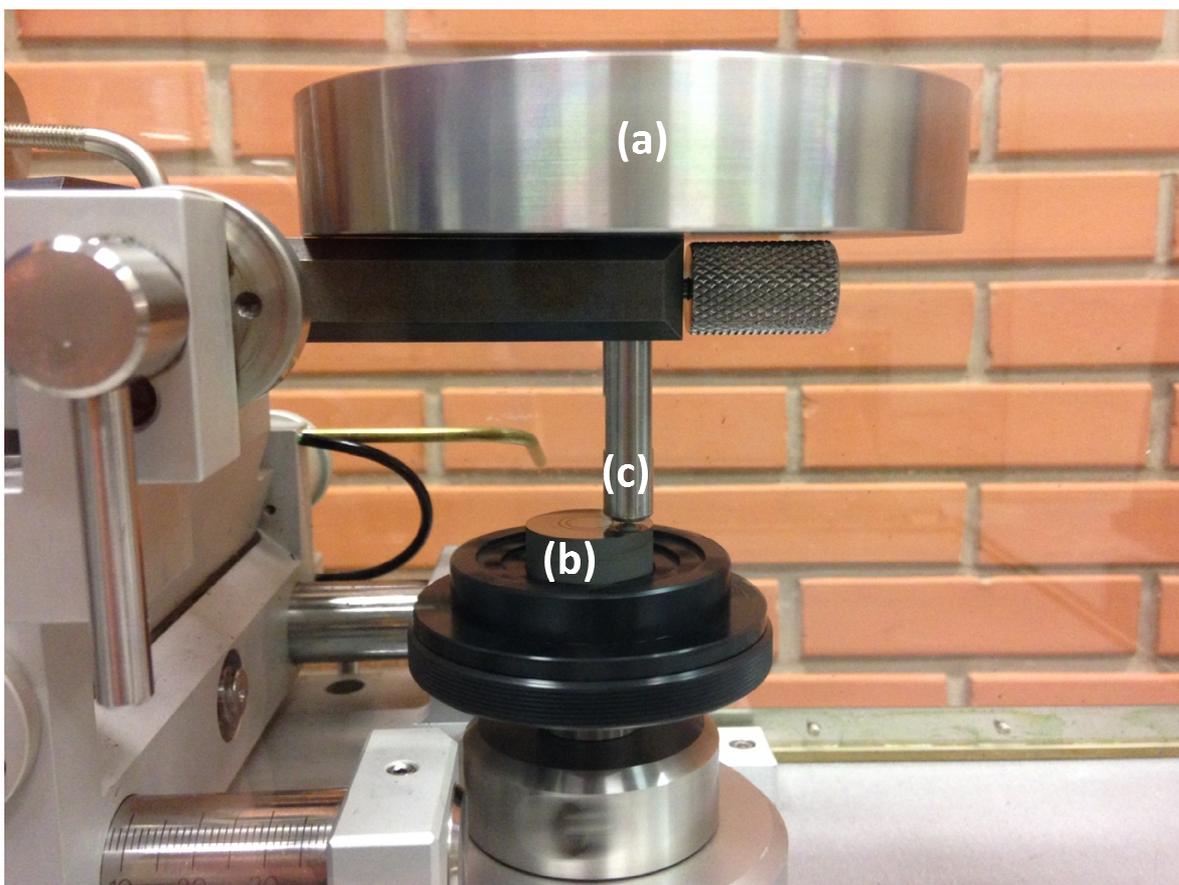


Figura 3.5 – Tribômetro com deslizamento pino sobre disco do laboratório de tribologia PUCPR. (a) Carga normal de 20N, (b) Amostra, (c) Pino com esfera de alumina com diâmetro de 6mm.

Todos os ensaios foram realizados com distância de deslizamento de 200m, velocidade de 5cm/s e carga normal de 20N, nos raios de 4,5, 6,0 e 7,5mm. Após o término de cada ensaio, o pino e a esfera de alumina eram levados ao ultra-som por um período de 5 minutos. A esfera era re-posicionada dentro do pino sempre que uma nova trilha era iniciada, evitando-se a interferência de eventuais variações na geometria da esfera.

Nos ensaios de tribologia, é comum ocorrer o deslocamento de material para as laterais da trilha devido ao sulcamento (pile-up). Para o cálculo do volume removido  $V$ , normalmente desconsidera-se o material deslocado e que permanece aderido, conforme indicado na equação 3.1.

$$A_{desgaste} = |A_1| - (A_2 + A_3) \quad (3.1)$$

A taxa de desgaste é calculada dividindo o volume da trilha desgastada pela distância total do ensaio e a força normal. O volume desgastado pode ser calculado

considerando o perfil da trilha como uma meia elipse, cuja área é multiplicada pelo comprimento da trilha.

Neste trabalho, o perfil das trilhas foi obtido através de um rugosímetro da marca CSM. O software InstrumX forneceu um gráfico para cada medição com as dimensões da trilha. Manualmente, foi selecionada a área da trilha no gráfico, inclusive o pile-up, e o software retornou a área, o volume e a taxa de desgaste como resposta, obedecendo a equação 3.1.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 METALOGRAFIA DOS REVESTIMENTOS

Uma amostra de cada grupo foi cortada no sentido transversal, embutida em baquelite, lixada, polida e metalizada para ser submetida ao ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

Para determinar o volume de alumina incorporado, foi utilizada a ferramenta Threshold do software de domínio público ImageJ, desenvolvido pelo *National Institute of Health*.

#### 4.1.1 Revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 25g/L

A Figura 4.1 mostra as micrografias obtidas para o revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 25g/L nas rotações de 500 (grupo 3) e 1500rpm (grupo 6) e nas superfícies superior e inferior.

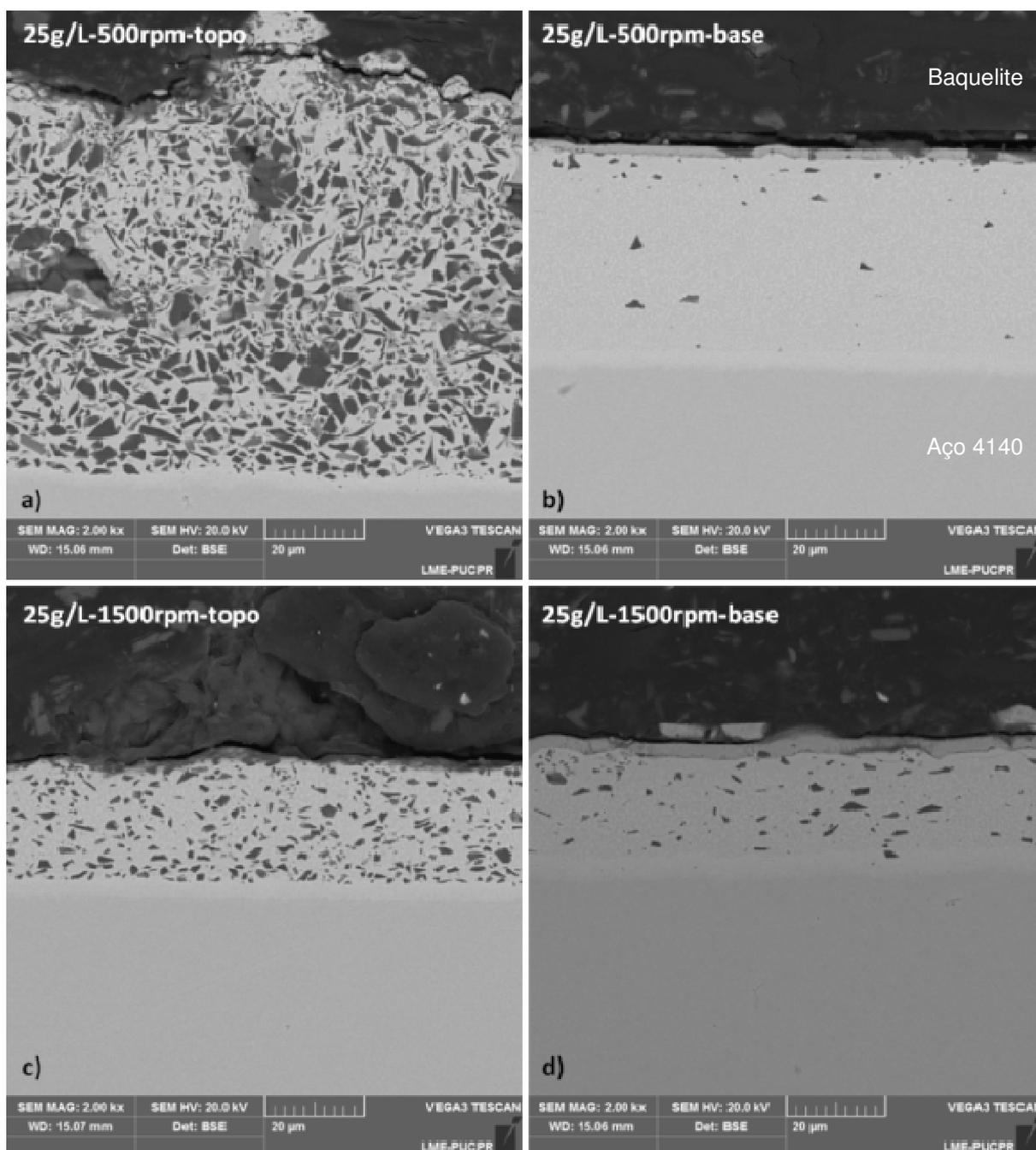


Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 25g/L nas condições: a) Grupo 3 superior, b) Grupo 3 inferior, c) Grupo 6 superior, d) Grupo 6 inferior.

A espessura dos revestimentos e da camada interdifundida foram medidas por microscopia eletrônica. Ao dividir os valores médios do revestimento pelas 4 horas de deposição é obtida a taxa de deposição do revestimento (Tabela 4.1). Hamdy [14] em seu trabalho obteve para todas as amostras estudadas, taxas de deposição que ficaram dentro de uma faixa de 8 – 12µm/h. Alirezai [66], identificou

uma taxa de deposição de aproximadamente  $23\mu\text{m/h}$  para o revestimento compósito NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  com concentração de alumina de  $25\text{g/L}$ .

Tabela 4.1 – Espessura média e taxa de deposição dos revestimentos e espessura média da camada interdifundida dos grupos 3 e 6.

Referência	Espessura média do revestimento ( $\mu\text{m}$ )	Taxa média de deposição ( $\mu\text{m/h}$ )	Espessura média da camada interdifundida ( $\mu\text{m}$ )
Figura 4.1 a)	$73,74 \pm 6,5$	$18,70 \pm 1,6$	$2,26 \pm 0,3$
Figura 4.1 b)	$39,85 \pm 0,2$	$9,97 \pm 0,1$	$3,19 \pm 0,1$
Figura 4.1 c)	$24,11 \pm 1,1$	$6,04 \pm 0,3$	$3,44 \pm 0,2$
Figura 4.1 d)	$20,78 \pm 0,5$	$5,22 \pm 0,1$	$3,77 \pm 0,2$

A caracterização por EDS revelou a presença e a concentração de níquel, fósforo e óxido de alumina em wt%.

Abaixo é mostrada a avaliação das concentrações, em áreas delimitadas, dos elementos presentes no revestimento superior (Figura 4.2) e inferior (Figura 4.3) de uma amostra do grupo 3.

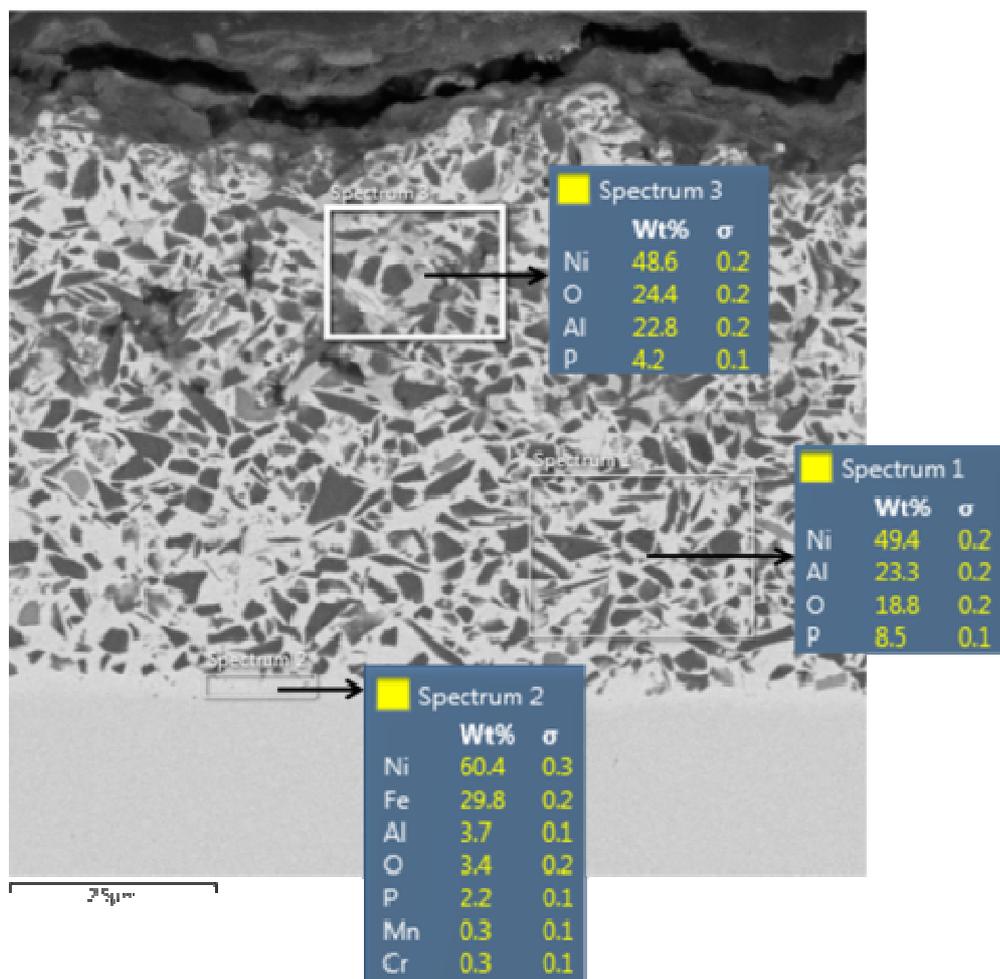


Figura 4.2 – EDS da seção transversal da superfície superior de uma das amostras do grupo 3 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas.

Na Figura 4.2, observa-se uma redução na concentração de fósforo medido do espectro 1 para o espectro 3. Nota-se também a presença de poros próximo ao espectro 3.

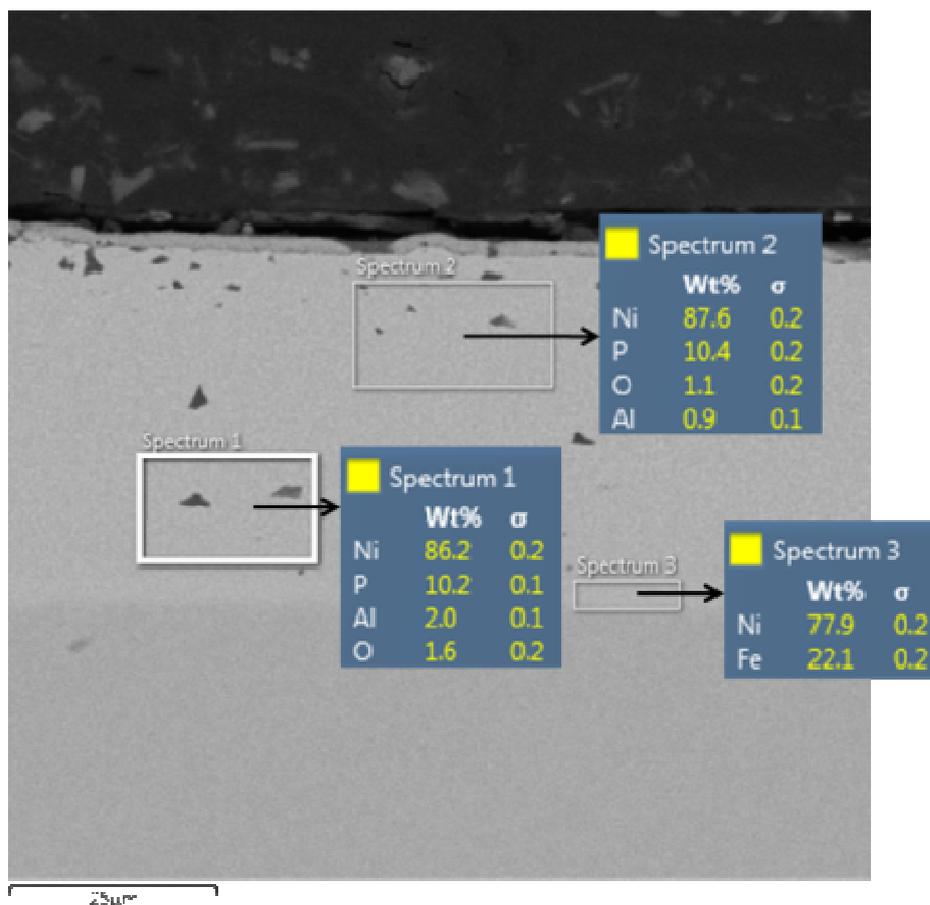


Figura 4.3– EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 3 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas.

Na Figura 4.3 a concentração de fósforo permanece constante no espectro 1 e 2. No espectro 3 aparecem apenas os elementos níquel e ferro, indicando que a área selecionada representa a camada de interdifusão entre o revestimento e o substrato.

Para as amostras do grupo 6, a avaliação das concentrações dos elementos podem ser observadas na Figura 4.4 para a superfície superior e na Figura 4.5 para a superfície inferior.

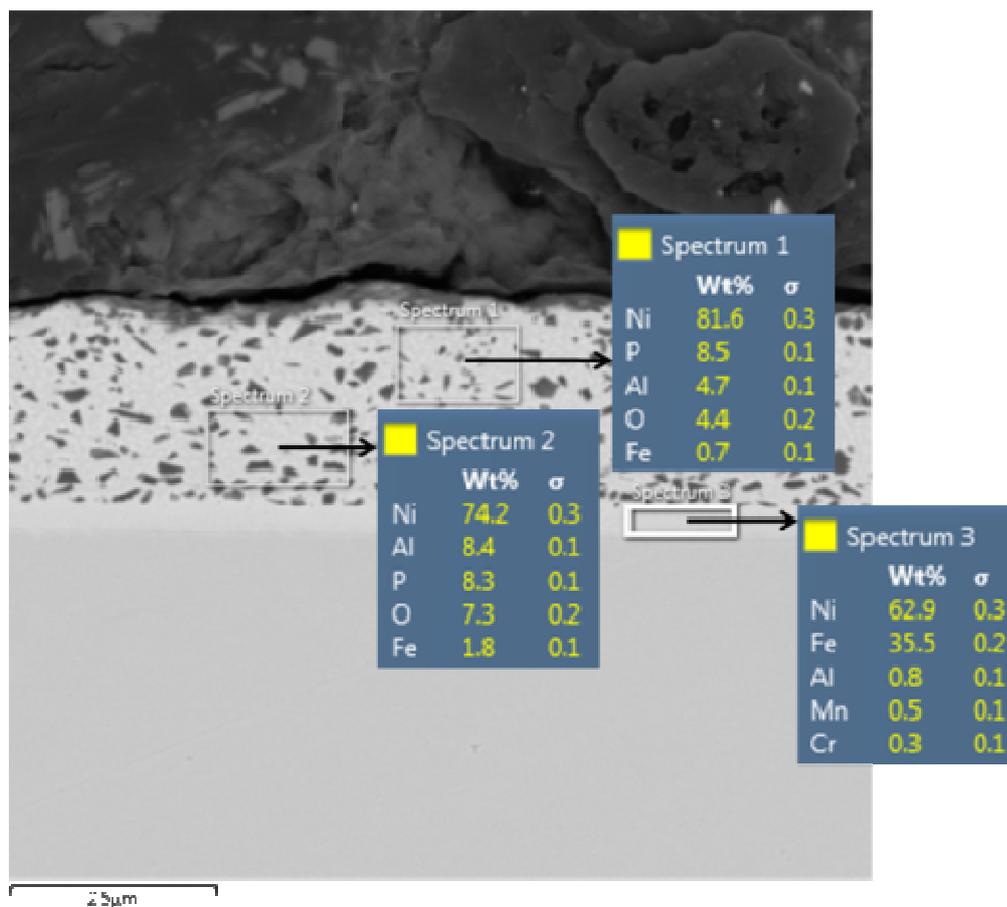


Figura 4.4 – EDS da seção transversal da superfície superior de uma das amostras do grupo 6 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas.

Na Figura 4.4 a concentração de fósforo permanece constante ao longo do revestimento, exceto na camada interdifundida. A concentração de alumina é menor no espectro 1 comparado ao espectro 2, entretanto a concentração de níquel é maior.

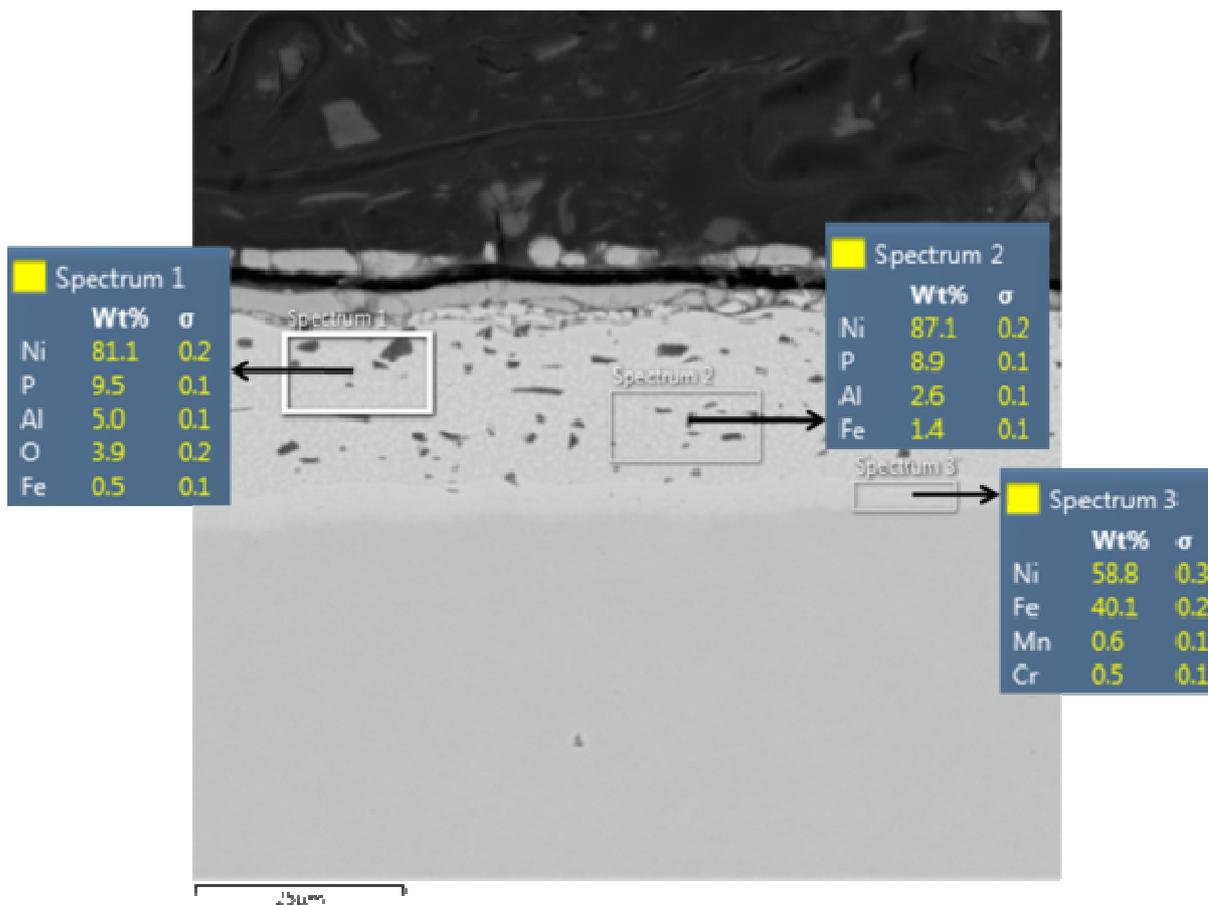


Figura 4.5 – EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 6 com espectroscopia localizada em 3 áreas distintas.

Ao contrário da Figura 4.4, na Figura 4.5 a concentração de alumina é menor no espectro 2 comparado ao espectro 1 e a concentração de níquel é maior. A concentração de fósforo permanece constante ao longo do revestimento, exceto na camada interdifundida.

A partir do EDS foi possível mapear a posição dos elementos que constituem o revestimento. A Figura 4.6 mostra o mapa dos principais elementos que compõe o revestimento superior de uma mostra do grupo 3.

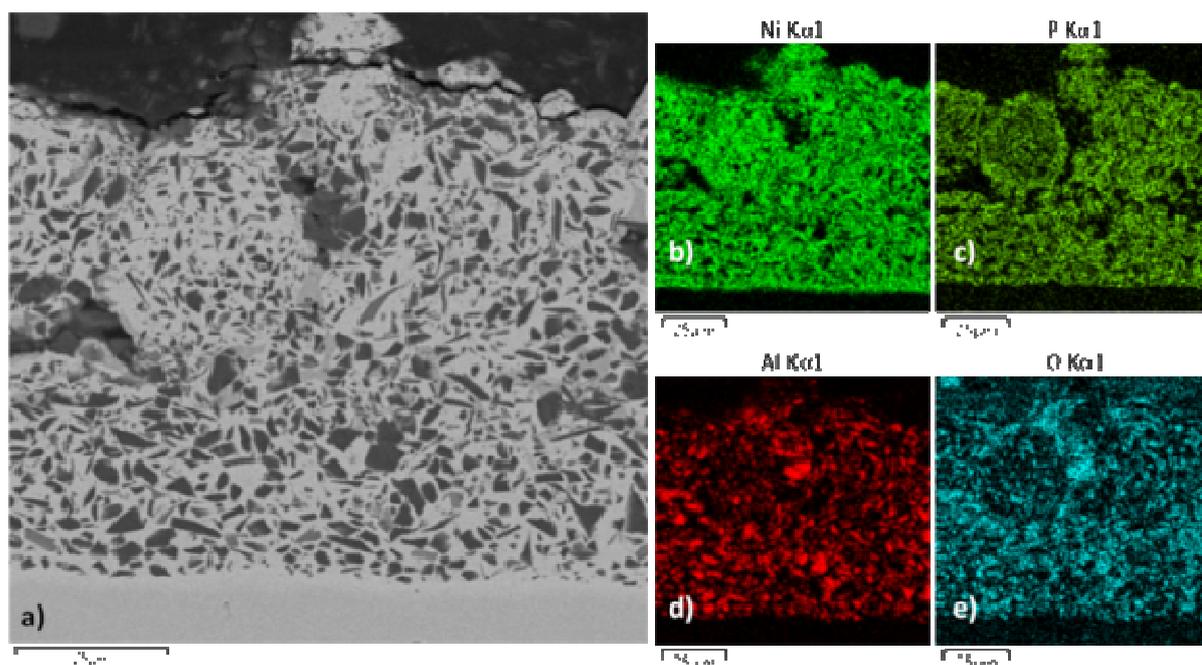


Figura 4.6 – Mapeamento dos elementos que constituem o revestimento superior de uma amostra do grupo 3. a) imagem original, b) localização do elemento níquel, c) localização do elemento fósforo, d) localização do elemento alumínio e e) localização do elemento oxigênio.

Ao comparar apenas o mapa do elemento alumínio (Figura 4.7), observa-se que a localização deste coincide com as partículas escuras dispersas na matriz de NiP. A partir desta observação, é possível calcular o volume de alumina co-depositado em cada condição.

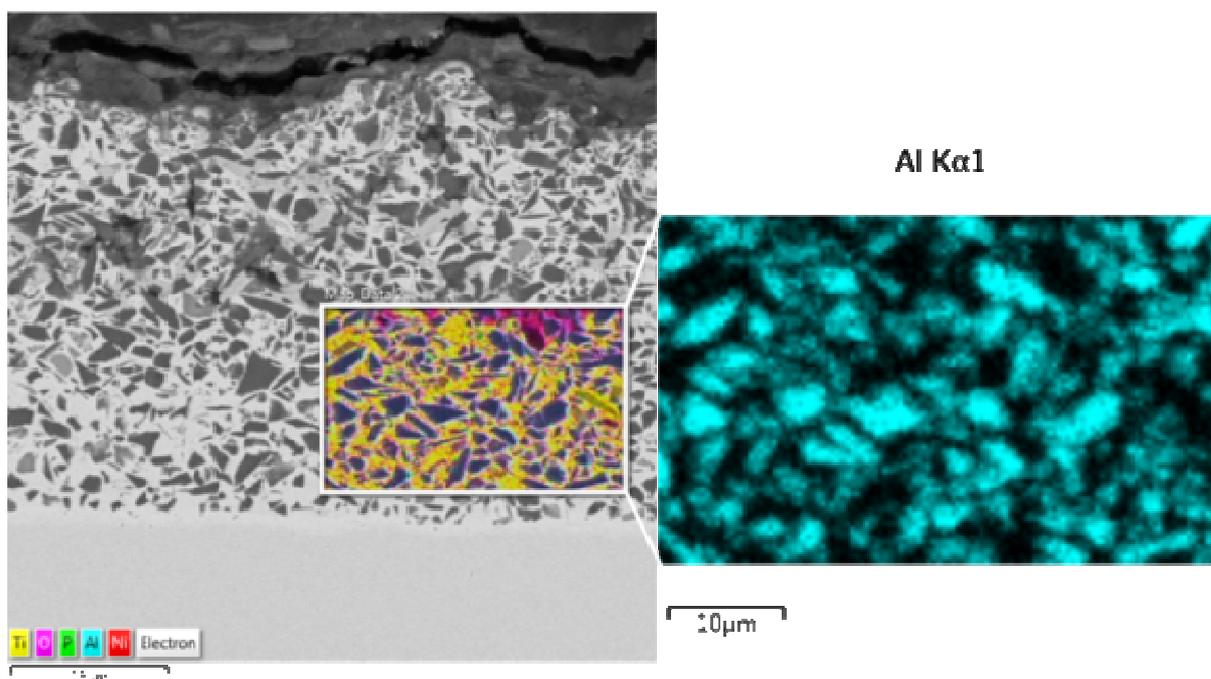


Figura 4.7 – Localização das partículas de alumina no revestimento superior de uma amostra do grupo 3.

Utilizando o software ImageJ, foram isoladas as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da matriz de NiP, possibilitando o cálculo do volume de alumina presente em cada revestimento, conforme a Figura 4.8.

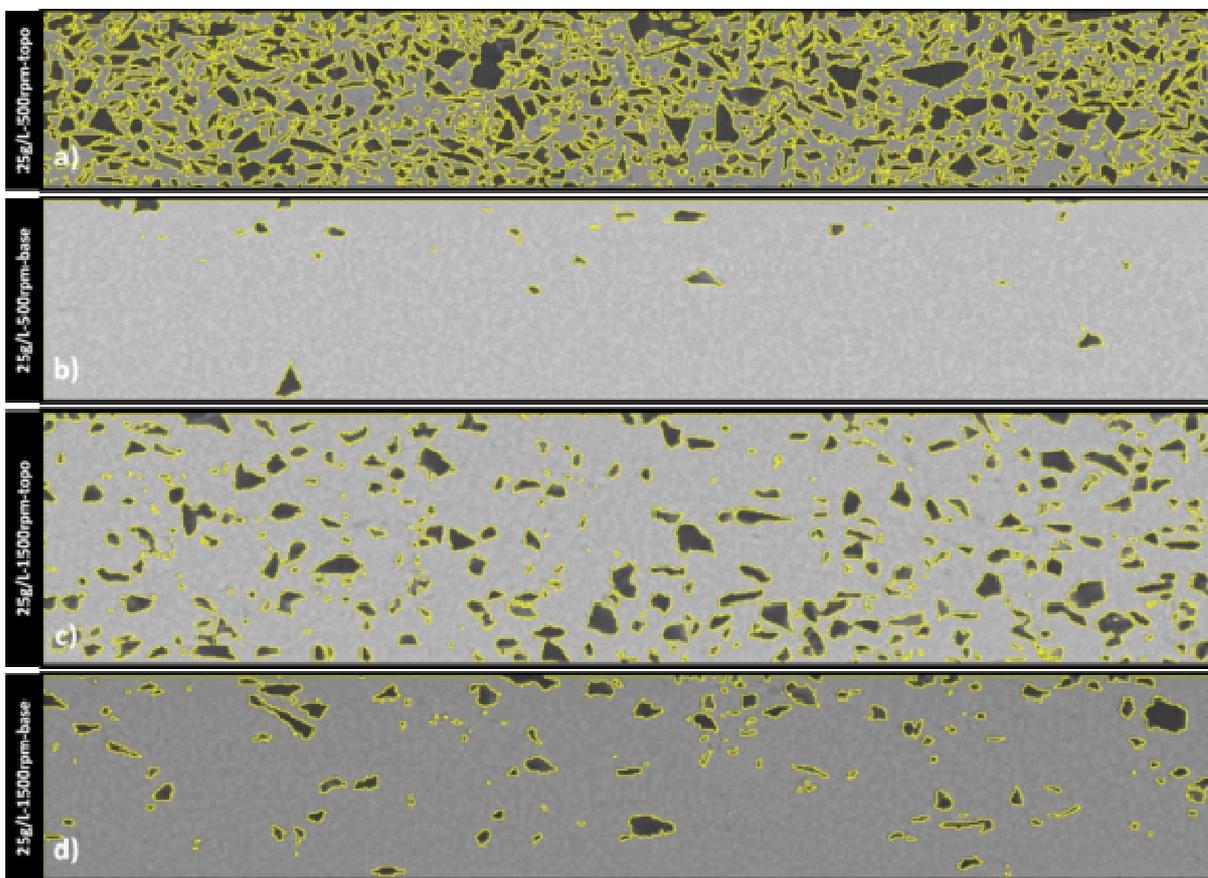


Figura 4.8 – Seleção das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dos revestimentos com concentração de 25g/L: a) 500 rpm superior, b) 500rpm inferior, c) 1500rpm superior, d) 1500rpm inferior.

A partir da Figura 4.8, foi possível calcular a área ocupada pela  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a área total, que resultaram nos valores apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Volume médio de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporado na matriz de NiP dos grupos 3 e 6.

Referência	Volume médio de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)
Figura 4.8 a)	43,6
Figura 4.8 b)	1,0
Figura 4.8 c)	17,9
Figura 4.8 d)	5,8

Segundo Balaraju [8], poucas partículas de alumina são incorporadas em superfícies voltadas para baixo, confirmado pela superfície inferior da amostra do grupo 3. Entretanto, as amostras do grupo 6 apresentaram incorporação de alumina 5 vezes maior na superfície inferior

#### 4.1.2 Revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 50g/L

A Figura 4.9 apresenta a morfologia das superfícies superior e inferior do revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 50g/L.

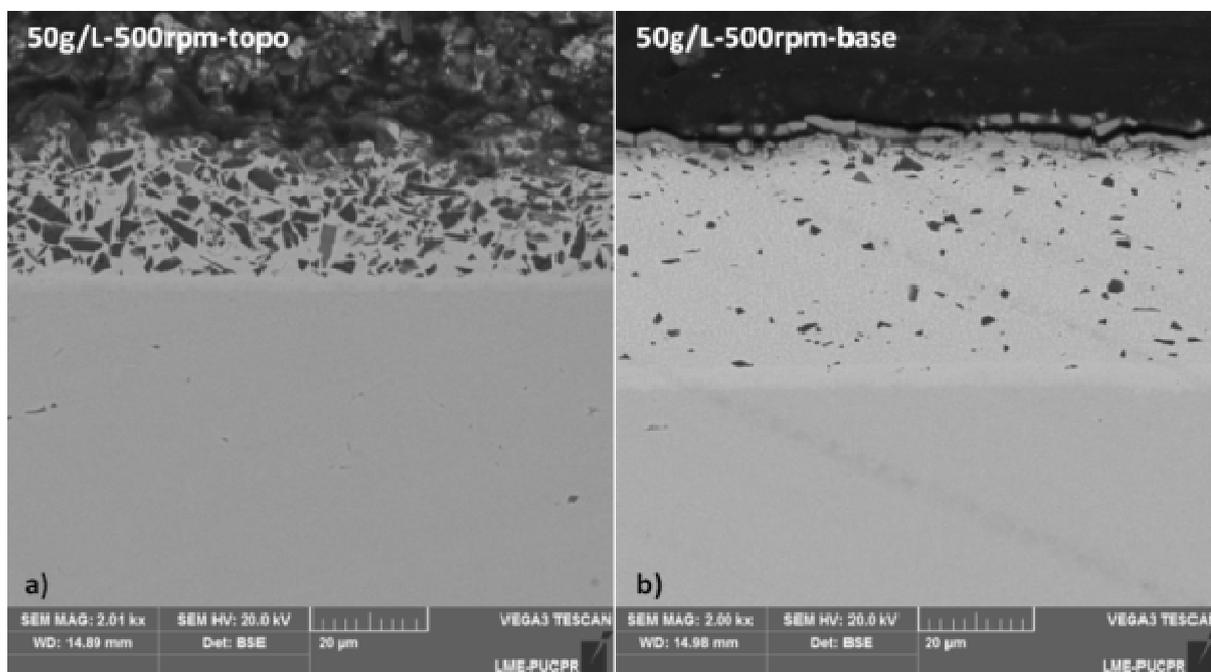


Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de uma amostra do grupo 4, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior.

Na Tabela 4.3 constam as espessuras médias do revestimento e da camada interdifundida do revestimento de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentração de 50 g/L.

Tabela 4.3 – Espessura média dos revestimentos e da camada interdifundida do grupo 4.

Referência	Espessura média do revestimento ( $\mu\text{m}$ )	Taxa média de deposição ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	Espessura média da camada interdifundida ( $\mu\text{m}$ )
Figura 4.9 a)	$27,98 \pm 3,4$	$7,14 \pm 0,9$	$1,89 \pm 0,2$
Figura 4.9 b)	$38,22 \pm 0,8$	$9,50 \pm 0,2$	$3,25 \pm 0,4$

No EDS da seção transversal das amostras do grupo 4 (Figura 4.10) é possível observar as concentrações dos elementos presentes nos revestimentos em wt%.

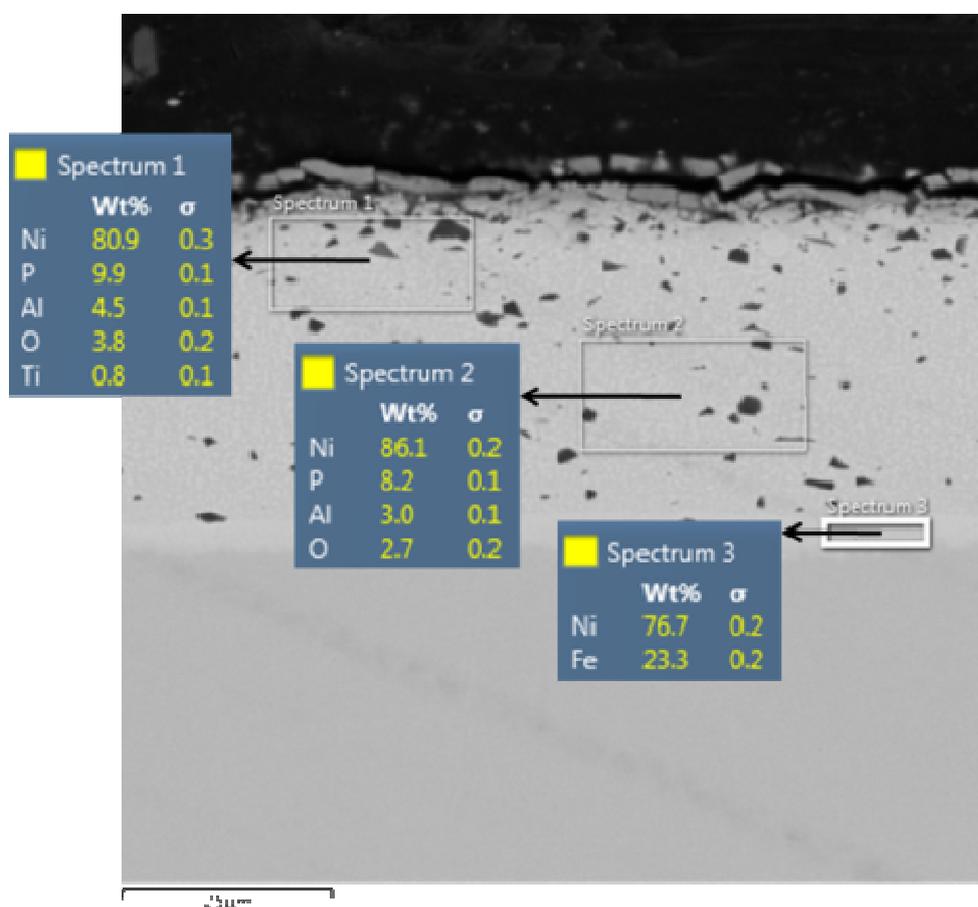


Figura 4.10 – EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 4.

Na Figura 4.10 a concentração de níquel é maior no espectro 2, enquanto o teor de fósforo é maior no espectro 1. Nota-se também a presença do elemento titânio em um dos espectros, considerado como contaminante.

A Figura 4.11 mostra a seleção das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuja área total foi calculada pelo software ImageJ.

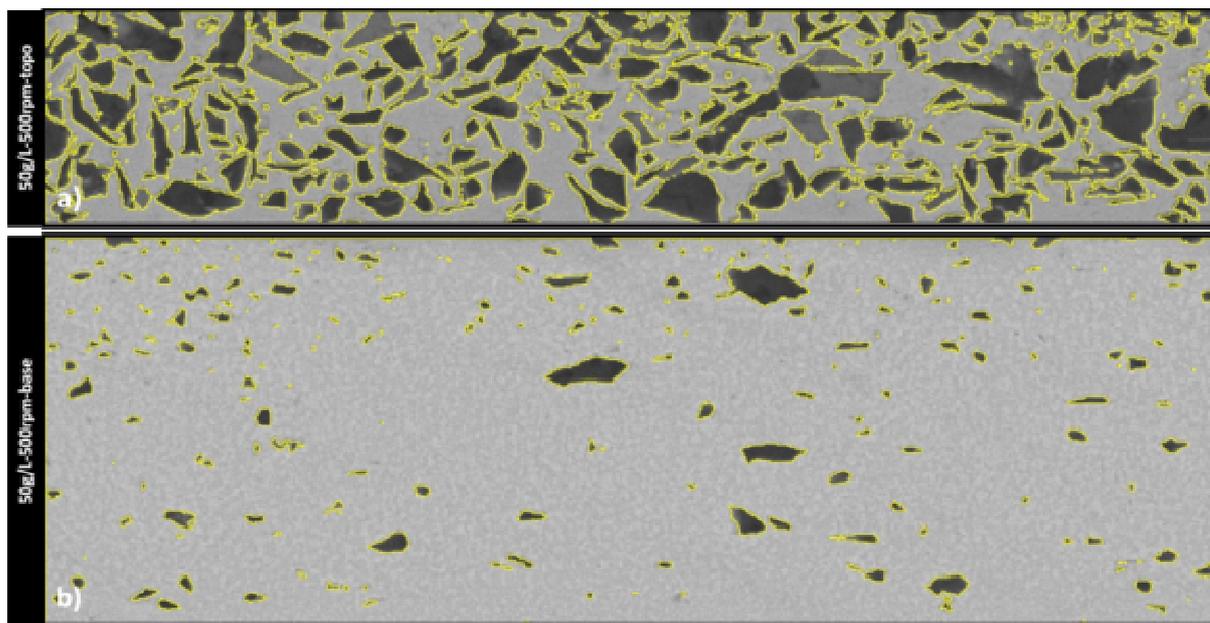


Figura 4.11 – Seleção das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dos revestimentos do grupo 4, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior.

A partir da Figura 4.11, foram determinados os volumes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-depositado (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Volume médio de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporado na matriz de NiP do grupo 4.

Referência	Volume de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)
Figura 4.11 a)	44,4
Figura 4.11 b)	3,7

#### 4.1.3 Revestimento de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ com concentração de 75g/L

A micrografia da seção transversal dos revestimentos superior e inferior do grupo 5 são observadas na Figura 4.12.

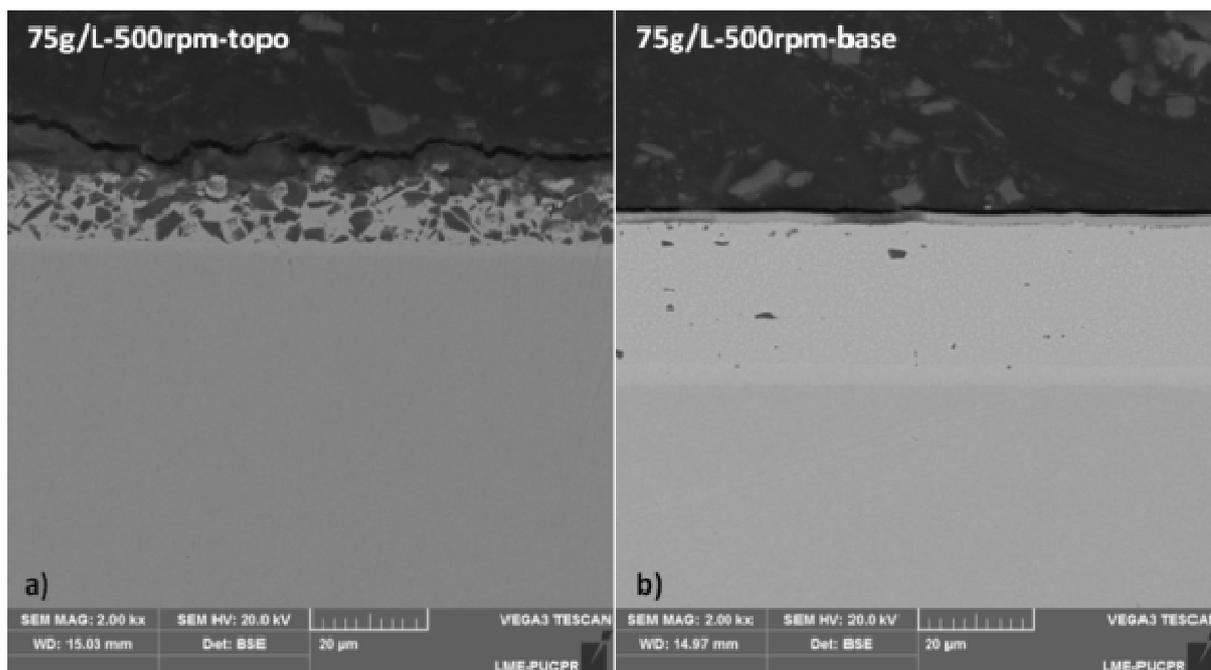


Figura 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de uma amostra do grupo 5, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior.

A partir da Figura 4.12, foi determinada a espessura dos revestimentos e das camadas interdifundidas do grupo 5 (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Espessura média dos revestimentos e da camada interdifundida do grupo 5.

Referência	Espessura média do revestimento ( $\mu\text{m}$ )	Taxa média de deposição ( $\mu\text{m/h}$ )	Espessura média da camada interdifundida ( $\mu\text{m}$ )
Figura 4.12 a)	$15,26 \pm 2,1$	$3,80 \pm 0,6$	$2,17 \pm 0,2$
Figura 4.12 b)	$24,38 \pm 0,3$	$6,09 \pm 0,1$	$3,47 \pm 0,2$

A concentração dos elementos que compõe os revestimentos do grupo 5 pode ser observada na Figura 4.13 para a superfície superior e na Figura 4.14 para a superfície inferior.

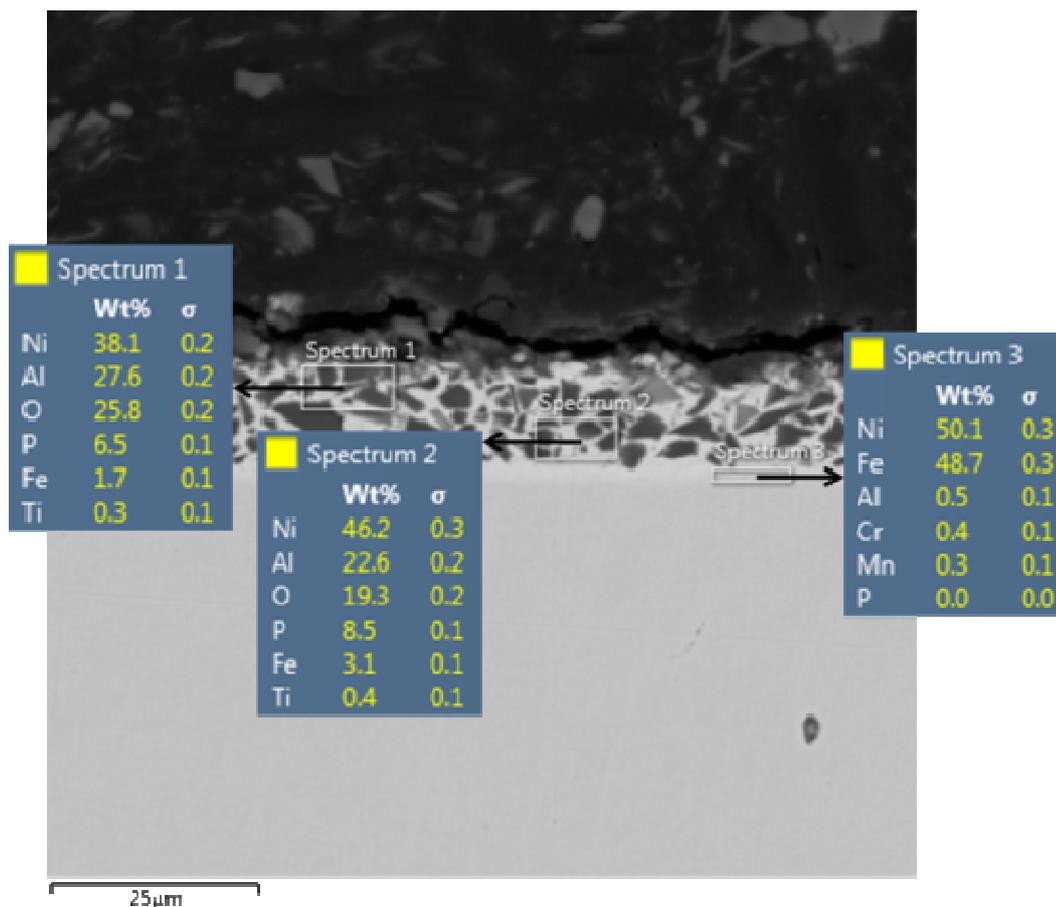


Figura 4.13 – EDS da seção transversal da superfície superior de uma das amostras do grupo 5.

Na Figura 4.13 a área selecionada para os espectros é menor comparada às figuras anteriores, como consequência da espessura. Neste revestimento é possível observar a presença dos elementos titânio e ferro como contaminantes no revestimento. Nota-se também que o espectro 1 apresenta maior concentração de alumina.

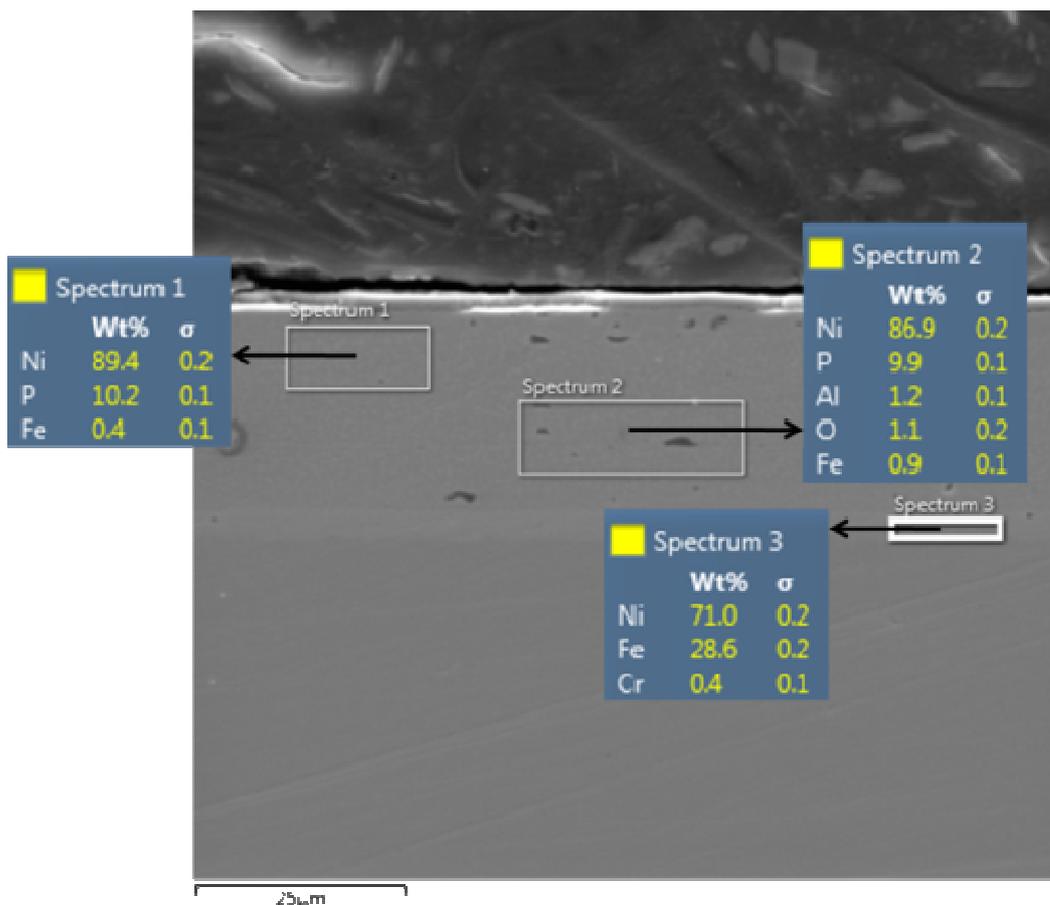


Figura 4.14 – EDS da seção transversal da superfície inferior de uma das amostras do grupo 5.

Na Figura 4.14 pouca alumina foi incorporada ao revestimento, no espectro 1 não há registros deste elemento, enquanto no espectro 2 foi registrado 1,2wt%. Assim como na Figura 4.13, nota-se a presença do contaminante ferro.

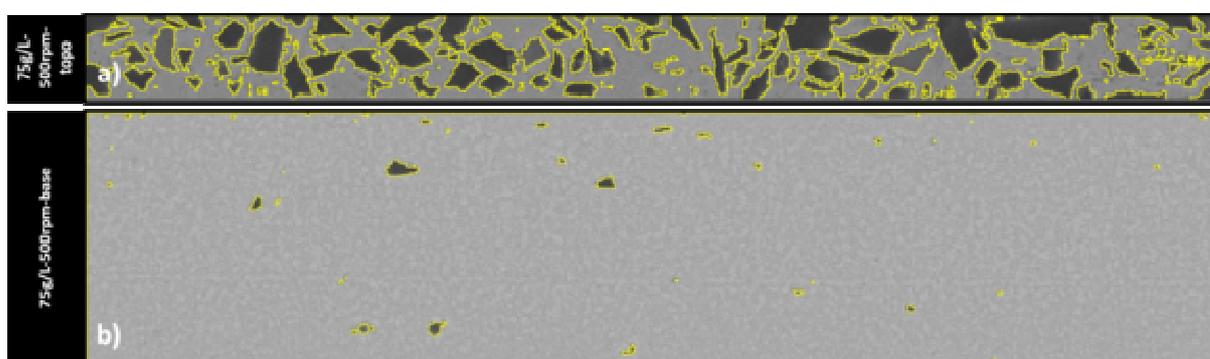


Figura 4.15 – Seleção das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dos revestimentos do grupo 5, sendo: a) Superfície superior; b) Superfície inferior.

As partículas de alumina do revestimento superior e inferior do grupo 5 foram isoladas (Figura 4.15) e o volume total registrado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Volume médio de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporado na matriz de NiP do grupo 5.

Referência	Volume de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Figura 4.15 a)	45,8
Figura 4.15 b)	0,6

#### 4.1.4 Avaliação dos revestimentos

A partir dos resultados de microscopia obtidos do item 4.1.1 ao 4.1.3 é possível relacionar os valores em função do volume de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 4.7).

Tabela 4.7– Resultados dos ensaios de MEV em função da concentração de alumina.

Volume de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Grupo	Superfície	Espessura média do revestimento (μm)	Taxa média de deposição (μm/h)	Espessura média da camada interdifundida (μm)
0,0	2	-	66,25 ± 0,6	16,56 ± 0,2	3,28 ± 0,1
0,6	5	Inferior	24,38 ± 0,3	6,09 ± 0,1	3,47 ± 0,2
1,0	3	Inferior	39,85 ± 0,2	9,97 ± 0,1	3,19 ± 0,1
3,7	4	Inferior	38,22 ± 0,8	9,50 ± 0,2	3,25 ± 0,4
5,8	6	Inferior	20,78 ± 0,5	5,22 ± 0,1	3,77 ± 0,2
17,9	6	Superior	24,11 ± 1,1	6,04 ± 0,3	3,44 ± 0,2
43,6	3	Superior	73,74 ± 6,5	18,70 ± 1,6	2,26 ± 0,3
44,4	4	Superior	27,98 ± 3,4	7,14 ± 0,9	1,89 ± 0,2
45,8	5	Superior	15,26 ± 2,1	3,80 ± 0,6	2,17 ± 0,2

Observa-se que a espessura do revestimento foi menor para aqueles com incorporação de alumina, apesar de não apresentar um padrão definido (Figura 4.16). Do mesmo modo, a taxa de deposição do revestimento é diretamente proporcional à espessura obtida (Figura 4.17).

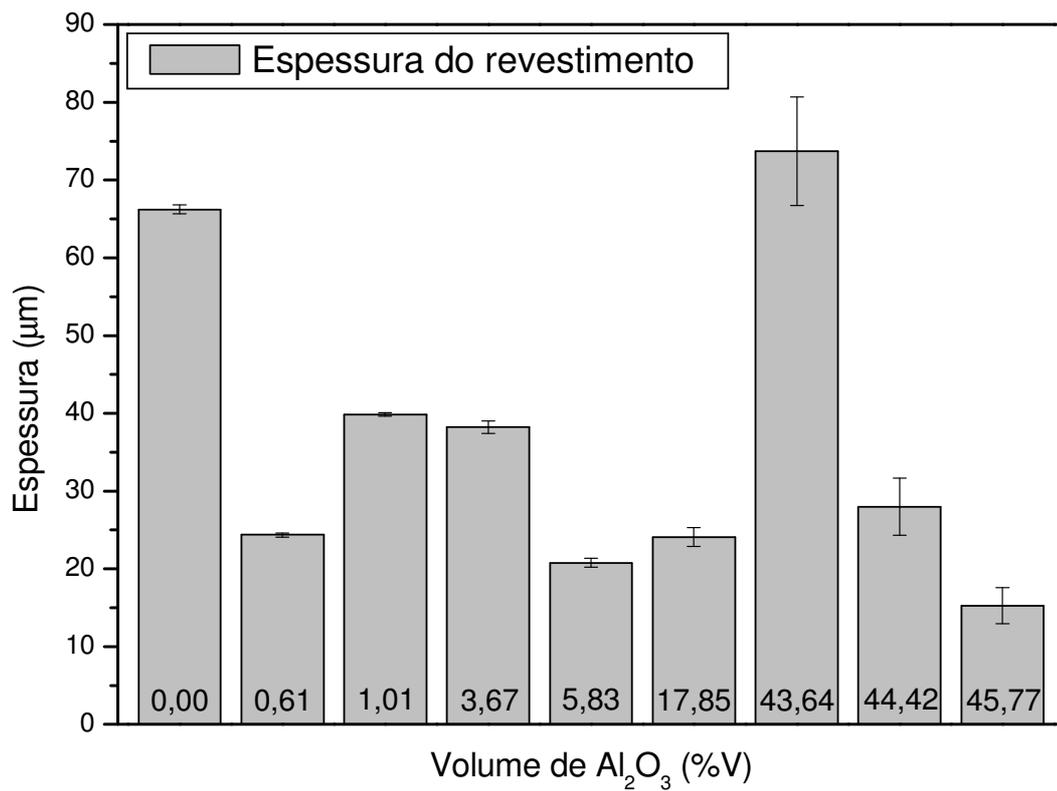


Figura 4.16 – Espessura média dos revestimentos.

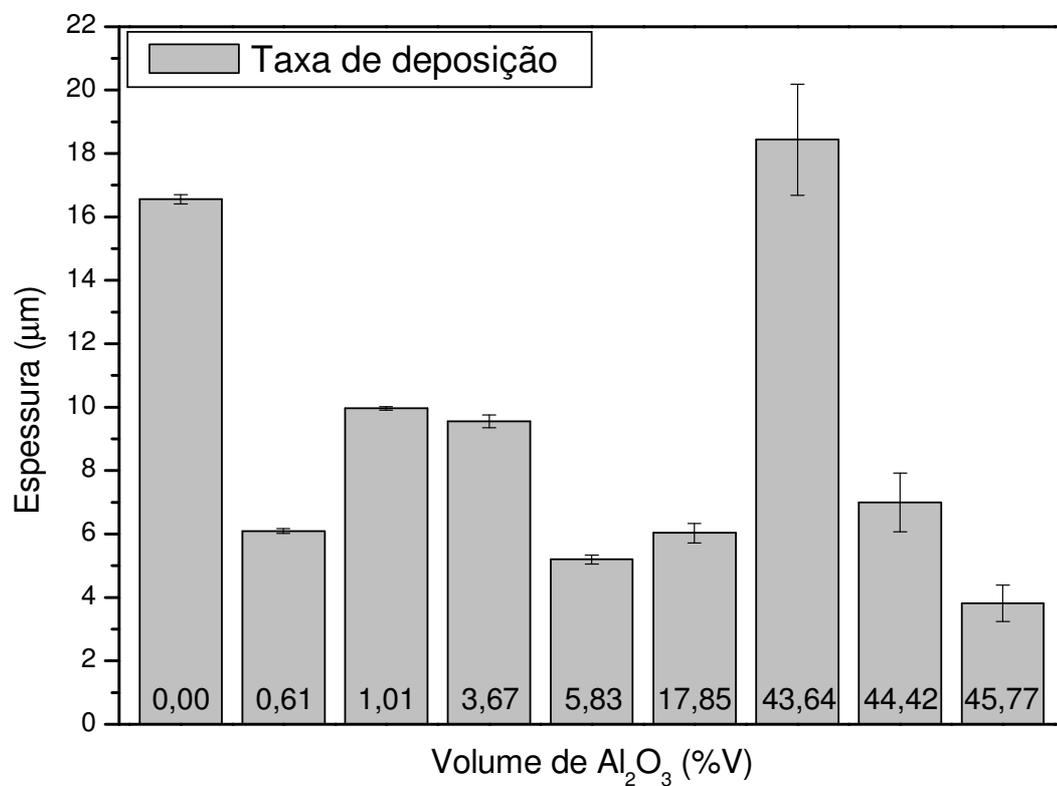


Figura 4.17 – Taxa média de deposição dos revestimentos.

A espessura da camada interdifundida não apresentou muitas variações até 17,9%V, entretanto acima de 43,6%V a espessura obtida foi menor (Figura 4.18). Isto ocorre porque as partículas de alumina próximas ao substrato agem como uma barreira, dificultando a difusão do NiP.

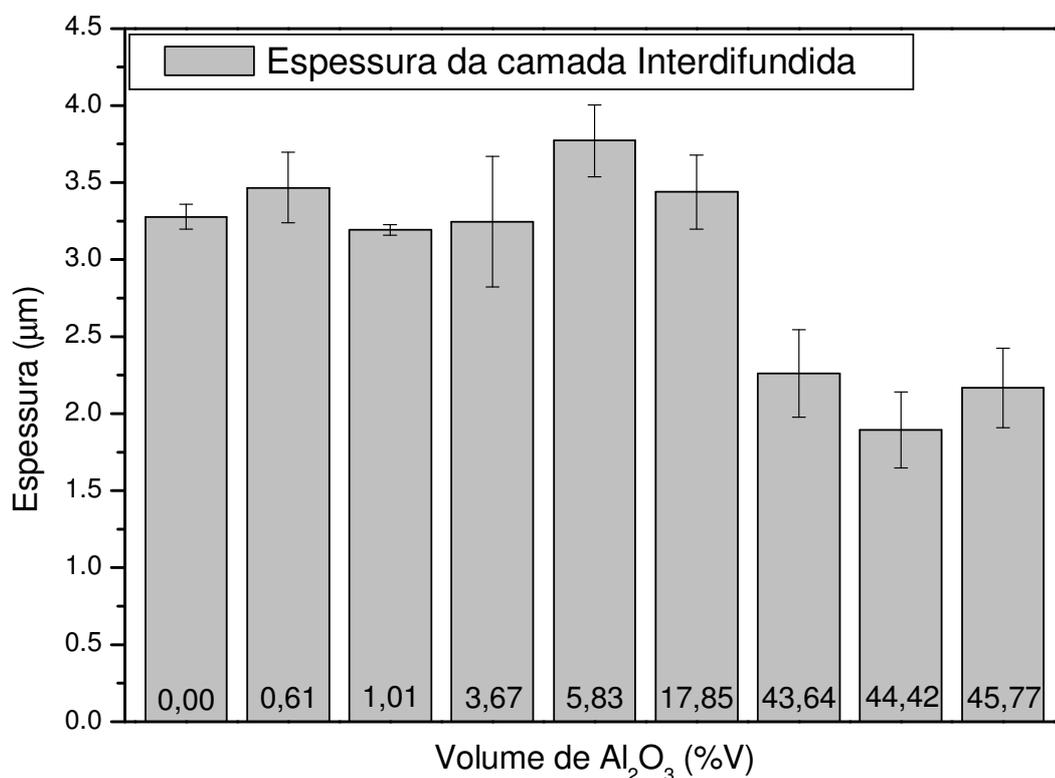


Figura 4.18 – Espessura da camada interdifundida.

Conforme mencionado no item 3.1, as partículas de alumina utilizadas teriam diâmetro aproximado de 3µm com formato irregular. Com o intuito de verificar a confiabilidade deste valor, foi realizado um levantamento estatístico medindo as dimensões de algumas partículas de alumina co-depositadas. A ferramenta utilizada nas aferições foi o software ImageJ. O diâmetro médio das partículas analisadas foi de 3,7µm com desvio padrão de 1,8µm, enquanto a área média das partículas avaliadas foi de 9,9µm<sup>2</sup> com desvio padrão de 6,8µm<sup>2</sup>.

## 4.2 DUREZA

As propriedades mecânicas dos revestimentos de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidas através de ensaios de microdureza conforme o item 3.5.3. Os resultados podem ser verificados pela Figura 4.19.

Todas as amostras foram analisadas com 10 indentações por condição, com exceção do revestimento com 45,77%V de alumina. Este último, por ser menos espesso e mais poroso, não possibilitou a aferição da dureza Vickers independentemente da carga aplicada.

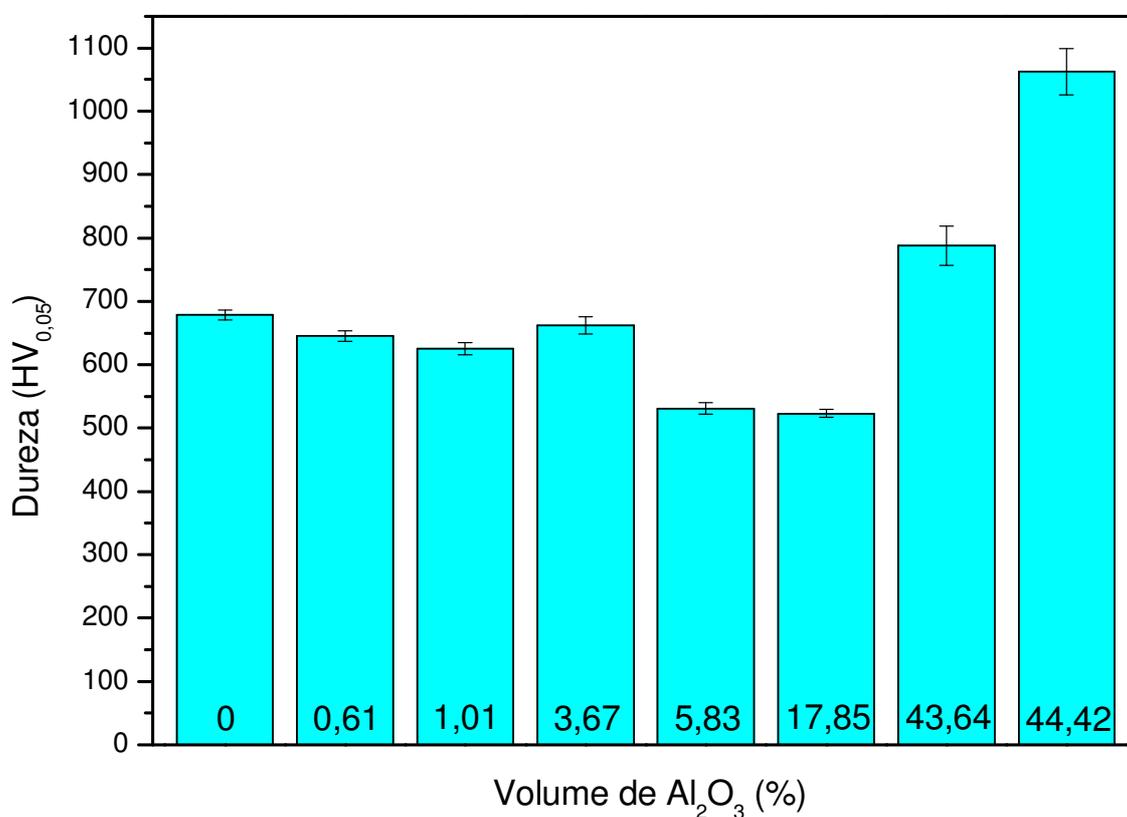


Figura 4.19 – Dureza média do revestimento em função do volume de alumina incorporado.

A dureza obtida contraria a literatura para os revestimentos com volume de alumina de 5,83%V e 17,85%V. Os demais revestimentos obedecem à previsão estabelecida pela literatura.

### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (DRX) mostra que todos os revestimentos, após o tratamento térmico, são formados por três fases cristalinas. São elas o níquel (Ni), o fosfeto de níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) e o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A Figura 4.20 mostra o difratograma de raios-X das amostras com baixo volume de alumina e a Figura 4.21 das amostras com elevado volume de alumina incorporado.

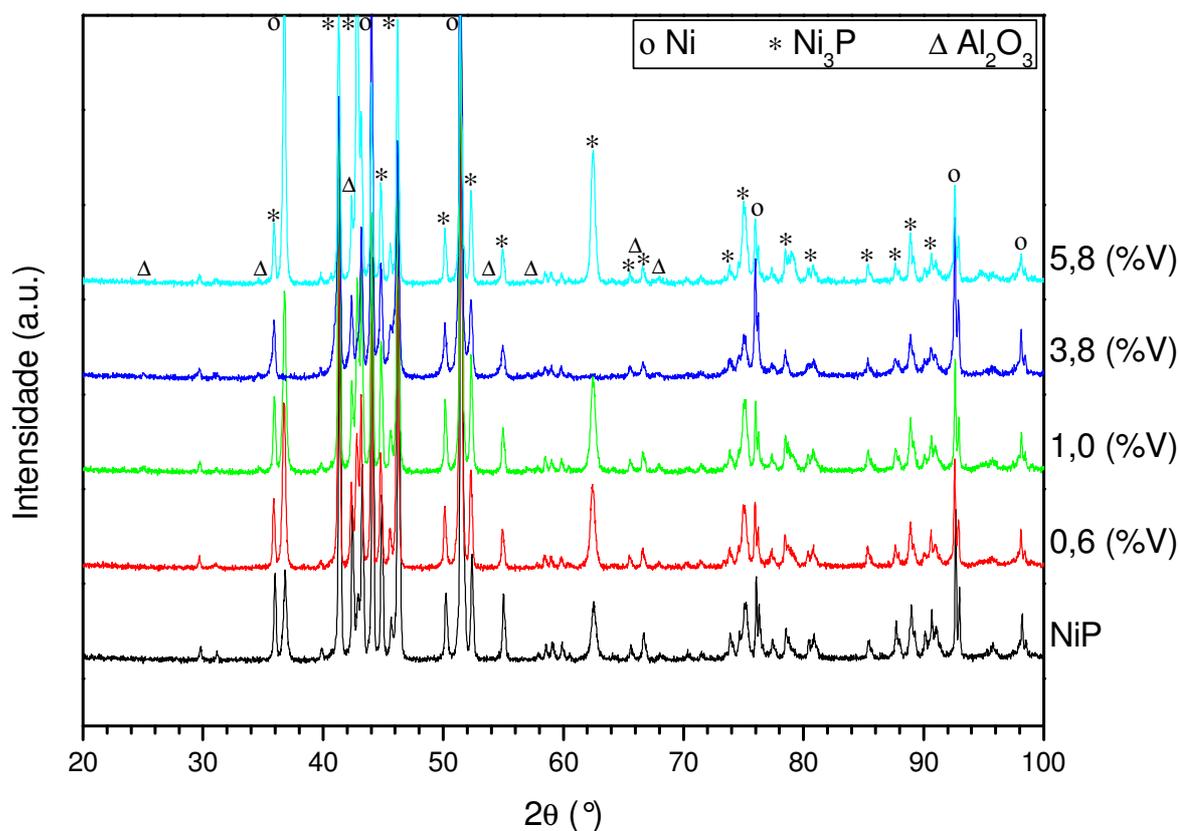


Figura 4.20 – DRX dos revestimentos com baixo volume de alumina.

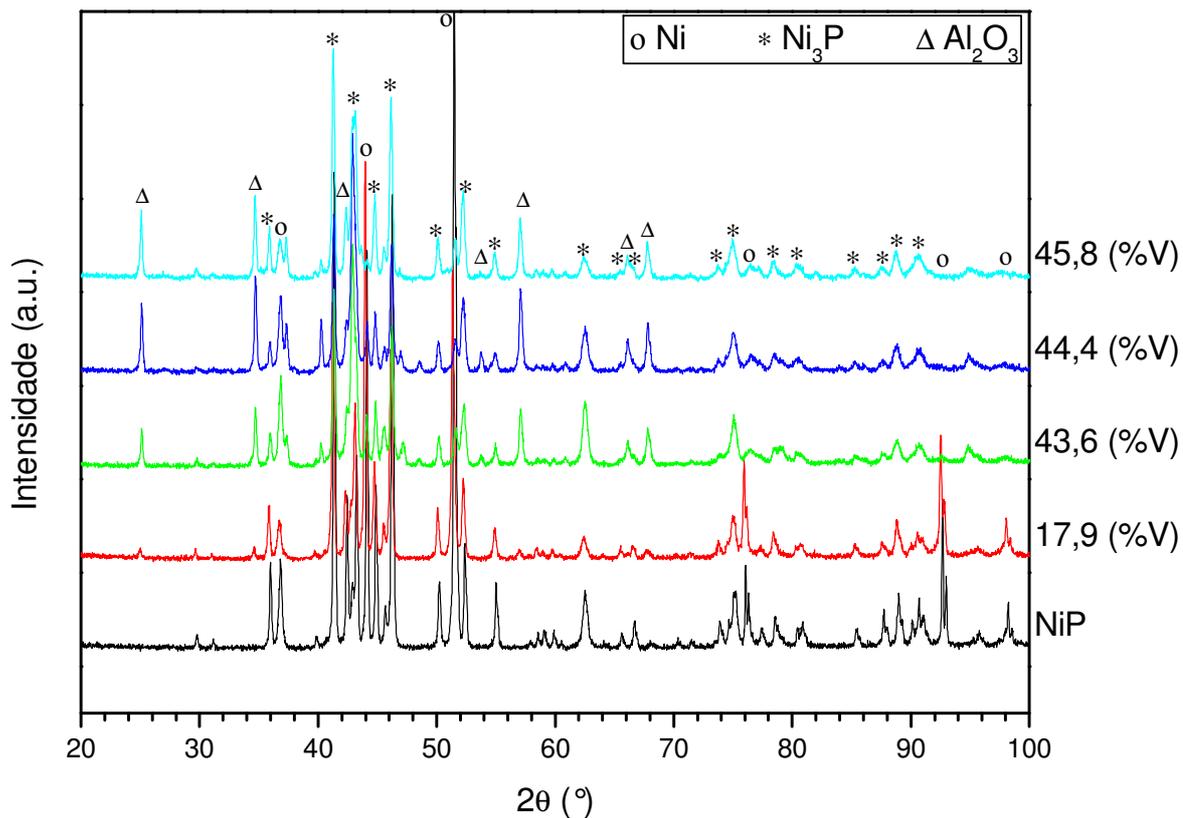


Figura 4.21 – DRX dos revestimentos com alto volume de alumina.

#### 4.4 DESGASTE

Os ensaios foram realizados conforme item 3.5.5. De modo a facilitar a avaliação dos resultados, os gráficos de coeficiente de atrito foram separados, sendo a Figura 4.22 para as amostras com alto volume de alumina e a Figura 4.23 para as amostras com baixo volume de alumina.

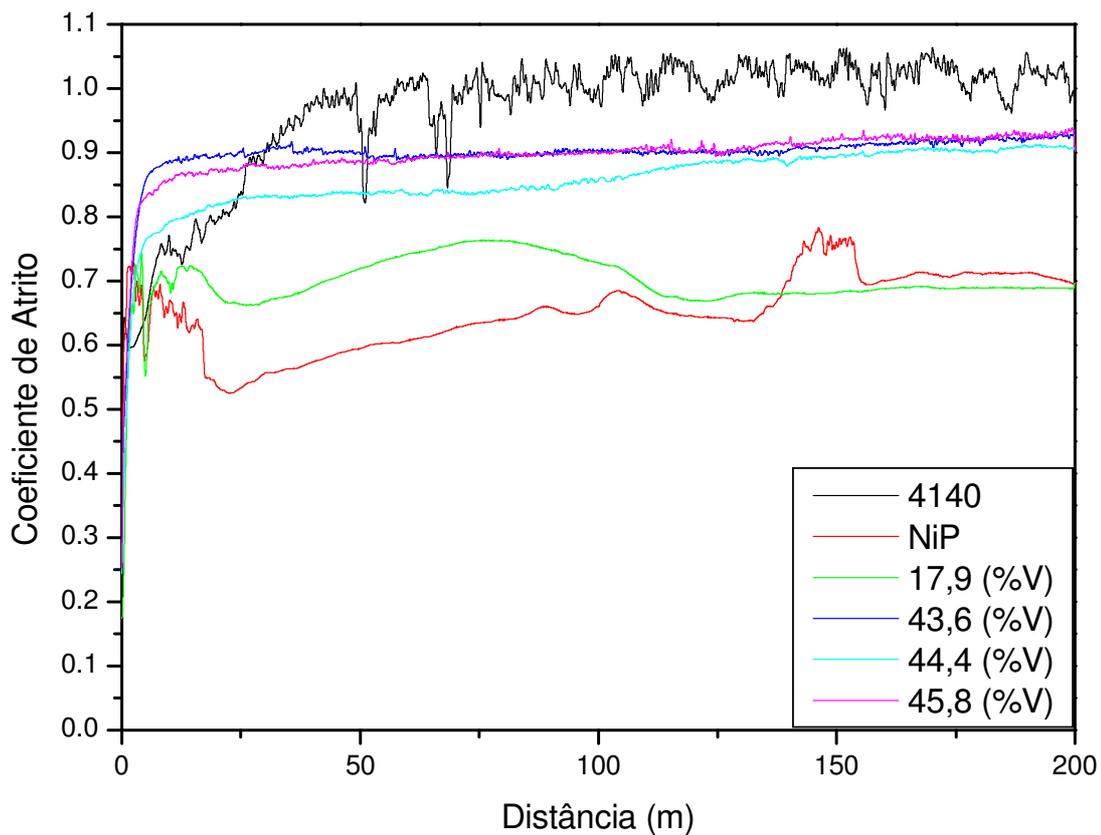


Figura 4.22 - Coeficiente de atrito versus distância das amostras com alto volume de alumina.

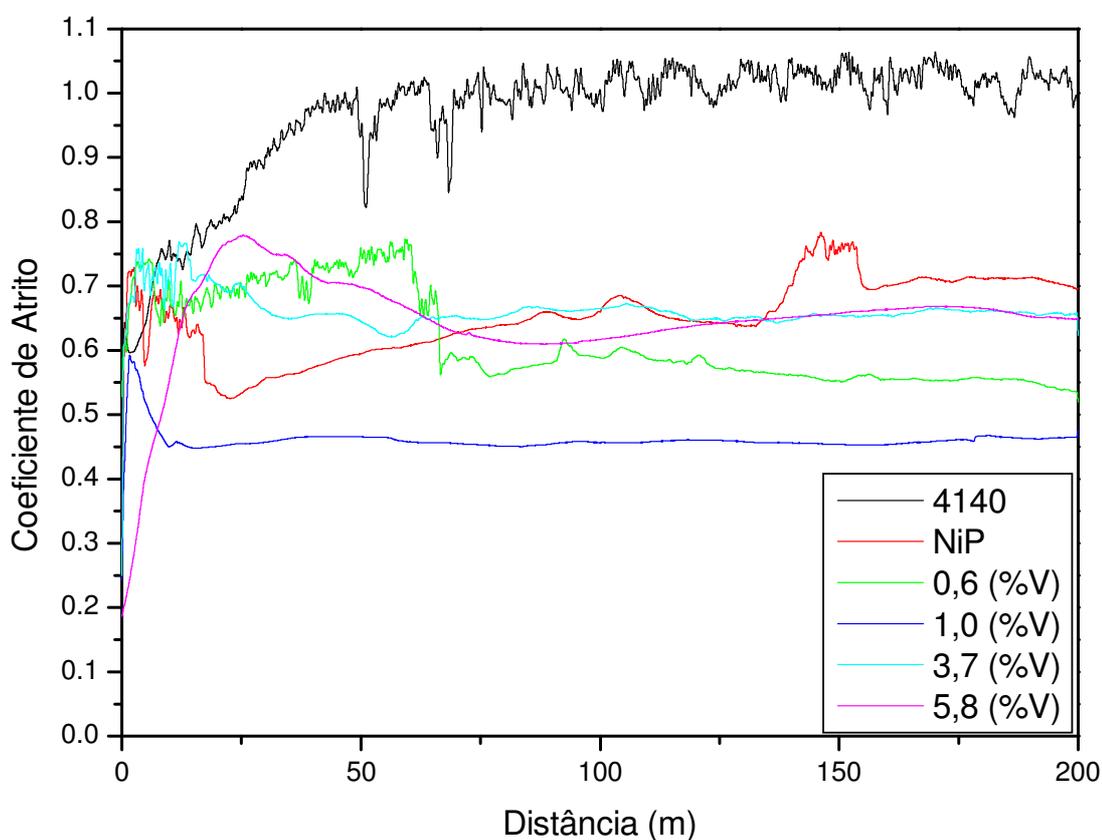


Figura 4.23 – Coeficiente de atrito versus distância das amostras com baixo volume de alumina.

As partículas resultantes do desgaste, chamados debrís, são aderidas à trilha durante o ensaio tribológico e, eventualmente, uma parcela é removida resultando em variações no coeficiente de atrito.

A Figura 4.24 mostra um exemplo de remoção dos debrís aderidos em uma trilha realizada sobre o NiP e também a concentração e o mapeamento dos elementos presentes na região.

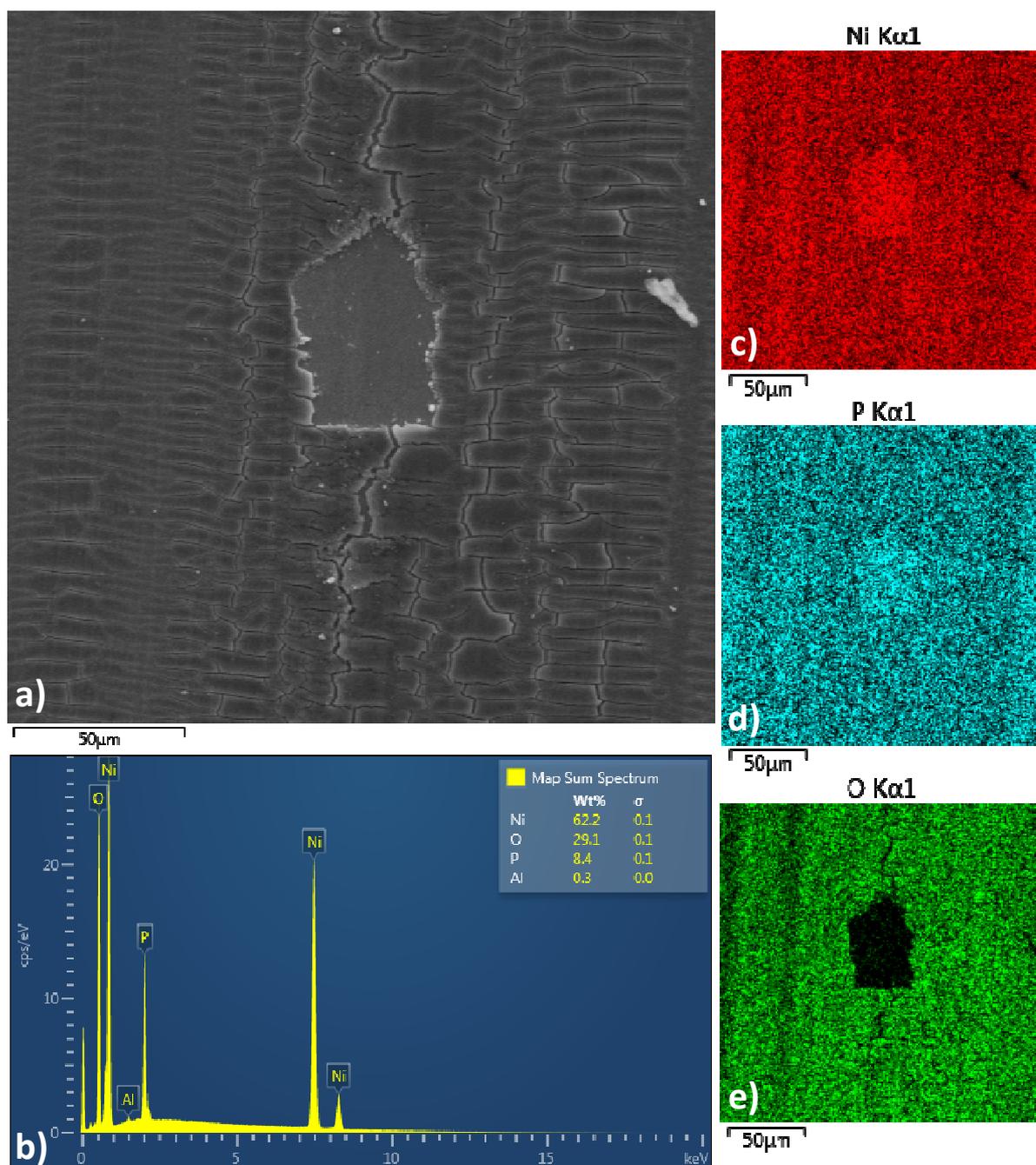


Figura 4.24 – Debrís sobre trilha obtida através de ensaio tribológico sobre revestimento de NiP. a) Imagem original, b) Espectro da região, c) Localização do elemento níquel, d) Localização do elemento fósforo e e) Localização do elemento oxigênio.

A Figura 4.25 corresponde ao MEV da morfologia da trilha de desgaste dos revestimentos de NiP com diferentes concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na imagem a), as regiões mais claras correspondem a um desgaste abrasivo com riscos formados pelas partículas de alumina desprendidas do substrato. Na imagem b), não é possível visualizar a trilha devido a aglomeração de debris na superfície da trilha. Esta camada densa de debris ocorreu com maior frequência nas amostras com maior concentração de partículas de alumina.

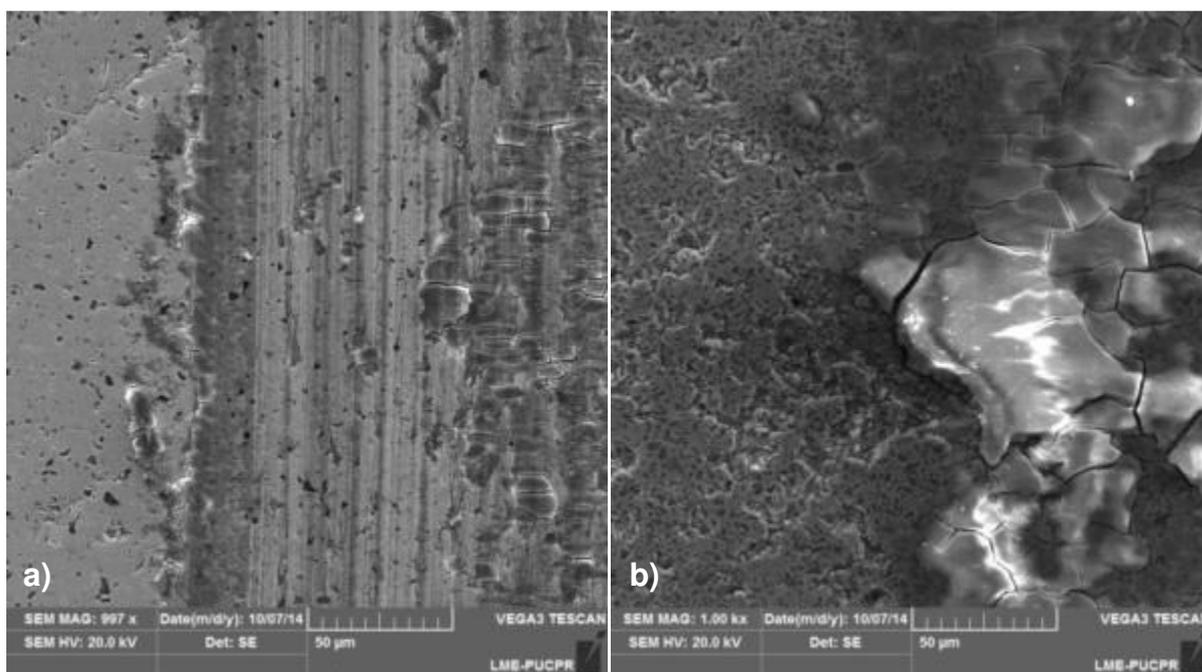


Figura 4.25 – Morfologia das trilhas de desgaste. a) 1,0 (%V); b) 43,6 (%V)

Após os ensaios tribológicos, foram levantados os perfis das trilhas utilizando o perfilômetro. A Figura 4.26 mostra o perfil da trilha dos revestimentos com baixo volume de alumina e a Figura 4.27 mostra o perfil da trilha dos revestimentos com alto volume de alumina.

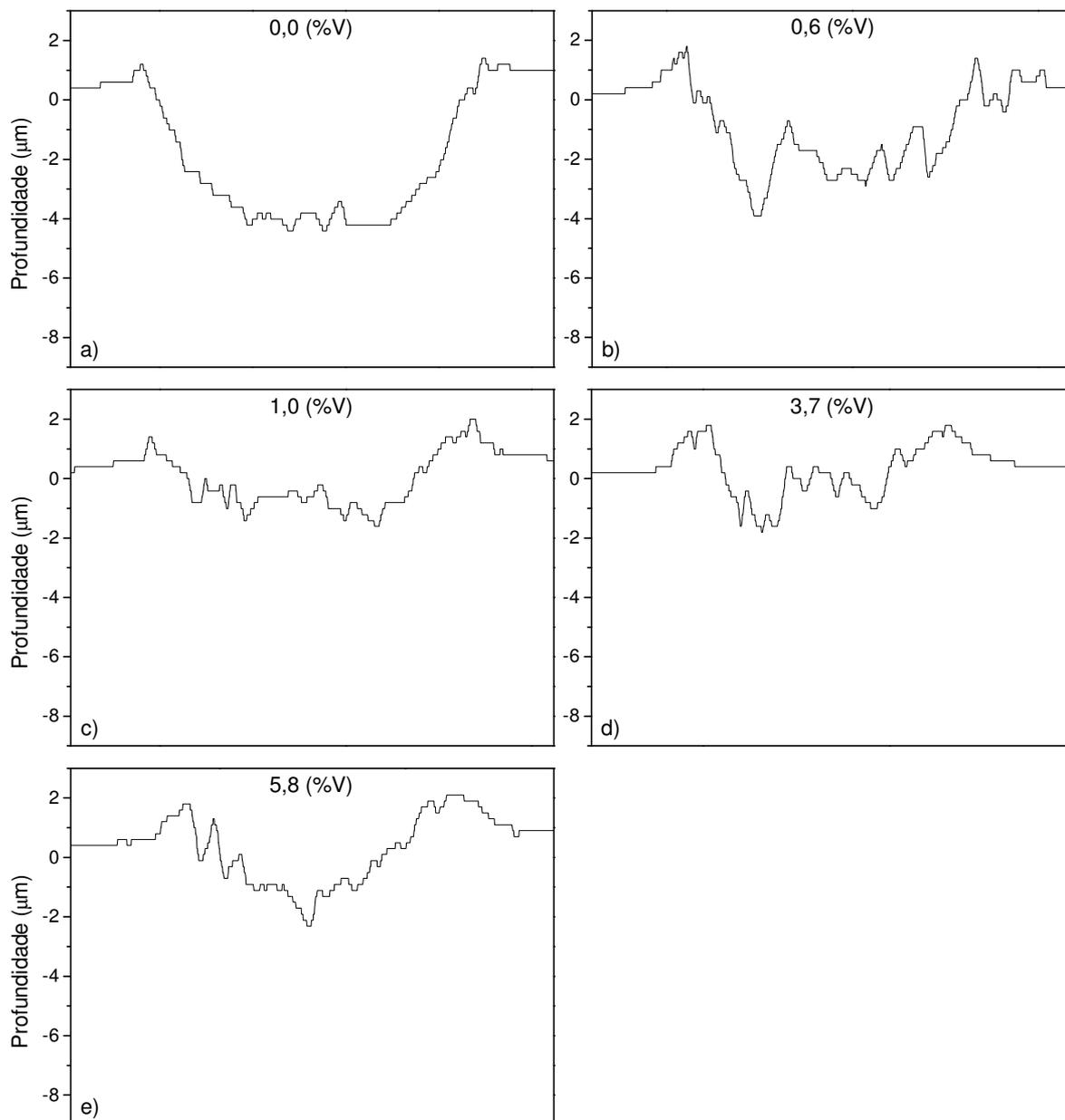


Figura 4.26 – Perfil das trilhas dos revestimentos com baixo volume de alumina incorporado. a) Revestimento de NiP, b) NiP- 0,61(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) NiP- 1,01(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) NiP- 3,67(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e e) NiP- 5,83(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

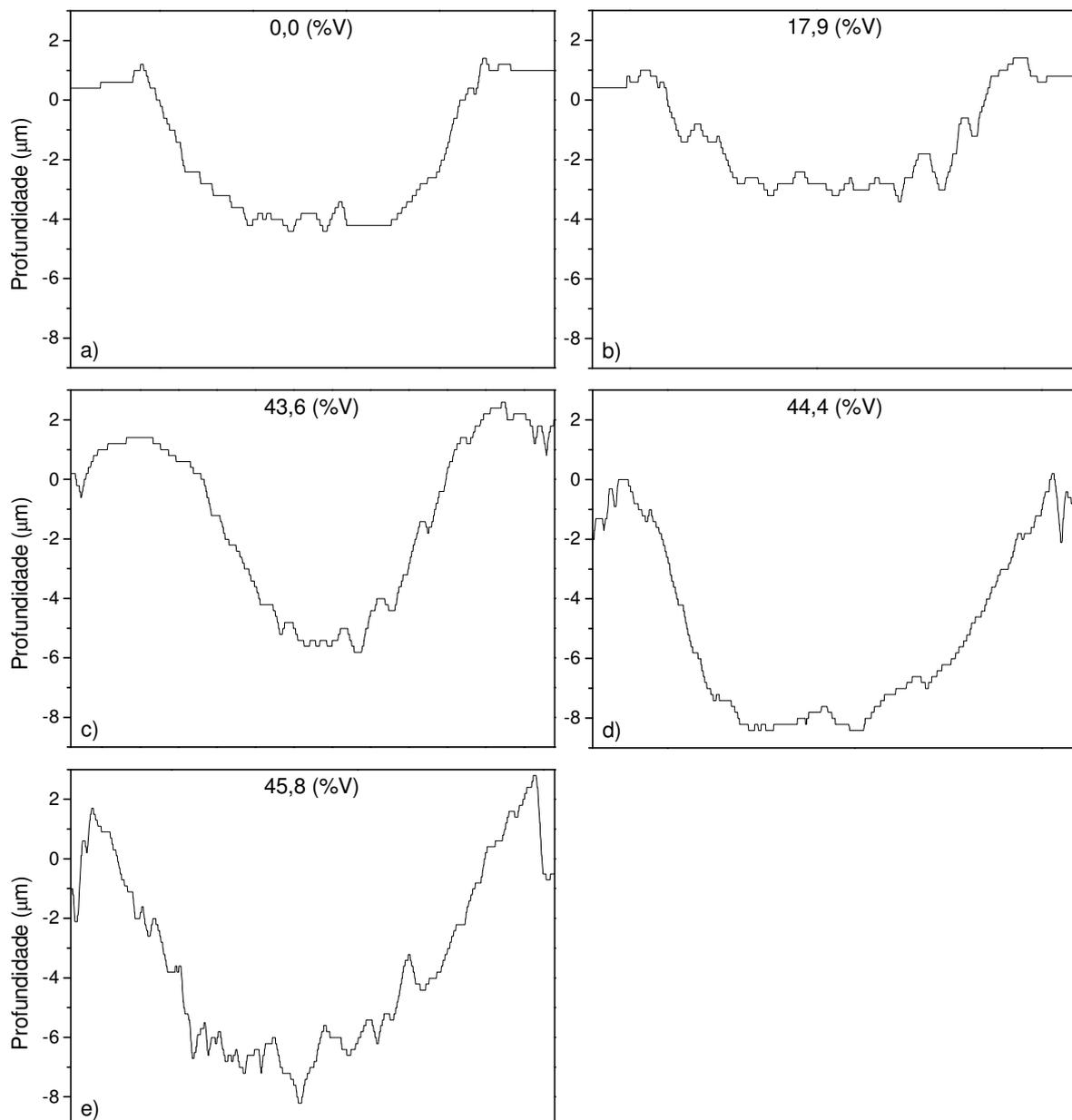


Figura 4.27 – Perfil das trilhas dos revestimentos com alto volume de alumina incorporado. a) Revestimento de NiP, b) NiP- 17,85(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) NiP- 43,64(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) NiP- 44,42(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e e) NiP- 45,77(%V) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O software InstrumX, utilizado para a aquisição dos dados do tribômetro e perfilômetro, calculou a taxa de desgaste das trilhas. A Figura 4.28 ilustra os valores médios das taxas de desgaste.

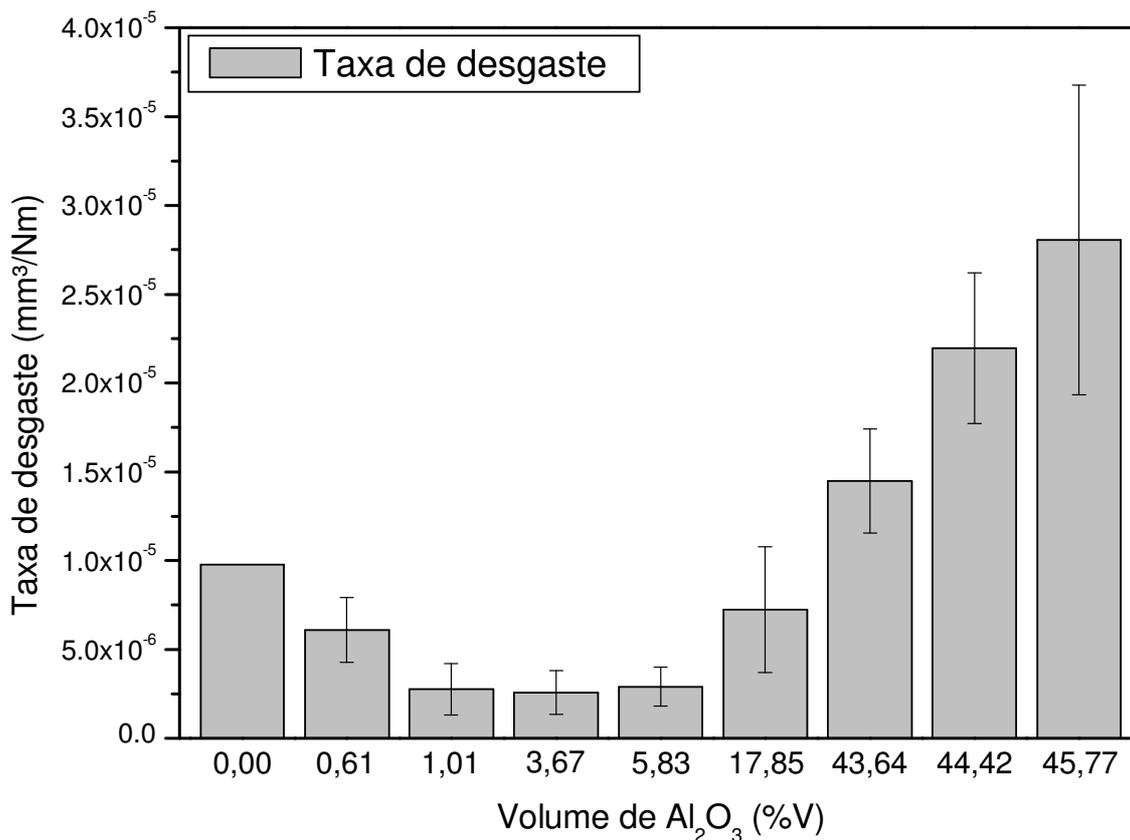


Figura 4.28 – Taxa de desgaste média do revestimento em função do volume de alumina incorporado.

#### 4.5 CORROSÃO

Foi estabelecido, antes de cada ensaio de polarização, um período de 10 minutos em que a amostra permaneceu inserida na solução com o objetivo de estabilizar o potencial de circuito aberto (OCP). A Figura 4.29 e a Figura 4.30 mostram a variação do potencial de corrosão em função do tempo.

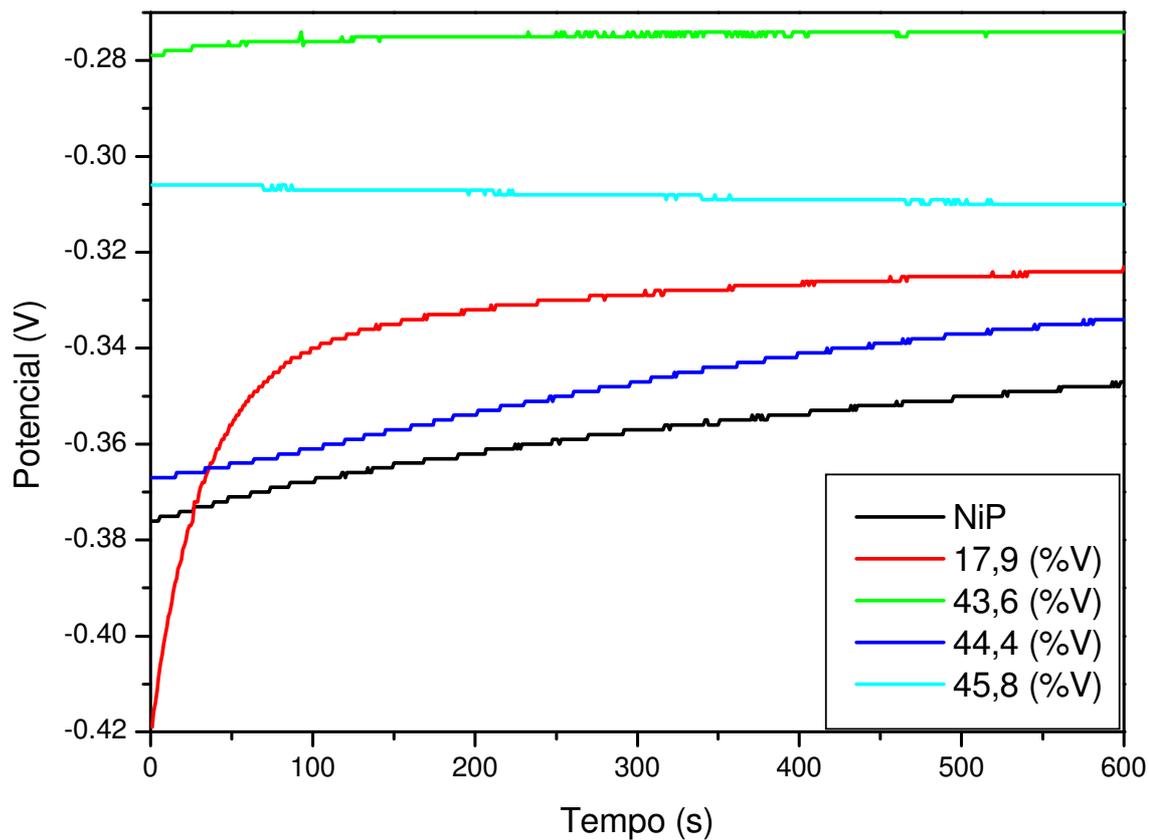


Figura 4.29 - Curvas de OCP dos revestimentos com alto volume de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

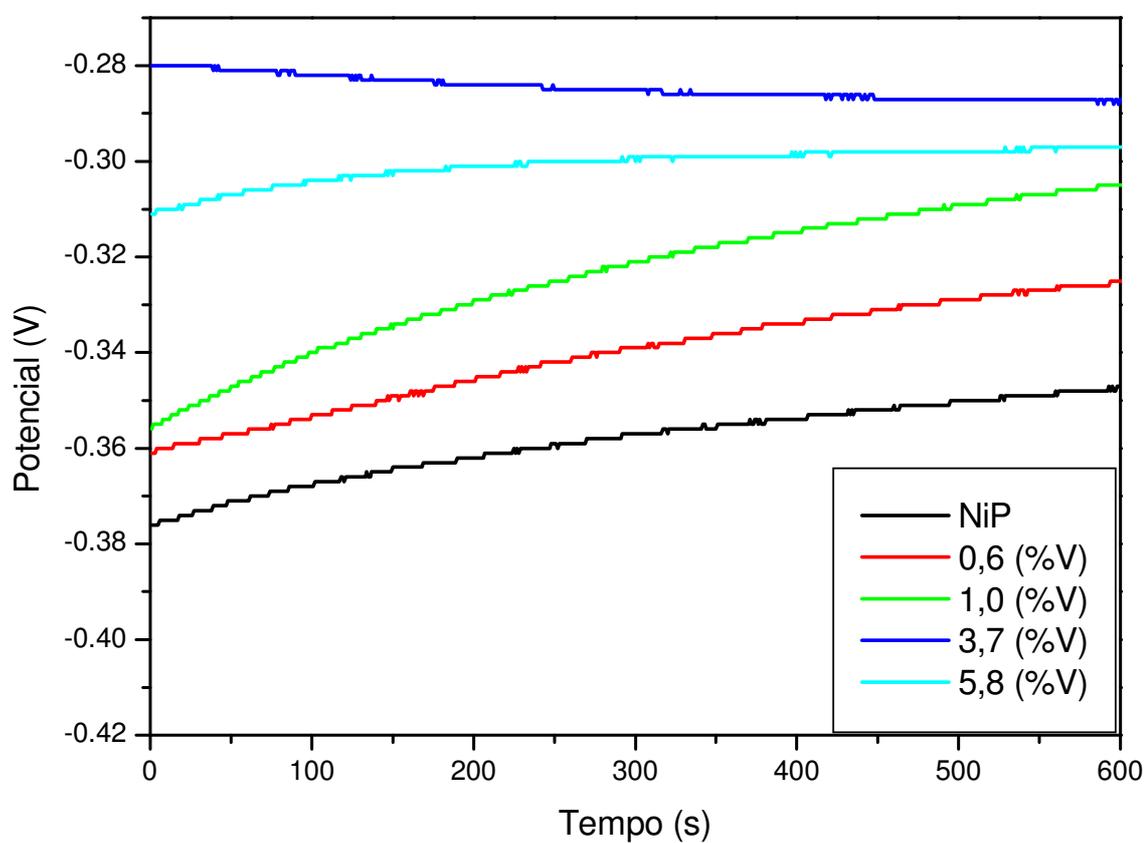


Figura 4.30 - Curvas de OCP dos revestimentos com baixo volume de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De modo a facilitar a visualização, os resultados da polarização linear foram divididos em dois gráficos, o primeiro (Figura 4.31) comparando as curvas obtidas para a superfície superior e o segundo (Figura 4.32) para a superfície inferior dos revestimentos.

Avaliando-se as curvas de polarização, com base nas informações apresentadas no item 2.4.1 da revisão bibliográfica, constata-se:

- **Aço 4140:** Não apresenta região passiva definida;
- **NiP:** Não apresenta região passiva definida;
- **0,61%V:** Uma região passiva entre os potenciais de -0,050V e 0,020V;
- **1,01%V:** Uma região passiva entre os potenciais de -0,015V e 0,020V;
- **3,67%V:** Não apresenta região passiva definida;
- **5,83%V:** Não apresenta região passiva definida.
- **17,85%V:** Não apresenta região passiva definida;
- **43,64%V:** Não apresenta região passiva definida;
- **44,42%V:** Não apresenta região passiva definida;
- **45,77%V:** Uma região passiva entre os potenciais de 0,110V e 0,250V;

Pode-se observar que o  $E_{corr}$  do revestimento de NiP é aproximadamente 0,31V maior do que o substrato 4140. Com a adição de alumina, os valores de  $E_{corr}$  obtidos aumentaram até 0,05V em relação ao NiP.

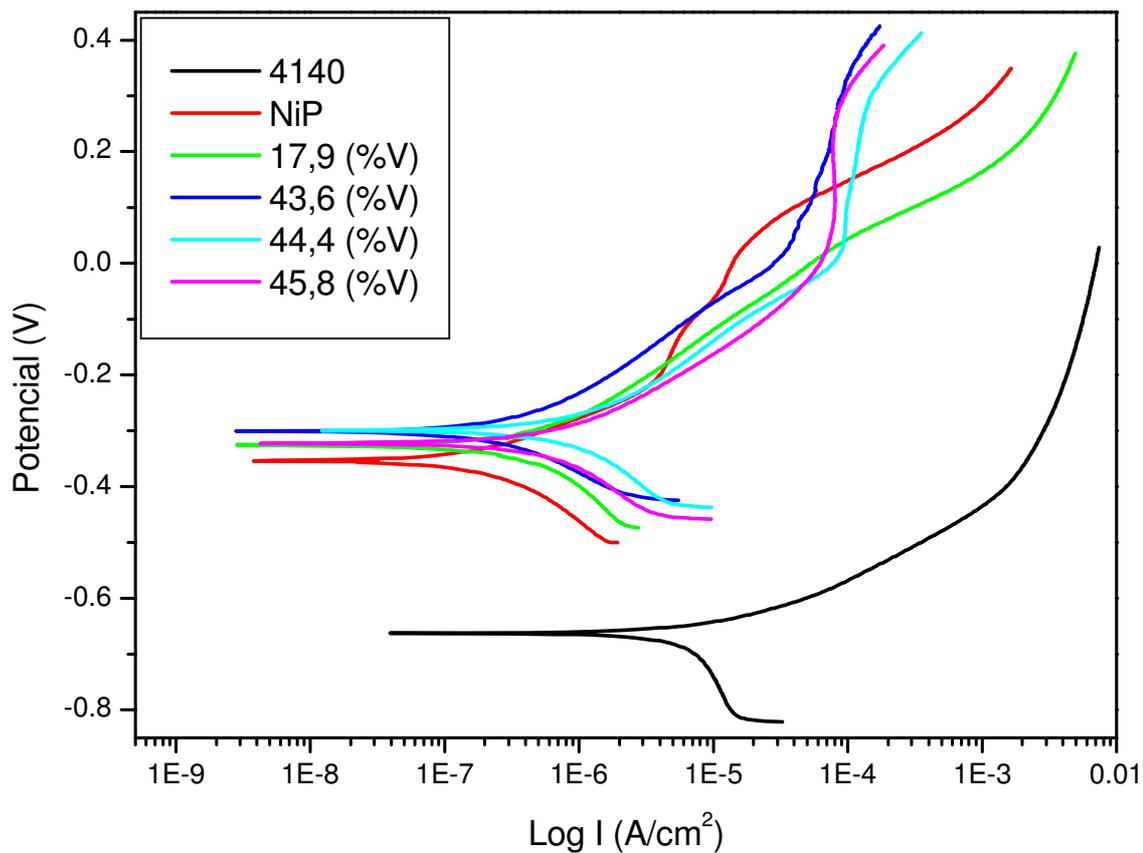


Figura 4.31 – Curvas de polarização anódica dos revestimentos com alto volume de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

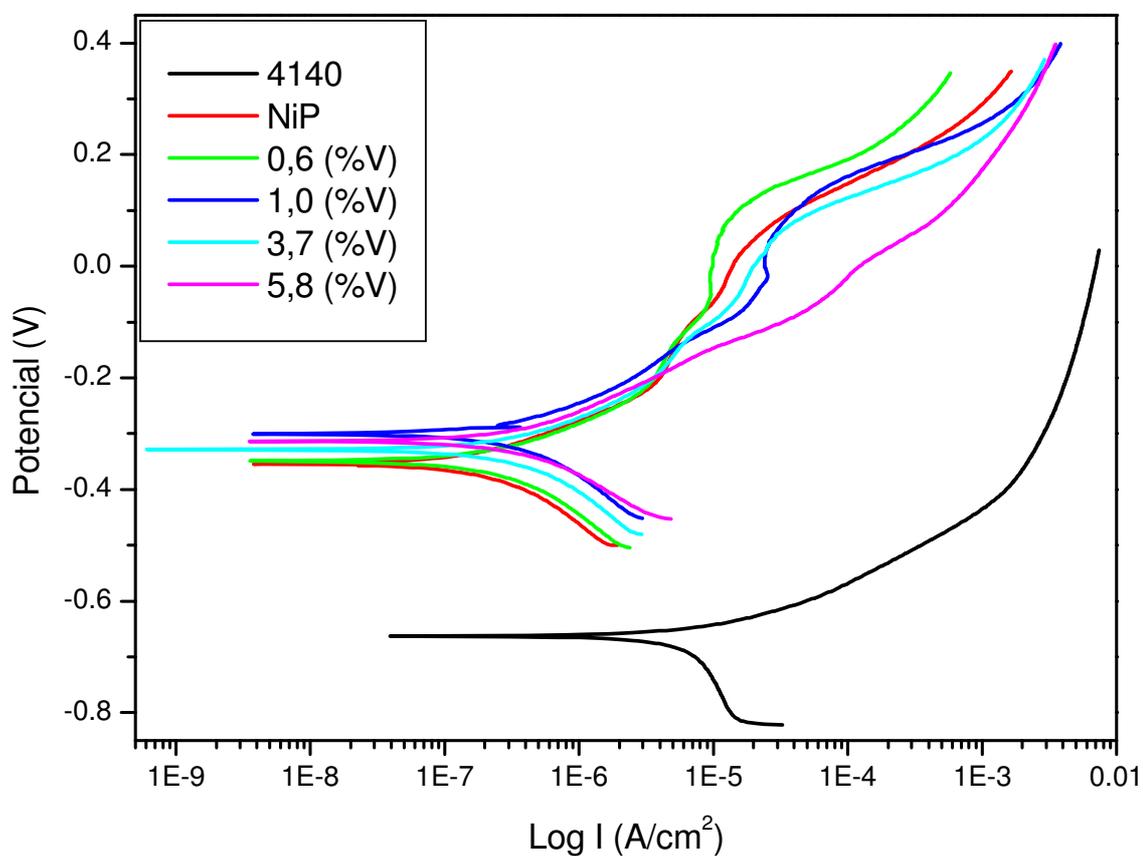


Figura 4.32 – Curvas de polarização anódica dos revestimentos com baixo volume de NiP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Os resultados obtidos no ensaio de polarização foram tratados no software Ivium, que calculou o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a resistência à polarização ( $R_p$ ) através do método de extrapolação de Tafel (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Resultados do ensaio de corrosão em função da concentração de alumina.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{corr}</math> (V)</b>	<b><math>I_{corr}</math> (A) <math>\times 10^{-5}</math></b>	<b><math>R_p</math> (<math>\Omega</math>) <math>\times 10^4</math></b>
<b>AISI 4140</b>	-0,67	2,40	0,59
<b>NiP</b>	-0,35	0,07	12,40
<b>0,6%V</b>	-0,33	0,09	11,40
<b>1,0%V</b>	-0,29	0,10	10,60
<b>3,7%V</b>	-0,32	0,11	9,34
<b>5,8%V</b>	-0,30	0,14	6,85
<b>17,9%V</b>	-0,33	0,15	9,53
<b>43,6%V</b>	-0,31	0,16	7,61
<b>44,4%V</b>	-0,32	0,34	3,21
<b>45,8%V</b>	-0,32	0,20	5,20

## **5 DISCUSSÕES**

### **5.1 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO**

Conforme observado nos resultados, a agitação do banho exerce influência na incorporação de partículas, na taxa de deposição e na dureza.

Nos resultados de corrosão, desgaste e difração de raios-X não foram observados a influência da agitação.

#### **5.1.1 Na incorporação de partículas**

Conforme visto na revisão da literatura, o revestimento de NiP é depositado através de uma reação química, sem necessidade de uma corrente elétrica externa, enquanto as partículas de alumina são co-depositadas por aprisionamento mecânico [53] [57]. Por esta razão, para que a incorporação de partículas de alumina ocorra, o banho deve ser agitado. A literatura menciona três técnicas de agitação, são elas: magnética, mecânica e a recirculação.

Conforme observado nos resultados, as amostras submetidas a uma agitação de 500rpm resultaram em uma maior incorporação de partículas na superfície superior da amostra, por outro lado, na superfície inferior, poucas partículas foram incorporadas, cujo volume foi de 11 a 75 vezes menor. Este comportamento foi citado por Balaraju [8], que recomenda a rotação ou agitação das amostras para que a deposição seja homogênea. Entretanto, nota-se que as amostras submetidas a uma agitação de 1500rpm resultaram em revestimentos com incorporação de alumina mais homogênea tanto na superfície superior quanto na inferior. Com esta velocidade de agitação, a incorporação de alumina na superfície superior é menor do que para 500rpm entretanto é mais homogênea.

#### **5.1.2 Na taxa de deposição**

A taxa de deposição de um revestimento compósito depende das variáveis de deposição do NiP e também da dinâmica de incorporação de partículas mencionadas no item 2.3.3. Deve-se cuidar ao comparar a taxa de deposição entre revestimentos compósitos com a literatura, pois cada autor encontrará uma taxa

específica para o banho utilizado, tamanho e geometria de partículas e agitação do banho.

Há pouca informação na literatura sobre a influência da agitação do banho na taxa de deposição do revestimento. Entretanto, os resultados apontaram para uma diminuição na taxa de deposição com o aumento da agitação do banho (Figura 4.1). Uma justificativa seria a remoção das partículas que não foram completamente ancoradas ao revestimento em formação, carregando consigo uma parcela do revestimento. Dessa forma, quanto maior for a agitação, maior é a frequência deste fenômeno.

### 5.1.3 Na dureza

Segundo a literatura, quanto maior for a concentração de alumina incorporada à matriz de NiP, maior será a dureza [13]. Entretanto, observando a Figura 4.19, nota-se que a dureza das amostras com maior taxa de agitação apresentaram uma dureza que não corresponde aos resultados encontrados na literatura, ficando abaixo das durezas de revestimentos com menor volume de alumina incorporado.

## 5.2 ESTRUTURA CRISTALINA

Os difratogramas de raios-X confirmaram a fase cristalina do revestimento, obtida através do pós-tratamento térmico. Três fases podem ser observadas, Ni, Ni<sub>3</sub>P e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta estrutura hexagonal compacta, enquanto a fase cristalina do fosfeto de níquel é tetragonal de corpo centrado. Apesar da diferença de estrutura cristalina, alguns picos coincidem.

## 5.3 CORROSÃO

Apesar dos revestimentos de NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentarem potencial de corrosão maior, o revestimento de NiP apresentou a menor corrente de corrosão e a menor resistência de polarização.

A literatura assume que o revestimento compósito NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta maior resistência a corrosão quando não for realizado pós-tratamento térmico [14]. Tratamentos térmicos acima de 600°C alteram a fase do revestimento de amorfa para cristalina, razão pela qual a resistência a corrosão do revestimento compósito é comprometida.

A camada interdifundida, além de melhorar a adesão do revestimento, melhora sua resistência à corrosão, apesar da fase cristalina. Entretanto, para os revestimentos com elevado volume de alumina, a espessura da camada interdifundida foi menor. Além disso, um elevado número de partículas pode gerar caminhos favoráveis à corrosão na interface dos grãos de alumina com a matriz de NiP.

#### 5.4 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS

O coeficiente de atrito das amostras com baixo volume de alumina incorporado foi inferior, inclusive, ao coeficiente de atrito do NiP. Entretanto, as amostras com elevado volume de alumina apresentaram elevados coeficientes de atrito. Todas as curvas de coeficiente de atrito seguem um padrão, conforme a esfera de alumina remove material, maior é a superfície de contato entre a esfera e o revestimento e, conseqüentemente, maior o coeficiente de atrito até atingir um valor máximo. Após esta primeira etapa, o coeficiente de atrito, na maioria dos casos, diminui até um valor estável. Isto ocorre devido à formação de uma camada de óxido na trilha que atua como um lubrificante sólido. As variações bruscas observadas nas curvas de coeficiente de atrito ocorrem com a remoção desta camada de óxido durante o ensaio tribológico (Figura 4.24).

De acordo com a literatura, quanto maior a concentração de alumina no revestimento, menor será a taxa de desgaste [13]. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que esta afirmação é verdadeira para baixos volumes de alumina incorporados, de até 5,83%V. Entretanto, para volumes elevados, maior é a taxa de desgaste. Isto ocorre ao saturar a matriz de NiP com alumina, fragilizando o revestimento de modo que as partículas se desprendem com facilidade e contribuem para o desgaste da trilha.

## 5.5 DUREZA

Apesar das divergências na dureza das amostras de 5,83%V e 17,85%V, o gráfico apresentou a mesma tendência de microdureza Vickers apresentadas na literatura, em que, quanto maior a concentração de alumina, maior é a dureza [13].

Ao contrário da literatura, não foi observado relação entre a dureza e a taxa de desgaste obtida.

## 6 CONCLUSÕES

Através do método utilizado para a realização deste trabalho, foi possível constatar:

- A morfologia dos revestimentos não variou muito com a adição das concentrações de alumina propostas, exceto o revestimento com agitação do banho de 1500rpm que apresentou a melhor condição de homogeneidade.
- Com exceção das amostras de 5,8%V e 17,9%V, quanto maior é o volume de partículas incorporadas, maior é a microdureza.
- Os revestimentos compósitos com baixo volume de partículas (menor que 5,8%V) apresentaram taxas de desgaste inferior ao NiP, para estas condições de ensaio. Para grandes quantidades de alumina, a incorporação se torna prejudicial à resistência ao desgaste.
- Os revestimentos compósitos apresentaram resistência à corrosão inferior ao revestimento de NiP e superior ao aço 4140. Os revestimentos 0,6%V, 1,0%V e 3,7%V atingiram valores de resistência à corrosão próximos ao NiP. Os demais revestimentos não apresentam uma correlação entre porcentagem de partículas e resistência à corrosão.
- A adição de partículas de óxido de alumínio nas condições de 1,0%V e 3,7%V são soluções viáveis para aplicação em equipamentos que necessitem de maior resistência ao desgaste e menor coeficiente de atrito sem perdas na dureza e resistência a corrosão.

## 7 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar revestimentos compósitos variando a rotação do banho, para compreender melhor o efeito da agitação na taxa de deposição e na dureza do revestimento.
- Realizar ensaios tribológicos em solução salina para avaliar os efeitos tribocorrosivos do ambiente marinho nos revestimentos.
- Realizar um estudo sistemático variando o tamanho de partícula.

## 8 BIBLIOGRAFIA

1. FERREIRA, L. A. et al. **Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada - corrosão**. UnicenP. Curitiba, p. 32. 2002.
2. MIGAHED, M. A.; AL-SABAGH, A. M. Beneficial role of surfactants as corrosion inhibitors in petroleum industry: a review article. **Chemical engineering community journal**, Egito, 2009. 1054-1075.
3. WURTZ, C. A. **Traité Élémentaire de Chimie Médicale**. [S.l.]: Masson, v. 1, 1868.
4. BRENNER, A.; GRACE, R. **Nickel Plating by Chemical Reduction**. US 2532283 A, 5 Dezembro 1950.
5. MAINIER, F. B. et al. A Qualidade dos Revestimentos de Ni-P (Níquel-Fósforo) Aplicados em Equipamentos de Produção de Petróleo com Alta Salinidade. **Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação**, Caxias do Sul, 11 Abril 2011.
6. CARDOSO, C. **Revestimento de Níquel Químico para Produção Contra Corrosão**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.
7. G., G. G. **Chemical Electroless Nickel Plating**. UK: Portcullis Press, 1979.
8. BALARAJU, J. N.; NARAYANAN, T. S. N. S.; SESHADRI, S. K. Electroless Ni-P Composite Coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 807-816, 2003.
9. ODEKERKEN, J. M. **Method for Covering Objects With a Decorative Bright-Nickel/Chromium Coating, as Well as Objects Covered by Applying this Method**. 3298802, 17 Janeiro 1967.
10. AGARWALA, R. C.; AGARWALA, V.; SHARMA, R. Electroless Ni-P Based Nanocoating Technology - A Review. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 36, p. 493-515, 2006.
11. FELDSTEIN, N. et al. Electroless Composite Plating. **Metal Finishing**, v. 81, p. 35-41, Agosto 1983.
12. 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.

13. 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**, v. 38, n. 3, p. 385-394, Março 2008.
14. HAMDY, A. S. et al. Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Alloy Coatings Containing Tungsten or Nano-Scattered Alumina Composite in 3.5% NaCl Solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 1, p. 162-171, Novembro 2007.
15. BALARAJU, J. N.; KALAVATI; RAJAM, K. S. Influence of Particle Size on the Microstructure, Hardness and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3933-3941, 2006.
16. DUFOUR, J. D. **An Introduction to Metallurgy**. 4. ed. Huston: Cooper Cameron Corporation, 2002.
17. FEDELE, R. A. Soldagem na Indústria Naval Moderna: Materiais e Processos. **Soldagem & Inspeção**, n. 9, 6.
18. FONTANA, Á. **Utilização de Polianilina como Revestimento Protetor Contra Corrosão das Ligas de Alumínio 2014 F, 2024 T3 e 7075 O**. USP. São Carlos. 2007.
19. SMITH, L.; CELANT, M. **Martensitic Stainless Steels in Context**. Supermartensitic. Bruxelas: [s.n.]. 2002. p. 14-20.
20. KONDO, K. et al. **Alloy design of super 13Cr Martensitic Stainless Steel**. Supermartensitic Stainless Steels. Bruxelas: [s.n.]. 1999. p. 11-18.
21. DUFRANE, J. J. **Metallurgical Basis for the Development of Weldable Martensitic Stainless Steels**. Supermartensitic Stainless Steels. Bruxelas: [s.n.]. 1999. p. 19-24.
22. LIMA, F. B. **Microestrutura e Tenacidade de Aços Baixa Liga Tipo 41XX - Uma Abordagem Quantitativa**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 188. 2006.
23. SCHENZEL, H. G.; KREYE, H. Improved corrosion resistance of electroless nickel-phosphorous coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 77, n. 10, p. 55-54, Outubro 1990.
24. BAUDRAND, D. W. Trends in Electroless Nickel Plating and a Look at the Future.

- Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 70, n. 12, p. 24-26, Dezembro 1983.
25. GUTZEIT, G.; MAPP, E. T. 'Kanigen' Chemical Nickel Plating. **Corrosion Technology**, Londres, v. 3, n. 10, p. 331-336, Outubro 1956.
26. HADJU, J.; ZABROCKY, S. The Future of Electroless Nickel. **Metal Finishing**, Hackensack, v. 98, n. 3, p. 42-46, Maio 2000.
27. ISO4527:2003. **Metallic Coatings - Autocatalytic (Electroless) Nickel-phosphorus Alloy Coatings - Specification and Test Methods**. [S.l.]. 2003.
28. MALLORY, G. O. **The Electroless Nickel Plating Bath**. Electroless Nickel Conference. Cincinnati: Gardner Publications Inc. Maio 1979. p. 20.
29. LAITIEN, G. A. **Survey Commercially Available EN Plating Baths**. Electroless Nickel Conference. Cincinnati: Gardner Publications Inc. 1981. p. 7.
30. BALARAJU, J. N.; SESHADRI, S. K. Synthesis and Characterizations os Electroless Nickel-High Phosphorous Coatings. **Metal Finishing**, Hackensack, v. 97, n. 7, p. 8-13, Julho 1999.
31. DUNCAN, R. N. The Metallurgical Structure of Electroless Nickel Deposit: Effect on Coating Properties. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 83, n. 11, p. 65-69, Novembro 1996.
32. PARKER, K. Effects of Heat Treatment on the Properties of Electroless Nickel Deposits. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 68, n. 12, p. 71-77, Dezembro 1981.
33. RAJAN, K. S.; RAJAGOPAL, I.; RAJAGOPALAN, S. R. Phosphorous Content and Heat Treatment Effects on the Corrosion Resistance of Electroless Nickel. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 77, n. 9, p. 63-66, Setembro 1990.
34. DUNCAN, R. N. Performance of Electroless Nickel Coated Steel in Oil Field Environments. **Materials Performance**, Huston, v. 70, n. 1, p. 28-34, Janeiro 1983.
35. MALLORY, G. O. **Electroless Nickel Myths and Facts**. Electroless Nickel Conference. Cincinnati: Gardne Publications Inc. 1981. p. 7.
36. SINGH, D.; BALASUBRAMANIAM, R. B.; DUBE, R. K. Effect of Coating Time on Corrosion Behavior of Electroless Nickel-Phosphorus Coated Powder Metallurgy Iron Specimens. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 581-585, Agosto

- 1995.
37. JOHNSON, J. A.; MORRIS, H. L. **A Study of Some Variables Affecting Corrosion Resistance of Engineering Electroless Coatings**. Electroless Nickel Conference. Cincinnati: Gardner Publications Inc. 1981. p. 21.
  38. NACE INTERNATIONAL PUBLICATION 6A287. **Technical Committee Report of NACE Task Group T-6A-53 on Electroless Nickel Coatings**. NACE. Huston, p. 15. 1987.
  39. BEER, C. F. **The Effect of Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Electroless-Phosphorous Deposits**. Electroless Nickel Conference. Cincinnati: Gardner Publications Inc. 1983. p. 23.
  40. PANOSSIAN, Z. Ligas Estanho/Chumbo Eletrodepositadas - Aplicabilidade e Principais Propriedades. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 102, p. 22-26, Setembro 2001.
  41. CHAWLA, N.; CHAWLA, K. K. **Metal Matrix Composites**. Nova York: Springer Verlag, 2006.
  42. KAINER, K. U. **Metal Matrix Composites: Custom-Made Materials for Automotive and Aerospace Engineering**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2006.
  43. MALLORY, G. O.; HAJDU, J. B. **Electroless Plating: Fundamentals and Applications**. Nova York: William Andrew, 1991.
  44. GROSJEAN, A. et al. Hardness, Friction and Wear Characteristics of Nickel-SiC Electroless Composite Deposits. **Surface & Coatings Technology**, v. 137, n. 1, p. 92-96, 2001.
  45. SHAWKI, S.; HAMID, A. Deposition of High Wear Resistance of Ni-Composite Coatings. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Cairo, v. 44, n. 3, p. 178-185, 1997. ISSN ISSN: 0003-5599.
  46. MEDELIENE, V. The Influence of B<sub>4</sub>C and SiC Additions on the Morphological, Physical, Chemical and Corrosion Properties of Ni Coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 154, n. 1, p. 104-111, Maio 2002.
  47. SHEELA, G.; PUSHPAVANAM, M. Diamond-Dispersed Electroless Nickel Coatings. **Metal Finishing**, Karaikudi, v. 100, n. 1, p. 45-47, Janeiro 2002.

48. FELDSTEIN, M. D. Composite Electroless Nickel Coatings for the Aerospace & Airline Industries. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 85, p. 248-252, 1998.
49. GARCIA, I.; FRANSAER, J.; CELIS, J. P. Electrodeposition and Sliding wear resistance of Nickel Composite Coatings Containing Micron and Submicron SiC. **Surface and Coating Technology**, v. 148, p. 171-178, Dezembro 2001.
50. EHRSAM, R. F. **Electroplating Method**. 4043878, 23 Agosto 1977.
51. HOVESTAD, A.; JANSSEN, L. J. J. Electrochemical Codeposition of Inert Particles in a Metallic Matrix. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 6, p. 519-527, Junho 1995.
52. MALFATTI, C. D. F. **Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiC**. UFRGS. Porto Alegre, p. 100. 2000.
53. CELIS, J. P. et al. Mechanism of Electrolytic Composite Plating: Survey and Trends. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 69, n. 4, p. 133-139, Abril 1991.
54. GRAYDON, W. J.; KIRK, D. W. Suspension Electrodeposition of Phosphorous and Cooper. **Journal of Electrochemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2061-2066, 1990.
55. BHAGWAT, M. S.; CELIS, J. P.; ROOS, J. R. Adsorption of cations on alumina in relation to co-deposition with nickel. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 61, p. 72-79, 1983.
56. BRAGWAT, M. J.; CELIS, J. P.; ROOS, J. R. Adsorption of Cations on Alumina in Relation to Codeposition with Nickel. **Transaction of the Institute of Metal Finishing**, v. 134, n. 6, p. 1402-1408, 1987.
57. CELIS, J. P.; ROSS, J. R.; BUELENS, C. A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix. **Journal of Electrochemical Society**, v. 134, n. 6, p. 1402-1408, 1987.
58. ALIREZAEI, S. et al. Wear Behavior of Ni-P and Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electroless Coatings. **Wear**, v. 262, p. 978-985, 2007.
59. LEAL, S. N. C. C. **Corrosão em Elos de Amarras Offshore: Um Estudo de Caso**. PUC-Rio. Rio de Janeiro. 2003.

60. GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. Karmiel: Springer, 2010.
61. MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. Alexandria: Springer, 2010.
62. SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5 Edição. ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2012.
63. SHARMA, A.; SINGH, A. K. Electroless Ni-P-PTFE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersion Nanocomposite Coating for Corrosion and Wear Resistance. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 1, p. 142-151, Janeiro 2014.
64. APACHITEI, I. **Synthesis and Characterisation of Autocatalytic Nickel Composite Coatings on Aluminium**. Delft University of Technology. Delft. 2001.
65. AFROUKHTEH, S.; DEGHANIAN, C.; M, E. Preparation of electroless Ni-P composite coatings containing nano-scattered alumina in presence of polymeric surfactant. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 4, p. 318-325, Agosto 2012.
66. ALIREZAEI, S. et al. Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\alpha$ ) electroless composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 184, n. 2-3, p. 170-175, Junho 2004.
67. NEIVA, E. G. et al. **Avaliação da resistência à microabrasão de recobrimentos químicos de Ni-P e Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência do Materiais. Foz do Iguaçu: [s.n.]. 2006. p. 12.