

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

MARCOS EDUARDO SOARES

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO, TRIBOLÓGICO
E TRIBOCORROSIVO DO AÇO AISI/SAE 4340 COM
REVESTIMENTO A BASE DE Ni-P E AlCrN**

**CURITIBA
Setembro 2016**

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

MARCOS EDUARDO SOARES

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO, TRIBOLÓGICO
E TRIBOCORROSIVO DO AÇO AISI/SAE 4340 COM
REVESTIMENTO A BASE DE Ni-P E AlCrN**

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Diego Torres

Coorientador: Prof. Dr. Paulo César Soares Jr.

**CURITIBA
Setembro 2016**

Dados da Catalogação na Publicação
Pontifícia Universidade Católica do Paraná
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/PUCPR
Biblioteca Central

S676a Soares, Marcos Eduardo
2016 Avaliação do comportamento mecânico, tribológico e tribocorrosivo do aço
2016 AISI/SAE 4340 com revestimento a base de Ni-P e AlCrN / Marcos Eduardo
Soares ; orientador, Ricardo Diego Torres ; coorientador, Paulo César Soares
Jr.- 2016.

232 f. : il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Curitiba, 2016

Bibliografia: f. 215-232

1. Aço – Corrosão. 2. Níquel. 3. Nitruação. 4. Revestimentos. 6. Engenharia
mecânica. I. Torres, Ricardo D., 1961-. II. Soares Junior, Paulo César. III.
Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica. IV. Título

CDD 20. ed. – 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO

Marcos Eduardo Soares

Avaliação do Comportamento Mecânico, Tribológico e Tribocorrosivo do Aço AISI/SAE 4340 com Revestimento a Base de Ni-P e AlCrN


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de doutor no Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola Politécnica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



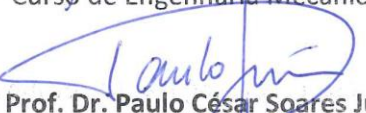
Prof.ª Dr.ª Olímpia Salas Martinez
(ITESM –México)



Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Departamento de Física, (UEPG)



Prof.ª Dr.ª Michelle Sostag Meruvia
Curso de Engenharia Mecânica, (PUCPR)



Prof. Dr. Paulo César Soares Junior
Curso de Engenharia Mecânica, (PUCPR – Co-Orientador)



Presidente: **Prof. Dr. Ricardo Diego Torres**
Curso de Engenharia Mecânica, (PUCPR - Orientador)

Curitiba, 29 de julho de 2016



Dedico este trabalho a todos envolvidos,
de forma direta e indireta, na sua
execução, pela paciência e auxílio.

Em especial a minha esposa e filha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Ricardo Torres pela orientação e tolerância, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória.

Agradeço ao Prof. (e irmão) Dr. Paulo César Soares Jr, pelo auxílio e treinamento nos equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.

Agradeço também ao Prof. Dr Anderson Pukazievicz e ao Técnico de Laboratório Eriel Biagini Sabino do Depto de Engenharia Mecânica da UTFPR – Campus Ponta Grossa, pela disponibilidade dos equipamentos do Laboratório de Materiais

Aos meus orientadores e colegas Prof. Fatih Toptan e Dra. Alexandra Alves, no auxílio e orientação na execução das atividades do doutorado Sanduiche na Universidade do Minho, Portugal.

Aos meus colegas de sala na realização dos trabalhos e amizade.

A Secretaria do Curso, pela cooperação.

A FINEP e CNPq sob a concessão nº 01.10.0634, pelo financiamento a pesquisa através do projeto REVESPETRO.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

“It’s a long way to the top if you wanna a
rock’n roll”
Scott / Young

RESUMO

SOARES, Marcos Eduardo. **Avaliação do Comportamento Mecânico, Tribológico e Tribocorrosivo do Aço AISI/SAE 4340 com Revestimento a Base de Ni-P e AlCrN.** 2016. 200 páginas. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, 2016.

A deterioração por desgaste e corrosão de equipamentos e componentes metálicos é um sério problema da indústria offshore. A presença de H₂S, CO₂ e cloretos no petróleo e gases extraídos, em conjunto com materiais abrasivos como areia, e aliado às altas temperaturas e pressão, causam uma intensa corrosão do aço. Para evitar o processos de corrosão, os componentes de equipamentos utilizados na exploração de petróleo, fabricados em aço 4340, temperado e revenido, são revestidos com níquel-químico seguido de um tratamento térmico para que ocorra a interdifusão Ni/Fe na interface revestimento/substrato e assim melhorar as propriedades do revestimento. Entretanto, este tratamento térmico causa um amolecimento do aço, o que comprovadamente reduz suas propriedades mecânicas. Como alternativa, revestimentos duros têm sido testados como alternativa para melhorar a resistência da superfície do aço. Entretanto, estes revestimentos são depositados sobre uma camada intermediária de Ni, que é mais dura que o aço, para que haja sustentação mecânica do filme. Mas isso não elimina a etapa de tratamento térmico para a interdifusão do Ni, que diminui a resistência à fadiga do aço. O tratamento DUPLEX (nitretação + revestimento cerâmico) é bastante utilizado na fabricação de moldes, pois a camada de nitreto serve como suporte para o revestimento, melhorando a sustentação mecânica e a adesão. A proposta é aplicar a tecnologia do processo de tratamento DUPLEX no aço 4340 temperado e revenido com uma camada intermediária de níquel químico com tratamento de interdifusão, para evitar a degradação das propriedades do substrato e avaliar eficiência quanto a resistência a corrosão e ao desgaste (tribocorrosão) destes revestimentos (tratamento TRIPLEX). Além disso, determinaremos os parâmetros de obtenção do revestimento que forneçam o melhor desempenho quanto à corrosão e desgaste dos aços 4340 revestidos com o tratamento triplex. Verificou-se que os sistemas TRIPLEX avaliados apresentaram uma melhoria significativa na resistência a tribocorrosão, com espessuras menores do que as exigidas por norma.

Palavras-chave: Níquel químico. Revestimento multicamada. AlCrN. Tribocorrosão. Nitretação.

ABSTRACT

SOARES, Marcos Eduardo. **Evaluation of Mechanical, Tribological and Tribocorrosion Behavior of Steel AISI/SAE 4340 With a Electroless Ni-P and AlCrN Based Coating.** 2016. 200 páginas. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, 2016.

Deterioration by wear and corrosion of equipments it's a serious problem in the offshore industry. Presence of the H_2S , CO_2 and chlorides in petroleum, together with abrasive materials such as sand, coupled the high temperature and pressure, cause a severe corrosion of steel. To avoid corrosion processes, the components of the equipments used in oil exploration, manufactured in 4340 steel, quenched and tempered, are coated with electroless nickel followed by heat treatment to induce interdiffusion of Ni into the substrate and thereby improve wear resistance. However, this heat treatment causes a softening of the steel, which demonstrably reduces its mechanical properties. Alternatively, hard coatings have been tested as a possibility to improve the strength of the steel surface. These coatings are deposited on an intermediate layer of Ni which is harder than steel, so that there is mechanical support of the film. However this does not eliminate the step of heat treatment for interdiffusion of Ni, which reduces the fatigue resistance of steel. The DUPLEX treatment (nitriding + Ceramic coating) is widely used in the manufacture of molds, because the nitride layer serves as support for the coating, improving the adhesion and mechanical support. The proposal is to apply the technology of the processing in the DUPLEX 4340 steel quenched and tempered with an intermediate layer of nickel with interdiffusion with heat treatment to prevent degradation of substrate properties and evaluate efficiency and resistance to corrosion and wear (tribocorrosion) of these coatings (TRIPLEX treatment). Furthermore, will determine the parameters for obtaining coatings which provide the best performance for wear and corrosion of steels coated with 4340 triplex treatment. It was found that this triplex systems showed significant improvement in resistance to tribocorrosion, with smaller thicknesses required by standards.

Keywords: Electroless Nickel. Multilayer coating. AlCrN. Tribocorrosion. Nitriding.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 –	“Blowout preventers”. Fonte [http://www.radoil.com].....	29
Figura 1.2 –	Válvula de esfera com revestimentos de NiP. Fonte:[http://www.electroless-nickel-plating.co.uk].....	31
Figura 2.1.1 -	Esquema mostrando a vantagem em se utilizar o processo níquel químico à eletrodeposição. Fonte: [http://home2.btconnect.com/Nipro-Ltd/index.php?slug=home]	33
Figura 2.1.2 -	Influência do pH na taxa de deposição e no teor de fósforo do revestimento. Fonte: [Mallory 1990]	35
Figura 2.1.3 -	Efeito da temperatura na taxa de deposição de NiP. Fonte: [Małeckı 2000]	36
Figura 2.1.4 -	Difração de raio-x para revestimentos de NiP, com diferentes teores de fósforo. Fonte: [Lo 1994]	37
Figura 2.1.5 -	Diagrama de fases para a liga níquel – fósforo fora do equilíbrio. Fonte: [Cardoso 2006]	38
Figura 2.1.6 -	Camada de interdifusão em revestimentos de NiP tratados termicamente a 610°C por 10 horas. Fonte: Autoria própria	39
Figura 2.1.7 -	Efeito do fósforo e temperatura de tratamento térmico na dureza do revestimento. Fonte: [Keong 2003]	41
Figura 2.1.8 -	Dureza e duração do tratamento térmico versus temperatura de tratamento para revestimentos com 9% de fósforo. Fonte: [ASTM B733]	42
Figura 2.2.1 -	Camadas formadas na nitretação a plasma. Fonte: [Czerwinski 2012]	44
Figura 2.2.2 -	Diagrama de fases Fe – N. Fonte [ASM Handbook]	45
Figura 2.2.3 -	Perfil de dureza do aço 4340 nitretado a plasma em diferentes condições. Fonte: [Sirin 2012]	46

Figura 2.2.4 -	Dureza superficial do aço 4340 nitretado a plasma em função do tempo de tratamento. Fonte: [Sirin 2012]	46
Figura 2.2.5 -	Esquema de formação da camada nitretada. Fonte: [Skonieski, 2008]	47
Figura 2.2.6 -	Esquema do reator de nitretação a plasma. Fonte: [Balles 2004]	48
Figura 2.2.7 -	Mecanismo da nitretação segundo Kölbel. Fonte: [Alves 2001]	49
Figura 2.3.1 -	Morfologia de um filme depositado por PVD em função da temperatura e pressão. Fonte: [Paldey 2003].....	52
Figura 2.3.2 -	Microdureza e resistência ao desgaste para vários revestimentos $Al_{1-x}Cr_xN$ ($0 < x < 1$). Fonte: [Reiter 2005].....	53
Figura 2.3.3 -	Comparativo da microdureza entre os revestimentos TiAlN e AlCrN, em função da temperatura. Fonte: [Rabinovich 2005]	54
Figura 2.3.4 -	Formas de emissão de material do cátodo. Fonte: [Randhawa 1988]	55
Figura 2.3.5 -	Esquema de um equipamento de deposição por arco catódico. Fonte: [Randhawa 1988]	56
Figura 2.4.1 -	Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = Eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. Fonte: [WOLYNEC, 2003]	59
Figura 2.4.2 -	Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO ₃ . Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: <i>idem</i> , por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas. Fonte: [FENILI 1973]	60
Figura 2.4.3 -	Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio. Fonte:	

	[CHAVES1989]	61
Figura 2.4.4 -	Variação com o tempo do potencial de Corrosão E^* e da fração da área anodicamente ativa f_a de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl. Fonte: [CHAVES 1989]	62
Figura 2.4.5 -	Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo. Fonte:[CHAVES 1989]	63
Figura 2.4.6 -	Curva potenciodinâmica para corrosão passiva. Fonte: [PRINCETON APPLIED RESEARCH 1977]	64
Figura 2.4.7 -	Presença de defeitos no revestimento de barreira. Fonte: [Cardoso 2006]	65
Figura 2.4.8 -	Curvas de polarização para NiP em solução de 3,5% NaCl com diferentes teores de fósforo. A-12,8%P; B-11,8%P; C-11%P; D-8%P; E-4,8%P. Fonte: [Lo 1994]	66
Figura 2.4.9 -	Curva de polarização potenciodinâmicas para revestimentos de NiP em solução de 3,5% de NaCl, em função da temperatura de tratamento térmico. Fonte [Rabizadeh 2010]	68
Figura 2.4.10 -	Influência da quantidade de alumínio em revestimentos AlCrN na resistência a corrosão e rugosidade. Fonte [Sanchez 2010]	69
Figura 2.5.1 -	(a) dimensões e tolerâncias do indentador Rockwell C utilizado no ensaio de risco conforme norma ASTM C 1624 -15; (b) esquema do ensaio de risco. Fonte: [ASTM C 1624-05]	71
Figura 2.5.2 -	Principais modos de falha de acordo com a norma ASTM C 1624 -15. Fonte: [ASTM C1624-05]	74
Figura 2.5.3 -	Modos de falha observados em função da relação dureza do substrato versus dureza do revestimento. Fonte: [Bull	

	1997]	76
Figura 2.6.1 -	Parâmetros de entrada e saída em um processo tribológico. Fonte: [Holmberg 2000]	77
Figura 2.6.2 -	Características do contato tribológicos para superfícies recobertas em função da dureza do revestimento, espessura, rugosidade e presença de cavacos. Fonte: [Holmberg 2000]	78
Figura 2.6.3 -	Esquema de uma interface entre duas superfícies. Fonte: [Rabinowicz 1994]	79
Figura 2.6.4 -	Modelos alternativos de deformação no contato adesivo entre picos de aspereza. Fonte [Stachowiak 2006]	80
Figura 2.6.5 -	Mecanismos de desgaste abrasivo. Fonte: [Stachowiak 2006]	81
Figura 2.6.6 -	Fatura de um revestimento duro sobre um substrato macio. Fonte: [Holmberg 1994]	83
Figura 2.6.7 -	Representação das tensões acumuladas em um revestimento duro, (a) fino e (b) espesso, sobre um substrato macio. Fonte: [Holmberg 1994]	84
Figura 2.6.8 -	Formação de um microfilme sobre um revestimento duro. Fonte: [Bushan 2001]	86
Figura 2.6.9 -	Ruído eletroquímico para diferentes condições de deslizamento. Fonte: [Ponthiaux 2012]	88
Figura 2.6.10 -	Variação da carga crítica com a temperatura de tratamento térmico. Fonte: [Sade 2006]	90
Figura 2.6.11 -	Desgaste de revestimentos de níquel químico: a) 8,5%P; b) 12%P. Fonte: [Gawne 1987]	91
Figura 2.6.12 -	Variação da dureza em função da temperatura de tratamento térmico para revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo. Fonte: [Gawne, 1987]	91

Figura 2.6.13 - Taxa de desgaste para revestimentos de NiP com 8,5% P pelo método de ensaio “pin-on-flat”. Fonte: [Gawne, 1987]..	92
Figura 2.6.14 - Relação entre o coeficiente de atrito e a distância percorrida usando o teste “pin-on-disc”. Fonte [Staia 1996].	93
Figura 2.6.15 - Taxa de desgaste em água deionizada e solução 3,5% de NaCl, de revestimentos de Ni-W-P em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Fonte: [He 2014]	94
Figura 2.6.16 - (a) Coeficiente de atrito em função da distância percorrida, e (b) coeficiente de atrito e dureza em função do teor de alumínio. Fonte: [Sanchez 2010]	95
Figura 2.6.17 - Coeficientes de atrito para revestimento de nitreto em função da distância percorrida. Fonte: [Mo 2009]	96
Figura 2.6.18 - Comparação do desgaste abrasivo entre três tipos de revestimentos duros. Fonte [Mo 2013]	97
Figura 2.6.19 - Resistência ao desgaste dos revestimentos de camada única e duplex. Fonte: [Batista 2002]	98
Figura 3.1 - Nomenclatura utilizada para as amostras revestidas com NiP. Fonte: Autoria própria.....	101
Figura 3.2 - Esquema do ensaio de risco identificando os principais parâmetros de ensaio e as características a serem avaliadas. Fonte: [ASTM C 1624 -05]	104
Figura 3.3 - Esquema do ensaio de tribologia “esfera no disco”. Fonte: [ASTM G99]	105
Figura 3.4 - Célula eletroquímica utilizada para os ensaios de circuito aberto, voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Fonte: Autoria própria	107
Figura 3.5 - Célula eletroquímica utilizada para os ensaios de tribocorrosão. Fonte: Autoria própria	108

Figura 4.1.1 -	Taxa de deposição do NiP para substratos de aço 4340 nitretados e não nitretados. Fonte: Autoria própria	110
Figura 4.1.2 -	Micrografias da seção transversal dos revestimentos de níquel sobre o aço 4340 T/R. a)NiP30, b)NiP30-400 e c) NiP30-610. Fonte: Autoria própria	111
Figura 4.1.3 -	Difração de raio-x para os revestimentos de NiP sobre o aço 4340T/R, nitretado e não nitretado. Fonte: Autoria própria	112
Figura 4.1.4 -	Micrografias da seção transversal dos revestimentos de níquel sobre o aço 4340 T/R com um aumento de 5000x; a)NiP30, b)NiP30-400 e c) NiP30-610. Fonte: Autoria própria	113
Figura 4.1.5 -	Análise da composição dos revestimentos de NiP sobre o aço 4340 não nitretado. a) NiP30, b)NiP30-400 e c)NiP30-610. Fonte: Autoria própria	114
Figura 4.1.6 -	Micrografias da superfície dos revestimentos de NiP. a) NiP30 e NiP30-N, b) NiP30-400 e NiP30-N-400 e c) NiP30-610 e NiP30-N-610. Fonte: Autoria própria	116
Figura 4.1.7 -	Curvas de revenimento para o aço 4340. Fonte: [Martins 2002]	118
Figura 4.1.8 -	Difração de raio-x para os substratos de aço 4340 T/R. Fonte: Autoria própria	118
Figura 4.1.9 -	Micrografias dos revestimentos de níquel sobre o aço 4340 T/R nitretado. a)NiP30-N, b)NiP30-N-400 e c) NiP30-N-610. Fonte: Autoria própria	119
Figura 4.1.10 -	Difração de raio-x para os substratos de aço 4340 T/R	

	nitretado. Fonte: Autoria própria	120
Figura 4.1.11 -	Análise da composição dos revestimentos de NiP sobre o aço 4340 nitretado. a) NiP30-N, b)NiP30-N-400 e c)NiP30-N-610. Fonte: Autoria própria	121
Figura 4.1.12 -	Micrografias da superfície dos revestimentos triplex, a)TRIPLEX, b) TRIPLEX 400 e c) TRIPLEX 610. Fonte: Autoria própria	123
Figura 4.1.13 -	Difratogramas para a arquitetura “TRIPLEX”. Fonte: Autoria própria	124
Figura 4.1.14 -	Micrografias da seção transversal do revestimento Alcrona® nos sistemas: a)TRIPLEX, b)TRIPLEX 400, c) DUPLEX. Não foi possível a obtenção de imagens do revestimento Alcrona® na condição TRIPLEX 610. Fonte: Autoria própria	126
Figura 4.1.15 -	Micrografia da superfície do (a) aço 4340 T/R nitretado e (b) revestimento DUPLEX. Fonte: Autoria própria	127
Figura 4.2.1 -	Perfil de dureza para o aço 4340 temperado revenido e nitretado. Fonte: Autoria própria	129
Figura 4.2.2 -	Perfil de dureza dos revestimentos NiP30 e NiP30-N Fonte: Autoria própria	130
Figura 4.2.3 -	Perfil de dureza dos revestimentos NiP30-400 e NiP30-N-400. Fonte: Autoria própria	131
Figura 4.2.4 -	Perfil de dureza dos revestimentos NiP30-610 e NiP30-N-610. Fonte: Autoria própria	132
Figura 4.2.5 -	Microdureza Knoop dos revestimentos contendo uma	

	camada externa de Alcrona-PRO. Fonte: Autoria própria ...	133
Figura 4.3.1 -	Comportamento do coeficiente de atrito (COF) em função da força normal aplicada e distância percorrida nos ensaios de “scratch test” para revestimentos de NiP. Fonte: Autoria própria	134
Figura 4.3.2 -	Profundidade de penetração em função da força normal aplicada e distância percorrida nos ensaios de “scratch test” para revestimentos de NiP. Fonte: Autoria própria	135
Figura 4.3.3 -	Micrografia dos riscos obtidos para os rebrimentos de NiP com espessura nominal de 7 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato não nitretado. Fonte: Autoria própria	136
Figura 4.3.4 -	Micrografia dos riscos obtidos para os rebrimentos de NiP com espessura nominal de 7 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato nitretado. Fonte: Autoria própria	137
Figura 4.3.5 -	Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 15 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato não nitretado. Fonte: Autoria própria	138
Figura 4.3.6 -	Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 15 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato nitretado. Fonte: Autoria própria	139
Figura 4.3.7 -	Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 30 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato não-nitretado. Fonte: Autoria própria	140

Figura 4.3.8 -	Aspecto do risco obtido para a amostra NiP30-N. Fonte: Autoria própria	141
Figura 4.3.9 -	Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra NiP30-N. Fonte: Autoria própria	142
Figura 4.3.10 -	Aspecto do risco obtido para a amostra NiP30-N-400. Fonte: Autoria própria	144
Figura 4.3.11 -	Comportamento de coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra NiP30-N-400. Fonte: Autoria própria	145
Figura 4.3.12 -	Aspecto do risco obtido para a amostra NiP30-N-610. Fonte: Autoria própria	146
Figura 4.3.13 -	Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra NiP30-N-610. Fonte: Autoria própria	147
Figura 4.3.14 -	Aspecto do risco obtido para a amostra DUPLEX. Fonte: Autoria própria	148
Figura 4.3.15 -	Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra DUPLEX. Fonte: Autoria própria	149
Figura 4.3.16 -	Aspecto do risco obtido para a amostra TRIPLEX. Fonte: Autoria própria	150

Figura 4.3.17 -	Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra TRIPLEX. Fonte: Autoria própria	151
Figura 4.3.18 -	Aspecto do risco obtido para a amostra TRIPLEX 400. Fonte: Autoria própria	153
Figura 4.3.19 -	Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra TRIPLEX 400. Fonte: Autoria própria	154
Figura 4.3.20 -	Aspecto do risco obtido para a amostra TRIPLEX 610. Fonte: Autoria própria	155
Figura 4.3.21 -	Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra TRIPLEX 610. Fonte: Autoria própria	156
Figura 4.4.1 -	a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o aço 4340 no ensaio de tribologia “esfera no disco”; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria	161
Figura 4.4.2 -	a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o aço 4340 Nitretado no ensaio de tribologia “esfera no disco”; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria	162

- Figura 4.4.3 - a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento NiP 55 no ensaio de tribologia “esfera no disco”; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria 164
- Figura 4.4.4 - a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento NiP30-N-400 no ensaio de tribologia “esfera no disco” ; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria 166
- Figura 4.4.5 - a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento NiP30-N-610 no ensaio de tribologia “esfera no disco” ; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria 168
- Figura 4.4.6 - Evolução do (a) desgaste volumétrico e (b) taxa de desgaste das amostras Aço 4340, Aço 4340 Nitretado, NiP55, NiP30-N-400 e NiP30-N-610. Fonte: Autoria própria 169
- Figura 4.4.7 - a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento DUPLEX no ensaio de tribologia “esfera no disco”; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria. 170
- Figura 4.4.8 - a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento TRIPLEX 400 no ensaio de tribologia “esfera

	no disco”; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria	172
Figura 4.4.9 -	a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento TRIPLEX 610 no ensaio de tribologia “esfera no disco”; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste. Fonte: Autoria própria	173
Figura 4.4.10 -	Evolução do (a) desgaste volumétrico e (b) taxa de desgaste das amostras NiP30-N-400 e NiP30-N-610, TRIPLEX 400, TRIPLEX 610 e DUPLEX. Fonte: Autoria própria	174
Figura 4.5.1 -	Curvas de potencial em circuito aberto em solução 3,5% de NaCl. a) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado, b) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, c) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado, d) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, e) substrato de aço 4340 T/R nitretado e com revestimento de Alcrona-PRO (DUPLEX). Fonte: Autoria própria.	177
Figura 4.5.2 -	Resultados do ensaio de névoa salina após 30 horas de exposição. (a) TRIPLEX 400, (b) TRIPLEX 610, (c) Aço 4340 T/R nitretado, (d) DUPLEX, (e) aço 4340 T/R com NiP 55µm e (f) aço 4340 T/R. Fonte: Autoria própria.	179
Figura 4.5.3 -	Resultados do ensaio de névoa salina após 1000 horas de exposição. (a) TRIPLEX 400, (b) TRIPLEX 610, (c) Aço 4340 T/R nitretado, (d) DUPLEX, (e) aço 4340 T/R com	

	NiP 55µm e (f) aço 4340 T/R. Fonte: Autoria própria.	179
Figura 4.5.4 -	Voltametria cíclica em solução de 3,5% NaCl. a) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado, b) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, c) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado, d) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, e) substrato de aço 4340 T/R nitretado e com revestimento de Alcrona-PRO (DUPLEX). Fonte: Autoria própria	181
Figura 4.5.5 -	Aspecto da superfície do revestimento NiP30-N, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto, (c) detalhe de defeito encontrado na superfície do revestimento. Fonte: Autoria própria	183
Figura 4.5.6 -	Aspecto da superfície do revestimento NiP30-N-400, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto, (c) detalhe de defeito encontrado na superfície do revestimento. Fonte: Autoria própria	184
Figura 4.5.7 -	Aspecto da superfície do revestimento NiP30-N-610, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto, (c) detalhe da superfície exposta a corrosão. Fonte: Autoria própria	185
Figura 4.5.8 -	Aspecto da superfície do revestimento TRIPLEX, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto. Fonte: Autoria própria	186
Figura 4.5.9 -	Aspecto da superfície do revestimento TRIPLEX 400, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto. Fonte: Autoria própria	187

Figura 4.5.10 -	Aspecto da superfície do revestimento TRIPLEX 610, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto. Fonte: Autoria própria	188
Figura 4.5.11 -	Aspecto da superfície do substrato Aço 4340 T/R Nitretado, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto e (c) detalhe da corrosão localizada. Fonte: Autoria própria	189
Figura 4.5.12 -	Aspecto da superfície do sistema DUPLEX, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto e (c) detalhe da corrosão localizada. Fonte: Autoria própria	190
Figura 4.6.1 -	Comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) e coeficiente de corrosão durante ensaio de tribocorrosão para os revestimentos: a) NiP30-N, b) NiP30-N-400 e c) NiP30-N-610. Fonte: autoria própria	193
Figura 4.6.2 -	Comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) e coeficiente de corrosão durante ensaio de tribocorrosão para os revestimentos: a) TRIPLEX, b) TRIPLEX 400 e c) TRIPLEX 610. Fonte: autoria própria	195
Figura 4.6.3 -	Comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) e coeficiente de corrosão durante ensaio de tribocorrosão para as condições: a) Aço 4340 T/R Nitretado, b) DUPLEX. Fonte: autoria própria	196
Figura 4.6.4 -	Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de NiP como depositado (NiP30-N) e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria própria	198
Figura 4.6.5 -	Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de NiP tratados termicamente a 400°C (NiP30-N-400) e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria	

	própria	199
Figura 4.6.6 -	Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de NiP tratados termicamente a 610°C (NiP30-N-610) e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria própria	201
Figura 4.6.7 -	Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de Alcrona-PRO®/NiP30-N (sistema TRIPLEX) e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria Própria	203
Figura 4.6.8 -	Desgaste corrosão de revestimento duros. A formação de pites e conseqüente corrosão na interface provoca a fragmentação mecânica e remoção do revestimento. Fonte: Adaptado de [Wood 2007]	204
Figura 4.6.9 -	Diferenças na tensão provocada em um revestimento duro sobre um substrato mole em função da espessura para uma mesma deflexão do revestimento. Fonte: [Holmberg 2009]	205
Figura 4.6.10 -	Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de Alcrona®/NiP tratado a 400°C (TRIPLEX 400) e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria própria	206
Figura 4.6.11 -	Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de Alcrona®/NiP tratado a 610°C (TRIPLEX 610) e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria própria	207
Figura 4.6.12 -	Esquema indicando possível preenchimento dos poros do revestimento de Alcrona com óxido removido da superfície durante o deslizamento. Fonte: Autoria própria	208

Figura 4.6.13 - Micrografias da trilha de desgaste do revestimento DUPLEX (Alcrona® sobre o aço 4340 nitretado) e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria própria	209
Figura 4.6.14 - Micrografias da trilha de desgaste do substrato de aço 4340 T/R Nitretado e EDS da região desgastada e não desgastada. Fonte: Autoria própria.	210
Figura 4.6.15 - Taxa de desgaste para os sistemas imersos em solução de 3,5% de NaCl. Fonte: Autoria própria.....	212

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1 – Composição do banho para deposição de NiP e suas funções.....	34
Tabela 2.1.2 – Coeficientes de difusão para o sistema Ni-Fe.....	39
Tabela 2.4.1 – Classificação dos revestimentos de NiP quanto ao teor de fósforo.....	67
Tabela 2.4.2 – Resultados para o teste de polarização anódica para as amostras de aço carbono com e sem revestimentos.....	70
Tabela 2.6.1 – Tensão de adesão de revestimentos de TiN com camada intermediária de NiP em substratos de aço carbono.....	98
Tabela 3.1 – Composição química (% em massa) do aço AISI/SAE 4340.....	99
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na nitretação do aço AISI/SAE 4340.....	100
Tabela 3.3 – Composição do banho utilizado para a deposição de Ni-P.....	101
Tabela 3.4 – Identificação das amostras revestidas com NiP sem PHT, com PHT a 400°C e a 610°C, com diferentes espessuras.....	102
Tabela 3.5 – Identificação das amostras revestidas com Alcrona-PRO®.....	103
Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados no ensaio de risco.....	104
Tabela 4.1.1 – Teores de níquel e fósforo para os revestimentos de NiP.....	115
Tabela 4.1.2 – Coeficientes de difusão (cm ² /s) para os sistemas N-Fe, N-Ni, Ni-Fe, para temperaturas de realização do PHT.....	121
Tabela 4.1.3 – Rugosidade (Ra) dos revestimentos.....	128
Tabela 4.3.1 – Cargas críticas e tipos de falha para os revestimentos de NiP e	

TRIPLEX..... 157

Tabela 4.5.1 – Valores de potencial de corrosão E_{corr} , e corrente de corrosão i_{corr} , taxa de corrosão e potencial de circuito aberto E_{ocp} 178

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1 REVESTIMENTOS DE NÍQUEL QUÍMICO.....	32
2.1.1 Microestrutura dos Revestimentos de NiP.....	36
2.1.2. Camada de interdifusão.....	39
2.1.3 Dureza.....	40
2.2 NITRETAÇÃO A PLASMA.....	43
2.2.1 Processo de Nitretação sob Plasma.....	47
2.3 DEPOSIÇÃO FÍSICA A VAPOR	51
2.3.1 Evaporação por Arco Catódico	54
2.4 FUNDAMENTOS DE CORROSÃO	57
2.4.1 Aspectos eletroquímicos da corrosão	57
2.4.2 Técnicas Eletroquímicas	58
2.4.2.1 Potencial de circuito aberto	58
2.4.2.2 Polarização linear	62
2.4.2.3 Polarização potenciodinâmica	63
2.4.3 Resistência a corrosão dos Revestimentos de NiP	64
2.4.4 Resistência a corrosão dos Revestimentos de PVD	68
2.5 ENSAIOS DE RISCO (“SCRATCH TEST”)	71
2.5.1 Mecanismos de Falha	72
2.6 TRIBOLOGIA EM SUPERFÍCIES REVESTIDAS	77
2.6.1 Mecanismos de Desgaste Macro Mecânicos	78
2.6.1.1 Desgaste por adesão	79
2.6.1.2 Desgaste por abrasão	80
2.6.1.3 Desgaste por fadiga	82
2.6.1.4 Fraturas no revestimento	83
2.6.2.5 Tribocorrosão	84
2.6.3 Tribologia dos Revestimentos de Ni-P	89
2.6.4 Tribologia dos Revestimentos Duros	95
3 METODOLOGIA	99
3.1 MATERIAL DO SUBSTRATO	99
3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TÊMPERA E REVENIMENTO DO	

SUBSTRATO	99
3.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL DO SUBSTRATO	99
3.4 NITRETAÇÃO A PLASMA	100
3.5 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO NiP	100
3.6 REVESTIMENTO DE AlCrN	101
3.7 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	101
3.8 ENSAIOS DE MICRODUREZA	103
3.9 ENSAIO DE RISCO “SCRATCH TEST”	103
3.10 ENSAIO DE DESGASTE	104
3.11 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO	105
3.11.1 Potencial em Circuito Aberto	106
3.11.2 Voltametria Cíclica	106
3.11.3 Névoa Salina	107
3.12 DIFRAÇÃO DE RAIO X	107
3.13 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO	107
3.14 MICROSCOPIA ÓTICA E MEV/EDS	109
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	110
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DE NiP E AlCrN.....	110
4.2 MICRODUREZA	129
4.3 ENSAIOS DE RISCO (“SCRATCH TEST”)	135
4.4 TRIBOLOGIA	160
4.5 RESISTÊNCIA A CORROSÃO	176
4.6 TRIBOCORROSÃO	192
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	213
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215

1. INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo vem enfrentando desafios cada vez mais complexos, particularmente na fase de exploração, durante a etapa de perfuração, onde a integridade dos equipamentos e componentes passa a ser um dos fatores mais estratégicos da operação. De uma forma geral, o material utilizado na fabricação de grande parte destes equipamentos são os aços baixa liga da família 43XX. Esses aços são ligados ao Cromo (~1%), Níquel (~1,8%) e ao Molibdênio (~0,2%) e atingem alta resistência através de tratamento térmico de têmpera e revenimento. São amplamente utilizados na indústria do petróleo, não somente em equipamentos relacionados à exploração mas também na “etapa de completção” e na produção [Parkinson 1997]. Estes aços são usados na condição “temperado e revenido” ou “normalizado, temperado e revenido”, este último quando é necessário assegurar elevados níveis de tenacidade. Apresentam-se em destaque, porque são facilmente tratados termicamente para os níveis de resistência requeridos pelos códigos API (American Petroleum Institute), são relativamente baratos e bastante disponíveis no mercado [Fontana 2012].

As operações na indústria de petróleo e gás podem ser divididos em três principais áreas: operações de superfície; operações de subsolo e operações “offshore”. Nestes casos os equipamentos utilizados são expostos a condições ambientais severas incluindo cloretos, CO₂, H₂S, água do mar, etc. Em adição a estas condições de exposição, os equipamentos podem ser expostos a abrasão associados com a inserção de areia, lama e temperaturas em torno de 140°C [Parkinson 1997].

Para melhorar as propriedades dos aços 43XX utiliza-se revestimentos de níquel químico, principalmente devido a uniformidade da espessura do revestimento, a excelente resistência a corrosão e sua resistência a abrasão e erosão, que são as principais propriedades para a indústria de exploração de petróleo. Com isso, os materiais base utilizados nesta indústria tem obtido melhores resultados com a aplicação de revestimentos de níquel químico, pois este além de diminuir os custos de fabricação de muitos componentes também aumenta a vida útil superficial destes componentes.

Abaixo estão listados alguns equipamentos utilizados na indústria de petróleo e gás que utilizam revestimentos de Ni-P para aumentar sua resistência a corrosão:

- *Blowout preventors*: Válvula ou conjunto de válvulas montado na parte superior de um poço de petróleo durante a perfuração e fechada em caso de uma ruptura. (figura A.1)
- *Válvulas de estrangulamento*: dispositivo posicionado na linha de fluxo para limitar e controlar o fluxo de gás;
- *Riser conectores*;
- *Pump housings*;
- *Válvulas* (figura 1.2);

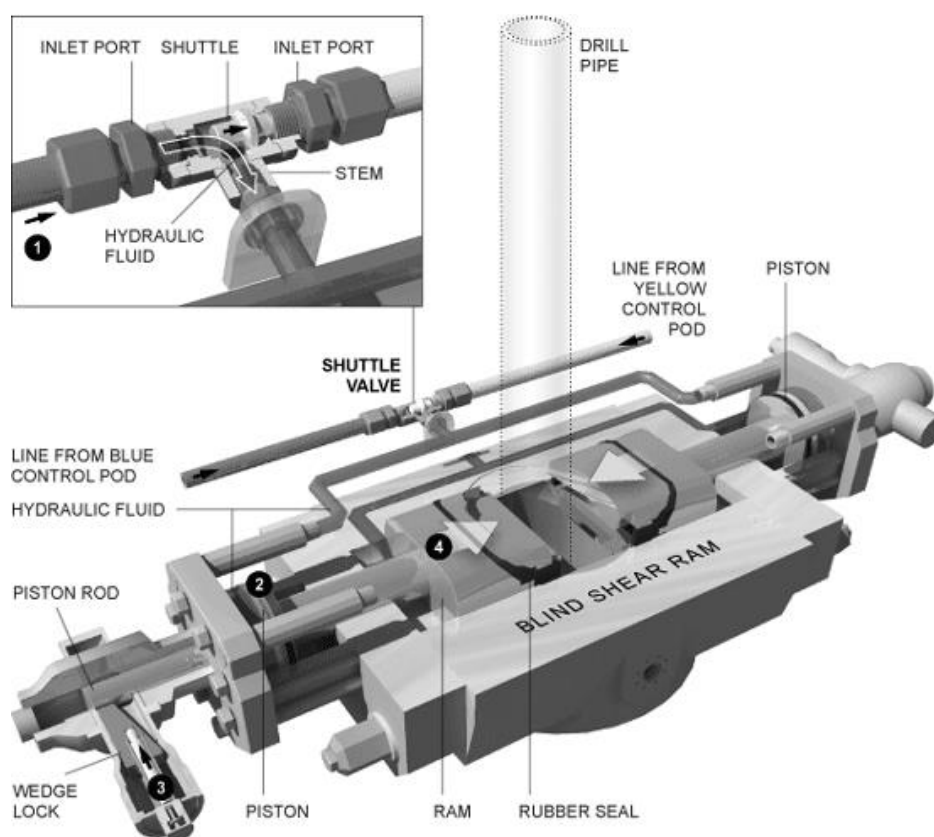


Figura 1.1 – “Blowout preventers”.

Fonte [<http://www.radoil.com>]

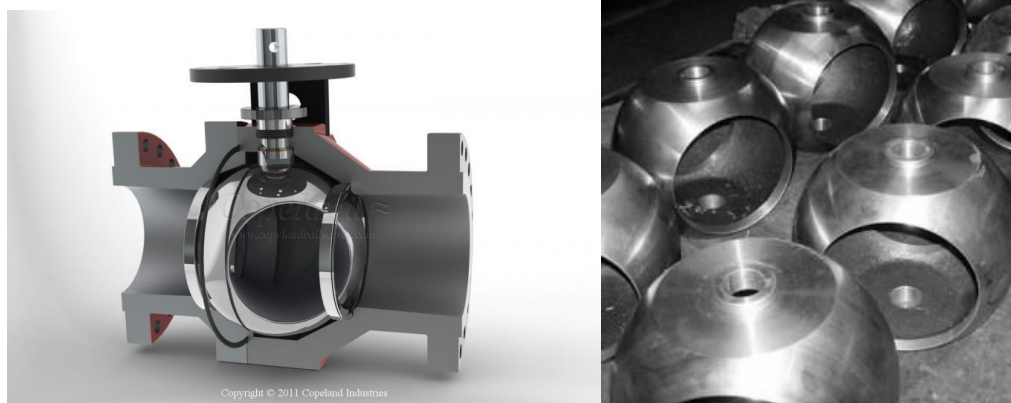


Figura 1.2 – Válvula de esfera com revestimentos de NiP.

Fonte:[<http://www.electroless-nickel-plating.co.uk>]

Para se melhorar a proteção dos substratos de aço com o revestimento de níquel-fósforo é realizado um pós tratamento térmico (PHT) para que ocorra a interdifusão do Ni para o substrato [Mallory 1990, Cardoso 2006]. Entretanto, este tratamento térmico causa um amolecimento do aço, o que comprovadamente reduz suas propriedades mecânicas [Garcés 1999, Berrios 1998].

A proposta é nitretar o aço 4340 temperado e revenido e aplicar sobre o substrato uma camada intermediária de NiP com pós-tratamento térmico de interdifusão e sobre esta camada aplicar um revestimento cerâmico comercial Alcrona-PRO.

O objetivo da nitretação é manter as propriedades mínimas exigidas para o substrato mesmo após o tratamento térmico de interdifusão. A camada intermediária de NiP terá como objetivo principal a resistência a corrosão do revestimento e por último a camada de Alcrona-PRO para melhorar a resistência ao desgaste destes revestimentos, chamados de sistemas TRIPLEX. Com isso espera-se excelentes resultados na proteção do substrato contra a tribocorrosão.

Para avaliar o sistema TRIPLEX aplicado sobre o aço SAE 4340 foi utilizada a técnica de tribocorrosão acompanhada da medição do potencial de circuito aberto, técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica), bem como ensaios de desgates “esfera no disco” e avaliação da aderência pelo ensaio de risco. Para a caracterização microestrutural dos revestimentos utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura tanto na seção transversal quanto longitudinal e difração de raio X .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVESTIMENTOS DE NÍQUEL QUÍMICO

Existe uma grande variedade de revestimentos de níquel químico, definidos principalmente pela sua composição. Eles todos compartilham diversas propriedades como, por exemplo, uma alta uniformidade do depósito, acompanhando as características geométricas da superfície recoberta (figura 2.1.1). O níquel químico apresenta um campo de aplicação muito grande devida a suas propriedades, tais como: excelente resistência a corrosão; alta resistência ao desgaste; depósito com espessura uniforme; alta dureza na condição como depositado, podendo aumentar a sua dureza através de tratamentos térmicos; deposição sobre substratos não condutores; boa soldabilidade entre outros.

Dentre estes revestimentos podemos citar:

Níquel – Fósforo: A maioria dos revestimentos de níquel químico são feitos usando o sistema (Ni-P). Estes depósitos tem um baixo coeficiente de atrito com superior dureza na condição como depositados e excelente resistência à corrosão em muitos tipos de ambientes.

Níquel – Boro: São amplamente utilizados na indústria eletrônica e aeroespacial. Tem alta condutividade elétrica, excelente dureza como depositado, elevado ponto de fusão (~1200°C) e alta soldabilidade.

Revestimentos compósitos: pode conter codeposição de partículas moles (polímeros) ou partículas duras (SiC, CrN). Por exemplo revestimentos de EN/PTFE possuem coeficiente de atrito muito baixo e revestimentos com partículas duras são utilizados para aumentar a resistência ao desgaste.

Ligas ternárias e quaterárias: Estes depósitos contém mais de dois elementos. Como exemplo podemos citar Ni-P-Ti, Ni-P-B, Ni-P-W, Ni-W-Cu-P, entre outras.



Figura 2.1.1 – Esquema mostrando a vantagem em se utilizar o processo níquel químico à eletrodeposição.

Fonte: [<http://home2.btconnect.com/Nipro-Ltd/index.php?slug=home>]

A deposição química de NiP é sem dúvida uma das mais utilizadas na indústria. A principal razão para isso deve-se a suas excelentes propriedades físicas e químicas, que dependem muito da composição do banho e das condições de operação. [Mallory 1990].

As características do revestimento obtido são muito dependentes da composição do banho, temperatura, pH, agitação, entre outros. Para se ter um bom controle das características do banho são utilizados diversos componentes para manter a estabilidade do processo de deposição. Na tabela 2.1.1 são mostrados os principais componentes utilizados em um banho para a deposição de níquel.

O sulfato de níquel e o hipofosfito de sódio, fonte de íons metálicos e agente redutor, respectivamente, são os componentes mais comuns utilizados nos banhos para a deposição autocatalítica de níquel. Outras fontes de níquel, tais como cloretos e acetatos também são utilizados mas com algumas restrições. Por exemplo, o uso de cloreto de níquel em substratos de alumínio. Os íons de cloreto atacam o substrato durante o processo de deposição prejudicando as propriedades finais do revestimento [Mallory 1990]. A composição química dos revestimentos de níquel dependerá do agente redutor utilizado no processo, por exemplo [Mallory 1990, Cardoso 2006]:

- Níquel puro, obtido quando se utiliza a hidrazina (H_2NNH_2);
- Níquel-boro (NiB), usando boroidreto de sódio ($NaBH_4$);

- Níquel-fósforo (Ni-P), obtido pela redução dos íons de níquel utilizando o hipofosfito de sódio como agente redutor.

No presente capítulo iremos dar ênfase no revestimentos de níquel – fósforo que é objeto de estudo do trabalho.

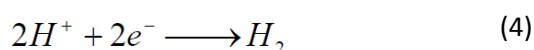
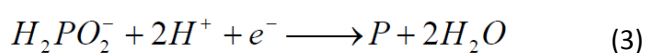
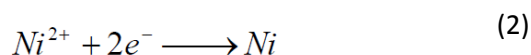
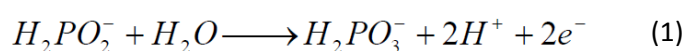
Tabela 2.1.1 – Composição do banho de deposição do Ni-P e suas funções

COMPONENTE	FUNÇÃO
Sais de níquel	Fornece o metal a ser depositado
Agente redutor	Fornece os elétrons para reduzir o metal
Complexantes	Estabilizadores da solução
Aceleradores	Ativam o agente redutor
Agentes tamponantes	Controlam o pH
Reguladores de pH	Auxiliam no controle do pH
Estabilizadores	Evitam a decomposição do banho

Fonte: [Cardoso 2006]

As soluções ácidas são preferidas para a maioria das aplicações do níquel químico, em alguns casos a taxa de deposição pode chegar até 25 $\mu\text{m/h}$, o que é considerado suficientemente rápido para a indústria [Mallory 1990, Małeckki 2000, Krishnan 2006]. Neste tipo de banho as propriedades do revestimento são facilmente controladas através da quantidade de fósforo presente na composição.

Durante o processo de deposição catalítica do níquel, ocorrem as seguintes reações químicas:



De acordo com as reações acima, o aumento de pH aumenta a taxa de deposição, dado em função do número de elétrons disponibilizados pela reação (1). No entanto, esse mesmo aumento de pH diminui a quantidade de fósforo formado pela reação 3, diminuindo a quantidade de fósforo no revestimento (figura 2.1.2). Os revestimentos de NiP com alto teor de fósforo possuem uma taxa de deposição menor que revestimentos de NiP com médio ou baixo teor de fósforo.

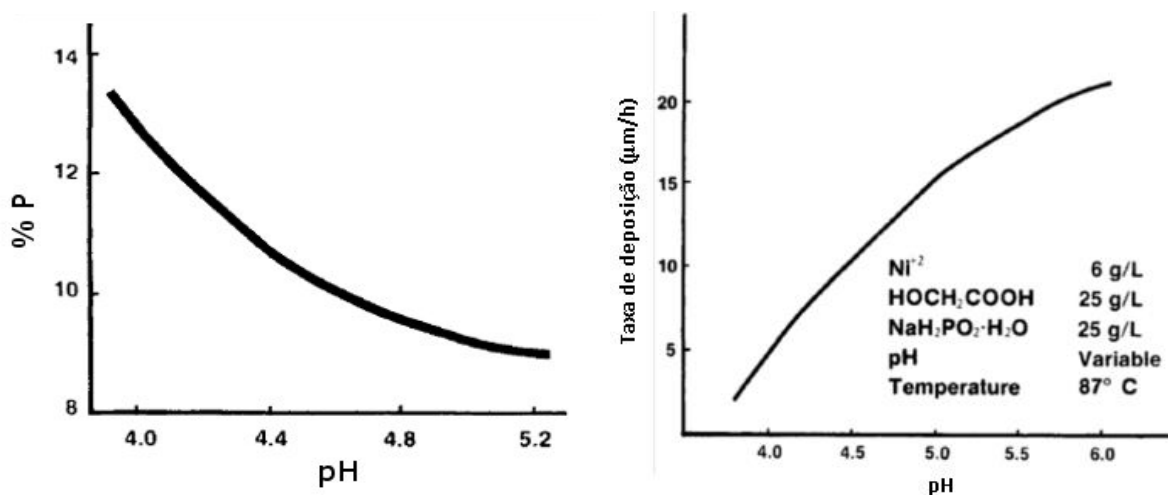


Figura 2.1.2 – Influência do pH na taxa de deposição e no teor de fósforo do revestimento.

Fonte: [Mallory 1990]

A temperatura de operação é outro fator primário na determinação da taxa de deposição. Baixas temperaturas fornecem menos energia para a reação química de redução resultando em menores taxas de deposição (figura 2.1.3), e altas temperaturas, em torno de 100°C, podem ativar muito o banho de deposição resultando em uma instabilidade no banho devido a formação de subprodutos em maior quantidade. [Mallory 1990, Cardoso 2006].

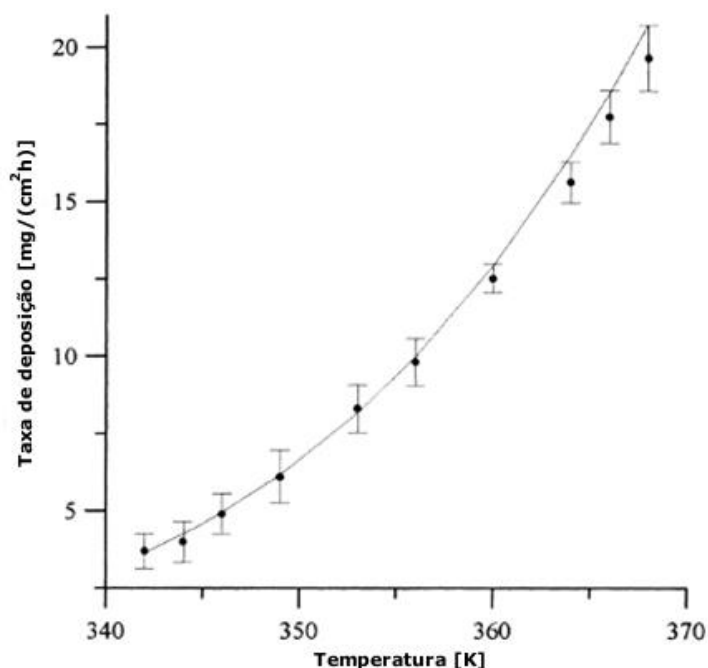


Figura 2.1.3 – Efeito da temperatura na taxa de deposição de NiP.

Fonte: [Małeckki 2000]

2.1.1 Microestrutura dos Revestimentos de NiP

O revestimento de NiP como depositado encontra-se em um estado metaestável, podendo conter fases cristalinas e/ou amorfas, dependendo da quantidade de fósforo [Siviero 2003]. Pode ser descrito como uma solução sólida de fósforo em uma matriz de níquel.

De acordo com a figura 2.1.4, o revestimento de NiP apresenta um arranjo amorfo quando a quantidade de fósforo é igual ou superior a 8% em massa. Lo et al [Lo 1994], comenta em seu trabalho a possibilidade de se obter um arranjo amorfo com teores de fósforo um pouco menores, em torno de 7%, outros autores [Lambert 1989, Keong 2002, Palaniappa 2007] indicam que neste percentual a estrutura do revestimento de NiP apresenta uma estrutura cristalina com grãos muito pequenos, na ordem de 1 a 6 nm e não um arranjo amorfo.

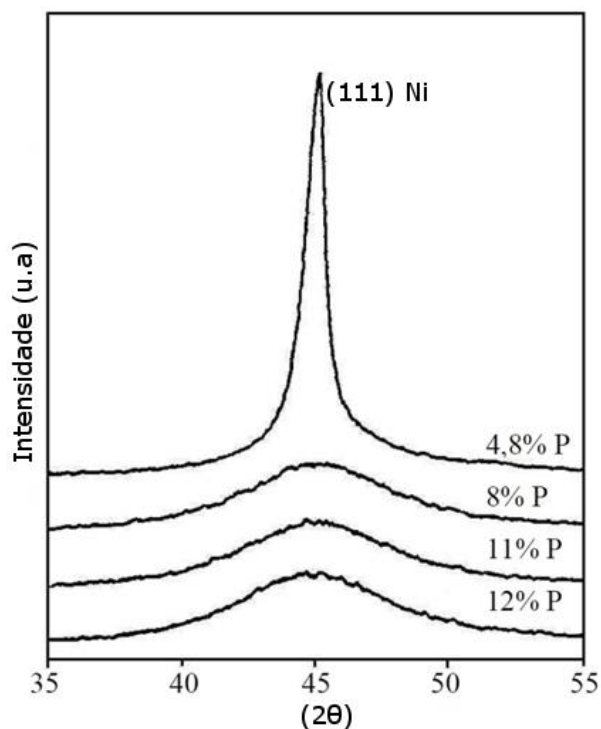


Figura 2.1.4 – Difração de raio-x para revestimentos de NiP, com diferentes teores de fósforo.

Fonte: [Lo 1994].

No diagrama de fases do sistema níquel-fósforo fora do equilíbrio, figura 2.1.5, podemos identificar uma fase β com estrutura cfc, que pode reter até 4,5% de fósforo e uma fase γ amorfa, com percentual de fósforo entre 11 e 15%. Entre os percentuais de 4,5% e 11% coexistem as duas fases.

A sequência de cristalização é oposta para ligas hipoeutéticas e hipereutéticas. Cristais ricos em níquel nucleiam primeiro nas ligas hipoeutéticas e crescem em uma matriz amorfa. O níquel atravessa esta interface criada para formar cristais de níquel, enquanto o fósforo é rejeitado devido a sua baixa solubilidade na fase cristalina, conforme o diagrama de fases. Quando o teor de fósforo atinge a composição eutética, ocorrerá cristalização simultânea do Ni e do Ni_3P em uma estrutura eutética. Como ocorre em fases binárias, o níquel proeutético será contínuo com o níquel eutético. Assim o níquel irá contornar o Ni_3P e formará a matriz. Nos revestimentos hipereutéticos (acima de 11% P), o fosfeto de níquel forma primeiro que a fase cristalina de níquel. Neste caso o constituinte proeutético é o Ni_3P , que cresce em uma matriz amorfa até que o percentual de fósforo caia para 11%, composição eutética, quando a matriz remanescente transforma-se numa estrutura eutética. Nestas ligas, o Ni_3P proeutético não é contínuo com o Ni_3P do eutético, ao passo que o níquel irá contornar o Ni_3P , indicando que o níquel ainda é

a matriz, embora seja a fase em menos volume. [Gawne 1987, Jappes 2005, Jiaqiang 2005, Keong 2002].

As propriedades do revestimento de NiP dependem de sua composição, controlada através dos parâmetros do processo de deposição e do tratamento térmico que o revestimento é submetido. Alguns autores salientam que as propriedades do revestimento são mais susceptíveis a mudanças ocorridas em função dos tratamentos térmicos do que em função da sua composição [Cardoso 2006, Mallory 1990].

Uma vez que níquel químico abrange uma ampla família de revestimentos, as características de depósito irão variar de acordo com o processo, já que o fator que determina o desempenho do revestimento é o tipo de liga formado, obtendo assim determinadas características, tais como a baixa rugosidade, a dureza elevada e um elevado grau de uniformidade [Mallory 1990]. Estas propriedades do depósito são vários atributos-chave, incluindo excelente proteção contra corrosão, resistência ao desgaste superior, e espessura do depósito consistente, independentemente da geometria da peça.

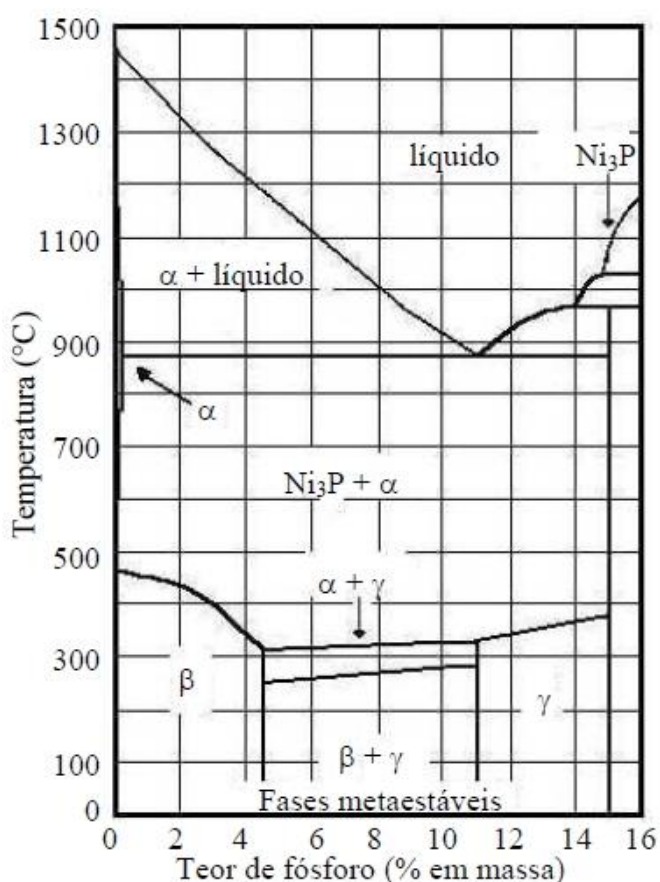


Figura 2.1.5 – Diagrama de fases para a liga níquel – fósforo fora do equilíbrio.

Fonte: [Cardoso 2006]

2.1.2. Camada de interdifusão

A formação de uma camada de difusão de níquel (figura 2.1.6) no aço é uma das formas mais utilizadas para se melhorar a resistência à corrosão e a aderência do revestimento. Para se obter esta camada é necessário a realização de um tratamento térmico em torno de 600°C durante 12 horas. Segundo alguns autores, temperaturas menores que 600°C não são eficientes para a difusão de níquel no ferro e abaixo de 500°C, praticamente não ocorre a difusão [Hirano 1961, Lo 1993]. A tabela 2.1.2 mostra os coeficientes de difusão do níquel no ferro – α . Nota-se uma diminuição de duas ordens de magnitude quando abaixa-se a temperatura de tratamento térmico de 750°C para 600°C.

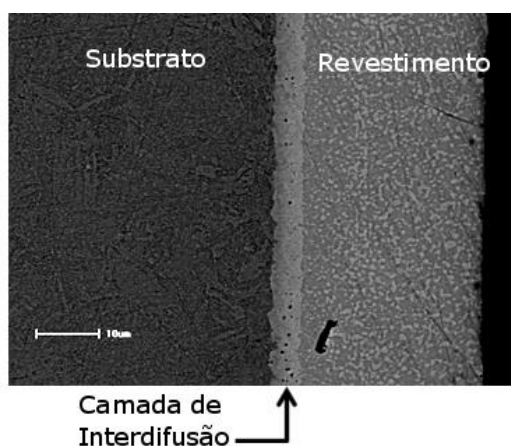


Figura 2.1.6 – Camada de interdifusão em revestimentos de NiP tratados termicamente a 610°C por 10 horas.

Fonte: Autoria própria

Tabela 2.1.2 – Coeficientes de difusão de níquel no ferro – α .

Temperatura (°C)	Coeficiente de difusão (cm ² /s)
600	$2,1 \times 10^{-15}$
680	$3,5 \times 10^{-14}$
710	$1,5 \times 10^{-13}$
750	$5,55 \times 10^{-13}$

Fonte [Hirano 1961]

Neste mesmo trabalho [Hirano 1961] estabelece-se a seguinte equação para o coeficiente de difusão de níquel no ferro – α , para temperaturas até 680°C:

$$D = 1,4 \exp\left(-\frac{58700}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{eq. 1}$$

Acima de 800°C ocorre uma diminuição no coeficiente de difusão, provavelmente devido a mudança de comportamento do ferro – α de ferromagnético para paramagnético [Hirano 1961, Lo 1993], mas os autores não fornecem maiores detalhes sobre esta afirmação.

O fósforo não se difunde junto com o níquel em direção ao substrato, se difunde em direção a superfície do revestimento, possivelmente devido a baixa solubilidade de fósforo no Fe e na liga Fe – Ni e também pela grande tendência na formação da fase Ni₃P. Alguns autores [Lo 1993, Parker 1981; Beer, 1983] relatam que devido ao enriquecimento de fósforo na superfície do revestimento, possa ocorrer formação de P₂O₅.

2.1.3 Dureza

A dureza dos revestimentos de níquel depende da quantidade de fósforo, temperaturas dos tratamentos térmicos e o tempo de permanência nestas temperaturas. Na condição como depositado, revestimentos com baixo teor de fósforo são mais duros, provavelmente devido a altas tensões internas no revestimento, do que depósitos com maiores teores de fósforo e a variação da dureza em função da temperatura de tratamento térmico também dependem da quantidade de fósforo no revestimento, [Keong 2003]. De acordo com a figura 2.1.7 é possível verificar que a dureza do revestimento aumenta até uma temperatura de tratamento entre 400°C e 450°C e depois diminui em intensidades diferentes em função da quantidade de fósforo.

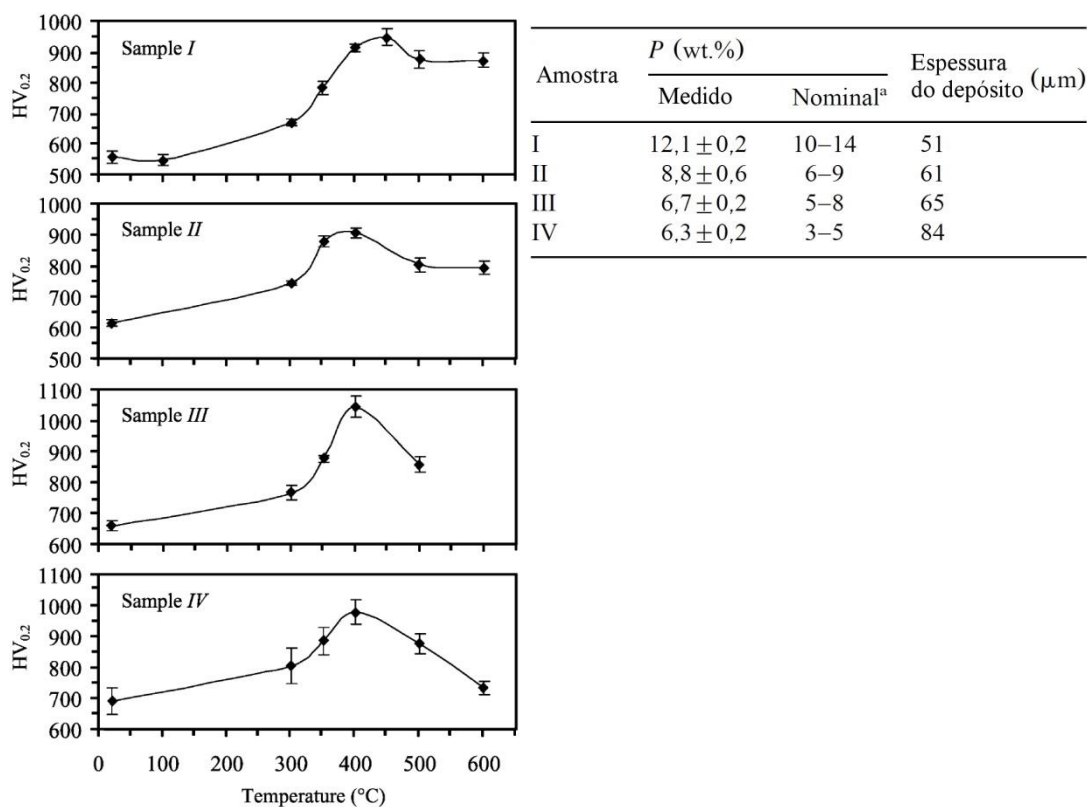


Figura 2.1.7 – Efeito do fósforo e temperatura de tratamento térmico na dureza do revestimento.

Fonte: [Keong 2003]

Esta temperatura no qual se atinge o valor máximo de dureza do revestimento depende da quantidade de fósforo como mostra a figura 2.1.7. De acordo com a figura 2.1.8, para revestimentos com 9% de fósforo, o valor máximo de dureza depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico, por exemplo, pode-se atingir uma dureza máxima de 1050 HK para tratamentos a 600°C por 10 minutos ou a 500°C por 20 minutos. O aumento da dureza dos revestimentos de NiP é devido principalmente a transformação do revestimento amorfo em uma matriz de níquel com precipitados de Ni_3P e a diminuição da dureza após atingir seu valor máximo é em função do crescimento dos grãos de níquel e do coalescimento dos precipitados de Ni_3P . [Keong 2003, Mallory 1990, Lambert 1989].

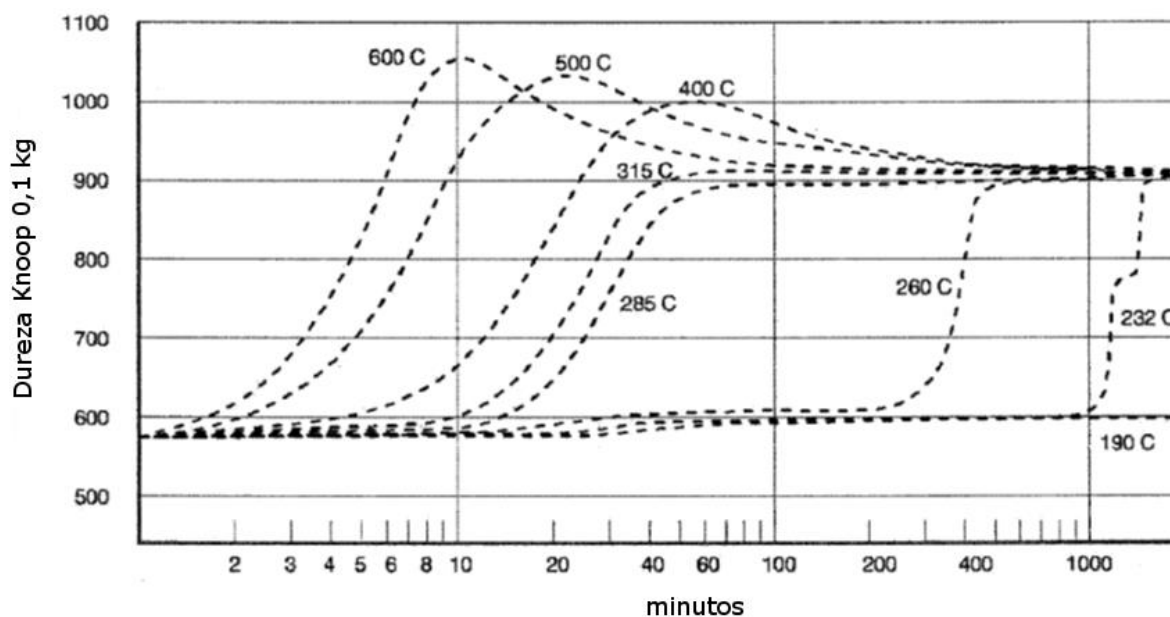


Figura 2.1.8 – Dureza e duração do tratamento térmico versus temperatura de tratamento para revestimentos com 9% de fósforo.

Fonte: [ASTM B733]

O raio atômico do fósforo é de 0,109 nm e do níquel é de 0,125 nm. Isto faz com que o níquel consiga acomodar pequenas quantidades de fósforo em sua rede cristalina, provocando aumentos moderados nas tensões da rede e pequenos desajustes na estrutura. Mas o processo de deposição autocatalítica não fornece tempo nem temperatura suficiente para a difusão atômica e nucleação de regiões estáveis, não atingindo um estado de equilíbrio e de alívio das tensões. Em revestimentos com estrutura amorfa, acima de 8% de fósforo, pode-se esperar então um maior desajuste na estrutura e conseqüente maiores tensões internas. A realização de um tratamento térmico, normalmente a 400°C, irá transformar esta solução sólida de níquel supersaturada em fósforo em uma matriz de níquel mais Ni_3P , através da rejeição dos átomos de soluto de fósforo e formação de pequenos precipitados coerentes. Estes precipitados coerentes resultam num endurecimento por precipitação do revestimento. Em temperaturas maiores, em torno de 600°C, esses precipitados coerentes se transformam em precipitados não coerentes resultando numa diminuição da dureza e das tensões internas do revestimento [Mallory 1990, Alirezai 2007].

2.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA

A exploração de petróleo e gás ao nível pré-sal tem exigido propriedades cada vez melhores dos materiais utilizados, principalmente no que se refere a resistência ao desgaste e resistência a corrosão. Em conjunto com estas necessidades soma-se as questões ambientais envolvidas tanto na produção quanto na utilização destes equipamentos.

No caso particular da nitretação, os processos por atmosfera gasosa de amônia craqueada e em banhos de sais a base de cianetos estão perdendo rapidamente espaço para tecnologias ambientalmente favoráveis como a Nitretação a Plasma. Fica claro a necessidade do desenvolvimento desta técnica para aplicação nos materiais tradicionais e em novas ligas não nitretáveis pelos processos convencionais [ASM Handbook].

O tratamento termoquímico de nitretação envolve a introdução do nitrogênio por difusão na estrutura cristalina do aço, em temperatura na faixa de 300°C a 600°C. O interessante deste processo é que não ocorre mudanças de fases no aço. Este permanecerá com a fase ferrita, cementita ou martensita, dependendo da composição durante todo o procedimento. Portanto haverá apenas uma pequena variação dimensional na peça devido a variação volumétrica causada pela inserção do nitrogênio na rede cristalina.

A figura 2.2.1 mostra a microestrutura obtida normalmente em um processo de nitretação por plasma: partindo da superfície da peça, primeiro vem uma camada de compostos também denominada de camada branca seguida por uma zona de difusão. A camada de compostos é formada pela fase γ' -Fe₄N (CFC), ϵ -Fe₂₋₃N (hexagonal) ou uma mistura de ambas, dependendo da concentração de nitrogênio e da temperatura de processamento. Na zona de difusão irá ocorrer a precipitação de finos nitretos de elementos de liga em aços ligados ou nitretos de ferro em aços carbono [Alsaran 2006]. A presença destas fases, do tipo de camada, a sua espessura dependem das variáveis controladas no processo como temperatura, composição do gás, tempo, pressão total e densidade de corrente.

As principais melhorias de propriedades obtidas com o uso do tratamento termoquímico de nitretação e que se refletem em um aumento do desempenho de componentes, são:

- Elevada dureza superficial e resistência ao desgaste;

- Alta resistência ao revenimento e elevada dureza a quente;
- Melhoria na resistência à corrosão;
- Elevação da resistência à fadiga.

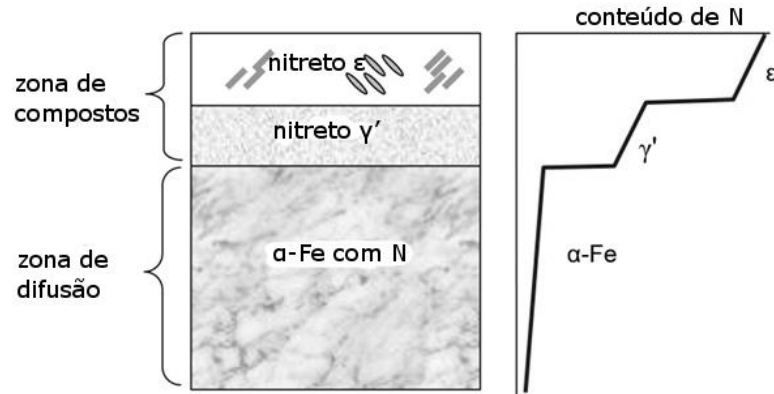


Figura 2.2.1 – Camadas formadas na nitretação a plasma.

Fonte: [Czerwinski 2012].

Nas temperaturas usuais de nitretação, de acordo com o diagrama de fases Fe-N (figura 2.2.2), a solubilidade máxima de nitrogênio na ferrita, do ferro puro, é da ordem de 0,1% em massa. Quando o teor de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade ocorre a precipitação de compostos intermetálicos denominados nitretos. Conforme mostrado no diagrama de fases Fe-N, o primeiro nitreto a se formar é denominado de γ' , de estequiometria Fe_4N , com reticulado cristalino Cúbico de Face Centrada e com uma composição máxima de nitrogênio igual a 5,9% em massa.

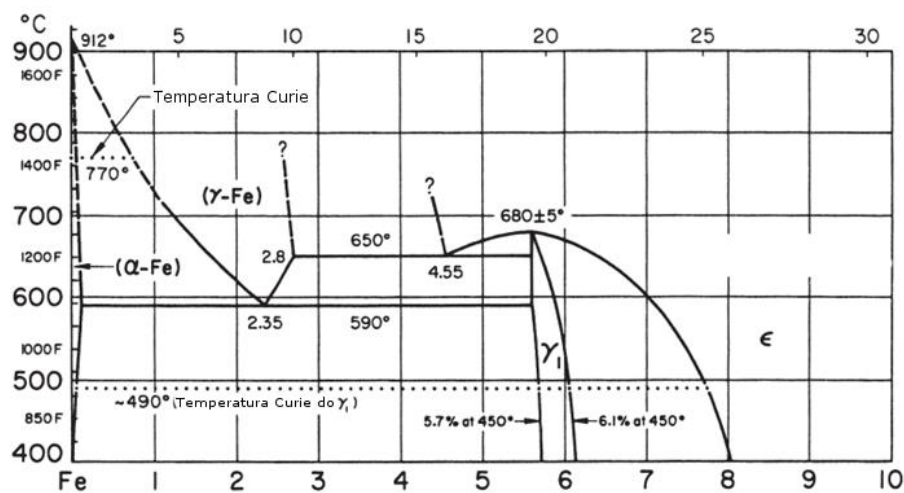


Figura 2.2.2 – Diagrama de fases Fe – N.

Fonte [ASM Handbook]

Caso o teor de nitrogênio exceda o valor de 6,1% em massa, ocorre a precipitação simultânea do nitreto ϵ , de estequiometria $Fe_{2-3}N$, com estrutura cristalina Hexagonal Compacta. Para teores de nitrogênio acima de cerca de 8%, o único nitreto presente será o tipo ϵ .

A formação destes nitretos vai aparecer nas formas da camada branca (uma ou duas fases) e da zona de difusão, onde aparecem de forma fina e intragranular e, as vezes, intergranulares. O potencial de nitrogênio disponível tem papel fundamental na formação destes nitretos. Czerwinski [Czerwinski 2012] mostra que é possível controlar a metalurgia da superfície nitretada por plasma utilizando como variável a pressão parcial de nitrogênio, ou o Potencial de Nitretação. Com a diminuição do potencial de nitrogênio o equilíbrio de fases pode ser deslocado de forma a suprimir a precipitação dos nitretos γ' e ϵ , inibindo com isso a formação da Camada Branca. A espessura e o conteúdo desta camada branca depende dos parâmetros de tratamento tais como, composição do gás, tempo e temperatura [Çelik 1996, Sirin 2012]. A espessura da camada branca aumenta com o aumento da temperatura e tempo de tratamento até um certo valor máximo e, então, começa a diminuir, provavelmente devido a própria camada atuar como uma barreira na formação de íons livres de ferro [Sun 1991]. Em relação as fases presentes, Sirin [Sirin 2012] mostra que a razão γ'/ϵ aumenta com o tempo a uma temperatura de 500°C. Inicialmente há uma formação de grande quantidade da fase ϵ e uma diminuição gradual desta fase com o tempo. Atribui-se a isso, a diminuição de carbono do aço devido ao "sputtering". Uma camada de composto monofásica é preferível para evitar a geração de tensões nos contornos de grão, devido a diferenças no parâmetro de rede, aumentando a fragilidade da camada.

A zona de difusão consiste, principalmente, de átomos de nitrogênio intersticiais em uma solução sólida de ferrita, na temperatura de nitretação, que formam finos nitretos coerentes precipitados durante o resfriamento, devido a diminuição da solubilidade do nitrogênio. A dureza e a espessura da camada de difusão depende do tamanho e morfologia de nitretos formados no aço, da microestrutura inicial do substrato, tempo e temperatura do tratamento e composição do gás [Spalvins 1983, Genel 2000]. A figura 2.2.3 mostra o perfil de dureza para o aço AISI/SAE 4340 nitretado em diferentes condições. Verifica-se que a dureza superficial aumenta em até duas vezes o seu valor, comparado com a dureza do núcleo, com o processo de nitretação. Na figura 2.2.4 pode-se observar que a

dureza superficial aumenta até atingir um valor máximo, com 8 horas de tratamento, e depois diminui para períodos de tratamento maiores. Esta diminuição da dureza superficial se deve a formação de precipitados de nitretos maiores, diminuindo a densidade de precipitados, o que leva a uma diminuição na dureza [Çelik 1995].

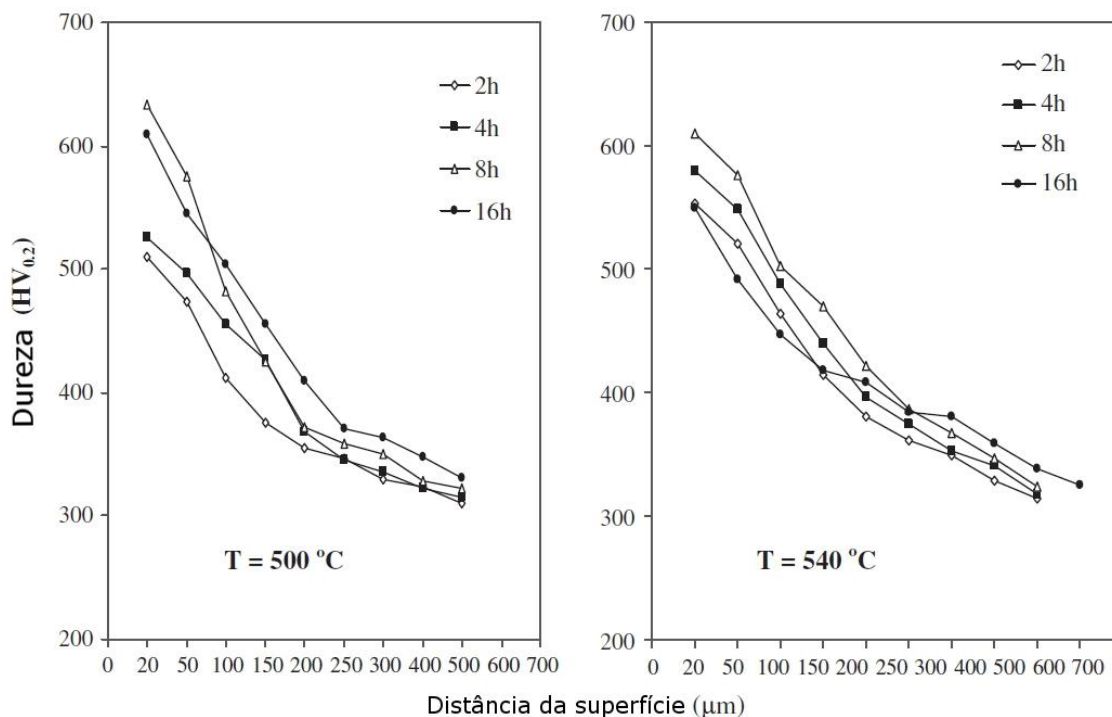


Figura 2.2.3 – Perfil de dureza do aço 4340 nitretado a plasma em diferentes condições.

Fonte: [Sirin 2012].

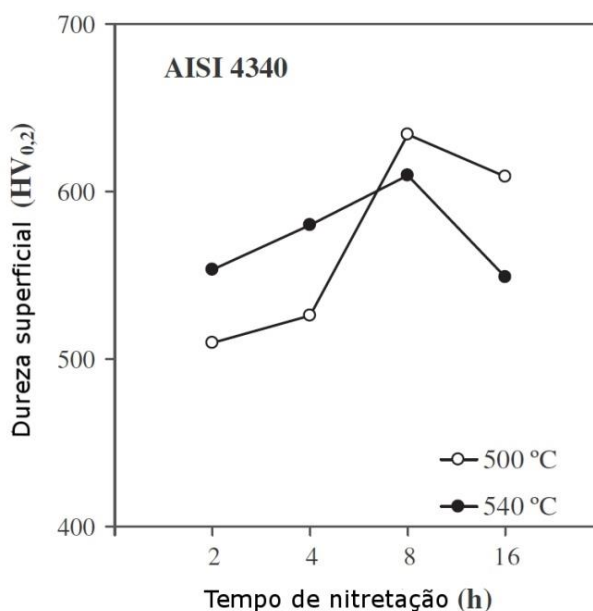


Figura 2.2.4 – Dureza superficial do aço 4340 nitretado a plasma em função do tempo de tratamento.

Fonte: [Sirin 2012].

Um mecanismo proposto para a formação da camada nitretada está exposto na figura 2.2.5. O início da formação consiste no surgimento de diversos núcleos de Fe_4N , de maior concentração de nitrogênio. Simultaneamente, ocorre a difusão de nitrogênio livre para o interior da superfície. Os nitretos ϵ se formam a partir dos núcleos pré-existentes de γ' , e como há menos ferro disponível do que na superfície original, possuem a composição Fe_{2-3}N .

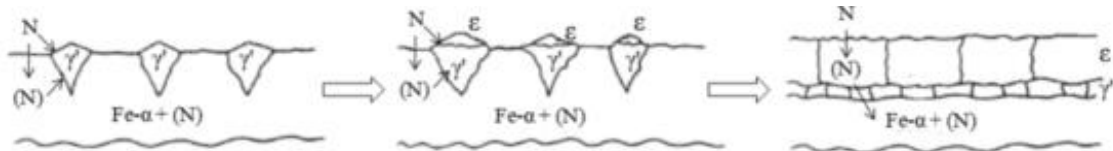


Figura 2.2.5 – Esquema de formação da camada nitretada.

Fonte: [Skonieski, 2008].

As propriedades de um aço nitretado são determinados pela resistência do núcleo do substrato e pelas características estruturais das camadas branca e de difusão. Por exemplo a camada branca confere resistência à corrosão do material, sendo que a fase ϵ exibe melhor resistência que a fase γ' devido a sua estrutura cristalina e maior teor de nitrogênio, enquanto que a camada de difusão determina a resistência mecânica [Sun 1991, Genel 2000, Çelik 1995]. Ambas as camadas determinam as características tribológicas do substrato, sendo que a camada branca pode influenciar de forma positiva devido a sua alta dureza ou de forma negativa devido a sua fragilidade e conseqüente lascamento [Karamis 2000]. A resistência ao desgaste é uma função da dureza superficial e da profundidade de penetração na formação de nitretos. A dureza exerce um papel mais importante na resistência ao desgaste, mas é necessário uma certa profundidade da camada de difusão para dar suporte mecânico a uma camada superficial muito dura [Karamis 1991].

2.2.1 Processo de Nitretação sob Plasma

O processo de nitretação a plasma, também conhecido como nitretação iônica utiliza um fenômeno de “glow discharge” para introduzir nitrogênio na superfície de uma liga e subseqüente difusão na estrutura cristalina. Um exemplo de equipamento utilizado neste processo é mostrado na figura 2.2.6. O plasma é formado a baixa pressão usando energia elétrica de alta voltagem para acelerar os íons de nitrogênio

que irão bombardear a superfície a ser tratada. As vantagens da nitretação a plasma incluem baixa temperatura do processo e baixo tempo de saturação.

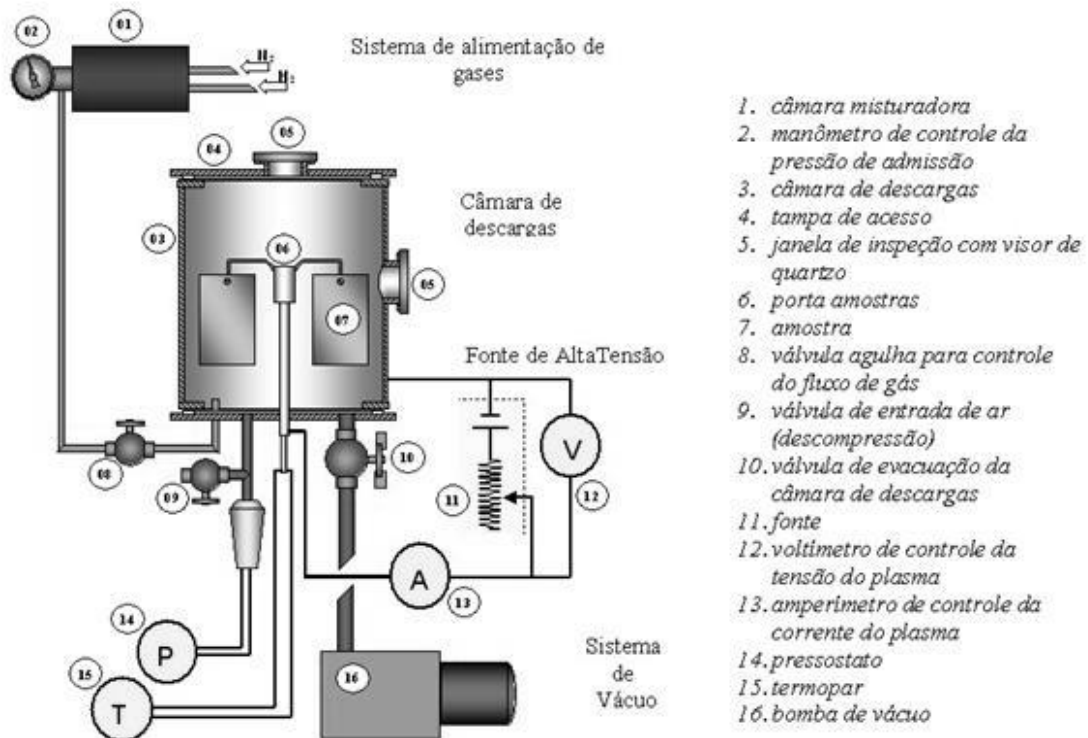


Figura 2.2.6 - Esquema do reator de nitretação a plasma.

Fonte: [Balles 2004].

Aplicada uma diferença de potencial, diferentes eventos ocorrem quando há o choque de íons acelerados com o cátodo. A maior parte da energia dos íons incidentes é convertida em calor, e a parte restante em outros processos relacionados com a movimentação dos átomos. A Figura 2.2.7 mostra o que pode ocorrer quando um íon se choca com a superfície. O íon pode penetrar e permanecer no interior dela, ou então ser refletido de volta para o meio. Na superfície, o choque pode provocar a emissão de um elétron secundário, a ejeção de átomos (pulverização) e colisões em cascata, que provocam rearranjos estruturais na superfície e a torna instável do ponto de vista químico e termodinâmico. Os eventos serão sucintamente explicados nos itens abaixo.

- a. **Bombardeio iônico:** é um dos dois mecanismos de introdução do nitrogênio (o outro é a adsorção). Os íons de nitrogênio gerados na incandescência negativa e na bainha catódica são acelerados até o cátodo, chocam-se com ele, e acabam implantados no substrato.

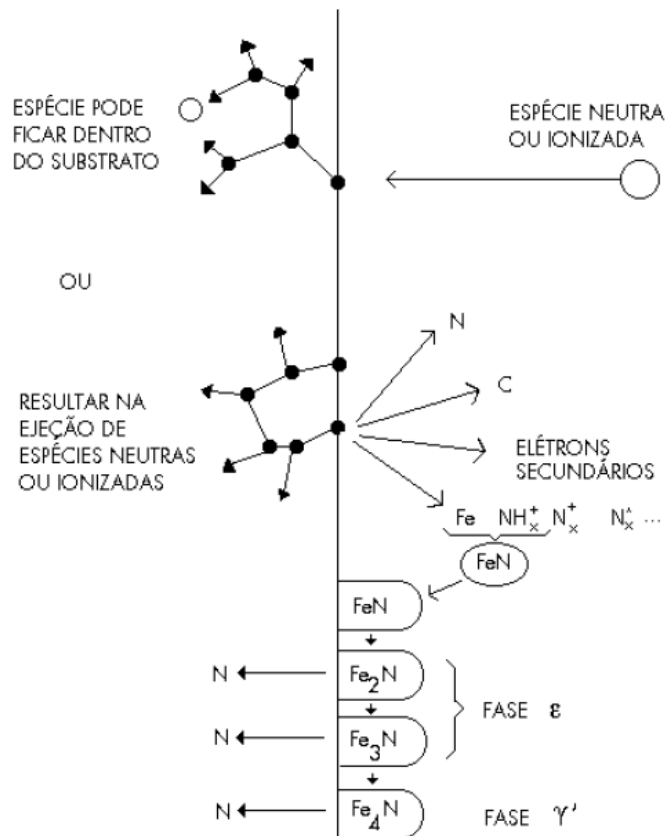


Figura 2.2.7 - Mecanismo da nitretação segundo Kölbl.

Fonte: [Alves 2001].

- b. **Pulverização:** é a ejeção de átomos da superfície provocada pelo choque de íons incidentes. No instante do choque, o momento é transferido para os átomos ao redor da área de colisão, que também o transfere para os átomos ao redor em contato direto. Isto é chamado de colisão em cascata: quando este processo fornece energia suficiente para um átomo da superfície, ele é pulverizado (ejetado).
- c. **Retropulverização:** este processo denomina a volta de átomos anteriormente pulverizados, mas agora na forma de nitretos. Próximo a superfície, os átomos ejetados na pulverização reagem e formam nitretos, que se condensam na superfície do cátodo, na forma de FeN, que é metaestável. A dissociação do FeN em formas mais pobres em nitrogênio (Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N) libera nitrogênio atômico que se difunde para o substrato.
- d. **Adsorção:** há o mecanismo direto e o indireto de adsorção. No primeiro, íons implantados pelo choque com o substrato são adsorvidos e

permanecem na superfície. No segundo, ocorre a adsorção dos átomos de nitrogênio provenientes dos nitretos formados próximos à superfície pela retropulverização.

- e. **Difusão:** devido ao bombardeamento, a superfície exposta ao plasma está muito instável, com forte presença de vacâncias e espaços intersticiais – condições propícias para ocorrência de difusão. A difusão é a principal responsável pela alteração química: a pulverização, que é o fato introdutor de átomos de N, não altera significativamente a composição química da camada nitretada, mas a formação do nitreto FeN na superfície forma nitrogênio livre que irá se propagar para o interior do substrato por difusão, já que há um gradiente de concentração deste elemento.

Ao contrário dos processos de nitretação convencionais como nitretação sólida, líquida ou a gás, a camada branca tem início antes da formação da zona de difusão. Isto sugere um processo de formação dinâmico, onde são formados compostos ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico. Isto possibilita o controle da microestrutura: uma alta taxa de sputtering (bombardeamento) irá resultar em um maior número de dissociações e defeitos na rede, o que provoca um aumento na zona de difusão e diminuição da camada branca.

2.3 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR

Atualmente entre os processos mais utilizados para aplicação de revestimentos em ferramentas de corte está o processo de deposição física a vapor PVD (physical vapour deposition). Baseia-se na condensação do vapor na superfície do objeto a ser revestido após a evaporação do material a ser utilizado como revestimento. Diversas técnicas estão disponíveis para deposição de revestimentos duros. Entre eles podemos citar: evaporação por arco catódico, pulverização de plasma e íon reativo. Estes processos diferenciam-se pelo tipo de evaporação do componente metálico e as condições do plasma empregado durante o processo de deposição.

A morfologia dos revestimentos pode ser qualitativamente determinada usando o modelo desenvolvido por Thornton (figura 2.3.1). Em função da pressão de argônio e a razão entre a temperatura do substrato e temperatura de fusão do recobrimento é possível distinguir 4 zonas estruturais distintas. A zona 1, a baixas temperaturas do substrato, o recobrimento apresenta-se altamente poroso e colunar, devido a baixa difusividade superficial dos átomos incidentes no substrato a baixa temperatura. Aumentando a temperatura do substrato, aumenta-se a mobilidade dos átomos incidentes, formando mais núcleos obtendo uma estrutura colunar mais densa (zona T). Com uma maior difusividade superficial e na estrutura cristalina do substrato, devido a uma maior temperatura do substrato, obtém-se grãos colunares mais densos observados na zona 2, e finalmente uma estrutura recristalizada a temperaturas maiores (zona 3), tornando a superfície mais lisa [Paldey 2003].

Os revestimentos à base de nitretos são os mais utilizados atualmente em ferramentas de corte. O nitreto de titânio (TiN), foi um dos primeiros nitretos utilizados comercialmente, depositado pelo processo CVD. Com o surgimento dos processos de deposição por PVD, ampliou-se os substratos para deposição de TiN. A dureza alcançada pelo revestimento TiN (2000-2500 HV) é o principal responsável pela boa resistência ao desgaste abrasivo e a sua estabilidade química, pela alta resistência ao desgaste difusivo. [Hedenqvist 1990].

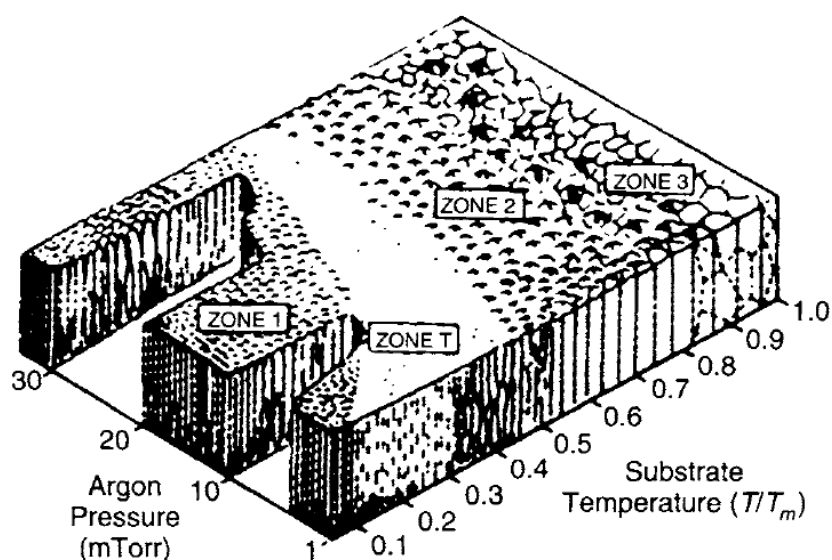


Figura 2.3.1 - Morfologia de um filme depositado por PVD em função da temperatura e pressão.

Fonte: [Paldey 2003]

Porém estas propriedades não são ideais para todas as aplicações, surgindo então outros tipos de revestimentos, tais como nitreto de cromo (CrN) [Holmberg 1994]. Este revestimento tem uma dureza baixa (1750 HV) comparada ao TiN, mas apresenta excelente resistência a corrosão e baixa afinidade química com diversos materiais. Tem ainda os revestimentos ternários, TiCN, TiAlN e atualmente o AlCrN, são os que se destacam mais.

O titânio está presente na composição da maioria dos revestimentos utilizados em ferramentas de corte. Pode-se citar os revestimentos comerciais Al_2O_3 e o CrN bastante utilizados e que não usam titânio em sua composição, porém a baixa dureza e pouca resistência ao desgaste abrasivo do CrN são as principais razões que impossibilitam a sua aplicação no corte de aços. O uso do alumínio [Reiter, 2005], formando o revestimento AlCrN, favorece a melhoria destas propriedades. Comparando-se ao CrN, os revestimentos AlCrN apresentam uma maior resistência a formação de óxidos na superfície, são mais estáveis termicamente e apresentam elevada resistência ao mecanismo de desgaste por abrasão.

Para a obtenção dos revestimentos de AlCrN são utilizadas diversas técnicas de PVD [Mo 2007], com uma atmosfera de gás nitrogênio e produtos da evaporação de alvos de cromo e alumínio ou ligas de AlCr. Estes alvos são bombardeados

ionicamente formando átomos neutros de Cr e Al que reagem com os átomos do gás e colidem com a superfície do substrato para formar um filme.

A composição química deste revestimento é dado na forma $Al_{1-x}Cr_xN$, e a sua relação com a microestrutura é um fator determinante nas propriedades do revestimento. Até um valor de 71% de alumínio a estrutura cristalina do $AlCrN$ é cúbica de face centrada, estrutura do CrN , e acima disso assume a estrutura do AlN que é hexagonal compacta. Alguns trabalhos [Reiter, 2005] apontam que até 46% Al, apresenta uma estrutura CFC do CrN , entre 46% e 71% Al, uma estrutura CFC do AlN e acima de 71%Al a estrutura hexagonal compacta. Isto irá influenciar na dureza do revestimento (figura 2.3.2), quando se tem uma estrutura CFC, obtém-se os maiores valores de dureza do revestimento entre 3000 e 4000 HV, caindo para menos de 2500 HV quando a fase presente for hexagonal compacta.

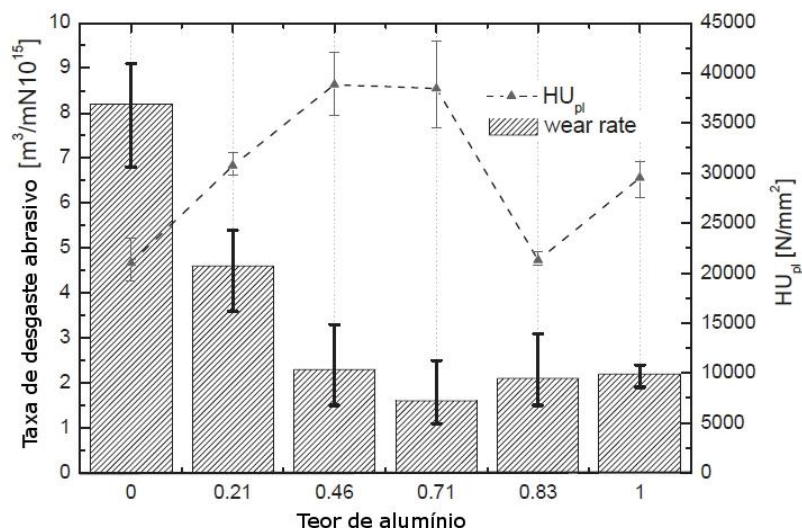


Figura 2.3.2 – Microdureza e resistência ao desgaste para vários revestimentos $Al_{1-x}Cr_xN$ ($0 < x < 1$).

Fonte: [Reiter, 2005]

Estes altos valores de dureza para revestimentos com até 71% de Al se deve pela substituição do cromo pelo alumínio na rede cúbica do CrN , provocando distorções na rede e conseqüente travamento das discordâncias e na estrutura hexagonal compacta do AlN não ocorre uma boa substituição dos átomos de cromo, ocorrendo a coexistência das fases cúbicas (CrN) e hexagonal compacta (AlN).

A temperatura pode provocar uma diminuição na dureza do revestimento. Rabinovich [Rabinovich 2006] compara a variação da microdureza entre os revestimentos de $TiAlN$ e $AlCrN$ com a temperatura (figura 2.3.3). É possível

verificar que o TiAlN tem uma maior diminuição na dureza em comparação com o AlCrN. Na temperatura ambiente o TiAlN apresenta maior dureza, mas a medida que se aumenta a temperatura, ocorre uma queda acentuada da dureza do TiAlN, que compromete a resistência ao desgaste abrasivo do revestimento.

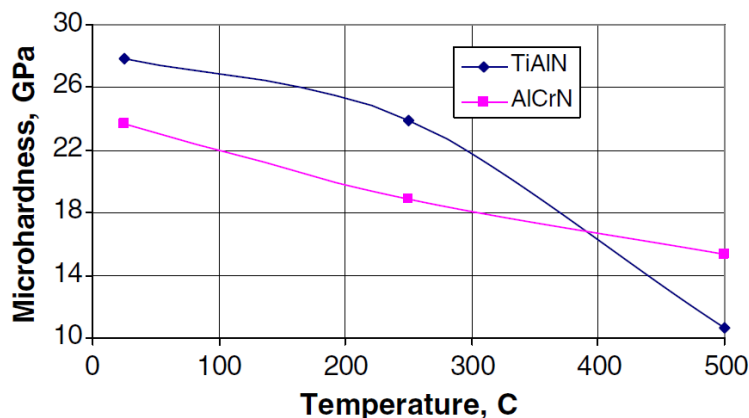


Figura 2.3.3 – Comparativo da microdureza entre os revestimentos TiAlN e AlCrN, em função da temperatura.

Fonte: [Rabinovich, 2006]

2.3.1 Método de Evaporação por Arco Catódico

Este método consiste na abertura de arcos elétricos na superfície do cátodo, que é a fonte de material a ser depositado, provocando a sua evaporação. Neste caso um ou mais arcos são formados na superfície do cátodo, causando a erosão da superfície do cátodo, a ionização deste material e a ionização do gás presente, provocando o plasma.

Este arco formado na superfície do cátodo pode movimentar-se aleatoriamente ou através de um caminho determinado, através da aplicação de campos magnéticos [Lain 2014]. De acordo com Guerreiro [Guerreiro 1994], pela ação de um ou vários pontos ativos de arco na superfície do catodo tem-se a emissão de material do catodo por três fluxos de massa, representados na figura 2.3.4:

1. Elétrons.

2. Vapor metálico, na forma de átomos neutros e íons, que contribuem positivamente para o crescimento do filme fino.

3. Gotículas fundidas de material do cátodo, que contribuem negativamente para o filme fino.

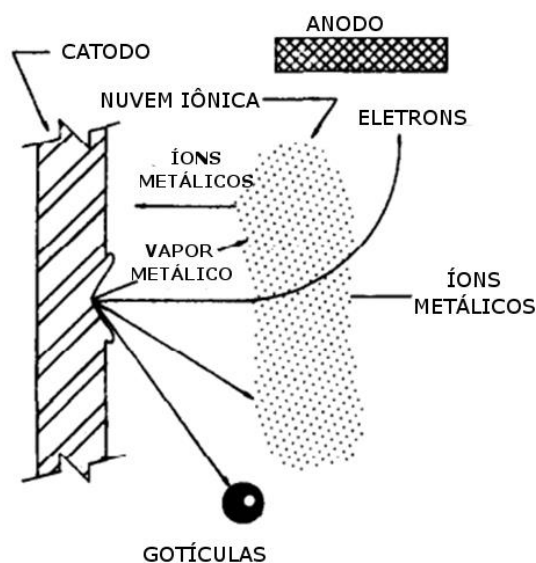


Figura 2.3.4 – Formas de emissão de material do cátodo. Fonte [Randhawa 1988]

Os cátodos que operam através de arcos aleatórios precisam de um método de confinamento, que possa isolar o cátodo do resto do sistema, evitando assim que o arco saia da superfície do cátodo. Este tipo de cátodo tem como vantagens a simplicidade na construção e a excelente utilização do material, já que o arco tende a consumir uniformemente toda a superfície do mesmo. Os arcos direcionados tem como principal vantagem a menor emissão de gotículas do material.

Fontes pulsadas ou fontes contínuas são as formas que podem ser utilizadas para abertura do arco. A grande vantagem de se usar a fonte pulsada é que não há necessidade da utilização de sistemas de refrigeração para o cátodo, e a emissão de gotículas é reduzida. A grande desvantagem do arco pulsado é que este reduz consideravelmente a taxa de deposição do filme, devido à menor emissão de íons do cátodo. No caso de emissão contínua necessita-se de um sistema de refrigeração do cátodo, mesmo assim ocorre aquecimento elevado nos pontos de contato do arco, levando à emissão de gotículas do material. Mas apresentam taxas de deposição mais elevadas quando comparadas às fontes pulsadas [Guerreiro 1994, Lain 2014].

Os equipamentos utilizados para deposição de filmes por PVD por arco catódico (figura 2.3.5), são compostos basicamente por uma câmara de vácuo, um

cátodo (fonte de material a ser depositado), uma fonte de arco, um anodo, fonte de polarização do substrato e um sistema de ignição do arco.

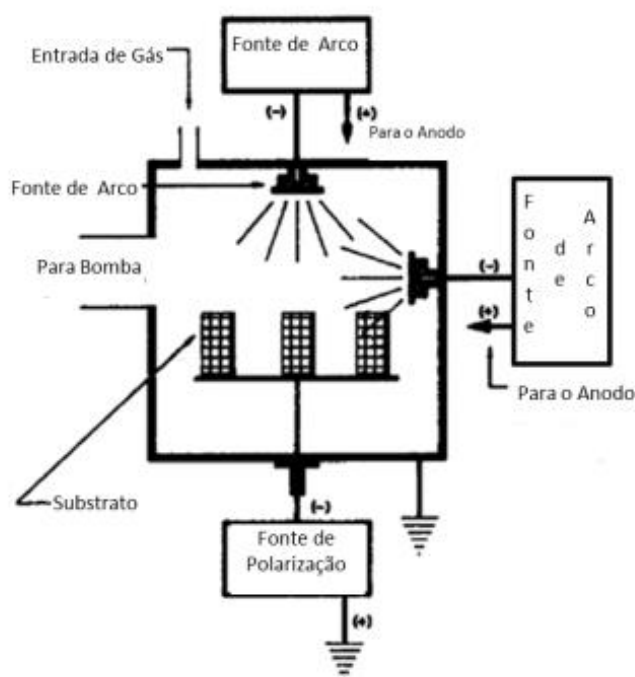


Figura 2.3.5 – Esquema de um equipamento de deposição por arco catódico.

Fonte: [Randhawa 1988]

O processo tem início com a geração de vácuo na câmara para a remoção da maior parte dos componentes do ar atmosférico, principalmente o oxigênio, que levariam à contaminação do processo e prejudicariam a formação do filme. Após este ponto, inicia-se a inserção do gás que será utilizado na primeira etapa do tratamento, de limpeza por bombardeamento iônico. Nesta etapa, é aplicada uma tensão de polarização às peças, gerando um plasma em torno das mesmas. A tensão de polarização aplicada no substrato costuma ser em torno de $-400V$, para que os átomos do gás presente possam realizar a remoção de óxidos e outras impurezas aderidas à superfície do substrato através de impactos de alta energia. Após o término desta primeira etapa, entra em funcionamento o sistema de alto vácuo, levando a câmara até a pressão em que ocorrerá a deposição do filme. Após atingir esta pressão abre-se a válvula de gás, para iniciar a formação do filme na superfície das peças. Neste ponto, a tensão de polarização é reduzida, para que os íons do material a ser depositado e do gás presentes na câmara possam se depositar na superfície do substrato, formando o filme [Guerreiro 1994, Randhawa 1988, Lain 2014].

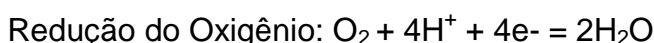
2.4 FUNDAMENTOS DE CORROSÃO

Quando se fala de corrosão, imediatamente pensa-se em processos de degradação dos materiais, e enormes problemas tanto técnicos quanto econômicos. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicos ou concreto. A compreensão dos fundamentos é muito importante, para ter uma visão ampla de como resolver os problemas ocasionados por corrosão.

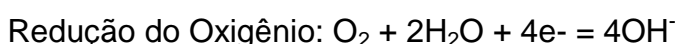
2.4.1 Aspectos eletroquímicos da corrosão

As reações fundamentais decorrentes da corrosão eletroquímica dos materiais metálicos podem ser explicadas com princípios químicos elementares. Os processos corrosivos podem se dar em meios ácidos, meios neutros ou alcalinos. Em todos estes meios, têm-se como característica comum a associação à reação de redução necessariamente complementar à reação de oxidação do metal. As reações de redução associadas a cada meio citado são:

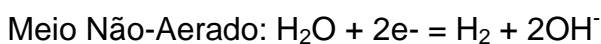
Meios ácidos:



Meios neutros ou alcalinos:



Outras Condições:



A característica particular presente em todas estas reações é a troca de elétrons que caracteriza uma reação eletroquímica. As reações de oxidação implicam um aumento de valência do material ou liberação de elétrons enquanto as reações de redução consomem os elétrons gerados diminuindo a valência do elemento envolvido. Nestes processos, as reações de oxidação são chamadas anódicas e as reações de redução são chamadas catódicas [Lopes 2004].

A reação anódica é a oxidação do metal, genericamente ($M = M^{n+} + ne^-$) que deve necessariamente ser complementada por uma das reações acima citadas, que consomem os elétrons produzidos na dissolução do metal. Associado a estes processos, existe um potencial eletroquímico que tem relação com a energia liberada pela dissolução do metal.

A todo sistema metal/meio corrosivo corresponde um valor de potencial eletroquímico específico e particular. Este valor pode ser medido submetendo-se o metal e um eletrodo de referência a um meio e registrando-se a voltagem que se desenvolve entre eletrodo e metal em condição de estabilidade. Interferências externas que provocam variação deste valor podem retardar ou acelerar a reação.

2.4.2 Técnicas Eletroquímicas

2.4.2.1 Potencial de circuito aberto

Um metal imerso em um meio de baixa resistividade elétrica sofrendo corrosão assume um potencial elétrico característico, denominado Potencial de Corrosão. Este potencial é obtido pela interseção das curvas de polarização anódica e catódica [Wolyneec, 2003].

Por se tratar de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Devido a isso é um dos parâmetros de mais fácil determinação. A figura 2.4.1 mostra o arranjo para a medição do potencial de corrosão.

O conhecimento do potencial de corrosão pode nos trazer informações importantes em aplicação de técnicas de proteção contra a corrosão e também em investigações de processos corrosivos.

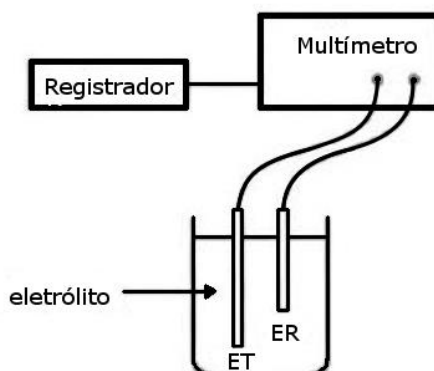


Figura 2.4.1 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = Eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência.
Fonte: [Woly nec 2003]

Em estágios iniciais do ensaio, o acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado, quando as seguintes situações podem levar a variações acentuadas em seu valor:

- a. Dissolução da película de óxido: A maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresentam uma película fina de óxido na sua superfície. Quando ocorre a imersão do metal em um meio corrosivo, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Em geral, esta etapa é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. Essa variação é muito dependente da forma como a superfície é preparada para realização do ensaio e do tempo de início do ensaio após a preparação. A figura 2.4.2 indica a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão do aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% ácido nítrico, para três diferentes condições de preparo da superfície dos corpos-de-prova [Woly nec 2003].

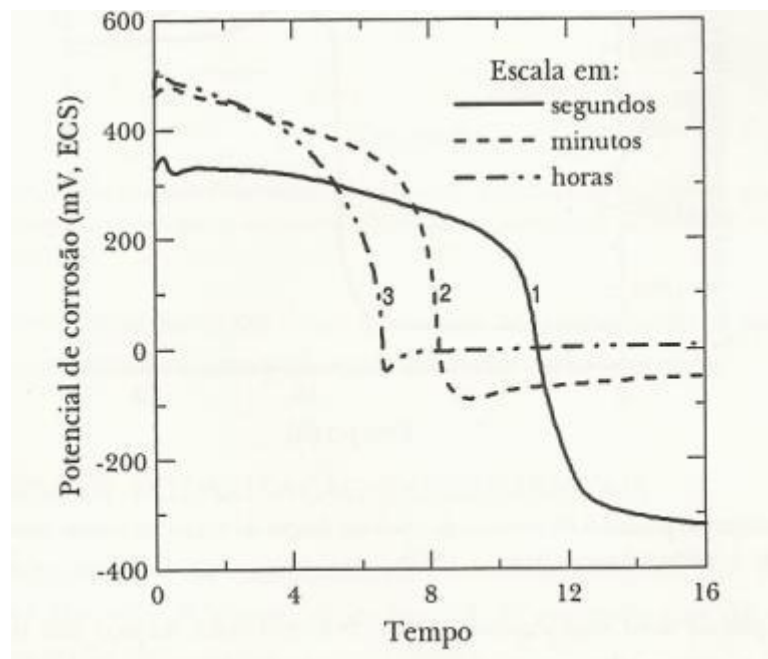


Figura 2.4.2 - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO₃. Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: *idem*, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas.
Fonte: [Wolyneç 2003].

Pode-se observar que, no início, o potencial de circuito aberto se mantém alto e que, com o passar do tempo, o mesmo cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de *dissolução redutiva*.

- b. Formação de película de óxido por precipitação: O mecanismo de precipitação pode levar à formação de uma película passiva em alguns metais. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, ocorre apenas após um dado tempo de imersão. Durante o processo de precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, conforme apresentado na figura 2.4.3, na qual está apresentada a variação do potencial de corrosão de zinco em solução saturada de hidróxido de cálcio [Chaves 1989]. Inicialmente, pode-se observar que o potencial de corrosão se mantém estável em cerca de -600 mV (ECS). Após essa variação de potencial, a superfície do zinco fica recoberta por uma camada de $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, constituída por plaquetas que se orientam ao acaso.

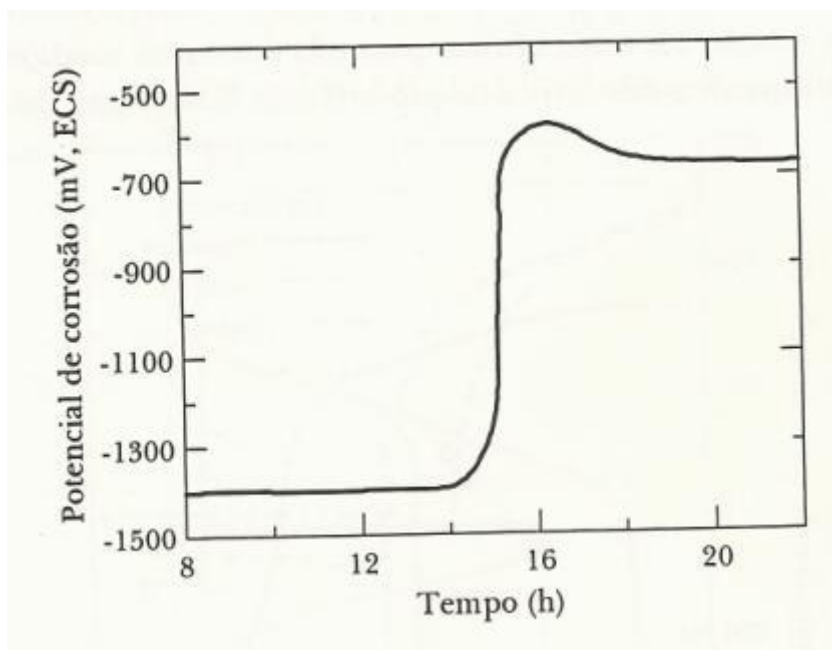


Figura 2.4.3 - Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio.
Fonte: [Chaves1989]

- c. Variação da área anodicamente ativa: A reação catódica de redução do oxigênio em soluções aeradas e estagnadas de 4% NaCl, provoca passivação da parte da superfície. Dessa forma, a área anodicamente ativa é diminuída. Além disso, como o transporte de OH^- é determinado por difusão e convecção, a localização e extensão dessa área varia de forma arbitrária. Dessa forma, o potencial de corrosão também varia com o tempo, sendo relacionado com a área anodicamente ativa, conforme figura 2.4.4. Segundo [Chaves 1989], observa-se que, para uma fração de área menor, corresponde um potencial de corrosão maior e vice-versa. Conhecendo-se a área anódica efetiva é possível determinar a densidade de corrente de corrosão real e mostrar que a relação entre o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão obedece à equação de Tafel, com inclinação de Tafel de 0.059 mV.

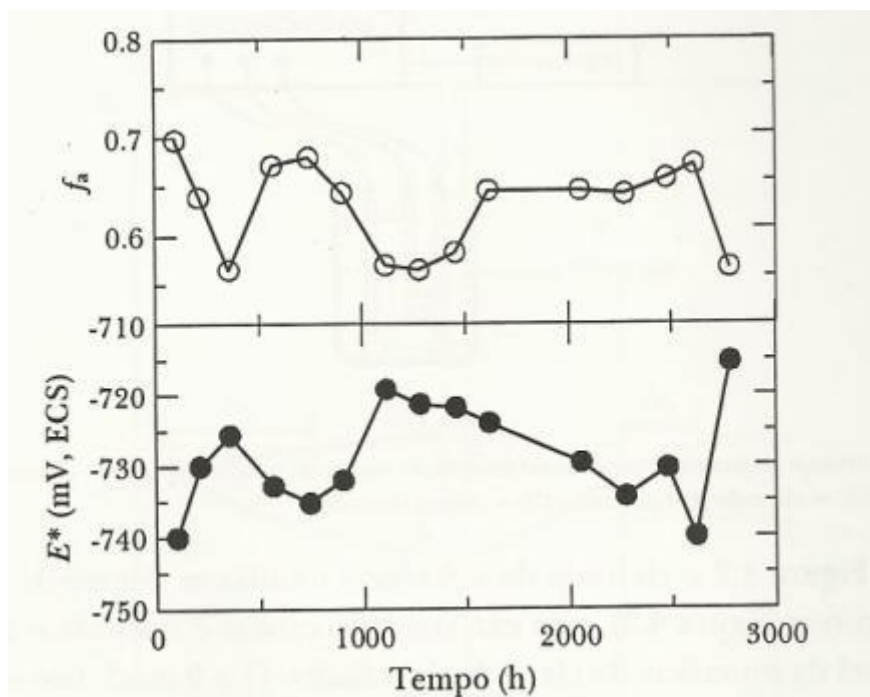


Figura 2.4.4 - Variação com o tempo do potencial de Corrosão E^* e da fração da área anódica ativa f_a de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl.

Fonte [Chaves 1989]

2.4.2.2 Polarização linear

É de grande importância o conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio), para tanto é necessária uma fonte externa de potencial. Um controle adequado do potencial é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível impor ao eletrodo o potencial desejado, além de medir a corrente de polarização, sendo possível inclusive, registrá-la. A figura 2.4.5 ilustra esquematicamente um arranjo para obtenção destas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

Segundo [Chaves 1989], a polarização do eletrodo de trabalho por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre este eletrodo.

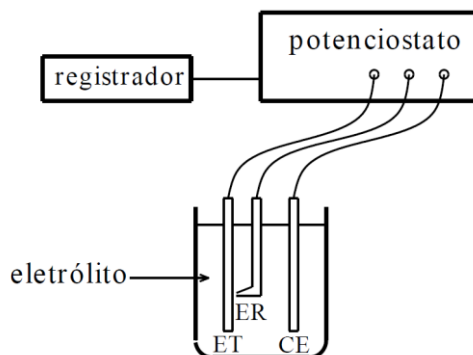


Figura 2.4.5 - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.
Fonte [Chaves 1989]

2.4.2.3 Polarização potenciodinâmica

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material [Sedriks 1986].

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização [Sedriks 1986].

A figura 2.4.6 contém um exemplo de curva potenciodinâmica, de onde podem ser retiradas algumas informações: o potencial de passivação primário (E_{pp}) é o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então esta se torna constante até um determinado potencial; o potencial de ruptura E_b , é o potencial onde ocorre aumento da corrente devido ao aumento do potencial; a região passiva

é a região entre o potencial de passivação primário (E_{pp}) e o potencial de ruptura E_b ; a região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação primário (E_{pp}); já a porção da curva onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura E_b é denominado como sendo a região transpassiva.

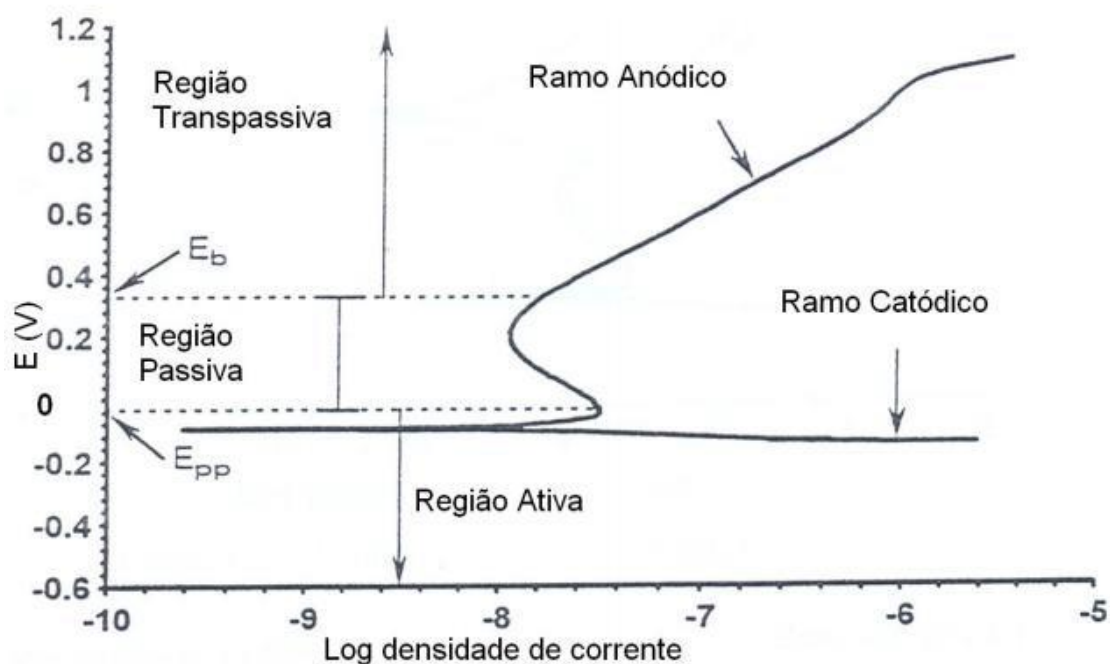


Figura 2.4.6 - Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.
Fonte:[PRINCETON APPLIED RESEARCH 1977].

Todas as regiões e pontos característicos da curva podem ser utilizados para caracterizar o comportamento no processo de corrosão, avaliando a eficiência da camada passiva em proteger o material. A corrosão generalizada e eventualmente puntiforme ocorre na região ativa; na região passiva ocorre pouca ou nenhuma corrosão e corrosão puntiforme pode ocorrer na região transpassiva [Gonçalves 2011].

2.4.3 Resistência a corrosão dos Revestimentos de NiP

Refere-se a quão bem o revestimento protege a peça revestida. A corrosão de metais é definida como sendo a deterioração do material metálico por ação química ou eletroquímica do meio ambiente.

Existem dois métodos básicos para descrever o mecanismo de proteção contra a corrosão fornecida a um substrato. Pode ser através de um revestimento anódico ou de sacrifício (tal como zinco) que protege uma parte, o substrato, por sua dissolução preferencial em relação ao substrato, ou por um revestimento catódico ou de barreira, que protege um substrato através da formação de uma barreira entre a parte a ser protegida e o meio ambiente, isto é, o substrato tem uma dissolução preferencial em relação ao revestimento. Os revestimentos de níquel – fósforo (NiP) oferecem uma proteção do tipo catódica em relação ao substrato de aço.

O revestimento de NiP oferece uma excelente proteção contra a corrosão, desde que cubra totalmente o substrato e não apresente defeitos que possam expor o substrato ao ambiente corrosivo (figura 2.4.7 a e d), ou a presença de poros não passantes (figura 2.4.7b e c) mas que diminuam o tempo de proteção do revestimento. Como qualquer revestimento de barreira, a proteção que os depósitos de NiP oferecem, depende de sua qualidade superficial. Superfícies lisas e livres de poros tendem a ter melhores resultados que superfícies mais ásperas, mais porosas [Mallory 1990].

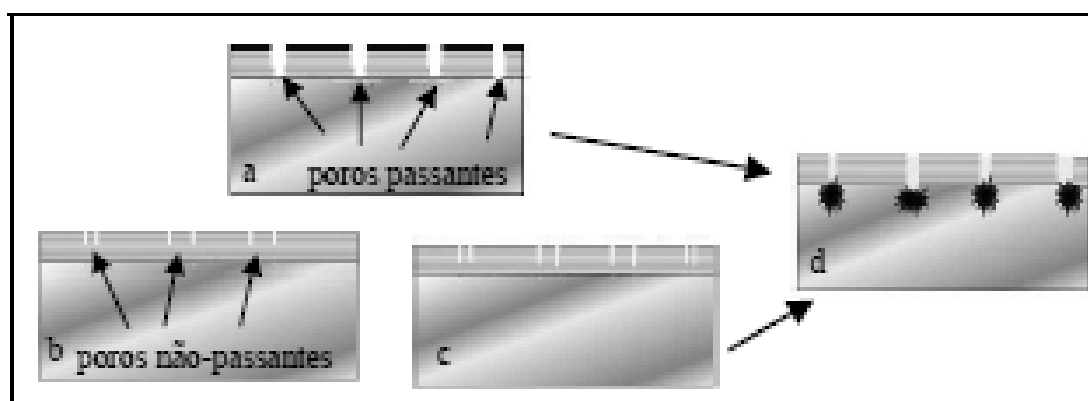


Figura 2.4.7 – Presença de defeitos no revestimento de barreira. a) poros passantes, b e c) poros não passantes e d) exposição do substrato através dos poros.

Fonte: [Cardoso 2006]

A resistência a corrosão do revestimento de NiP depende de três principais fatores: a sua microestrutura, a extensão de tensões internas e o conteúdo de fósforo no revestimento

Na maioria das aplicações, os depósitos com alto teor de fósforo geralmente fornecem a maior proteção contra corrosão [Krishnan 2006,Lo 1994]. Este tipo de depósito são especialmente adequados em aplicações onde um componente será

exposto à corrosão, bem como o desgaste [Sahoo 2011]. Na literatura muitos autores afirmam que quanto maior o teor de fósforo, melhor a resistência a corrosão do NiP (figura 2.4.8). Isto também pode ser afirmado através da classificação dos revestimentos de NiP em função do teor de fósforo (tabela 2.1.2), onde verifica-se que quanto mais agressivo o ambiente, maior deve ser o teor de fósforo no revestimento.

A formação de um filme de hipofosfito gerado pela oxidação do fósforo presente na superfície do revestimento, é considerado um dos modelos mais aceitados para explicar a diferença na resistência a corrosão em função da quantidade de fósforo. De acordo com esta proposta, a dissolução preferencial de níquel que ocorre em circuito aberto promove um enriquecimento de fósforo na camada superficial do revestimento. Este fósforo reage com a água formando íons de hipofosfito que são adsorvidos na superfície que irá formar uma barreira evitando a hidratação do níquel que é considerado o primeiro passo para a dissolução do níquel. [Narayanan 2006, Lo 1994].

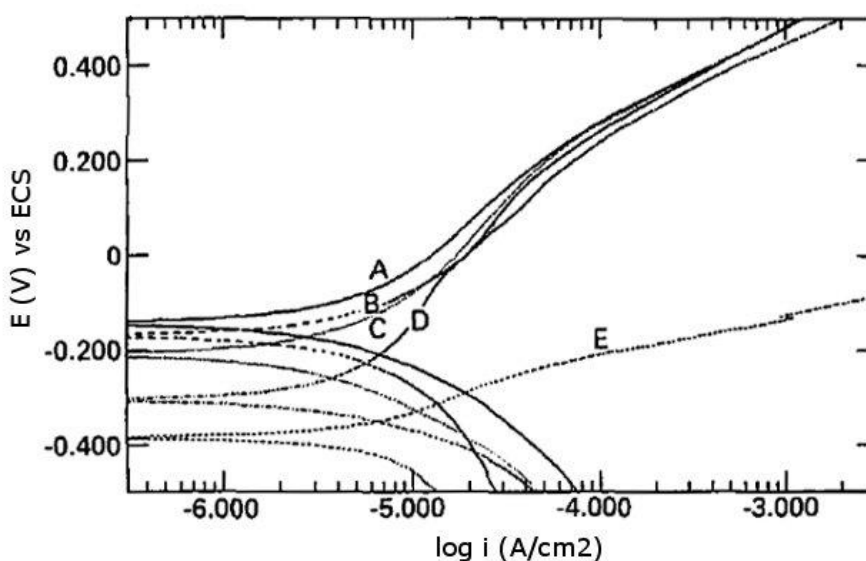


Figura 2.4.8 – Curvas de polarização para NiP em solução de 3,5% NaCl com diferentes teores de fósforo. A-12,8%P; B-11,8%P; C-11%P; D-8%P; E-4,8%P.

Fonte: [Lo 1994]

Portanto a melhor resistência a corrosão obtida para revestimentos com alto teor de fósforo se deve ao enriquecimento da camada superficial com fósforo, condição não encontrada para revestimentos de baixo e médio teor de fósforo.

Em geral, os revestimentos amorfos usualmente tem melhor resistência a corrosão que seus equivalentes cristalinos, devido principalmente não terem heterogeneidades superficiais, tais como, contornos de grão e presença de diferentes fases, que são regiões ativas à corrosão. Nas estruturas policristalinas, impurezas segregam nos limites entre as fases causando descontinuidades na superfície que são regiões suscetíveis ao início de corrosão

Tabela 2.4.1 – Classificação dos revestimentos de NiP quanto ao teor de fósforo.

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

Fonte: [Cardoso 2006 apud Norma ISO 4527]

Tratamentos térmicos realizados com temperaturas entre 300 e 400°C para obter máxima dureza do revestimento, promove uma diminuição da resistência a corrosão (figura 2.4.9), devido ao surgimento de microtrincas com a cristalização do revestimento e precipitação de Ni₃P, e da formação de contornos de grão, que são locais propícios a formação de uma célula de corrosão [Keong 2002]. Contudo, tratamentos térmicos com temperaturas abaixo de 200°C tem pouco efeito na resistência à corrosão destes revestimentos. Para obter uma melhora no desempenho do revestimento com tratamentos térmicos, é necessário que se realize com temperaturas acima de 600°C, pois neste caso ocorre a formação de uma camada de difusão de níquel no substrato [Mallory 1990, Lo 1993] e também a formação de uma camada de óxido de níquel sobre o revestimento [Cardoso 1990, Rabizadeh 2010].

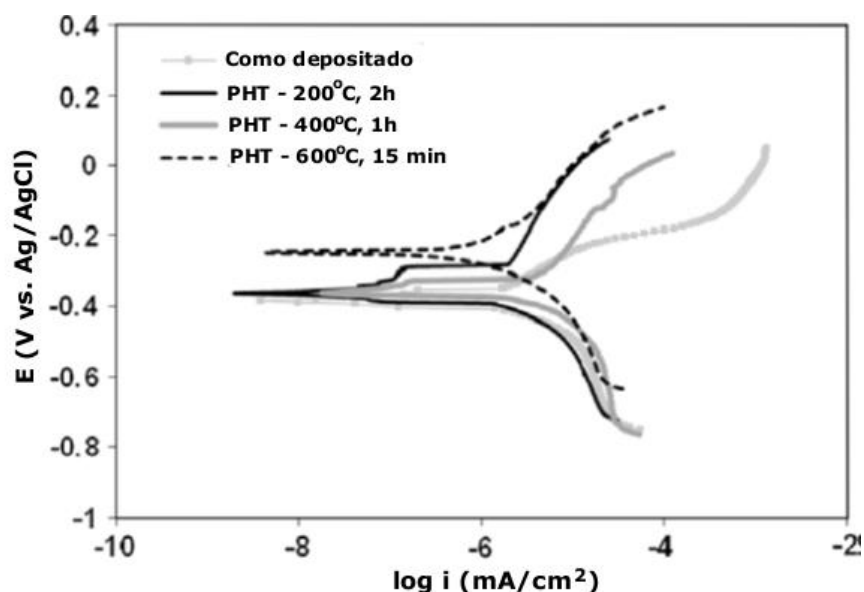


Figura 2.4.9 - Curva de polarização potenciodinâmicas para revestimentos de NiP em solução de 3,5% de NaCl, em função da temperatura de tratamento térmico.
Fonte: [Rabizadeh 2010]

Em geral, o revestimento de NiP oferece boa resistência a corrosão em muitos ambientes. Na maioria destes ambientes os depósitos com alto teor de fósforo apresentam maior resistência a corrosão, mas revestimentos com baixo fósforo mostram melhores resultados em ambientes alcalinos [Lo 1994, Narayanan 2006].

2.4.4 Resistência a corrosão dos Revestimentos de PVD

Sanchez [Sanchez 2010] estudou o efeito do teor de alumínio na resistência a corrosão dos recobrimentos de AlCrN em soluções de 3,5% de NaCl. De acordo com a figura 2.4.10, ocorre um aumento da taxa de corrosão com um aumento da quantidade de alumínio. Atribui-se a baixa resistência a corrosão dos recobrimentos com mais alumínio ao aumento da porosidade e da rugosidade do revestimento. Com o aumento da porosidade o eletrólito consegue penetrar com maior facilidade na estrutura colunar e atingir o substrato.

Sugere-se que recobrimentos de PVD com maiores espessuras reduzem a porosidade e conseqüentemente aumentam a resistência a corrosão. Isto é atribuído a descontinuidade da microestrutura para recobrimentos mais espessos, evitando ou

dificultando a penetração do eletrólito pelo revestimento não permitindo o contato com o substrato.

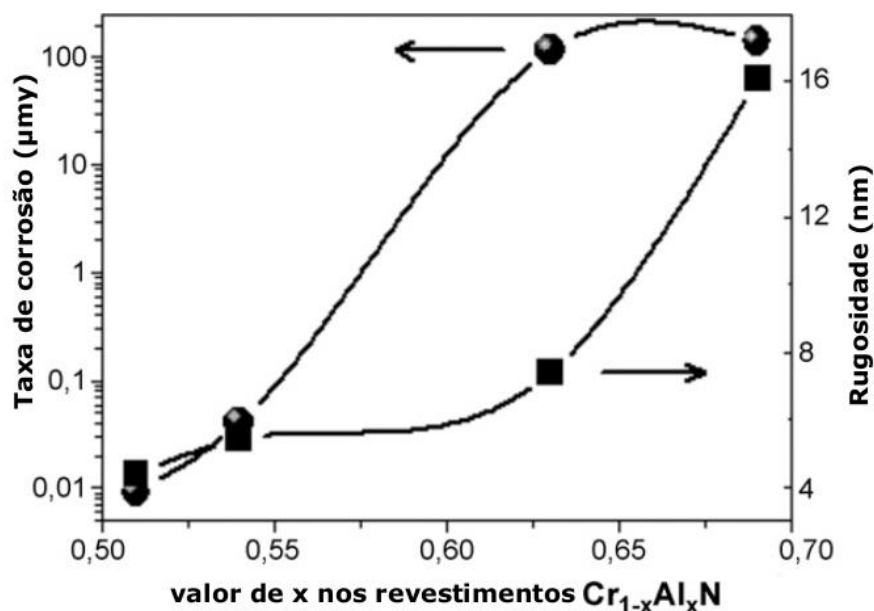


Figura 2.4.10 – Influência da quantidade de alumínio em recobrimentos AlCrN na resistência a corrosão e rugosidade.
Fonte: [Sanchez 2010].

O uso de uma camada intermediária de NiP tem sido largamente investigada em vários trabalhos de pesquisa [Chen 1991, Chen 2002, Duh 1993, Li 2010], com o objetivo de melhorar a resistência a corrosão e adesão dos revestimentos duros (TiN, CrN, entre outros). He e Hon, 1992, utilizaram uma camada intermediária de NiP para melhorar a resistência a corrosão dos recobrimentos de TiN obtidos por evaporação de arco catódico. De acordo com estes autores, o recobrimento de TiN apresenta muitos poros, possibilitando o contato do substrato com a atmosfera corrosiva. Para se resolver este problema seria necessário aumentar a espessura do recobrimento o que seria inviável comercialmente. Os resultados mostram que houve uma diminuição significativa na i_{corr} , para os revestimentos com a camada intermediária de NiP, bem como uma melhora na resistência a polarização destes revestimentos (tabela 2.4.2).

Tabela 2.4.2– Resultados para o teste de polarização anódica para as amostras de aço carbono com e sem recobrimentos.

	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($k\Omega cm^2$)
Aço baixo carbono	-724	14,0	0,8
Recobrimento de TiN	-432	5,9	0,2
Recobrimento de Ni-P 10 min*	-331	7,6	12,5
Recobrimento de Ni-P 20 min*	-360	2,3	13,5
Recobrimento de Ni-P 40 min*	-349	4,5	20,0
Recobrimento de Ni-P 60 min*	-311	0,1	26,2
Recobrimento de Ni-P 10 min* / TiN	-425	1,7	20,2
Recobrimento de Ni-P 20 min* / TiN	-411	0,9	18,1
Recobrimento de Ni-P 40 min* / TiN	-373	0,3	30,5
Recobrimento de Ni-P 60 min* / TiN	-388	0,5	20,4

* tempo de deposição

Fonte: [He,1992]

2.5 ENSAIOS DE RISCO (“SCRATCH TEST”)

Um dos aspectos mais importantes de um revestimento é sua adesão ao substrato. Diversas técnicas têm sido utilizadas para testes de adesão, mas devido ao uso de técnicas de deposição, tais como PVD e CVD, para obtenção de revestimentos duros, muitas destas técnicas se tornam inexecutáveis para obtenção de resultados satisfatórios. Uma das técnicas mais promissoras para avaliação de adesão destes revestimentos é o método de risco (“scratch test”), ou ensaio de risco. Neste ensaio, uma ponta com geometria padronizada (figura 2.5.1a) se desloca sobre a superfície sob carga normal constante ou com aumento progressivo (figura 2.5.1b). A força normal relacionada a uma falha produzida no revestimento é chamado de força crítica e representa um valor comparativo da adesão do revestimento em função do tipo de falha causado. Estas falhas provocadas pela ponta podem ser observadas na prática pelo uso de microscópios óticos ou usando detectores de emissão acústica para medir as vibrações causadas pelas falhas no revestimento. O monitoramento da força de atrito e do coeficiente de atrito também são meios confiáveis na determinação destas cargas críticas. A dureza do substrato e do revestimento, a espessura do revestimento, rugosidade, taxa de aumento da carga normal, raio ou forma da ponta de deslizamento, entre outros afetam o valor da carga crítica. [Valli 1987].

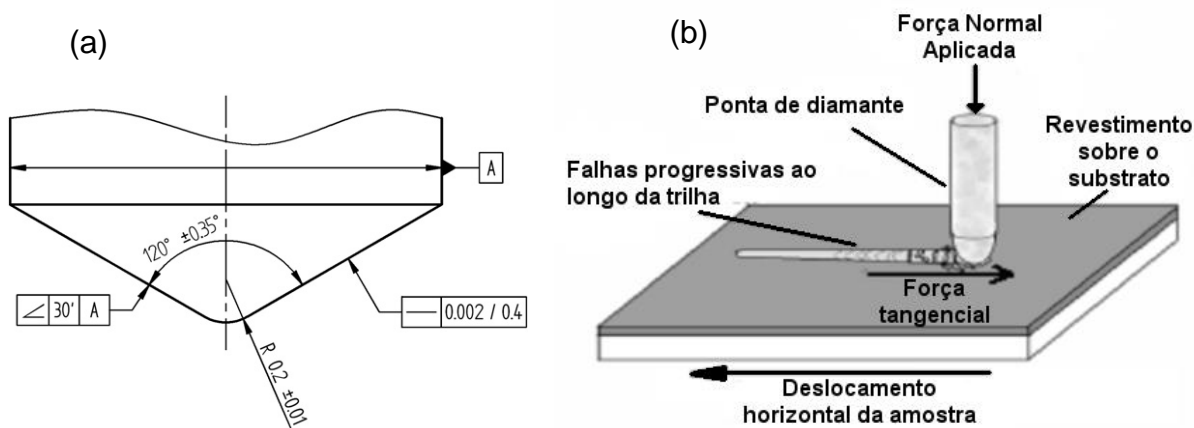


Figura 2.5.1 – (a) dimensões e tolerâncias do indentador Rockwell C utilizado no ensaio; (b) esquema do ensaio de risco.

Fonte: [ASTM C1624-05]

2.5.1 Mecanismos de Falha

Uma medida qualitativa da adesão de um revestimento duro no seu substrato pode ser obtida usando o ensaio de risco “scratch test”. Se o teste é utilizado como uma medida de adesão, as falhas devem ocorrer como resultado do desprendimento na interface revestimento-substrato, o que muitas vezes não é fácil de identificar. Diversos modos de falha foram identificados com o “scratch test”, através da observação do risco utilizando a microscopia. Embora somente alguns dos modos de falha dependem do destacamento na interface revestimento-substrato, e são portanto, de relevância direta na medida da adesão, outros tipos de falhas podem determinar o comportamento do revestimento em uma determinada situação e são igualmente importantes [Bull 1991].

Em função da dureza do revestimento é possível verificar dois comportamentos distintos, falhas dúcteis ou frágeis. Em geral para falhas dúcteis a área do substrato não recoberto é pequena e confinada dentro do risco, enquanto que falhas frágeis são mais amplas e muitas vezes estendem-se para fora dos limites do risco. A falha dúctil normalmente é observada para revestimentos dúcteis, enquanto que as falhas frágeis são para revestimentos de alta dureza. Embora alguns materiais, possam mostrar ambos comportamentos, dependendo do modo de preparação da superfície. A carga crítica para falhas dúcteis são bem maiores que as observadas para materiais frágeis, mesmo para valores de dureza próximos, indicando assim, que para uma melhor adesão há uma necessidade por falhas dúcteis. Por exemplo, o uso de camadas intermediárias de titânio para promover a adesão de revestimentos devido ao aumento da falha dúctil na interface revestimento-substrato.

Os principais modos de falha frágil podem ser observados esquematicamente na figura 2.5.2. Grandes áreas de deslocamento são muito comuns se a adesão é pobre ou o nível de tensão residual no revestimento é alto. Neste caso, uma trinca é formada na interface substrato-revestimento que se propaga a uma distância considerável em ambos os lados do risco até ser interrompida. Esta trinca pode nuclear em uma falha interfacial ou derivar de uma trinca no revestimento. Outra falha muito comum é a deslocamento no qual o revestimento é destacado para minimizar a quantidade de energia elástica armazenada pela alta tensão compressiva a frente da ponta. Isto implica numa pobre adesão e conduz a trincas

semicirculares que propagam para fora da linha de centro do risco. Este modo de falha conduz ao lascamento nas laterais do risco (para substratos frágeis) se a trinca interfacial propaga-se antes que a ponta deslizante passe sobre ela. Uma vez que a ponta atinge a região danificada, vai pressionar o revestimento de volta ao contato com o substrato ou causar a formação de debris ao longo da borda dos riscos. Com o aumento da espessura do revestimento este modo de falha torna-se mais provável. Devido a diferenças na recuperação elástica do revestimento e do substrato, pode ocorrer de encontrar trincas de recuperação e trincas de compressão ao longo da mesma região do risco e ficar difícil a diferenciação entre eles, contudo como o nível de tensão residual aumenta no revestimento, deslocamentos por compressão tornam-se mais aparentes. Ambos os tipos de falha dependem na adesão substrato-revestimento e podem ser usadas na determinação da carga crítica, mas conduzem a valores muito diferentes com as trincas de recuperação ocorrendo a cargas mais baixas.

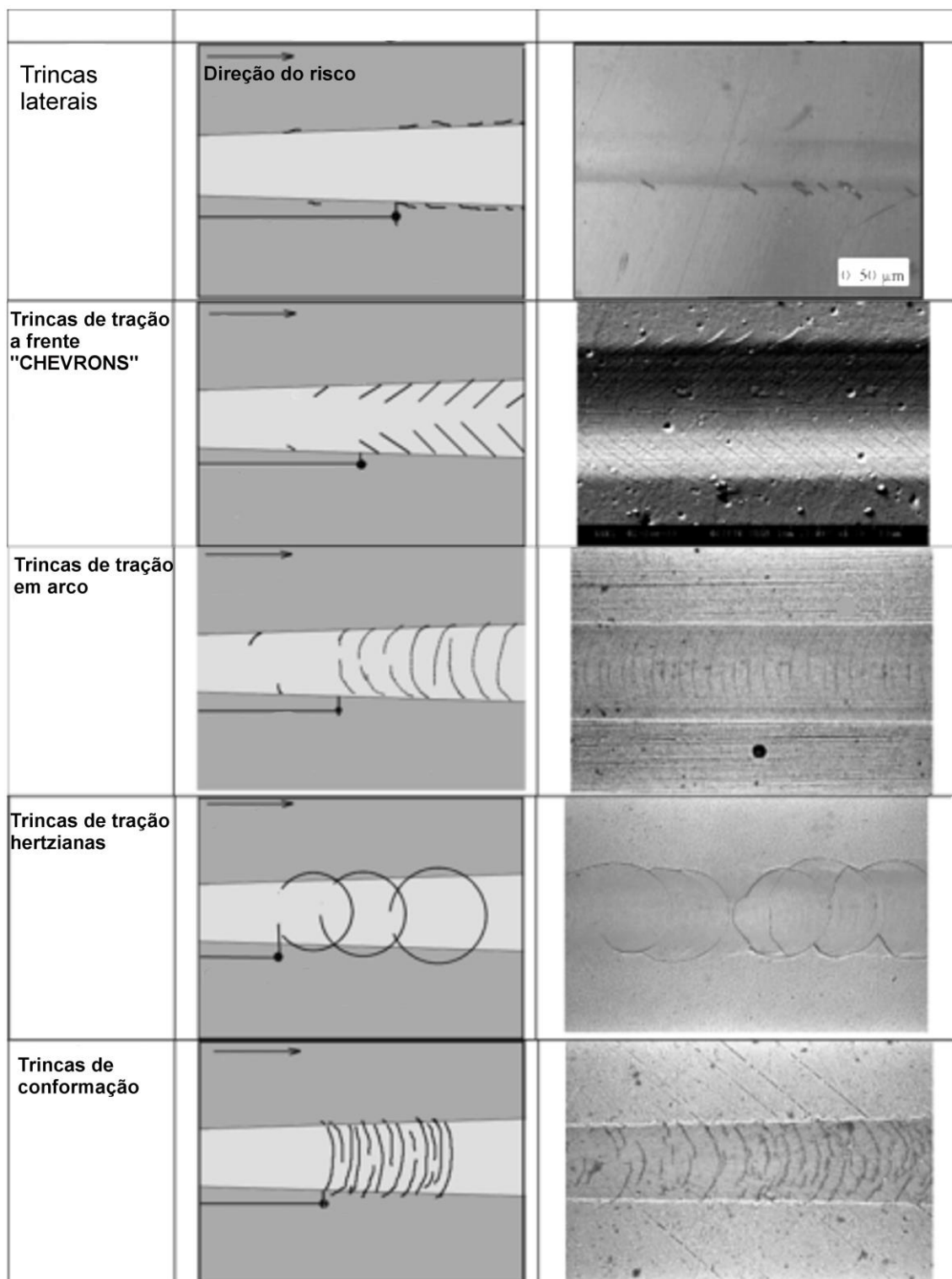


Figura 2.5.2 – Principais modos de falha de acordo com a norma ASTM C1624–05.
Fonte: [ASTM C1624-05]

Desde que os modos de falha frágeis tendem a ocorrer em substratos duros, deformações plásticas muito pequenas do substrato ocorrem durante o ensaio e aqueles modos de falha associado com a flexão do revestimento no risco são

observadas somente em cargas relativamente altas. Trincas de conformação ocorrem raramente e são principalmente observadas em casos de falhas dúcteis. Contudo um modo de falha aparente muito similar pode ser visto para substratos muito frágeis. Neste caso, uma tensão de tração radial na borda de contato do indentador gera uma trinca em anel que se propaga a partir da superfície através do revestimento até o substrato. Com o movimento do indentador, diversas destas trincas são formadas e podem se cruzar causando uma rede de trincas ao longo das bordas do risco. Nestes locais ocorrerão lascamentos com a possibilidade do revestimento ser removido. Isto também pode ocorrer a partir de fissuras que se formam na parte de trás do indentador em resposta às tensões de tração geradas durante o deslizamento.

Os modos de falhas dúcteis apresentam muitas similaridades aos modos de falha frágil, geralmente caracterizados por baixas áreas de trincas, menores debris ou regiões lascadas e um maior número de eventos de falha. Os modelos de falha por deslocamento e delaminação são muito parecidas com o modo de deslocamento para falhas frágeis, exceto que o tamanho da falha é menor e geralmente confinada dentro da trilha do risco para revestimentos finos. Ambos ocorrem a frente do indentador, com o deslocamento sendo aumentado pela deformação do substrato. Em geral ocorre em revestimentos finos com baixa adesão, onde as forças direcionais para reduzir a energia elástica acumulada é maior. Ambas as falhas ocorrem como resposta a propagação da deformação. Outros dois tipos mais comuns de falhas dúcteis são as trincas de conformação e as trincas de tração. Ocorrendo a formação de ranhuras, o carregamento sobre o indentador é transferido para a metade da frente, uma vez que o movimento se inicia, resultando no dobro da tensão de contato. Como não há carregamento na parte de trás do indentador, trincas hertzianas não aparecerão nesta região. Dois fatores contribuem para a tensão a frente do indentador: 1- o acúmulo de material a frente do indentador causando a flexão do revestimento o que tensionará a superfície do revestimento; 2- o atrito entre o indentador e o revestimento fazem com que a tensão máxima de tração ocorra nos lados do indentador adicionado pelo tensão de tração na parte de trás do contato onde o indentador é separado do material deformado. O atrito também provoca tensões de compressão a frente do indentador, o que provoca deslocamento e delaminação do revestimento. Então as

trincas de tração irão ocorrer inicialmente ao lado dos indentadores, independente do atrito, e aparecerá nas bordas do risco paralelo à direção de deslizamento. Estas falhas conduzem ao trincamento do revestimento a frente e aos lados do indentador o qual pode ser chamado de trincas de conformação [Bull 1991].

Há um intervalo bem definido das propriedades do revestimento e do substrato onde as falhas relacionadas a adesão podem ser observadas, figura 2.5.3, o que restringe o intervalo de sistemas revestimento-substrato no qual o teste pode ser usado para avaliar a adesão. Em geral é mais comum para revestimentos duros em substratos mais moles onde a deformação plástica do revestimento não ocorre em grande extensão.

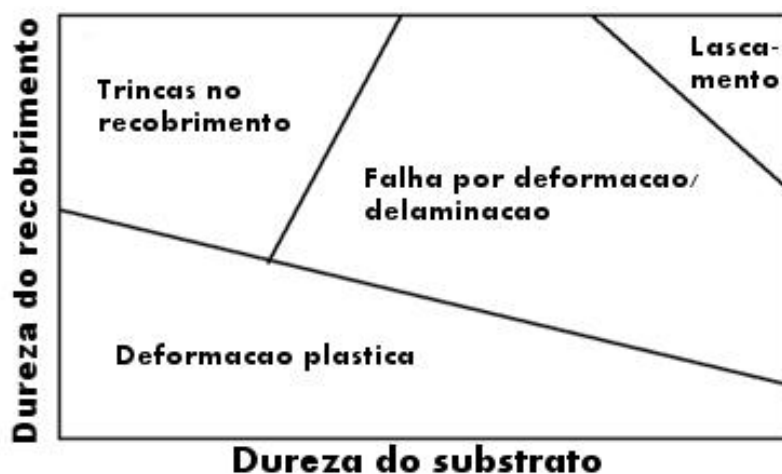


Figura 2.5.3 – Modos de falha observados em função da relação dureza do substrato versus dureza do revestimento.
Fonte: [Bull 1997].

2.6 TRIBOLOGIA EM SUPERFÍCIES REVESTIDAS

O uso de revestimentos para o controle do atrito e desgaste é largamente utilizado em todos os tipos de contato. Excelentes resultados estão sendo obtidos na indústria, conseguindo reduzir em até duas ordens de magnitude o coeficiente de atrito [Holmberg 2000]. Estes resultados são obtidos principalmente pela escolha adequada do material e dos parâmetros tribológicos como espessura do revestimento, dureza e rugosidade superficial.

O contato envolvendo superfícies em movimento relativo pode ser resumido como um processo com dados de entrada e saída, figura 2.6.1, tais como geometria de contato, propriedades dos materiais como parâmetros de entrada e força tangencial, força normal, coeficiente de atrito, como parâmetros de saída.

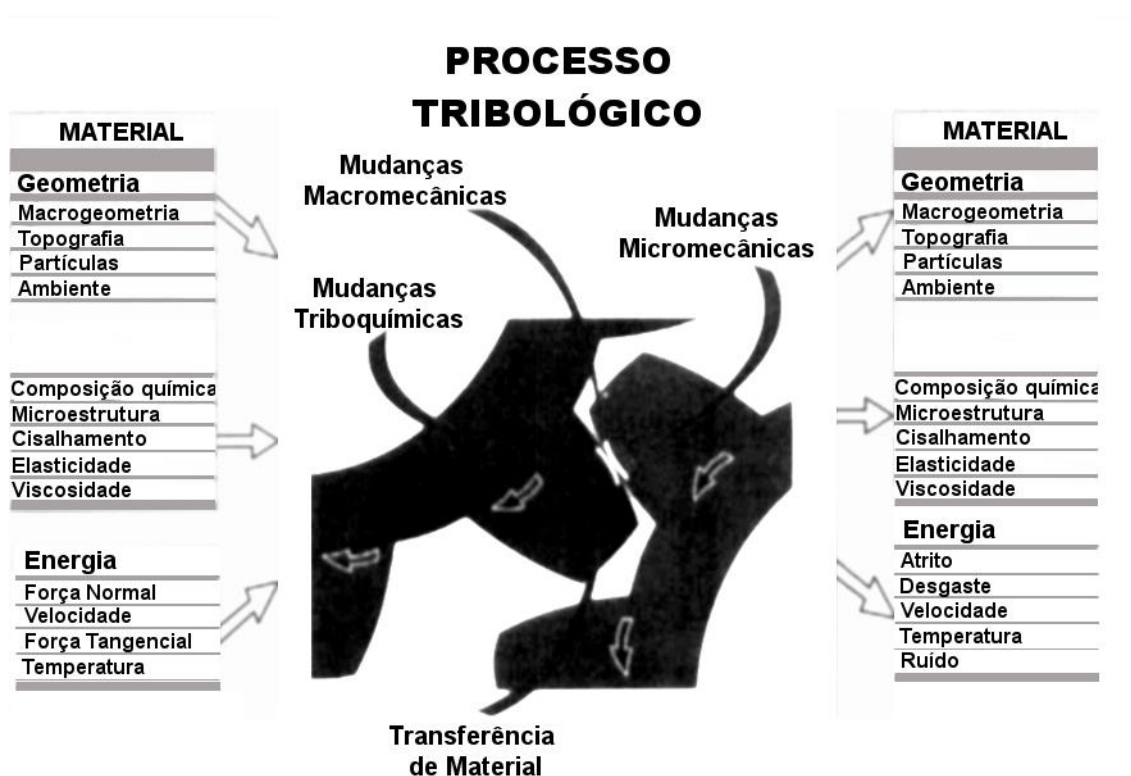


Figura 2.6.1 – Parâmetros de entrada e saída em um processo tribológico no contato entre duas superfícies em movimento relativo.

Fonte: [Holmberg 2000]

O processo tribológico completo envolve simultaneamente atrito, desgaste e deformação, tanto na microescala quanto macroescala como também efeitos químicos e transferência de massa.

2.6.1 Mecanismos de Desgaste Macro Mecânicos

A figura 2.6.2 mostra diferentes situações de contato representando os possíveis mecanismos de desgaste. Estes mecanismos de desgaste em superfícies recobertas dependem de quatro parâmetros principais: relação de dureza entre o substrato e o revestimento, a espessura do revestimento, rugosidade superficial e a presença de partículas soltas no contato.

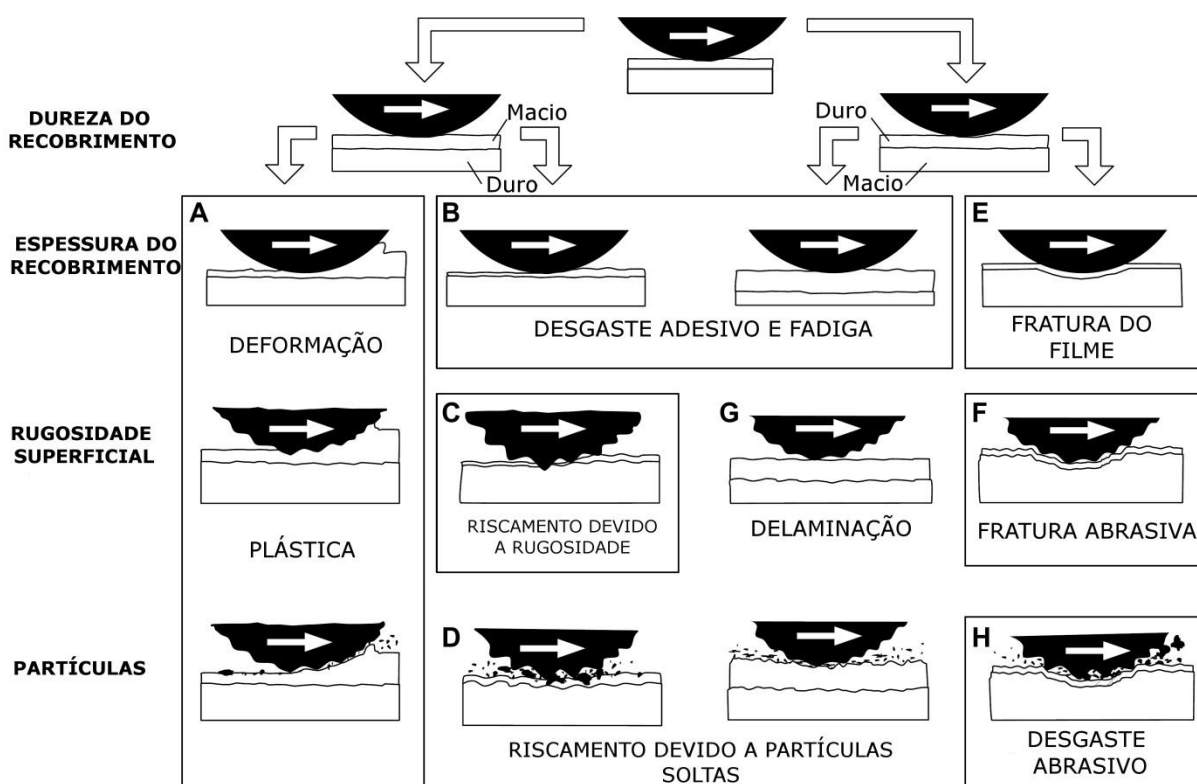


Figura 2.6.2 – Esquema dos processos de desgaste característicos em função da dureza e espessura do revestimento, rugosidade superficial e a presença de partículas no contato.

Fonte: [Holmberg 1994]

2.6.1.1 Desgaste por adesão

O desgaste por adesão é a forma mais comum de desgaste encontrada, sendo que sua teoria tem as mesmas bases da teoria do atrito por adesão. Segundo a teoria do atrito por adesão, fortes soldagens a frio são formadas em alguns pontos de contato entre os picos das superfícies (figura 2.6.3), e essas soldagens devem ser rompidas para permitir a continuidade do escorregamento. O rompimento das asperezas soldadas provoca severo dano a superfície, em geral sob a forma de crateras visíveis (macroscópicas). Este tipo de desgaste pode ser um problema quando se tem dois materiais de mesma natureza em contato, como por exemplo aços e suas ligas, ou quando ocorre uma lubrificação deficiente e temperaturas altas, ou velocidades de escorregamento elevadas. [Rabinowicz, 1990, Stachowiak 2013].

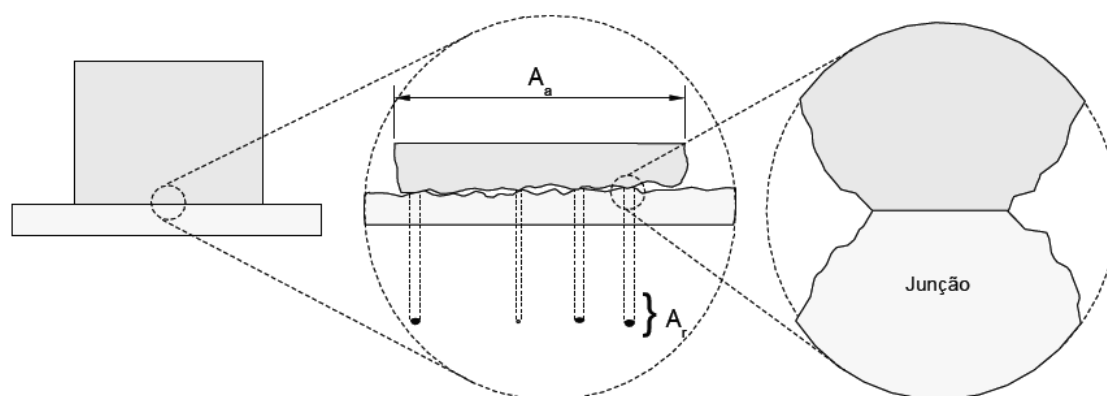


Figura 2.6.3 – Esquema de uma interface entre duas superfícies.

Fonte: [Rabinowicz 1994].

O fenômeno do desgaste por adesão pode ser melhor compreendido se for considerado que toda superfície real, apresenta uma ondulação sobre a qual é superposta uma distribuição de protuberâncias ou asperezas. Quando duas superfícies são colocadas em contato, somente poucas asperezas realmente se tocam e a área real de contato, A_r , é somente uma pequena parcela da área de contato aparente, A_a .

Assim, mesmo sob cargas aplicadas muito pequenas, as pressões locais nos pontos de contato são suficientemente elevadas para exceder a tensão de escoamento de uma ou ambas superfícies, e ocorre uma deformação plástica local.

Se as superfícies de contato são limpas e livres de corrosão, o contato muito íntimo decorrente dos pontos plastificados leva os átomos das duas superfícies a se aproximarem suficientemente para que surjam forças de adesão bastante fortes. Então, se as superfícies forem submetidas a um movimento relativo de escorregamento, estas junções devem ser rompidas figura 2.6.4.

Se elas romperão na interface original ou em um ponto no interior da aspereza ou de forma frágil, dependerá das condições superficiais, distribuição de temperatura, características de encruamento, geometria local e distribuição de tensões. Se a junção é rompida fora da interface original, uma partícula de uma das superfícies é transferida para a outra superfície, iniciando o processo de desgaste por adesão.

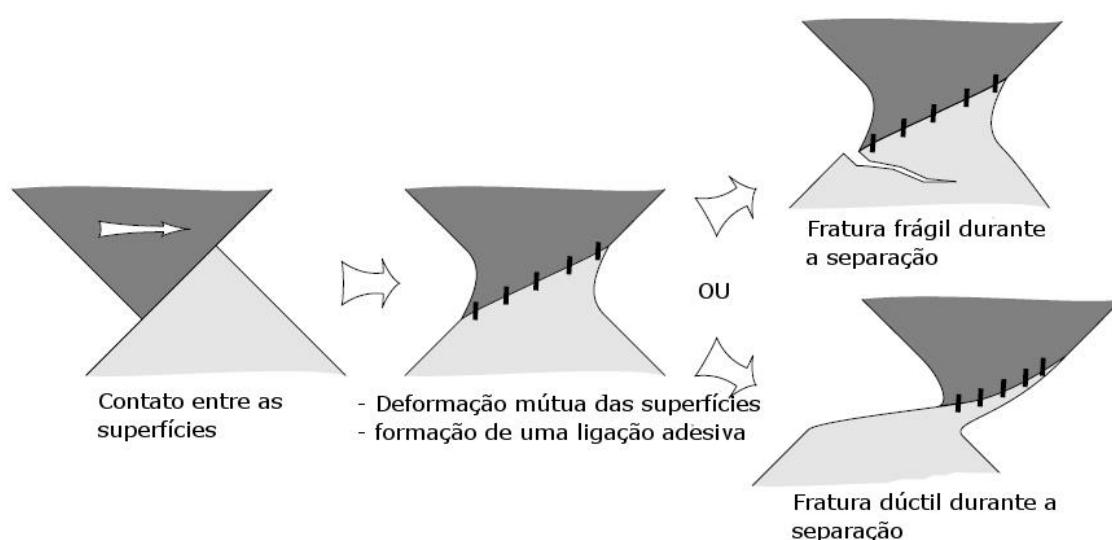


Figura 2.6.4 – Modelos alternativos de deformação no contato adesivo entre picos de aspereza.

Fonte: [Stachowiak 2013]

2.6.1.2 Desgaste por abrasão

O desgaste abrasivo é caracterizado por um corpo duro e áspero deslizando sobre um revestimento duro e rugoso, com partículas duras de tamanhos maiores do que a amplitude das rugosidades das superfícies presentes no contacto, como mostrado pela figura 2.6.2h. As partículas presas tem um efeito de riscamento em ambas as superfícies, e como eles carregam parte da carga irão causar picos de pressão concentrados em ambas as superfícies quando tentarem penetrar nelas. Estes picos de alta pressão pode muito bem ser a origem da nucleação de trincas no

revestimento e um movimento de rolamento das partículas, o que por vezes pode mesmo diminuir a fricção, é frequentemente presente [Holmberg 2000]. Na verdade, qualquer material, mesmo que muito mole, pode causar desgaste abrasivo desde que partículas duras estejam presentes na interface.

Existem, quase sempre, diferentes mecanismos de desgaste agindo em conjunto, todos eles tem características diferentes. As partículas podem remover material por microcorte, microfratura, retirada de grãos individuais ou fadiga devido a repetidas deformações [Stachowiak 2013]. No primeiro caso, figura 2.6.5a, ocorre o modelo clássico onde uma partícula dura e afiada corta a superfície menos dura. O material que é cortado é removido na forma de “debris”. Quando a superfície desgastada é frágil, poderá ocorrer fraturas nesta superfície ocasionando a formação de “debris” devido ao arrancamento de pequenas partículas da superfície, figura 2.6.5b. Já no caso de uma superfície de menor dureza e uma partícula que não contenha aresta cortantes, ocorrerá uma deformação repetitiva da superfície, sendo a fadiga a causadora da formação de “debris”. No último caso, figura 2.6.5d, ocorrerá o arranchamento de grãos inteiros, formando os “debris”. Isto aparece principalmente em cerâmicas onde a ligação entre os grãos é fraca.

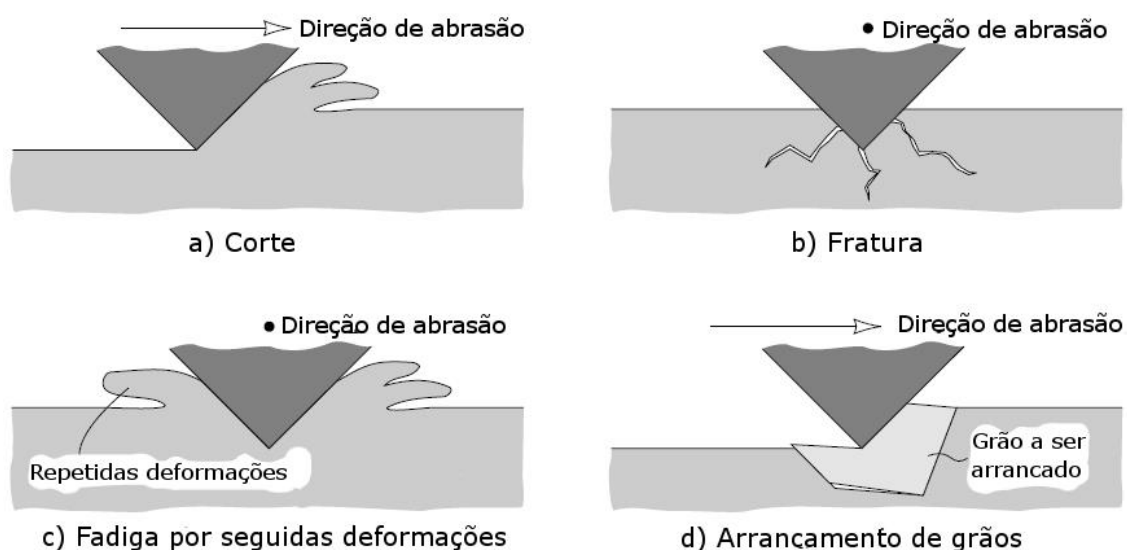


Figura 2.6.5 – Mecanismos de desgaste abrasivo.

Fonte: [Stachowiak 2013].

Nos processos de deslizamento poderá ocorrer mudanças nas propriedades superficiais do material, devido a deformação plástica, formação do terceiro corpo entre outros. Por exemplo a microdureza da superfície desgastada do aço pode ser até três vezes maior que a dureza inicial do material. Em deslizamentos que geram abrasão sobre aços não recobertos, a maior parte dos grãos abrasivos tem tamanho menor que um micrometro [Kato 2000].

2.6.1.3 Desgaste por fadiga

Quando duas superfícies atuam em contato com rolamento, o fenômeno de desgaste é diferente do desgaste que ocorre entre superfícies que deslizam uma sobre a outra. Em superfícies em contato com rolamento surgem tensões de contato, as quais produzem tensões de cisalhamento cujo valor máximo ocorre logo abaixo da superfície. Com o movimento de rolamento, a zona de contato desloca-se, de modo que a tensão de cisalhamento varia de zero a um valor máximo e volta a zero, produzindo tensões cíclicas que podem levar a uma falha por fadiga do material. Abaixo da superfície pode se formar uma trinca que se propaga devido ao carregamento cíclico podendo chegar à superfície lascando-a e fazendo surgir uma partícula superficial macroscópica com a correspondente formação de uma cavidade (pite). Essa ação, chamada de desgaste por fadiga superficial, é um modo comum de falha em mancais de rolamento, dentes de engrenagens, cames e em partes de máquinas que envolvem superfícies em contato com rolamento [Holmberg 2000, Stachowiak 2013].

Segundo Stachowiak [Stachowiak 2013], nos casos ordinários de fadiga existe um limite de tensão (usualmente entre um terço e metade da tensão de escoamento) abaixo do qual o material atinge uma vida infinita. Esse limite não existe para o caso da fadiga superficial. Essas diferenças dificultam projetar elementos com contato por rolamento com cargas elevadas e para uma vida longa e previsível. Não é possível projetar elementos com esse tipo de contato cujas tensões de contato estejam abaixo de um certo valor e ter a certeza que foi eliminado a falha por fadiga superficial.

2.6.1.4 Fraturas no revestimento

O uso de filmes finos e duros é uma solução favorável para minimizar o desgaste, mas se o substrato não for resistente o suficiente para suportar o carregamento, ocorrerá deformação plástica ou elástica do substrato sob o contato. Esta deformação do substrato irá promover um aumento das tensões no revestimento e/ou na interface filme/substrato, devido ao fato do revestimento se deformar junto com o substrato, podendo atingir níveis maiores que as propriedades do material, resultando na formação de trincas. Quanto mais resistente for o substrato, maior será a capacidade de sustentação de carga do revestimento devido ao aumento na resistência a deflexão, o que poderá ser obtido também pelo aumento da espessura do filme duro. Com um substrato de baixa resistência as trincas ocorrerão no revestimento dentro e fora da área de contato, devido ao acúmulo de material em função da deformação nas regiões adjacentes ao contato, figura 2.6.6.

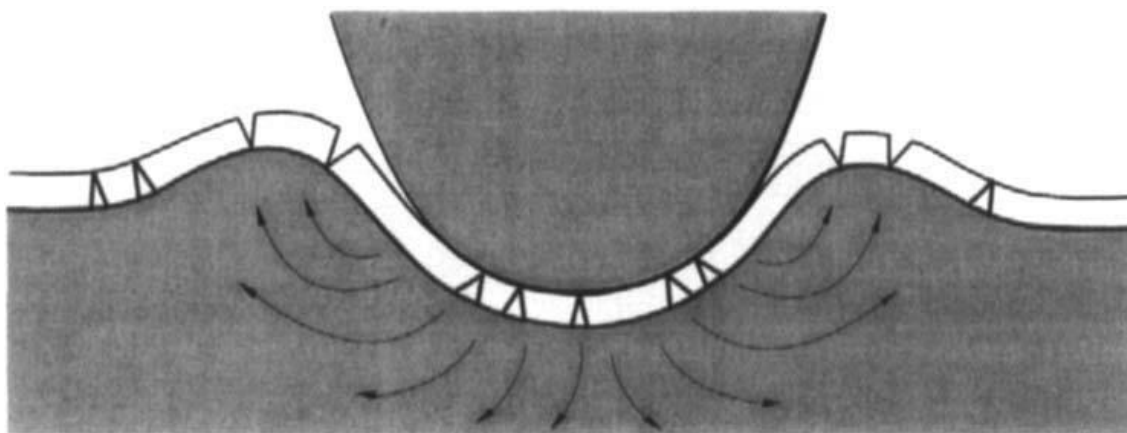


Figura 2.6.6 – Fratura de um revestimento duro sobre um substrato macio.

Fonte: [Holmberg 1994]

Quando o deslizamento sobre um revestimento duro ocorre com cargas altas o atrito produzido pelo cisalhamento e aragem resultará em tensões de tração atrás do indutor e tensões de compressão e acúmulo de material na parte da frente. Isto pode resultar em diferentes padrões de trincas dependendo principalmente na relação entre as durezas do substrato e revestimento [Je 1986 e Bull 1991]. Mesmo que o revestimento não frature ou falhe na primeira passada do indutor, repetidas passagens resultarão em trincas de fadiga e, conseqüente, falha do

revestimento. De acordo com a figura 2.6.7, um revestimento mais fino irá durar mais que um revestimento mais espesso, pois este, sobre um mesmo nível de deformação, terá um nível de tensão mais elevado. Se o revestimento apresentar uma microestrutura colunar, qualquer trinca normal a superfície será maior em um revestimento espesso, podendo exceder o tamanho crítico.

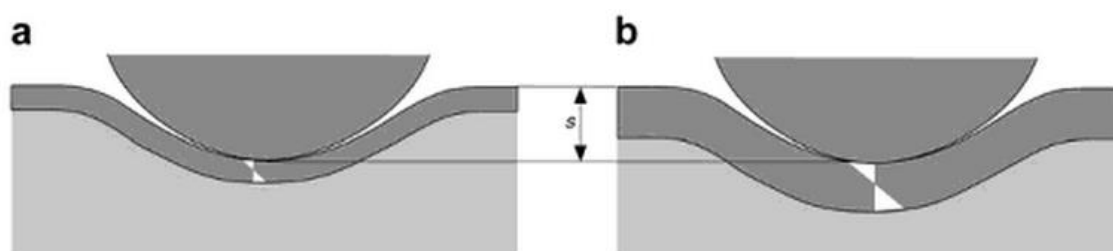


Figura 2.6.7 – Representação das tensões acumuladas em um revestimento duro, (a) fino e (b) espesso, sobre um substrato macio.

Fonte: [Holmberg 1994]

2.6.1.5 Tribocorrosão

Esta forma de desgaste ocorre quando o ambiente que envolve a superfície de deslizamento interage quimicamente com ela. Se o produto da reação é removido da superfície, o desgaste corrosivo terá ocorrido. O primeiro estágio do desgaste por corrosão é o ataque corrosivo da superfície. Este estágio do processo de desgaste é idêntico ao que ocorre em um processo normal de corrosão. Quando uma superfície nua (por exemplo um metal) é exposta a um meio com o qual pode reagir, ocorre uma rápida reação inicial, que irá diminuindo como tempo. Associada a diminuição dessa reação está a formação de um filme coeso na superfície que separa os dois elementos reativos, mais ou menos de modo quase-perfeito. Para esse tipo de combinação de materiais e ambientes (por exemplo alumínio e ar) a reação química cessa completamente após uma certa profundidade (para o alumínio é de ordem de $2 \times 10^{-6} \text{cm}$) de produto da reação formado. O segundo passo no processo de desgaste corrosivo consiste da remoção do filme de produto da reação, como resultado do escorregamento entre as superfícies do sistema. Quando isto ocorre, a superfície é novamente exposta e o ataque corrosivo continua. [Holmberg 1994, Stachowiak 2013, Wood 2007].

No processo de corrosão pode ocorrer simultaneamente as condições de desgaste por adesão ou por abrasão. Se o produto da corrosão é duro e abrasivo, partículas provenientes do processo corrosivo que possam existir entre as superfícies em contato, acelerarão o desgaste abrasivo.

Mudanças na composição superficial podem ocorrer durante o contato no deslizamento ou entre os repetidos contatos em função das condições ambientes. Isto tem uma influência considerável nas características de atrito e desgaste. As reações químicas sobre a superfície são influenciadas pela pressão local e temperatura no contato, podendo chegar a 1000°C [Stachowiak 2013].

Mecanismos de desgaste geralmente dominam o processo de desgaste quando este é severo, mas em condições de desgaste médio os mecanismos triboquímicos tornam-se mais importantes. Estes mecanismos podem ser divididos em três principais fenômenos superficiais:

- formação de um microfilme sobre revestimentos duros;
- oxidação de filmes macios.
- tribocorrosão de superfícies recobertas

A presença de um filme macio e fino sobre um substrato duro reduz tanto a área de contato quanto o cisalhamento no contato, resultando em condições tribológicas de baixo atrito. Como consequência, espera-se um alto atrito quando um substrato macio é recoberto por um filme duro, sendo que para revestimentos de nitreto de titânio foram encontrados resultados contrários [Kato 2000]. Este baixo coeficiente de atrito para revestimentos duros pode ser explicado pela formação de microfilmes de baixa tensão de cisalhamento e a redução na área de contato real figura 2.6.8.

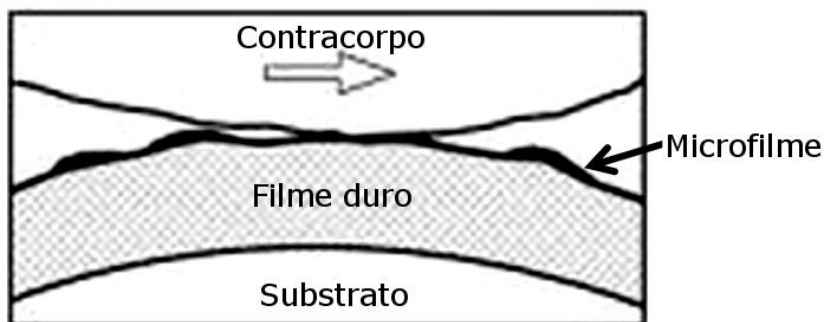


Figura 2.6.8 – Formação de um microfilme sobre um revestimento duro.

Fonte: [Bhushan 2001]

A condição mais comum é a formação de microfilmes de óxidos sobre a superfície de filmes duros.

Em ambientes contendo oxigênio, uma fina camada óxida é formada na maioria dos materiais metálicos. O óxido formado pode influenciar de diversas maneiras as propriedades tribológicas das superfícies. Alguns óxidos são cisalhados mais facilmente que o metal, enquanto que outros formam uma camada fina e muito dura. Mesmo que as partículas do desgaste de óxidos sejam duras, seu efeito abrasivo não é necessariamente importante devido suas pequenas dimensões comparado com a rugosidade das superfícies ou devido ao seu embutimento em filmes moles. Pode ocorrer também das partículas de óxidos se aglomerarem em camadas com resistência suficiente para suportar a força de contato. Além destas características, a camada de óxido formada pode aumentar a lubrificidade do revestimento, como observado por Mischler [Mischler 1999], onde ressalta a importância da formação de uma camada passiva de óxido sobre o aço sob a ação de uma ponta deslizante de alumina.

A tribocorrosão conduz a degradação de um material metálico ou não metálico em função da ação mecânica (atrito) combinado com a ação corrosiva do ambiente no qual o material está inserido.

Neste caso o óxido formado na área de contato entre os materiais podem ser removidos desta região ou ficarem aprisionados, formando os chamados “debris”. Caso este debris sejam removidos da zona de contato, eles podem ser dissolvidos quimicamente ou levados embora pelo fluxo dos fluidos presentes na superfície do material, sendo então o mecanismo de tribocorrosão baseado em repetidas retiradas do óxido a cada passagem do contracorpo e eventual retirada do material abaixo do óxido, dependendo da intensidade da força aplicada no deslizamento.

Devendo-se então avaliar a cinética de repassivação na superfície avariada. Este mecanismo de tribocorrosão pode ser avaliado como desgaste oxidativo.

No caso dos “debris” ficarem aprisionados na região de contato, considerando as condições de contato, como hidrodinâmica, temperatura, velocidade entre os materiais, estes “debris” permanecerão temporariamente na zona de contato como colóides com diâmetros muito pequenos. Duas situações podem ocorrer: a) a presença destes “debris” irá acelerar o desgaste em comparação com o contato sem “debris”, tendo um efeito abrasivo, ou b) os “debris” diminuem o desgaste, resultando em um efeito protetivo.

Na tribocorrosão, cinco mecanismos podem explicar o sinergismo entre os fatores mecânicos e químicos envolvidos no contato entre os corpos:

- 1- A presença de “debris” podem acelerar ou reduzir o desgaste em função da polarização a potenciais catódicos ou anódicos;
- 2- Formação de um par galvânico entre as áreas desgastadas e não desgastadas, acelerando a dissolução anódica na área onde o material é despassivado;
- 3- Formação de um par galvânico entre os dois corpos em contato.
- 4- O acúmulo de espécies dissolvidas próximo a área de contato, podendo tornar o ambiente mais ou menos agressivo.
- 5- O carregamento mecânico na área de contato e regiões vizinhas pode causar endurecimento do material e, conseqüentemente, alterar a cinética de corrosão e repassivação.

O efeito sinérgico ocorre quando o fator mecânico afeta o processo corrosivo atuando no sistema tribológico ou vice-versa. Nestes casos, o desgaste de um componente em um sistema tribológico sujeito a atuação mecânica em um ambiente agressivo, será bem diferente e maior do que a soma do desgaste mecânico, medido como a perda de material sob um dado carregamento mecânico na ausência de um ambiente corrosivo e a perda de material devido ao processo corrosivo na ausência de um contato mecânico. Isto é explicado pelo fato que a resistência a corrosão, de um metal, por exemplo, depende da presença de óxidos, filmes passivos, substâncias adsorvidas na superfície do metal, atuando como camadas protetoras isolando o metal do ambiente onde está inserido.

O deslizamento de um contracorpo duro sobre esta superfície tende a danificar esta camada protetora, expondo o material ao ambiente corrosivo. Vários processos eletroquímicos podem ocorrer nesta superfície descoberta:

- dissolução do metal no meio corrosivo;
- formação de um novo produto de corrosão que pode contribuir a quebra do processo de proteção;
- restauração do filme protetor, conhecido como processo de repassivação.

Em deslizamento, a medição do potencial de circuito aberto é um valor que depende das forças eletromotivas induzida pelas heterogeneidades da superfície resultantes da existência de áreas desgastadas e não desgastadas. Quando aplicado em um deslizamento contínuo, este potencia em circuito aberto responde ao carregamento mecânico de acordo com a figura 2.6.9, para o aço inoxidável 316 L em contato com alumina imersos em água do mar artificial para diferentes forças normais e velocidades de deslizamento. Para força e velocidade igual a zero, o potencial obtido corresponde ao estado passivo do aço inoxidável. Aumentando-se a força normal ou a velocidade os valores de potencial diminuem, devido a destruição parcial da camada superficial, desp passivação, e adquire o potencial que corresponde ao metal ativo sofrendo dissolução e o aumento da força normal e da velocidade tende a aumentar a área ativa do material.

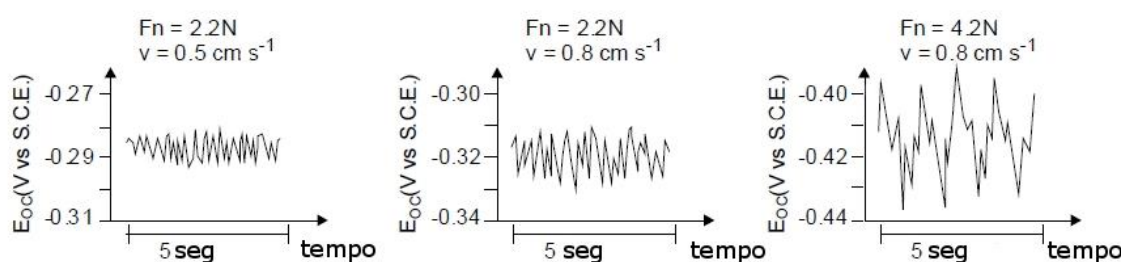


Figura 2.6.9 – Ruído eletroquímico para diferentes condições de deslizamento.

Fonte: [Ponthiaux 2012].

Na figura 2.6.9, as flutuações do potencial em circuito aberto decorrentes do deslizamento representam a resposta eletroquímica devido ao surgimento de novas superfícies ativas geradas na área de contato. Este ruído pode fornecer informações sobre o mecanismo de atrito e sobre o mecanismo das reações eletroquímicas envolvidas no processo de repassivação. Mas para isso seria necessário um preciso conhecimento sobre o estado superficial no local de contato entre os materiais.

2.6.2 Comportamento Tribológico dos Revestimentos de Ni-P

A adesão dos revestimentos de Ni-P é muito boa na maioria dos metais [Mallory 1990, Gawne 1987]. As reações iniciais de deposição, que ocorrem sobre a superfície catalítica dos metais, associado a habilidade das etapas do processo antes da deposição, de remover possíveis impurezas microscópicas que ficam sobre a superfície, permitem que o depósito estabeleça ligações mecânicas e metálicas com o substrato. As tensões de aderência de Ni-P com substratos de aço podem atingir até 400 MPa [Staia 1996]. Para algumas ligas, como alumínio [Sahoo 2011, Vitry 2009] e magnésio [Liu 2006], a aderência de Ni-P já é um pouco pior. Quando se deposita Ni-P sobre metais passivados, como aço inoxidável, é necessário realizar primeiro um pré-tratamento de ativação da superfície do substrato.

É comum realizar pós-tratamentos térmicos para melhorar as propriedades de adesão do revestimento sobre o substrato. Nas ligas de alumínio, costuma-se realizar tratamentos a 200°C para aumentar a adesão com os revestimentos de níquel [Sahoo 2011]. Nos aços a temperatura dos tratamentos é acima de 550°C [Lo 1993], que é quando começa a se formar uma camada interdifundida de níquel no substrato de aço, formando uma nova fase de Fe-Ni, que aumenta a adesão e a resistência a corrosão do sistema. A figura 2.6.10 mostra que a carga crítica para o arrancamento do revestimento aumenta para uma temperatura de pós - tratamento igual a 600°C e que para 400°C houve pouca variação desta carga crítica em relação a condição como depositado. Na figura 2.1.16 é possível ver a camada interdifundida, formando uma nova fase na interface substrato/revestimento.

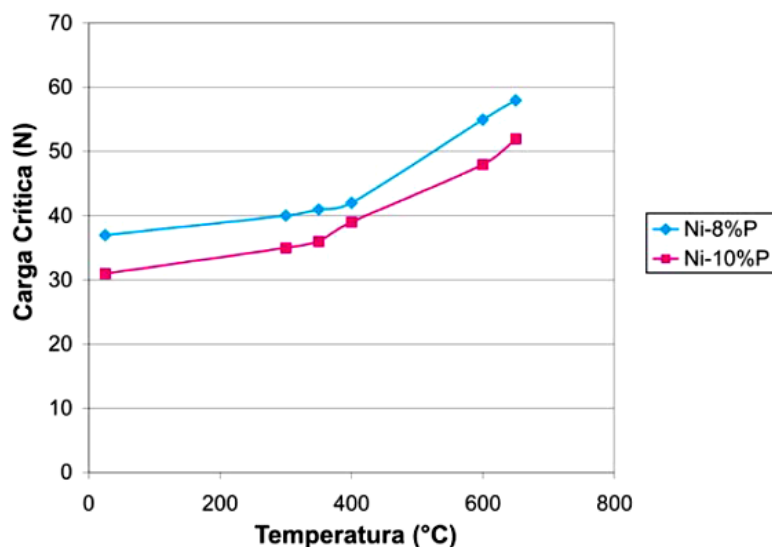


Figura 2.6.10 – Variação da carga crítica com a temperatura de tratamento térmico.

Fonte: [Sade 2006]

Várias configurações de contato tem sido empregadas para se avaliar a resistência ao desgaste dos revestimentos de NiP. No entanto as técnicas pino no disco, esfera no disco e bloco sobre anel são as configurações mais usadas [Sahoo 2011].

Na figura 2.6.11, é possível verificar a variação do desgaste em relação as condições de pós tratamento do revestimento para o método “Taber abraser”. Neste caso a condição do revestimento como depositado apresentou a maior taxa de desgaste e o revestimento tratado a 400°C apresentou a menor taxa de desgaste. Se analisarmos a taxa de desgaste para os revestimentos tratados a 600°C, podemos verificar que não parece haver uma correlação entre o desgaste do revestimento com sua dureza, pois há uma diferença considerável entre os valores de dureza, mas a taxa de desgaste permanece praticamente inalterada. O mesmo ocorre quando comparamos o revestimento com 8,5% P, na condição como depositado e o revestimento tratado a 600°C, apresentam praticamente a mesma dureza, figura 2.6.12, 650 HV, mas taxas de desgaste bem distintas.

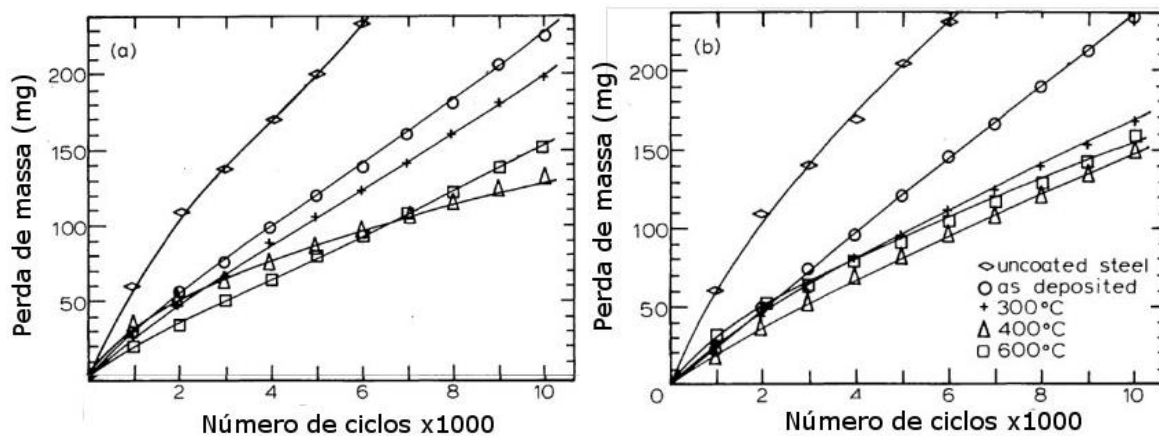


Figura 2.6.11 – Desgaste de revestimentos de níquel químico: a) 8,5%P; b) 12%P.

Fonte: [Gawne 1987]

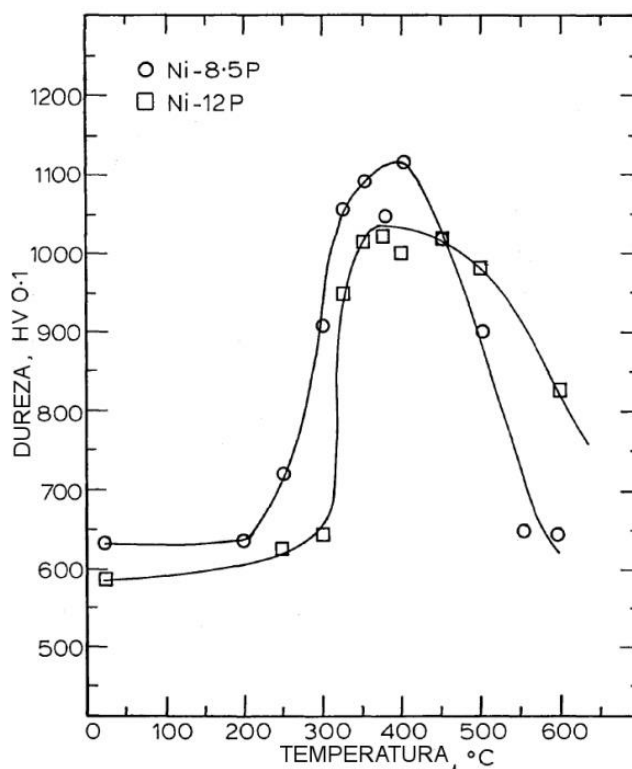


Figura 2.6.12 – Variação da dureza em função da temperatura de tratamento térmico para revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo.

Fonte: [Gawne, 1987]

Altas taxas de desgaste foram obtidas por Gawne [Gawne, 1987], através do método pin-on-flat, figura 2.6.13, mudando para um desgaste moderado quando é realizado tratamento térmico do revestimento. Desgaste adesivo e extrema

deformação plástica foram os principais mecanismos determinado para os revestimentos na condição como depositado, já para os revestimentos tratados termicamente, o desgaste por abrasão foi o mecanismo predominante [Sahoo 2011, Gawne 1987, Taheri 2001]

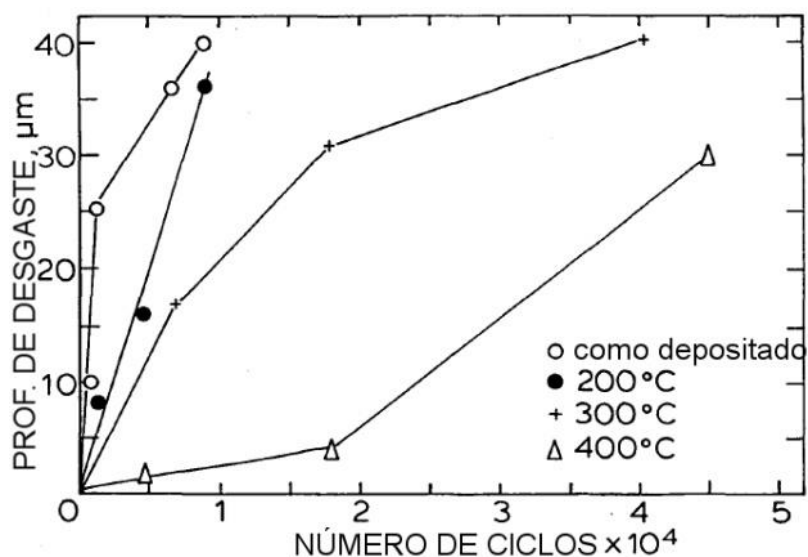


Figura 2.6.13 – Taxa de desgaste para revestimentos de NiP com 8,5% P pelo método de ensaio “pin-on-flat”.

Fonte: [Gawne, 1987]

Na figura 2.6.14a temos a variação do coeficiente de atrito em função da distância percorrida. O coeficiente de atrito apresenta um aumento gradual para as amostras tratadas termicamente, o que não acontece com as amostras na condição como depositado. Este comportamento é somente visualizado para pequenas distâncias de deslizamento (figura 2.6.24b). De acordo com Staia [Stia 1996] e Gawne [Gawne 1987], isto pode atribuído a variações na área de contato entre as partes e também devido às tensões de cisalhamento e a consequente formação de “debris” para cada condição avaliada. Alguns autores [Taheri 2001, Mallory 1990], indicam que o coeficiente de atrito não sofre alterações em função do teor de fósforo no revestimento.

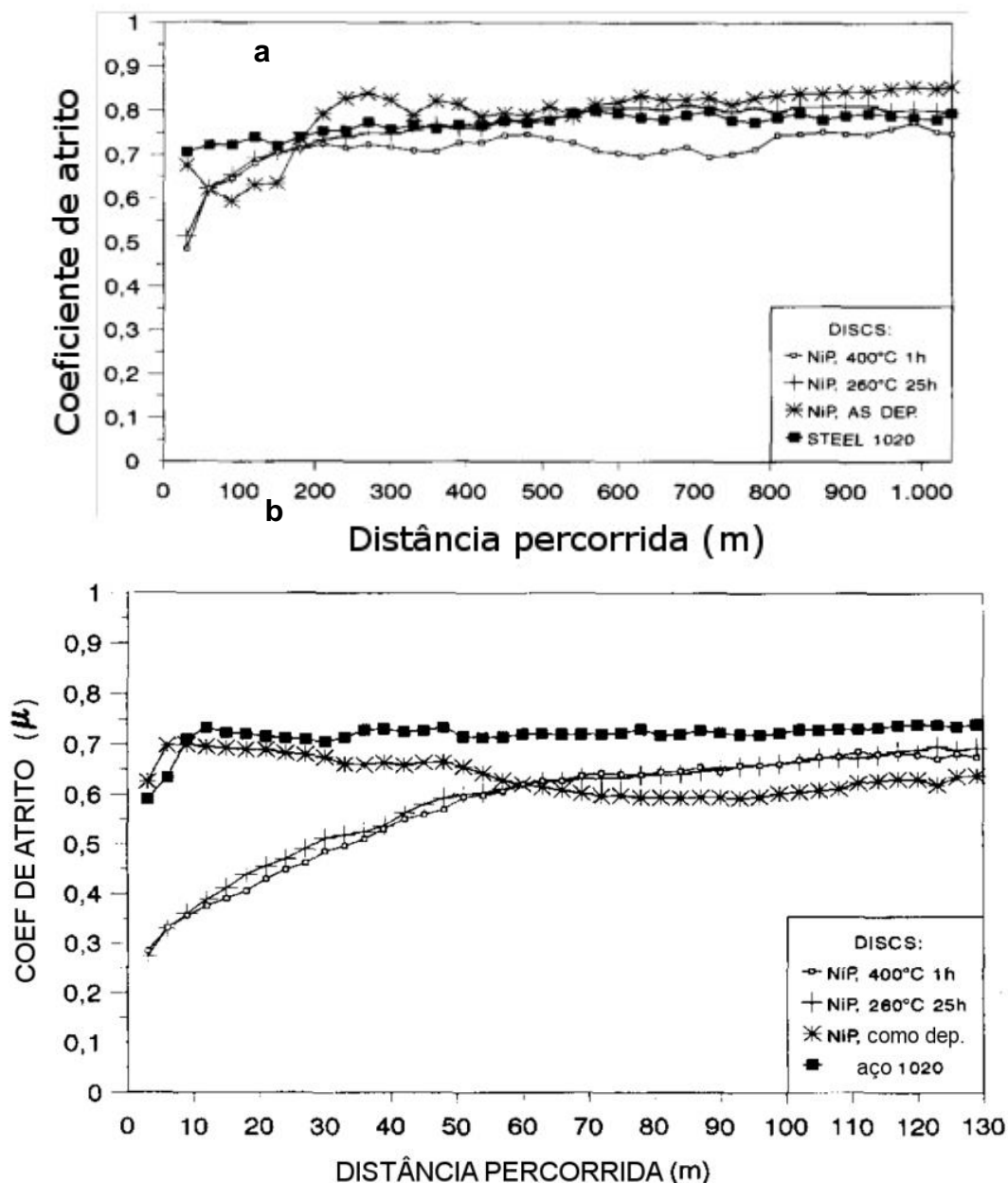


Figura 2.6.14 – Relação entre o coeficiente de atrito e a distância percorrida usando o teste “pin-on-disc”.

Fonte: [Staia 1996]

He [He 2014], estudou o desgaste de revestimentos de Ni-W-P em soluções de 3,5% de NaCl e em água deionizada. A taxa de desgaste aumenta suavemente para tratamentos até 200°C e diminui quando tratadas até 400°C (figura 2.6.15), tanto em solução salina quanto em água deionizada e volta a subir quando tratadas a 600°C. É interessante notar que a taxa de desgaste é maior na solução de NaCl do que na água deionizada até temperatura de tratamento igual a 400°C, e ocorre o inverso quando o tratamento é realizado a 600°C.

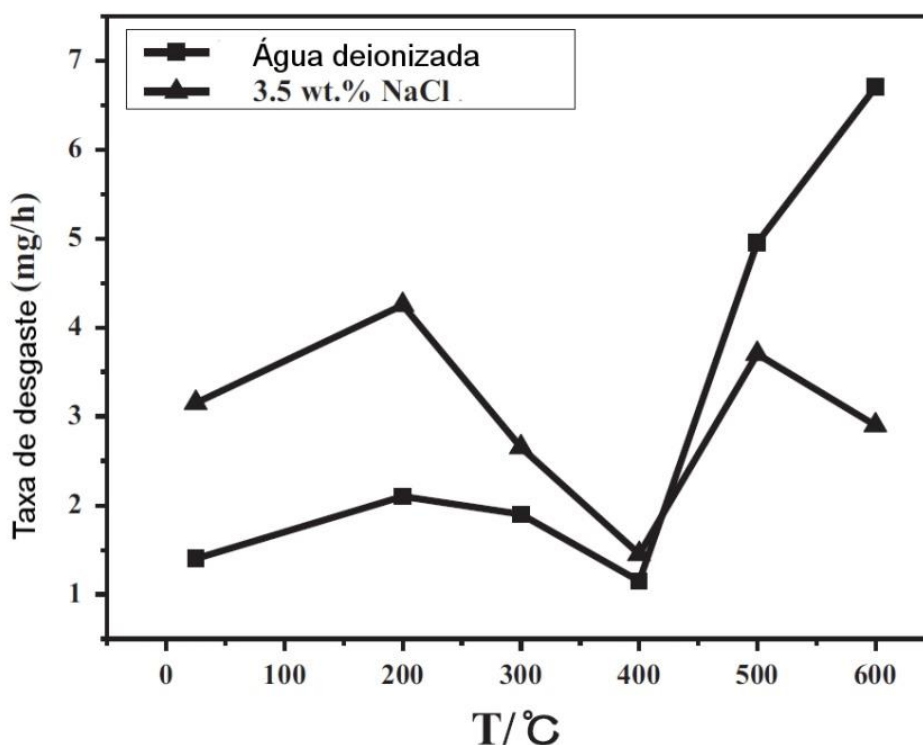


Figura 2.6.15 – Taxa de desgaste em água deionizada e solução 3,5% de NaCl, de revestimentos de Ni-W-P em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Fonte: [He 2014].

Alguns estudos foram realizados em substratos como ligas de magnésio [Liu 2006], ligas de alumínio [Rajendran 2010], compósitos [Lee 2011] e de forma geral o uso de revestimentos de NiP melhoraram a resistência ao desgaste em ambientes corrosivos, e esta resistência aumenta com o aumento da espessura do depósito e conteúdo de fósforo e com a diminuição da rugosidade do revestimento.

2.6.3 Comportamento Tribológico dos Revestimentos Duros

A figura 2.6.16a mostra a variação do coeficiente de atrito (COF) para revestimentos de AlCrN, com diferentes quantidades de alumínio [Sanchez 2010]. A curva de COF apresenta dois estágios: 1) o COF inicia a valores baixos, 0,2 a 0,3 aproximadamente, e rapidamente aumenta para 0,7 a 0,85 seguido por uma diminuição para o COF no estágio 2, esta variação pode ser atribuída ao período de “running-in” [Sanchez 2010, Mo 2008, Beliardouh 2015] no qual ocorrem a quebra dos picos referentes a rugosidade de ambas as partes, conduzindo a formação de

“debris”. 2) definido como um período onde o COF permanece praticamente constante. As figuras 2.6.16b indica que o COF depende da quantidade de alumínio no revestimento. Neste caso sugere-se que esta variação está relacionada com o mecanismo de atrito, modelo proposto por Archard [Sanchez 2010 apud Archard]. De acordo com este modelo o COF tende a diminuir para revestimentos com baixa rugosidade e alta dureza, verificando-se, em paralelo, a variação do COF durante o período de regime estacionário, indicando um mecanismo abrasivo. Já para revestimento com baixa dureza um mecanismo adesivo deve ser observado devido a presença de debris na região de contato entre as duas superfícies, causando sulcos na trilha de desgaste.

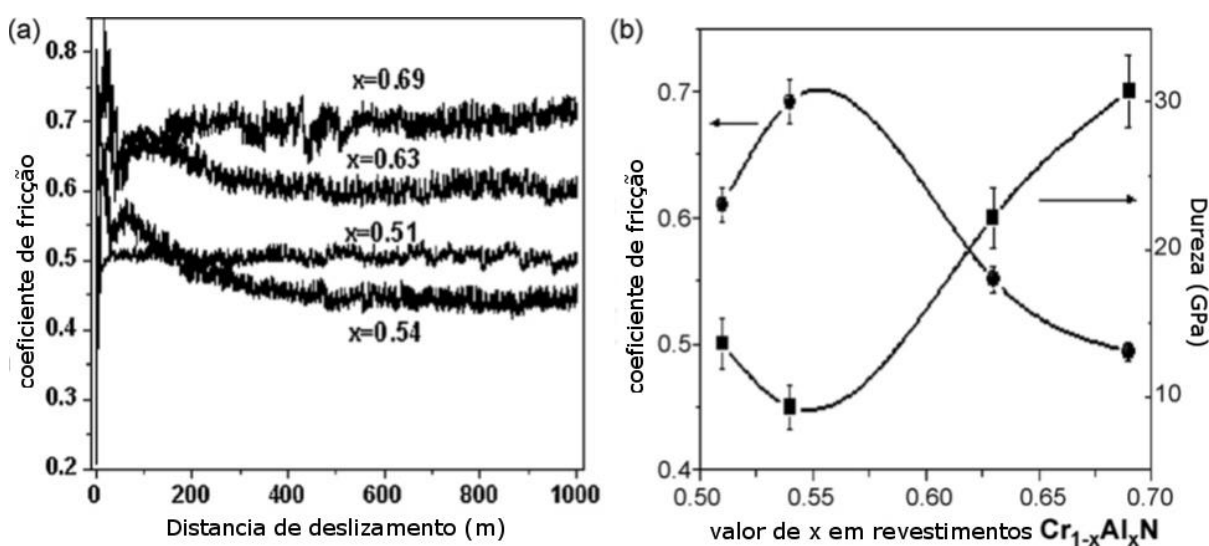


Figura 2.6.16 - (a) Coeficiente de atrito em função da distância percorrida, e (b) coeficiente de atrito e dureza em função do teor de alumínio.

Fonte: [Sanchez 2010].

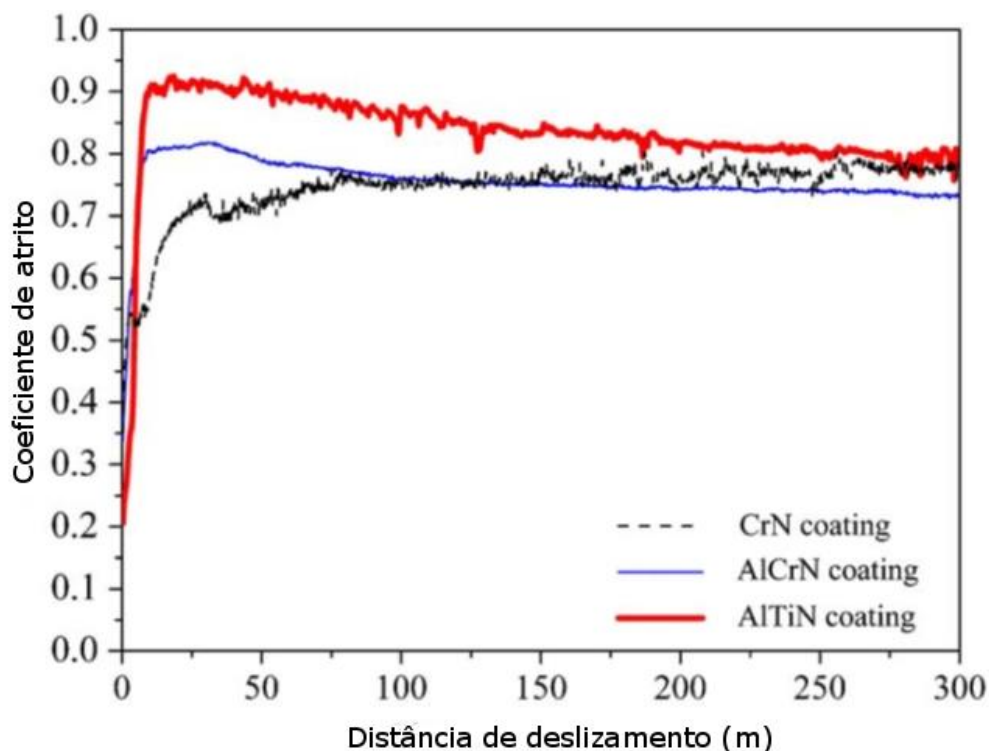


Figura 2.6.17 – Coeficientes de atrito para revestimento de nitreto em função da distância percorrida.

Fonte: [Mo 2009].

Mo et al [Mo 2009], comparou o comportamento em relação ao desgaste de diferentes revestimentos a base de nitreto através do método esfera no plano. A figura 2.6.17 mostra a variação do COF, sendo que, após atingirem a região de regime estacionário os revestimentos ternários apresentaram uma diminuição gradativa, enquanto que o revestimento de CrN estabilizou. Isto pode ser atribuído a diferentes características dos “debris” formados no estágio 1, e em função da dureza do revestimento, como comentado anteriormente. Ainda para este método de ensaio de desgaste, Mo et al [Mo 2009] encontrou que o revestimento de CrN apresentou melhor resistência ao desgaste seguido por AlCrN, e ambos apresentaram alta eficiência na remoção dos “debris” da trilha de desgaste. Quando se utiliza o método de microabrasão para se determinar a resistência ao desgaste dos revestimentos (figura 2.6.18) o revestimento de AlCrN apresentou melhores resultados.

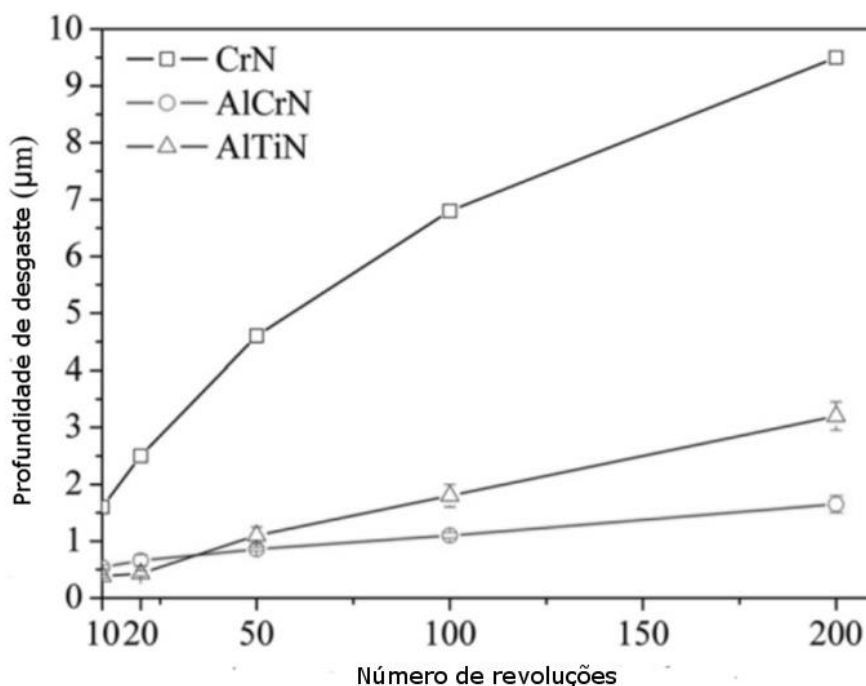


Figura 2.6.18 – Comparação do desgaste abrasivo entre três tipos de revestimentos duros.

Fonte: [Mo 2013].

De acordo com a figura 2.6.18, verifica-se um maior desgaste para os revestimentos de CrN e o AlCrN mostrou uma melhor resistência ao desgaste comparado ao TiAlN. Muito provavelmente devido ao fato de que nos revestimentos de AlCrN não foi verificada deformação plástica nem micro trincas e nos revestimentos de TiAlN, ocorreu deformação plástica e microindentações, isto é, o AlCrN apresenta uma maior módulo de elasticidade e menor coeficiente de atrito.

O uso de sistema DUPLEX foi estudado por diversos autores [Batista 2002, Vetter 1999, Silva 2004]. Nestes casos faz-se o uso de uma camada nitretada prévia a deposição do revestimento duro. Estes apresentaram uma maior rugosidade superficial do que os revestimentos com uma camada, atribuído ao bombardeamento iônico do substrato durante o processo de nitretação a plasma.

A figura 2.6.19 mostra uma comparação de revestimentos duros com e sem uma camada nitretada. Os resultados obtidos indicam que os tratamentos duplex apresentam uma melhor resistência ao desgaste, atribuído principalmente ao suporte mecânico fornecido pela camada nitretada.

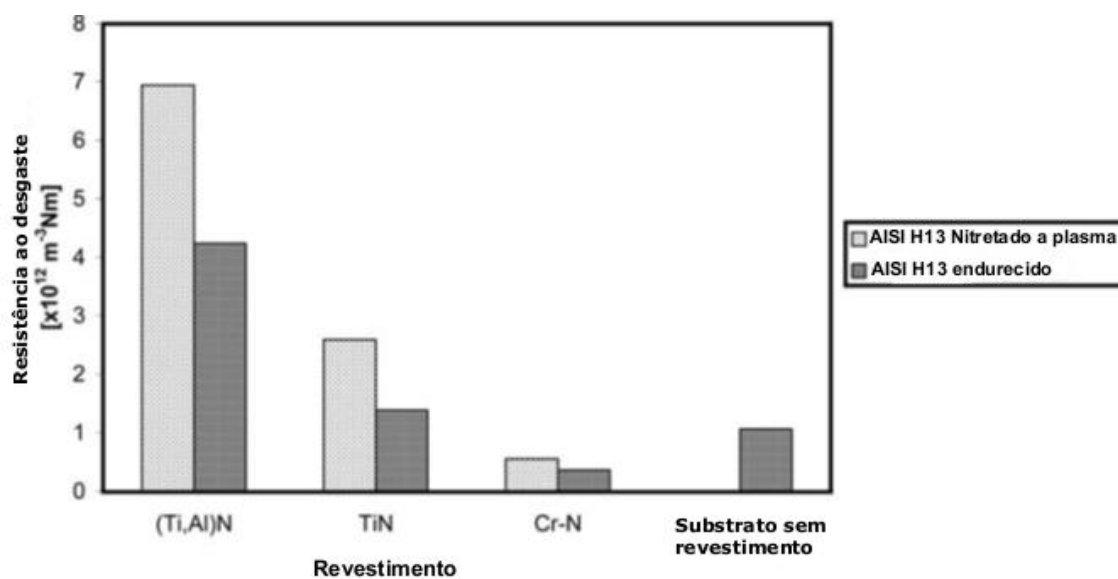


Figura 2.6.19- Resistência ao desgaste dos revestimentos de camada única e duplex.

Fonte: [Batista 2002].

[Duh,1993] testou aderência de revestimentos de TiN com uma camada intermediária de NiP. O teste realizado foi do tipo “pull tester”. A tabela 2.6.1 mostra os resultados obtidos, indicando que a presença da camada de NiP aumenta a adesão dos revestimentos de TiN em substratos de aço carbono.

Tabela 2.6.1 – Tensão de adesão de revestimentos de TiN com camada intermediária de NiP em substratos de aço carbono

Amostra	TiN/Ni ₃ P/Fe					TiN/Fe
	P (wt %) na camada intermediária de Ni-P	11	10,1	9	7,6	6,7
Adesão (kg/cm ²)	1050 ^a	991 ^a	1040 ^a	1027 ^a	896 ^a	720 ^b

^a Falha ocorre na camada de epoxy.

^b Falha parcial ocorre no filme de TiN

Fonte: [Duh, 1993]

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAL DO SUBSTRATO

O aço 4340 foi utilizado como substrato para a deposição dos revestimentos a serem estudados. A tabela 3.1 mostra a composição química deste aço.

Tabela .3.1 – composição química (% em massa) do aço AISI/SAE 4340

C (%)	Mn (%)	Mo (%)	Cr (%)	Si (%)	Ni (%)
0,38-0,43	0,75-1,0	0,15-0,25	0,8-1,1	0,15-0,35	1,65 – 2,00

Fonte: Autoria própria

O aço foi recebido em barras com diâmetro de 25,4 mm. Estas barras foram cortadas, por eletroerosão a fio, em discos com espessuras de 10 mm.

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TÊMPERA E REVENIMENTO DO SUBSTRATO

As amostras do aço foram tratadas termicamente com objetivo de se obter uma dureza em torno de 45 HRC. A tempera consistiu no aquecimento a 870°C por 1 hora e posterior resfriamento em óleo, seguido de um revenimento a 370°C por 2 horas.

3.3 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

Após o tratamento térmico os discos foram lixados com lixas de SiC na sequência #200 #320 #600 #800 #1200, para se obter uma rugosidade (Ra) de aproximadamente 0,1 µm.

3.4 NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação a plasma no aço AISI/SAE 4340 foi realizado na empresa SDS Plasma, com as condições especificadas na tabela 3.2, com objetivo de minimizar a formação da camada branca. Este processo de nitretação foi realizado segundo os parâmetros estabelecidos por Souza [Souza 2011].

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na nitretação do aço 4340

Tempo	6 horas
Composição da mistura gasosa	75% Nitrogênio 25% Hidrogênio
Temperatura	470°C
Pressão	2 torr

Fonte: Autoria própria

Após o processo de nitretação, as amostras foram novamente lixadas com lixas de SiC granulometria de #1200, para a deposição dos revestimentos de NiP e Alcrona-PRO®.

3.5 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO NiP

Para avaliar o revestimento de NiP, foi realizado o depósito com diferentes tempos de deposição: 0,5, 1, 2, 4 horas a fim de se obter espessuras de 7,0 µm, 15 µm, 30 µm e 55 µm, respectivamente, sobre substratos de aço nitretados e não nitretados.

A tabela 3.3 mostra a composição do banho que foi utilizada, a uma temperatura de deposição igual 90°C e pH do banho entre 4,5 e 5,5. Estas condições garantem uma taxa de deposição em torno de 15 µm/h, aproximadamente. Outro fator importante é a carga do banho que foi mantida em 0,67 dm²/L, isto é, área exposta para de deposição igual a 0,67 dm² para cada litro de solução.

Antes de depositar os revestimentos de NiP, as superfícies foram limpas com acetona em ultrassom durante 10 min, lavadas com água deionizada, imersas em solução de 1% de HCl por 10 segundos e lavadas com água deionizada.

Tabela 3.3 – Composição do banho utilizado para a deposição de Ni-P

Sulfato de Níquel	Hipofosfito de Sódio	Ácido Málico	Ácido Succínico	Hidróxido de Amônia	Tioréia
34 g/L	35 g/L	35 g/L	10 g/L	5% Vol.	1 ppm

Fonte: Autoria própria

Após a obtenção dos revestimentos, estes foram submetidos ao pós tratamento térmico de interdifusão (PHT), durante 10 horas a 400°C e a 610°C.

3.6 REVESTIMENTO AlCrN

O revestimento de AlCrN foi o revestimento comercial conhecido como Alcrona-PRO®, realizado na empresa Oerlikon Balzers com sede em São José dos Pinhais – PR, segundo o processo Alcrona - PRO® .

OBS: Os revestimentos de Alcrona-PRO® foram depositados sobre os revestimentos de NiP com espessuras de 30 µm, selecionados com base nos resultados obtidos na caracterização microestrutural e mecânica destes revestimentos.

3.7 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras revestidas somente com NiP foram classificadas de acordo com a figura 3.1 e identificadas na tabela 3.4.

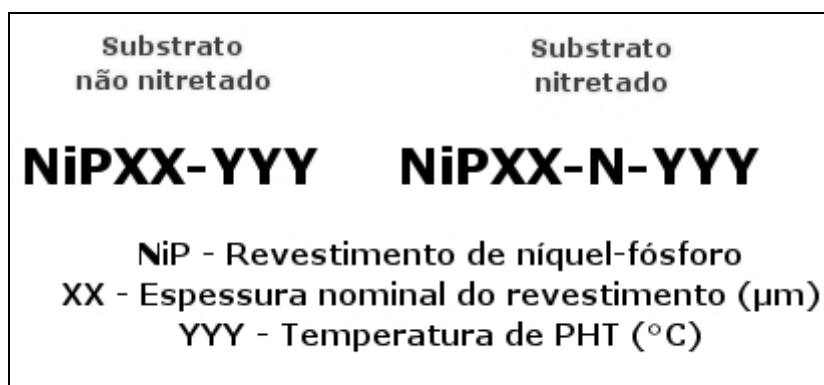


Figura 3.1 – Nomenclatura utilizada para as amostras revestidas com NiP.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.4 – Identificação das amostras revestidas com NiP sem PHT, com PHT a 400°C e a 610°C, com diferentes espessuras.

Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 7 µm) sem PHT	NiP7
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 15 µm) sem PHT	NiP15
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 30 µm) sem PHT	NiP30
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 60 µm) sem PHT	NiP60
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 7 µm) com PHT a 400°C	NiP7-400
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 15 µm) com PHT a 400°C	NiP15-400
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 60 µm) com PHT a 400°C	NiP60-400
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 7 µm) com PHT a 610°C	NiP7-610
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 15 µm) com PHT a 610°C	NiP15-610
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 610°C	NiP30-610
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 60 µm) com PHT a 610°C	NiP60-610
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 7 µm) sem PHT	NiP7-N
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 15 µm) sem PHT	NiP15-N
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 400°C	NiP30-400
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 30 µm) sem PHT	NiP30-N
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 60 µm) sem PHT	NiP60-N
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 7 µm) com PHT a 400°C	NiP7-N-400
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 15 µm) com PHT a 400°C	NiP15-N-400
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 400°C	NiP30-N-400
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 60 µm) com PHT a 400°C	NiP60-N-400
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 7 µm) com PHT a 610°C	NiP7-N-610
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 15 µm) com PHT a 610°C	NiP15-N-610
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 610°C	NiP30-N-610
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 60 µm) com PHT a 610°C	NiP60-N-610

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.5 – Identificação das amostras revestidas com Alcrona-PRO®

Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 30 µm) sem PHT + revestimento de Alcrona-PRO®	NiP/Alcrona
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 400°C + revestimento de Alcrona-PRO®	NiP400/Alcrona
Aço 4340 T/R com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 610°C + revestimento de Alcrona-PRO®	NiP610/Alcrona
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 30 µm) sem PHT + revestimento de Alcrona-PRO®	TRIPLEX
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 400°C + revestimento de Alcrona-PRO®	TRIPLEX400
Aço 4340 T/R e nitretado com revestimento de NiP (espessura 30 µm) com PHT a 610°C + revestimento de Alcrona-PRO®	TRIPLEX610
Aço 4340 T/R e nitretado + revestimento de Alcrona-PRO®	DUPLEX

Fonte: Autoria própria

3.8 ENSAIOS DE MICRODUREZA

Através da microdureza Vickers, na seção transversal das amostras, foi determinado o perfil de dureza das amostras referente aos grupos da tabela 3.4, com espessura do revestimento de NiP de 30 µm. Para obtenção dos valores de dureza foi utilizada uma carga de 10 gf aplicada durante 15 segundos. Para avaliar a dureza das amostras com o revestimento Alcrona-PRO, através da espessura dos sistemas DUPLEX e TRIPLEX, tabela 3.5, foi utilizada a microdureza Knoop com carga crescente, de 10gf até 2000gf, aplicada durante 15 segundos, sobre a superfície do revestimento.

3.9 ENSAIO DE RISCO “SCRATCH TEST”

Os ensaios de risco foram realizados nas amostras das tabelas 3.4 e 3.5, com objetivo de avaliar a aderência dos sistemas NiP/Aço 4340 T/R nitretado e não nitretado e dos sistemas Alcrona-PRO/NiP.

Os ensaios de risco foram realizados em um equipamento da CSM Scratch Tester, instalado no laboratório de Tribologia da PUC-PR, pelo método de carga progressiva, Figura 3.2, de acordo com a norma ASTM 1624-05, com os parâmetros indicados na tabela 3.6. Foram avaliados neste ensaio os aspectos do risco, cargas críticas, força tangencial e deslocamento vertical. Este ensaio é utilizado para a

adesão de revestimentos cerâmicos sobre substratos metálicos, cerâmicos ou compósitos. Neste caso foi aplicado também sobre os revestimentos de NiP para uma avaliação qualitativa dos revestimentos.

Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados no ensaio de risco

Carga	progressiva até 75N
Velocidade de deslocamento	6 mm/min
Comprimento do risco	3 mm
Contra corpo	geometria Rockwell C com raio de 200 μ m

Fonte: Autoria própria

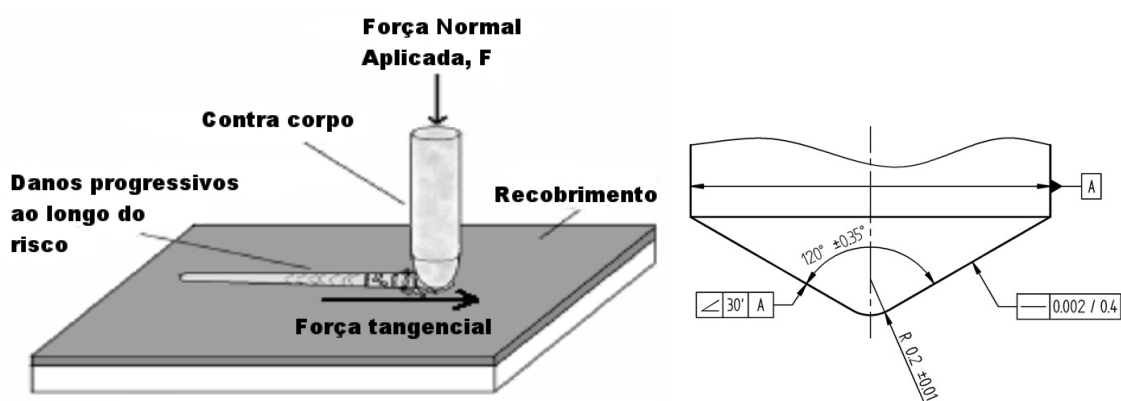


Figura 3.2 – Esquema do ensaio de risco identificando os principais parâmetros de ensaio e as características a serem avaliadas.

Fonte: [ASTM 1624-05]

3.10 ENSAIOS DE DESGASTE

Para a determinação da taxa de desgaste e o coeficiente de atrito foi utilizado o método “ball-on-disc” sem lubrificante, figura 3.3, conforme norma ASTM G99. A carga utilizada foi de 20 N com uma velocidade tangencial igual a 25 cm/s. Para cada amostra foram realizadas três ensaios com distâncias percorridas igual a 250, 500, 1000 m, sendo os raios (R) utilizados para cada distância de 7, 8 e 9mm respectivamente.

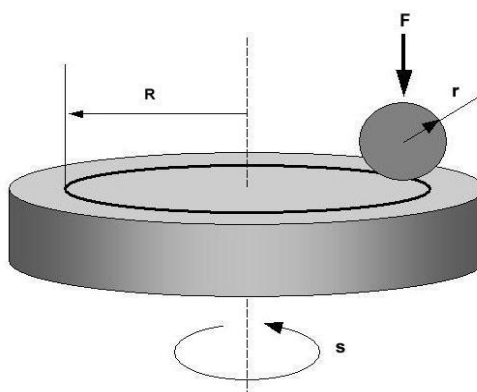


Figura 3.3 – Esquema do ensaio de tribologia.

Fonte: [ASTM G99]

A esfera utilizada foi de metal duro com 6 mm de diâmetro. Antes do início do ensaio tanto a superfície da amostra, quanto a esfera de metal duro foram limpas com acetona.

Este ensaio foi aplicado sobre o aço 4340 T/R nitretado com revestimento de NiP com 30 μm de espessura e sobre os sistemas DUPLEX e TRIPLEX.

3.11 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Para determinar a taxa de corrosão dos revestimentos e verificar sua eficiência na proteção ao substrato, foram realizados as seguintes técnicas de ensaio: potencial em circuito aberto, voltametria cíclica e névoa salina. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em todas as amostras com camada de NiP com espessuras iguais a 30 μm e os ensaios de névoa salina foram realizados apenas nos revestimentos com Alcrona-PRO e no substrato de aço 4340 T/R nitretado.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados nos equipamentos IviumStat XRe instalado no Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-PR e Gamry Reference 600, instalado no CT2M da Universidade do Minho, Portugal. Os ensaios de névoa salina foram realizados em uma câmara BASS 600 instalado no LACEM (Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais) – PUC-PR.

3.11.1 Potencial em Circuito Aberto

Para obtenção do potencial de circuito aberto, as amostras, com uma área exposta de 0,28cm², foram imersas em solução de 3,5% de NaCl durante 1 hora, para, em seguida, serem realizados os ensaios de voltametria cíclica.

3.11.2 Voltametria Cíclica

As curvas potenciodinâmicas foram realizadas em uma solução de 3,5% de NaCl, com uma área exposta da amostra igual a 0,28 cm². A velocidade de varredura utilizada foi de 1mV/s com início a um potencial de -500 mV em relação ao potencial de circuito aberto (E_{ocp}) e término a um potencial de 500 mV em relação ao E_{ocp} .

A célula eletroquímica utilizada, figura 3.4, foi do tipo 3 eletrodos, sendo o eletrodo de calomelano saturado o eletrodo de referência e o contra eletrodo um fio de platina.

A taxa de corrosão foi obtida pela resistência a polarização através do software IviumSoft e Echem Analyst.

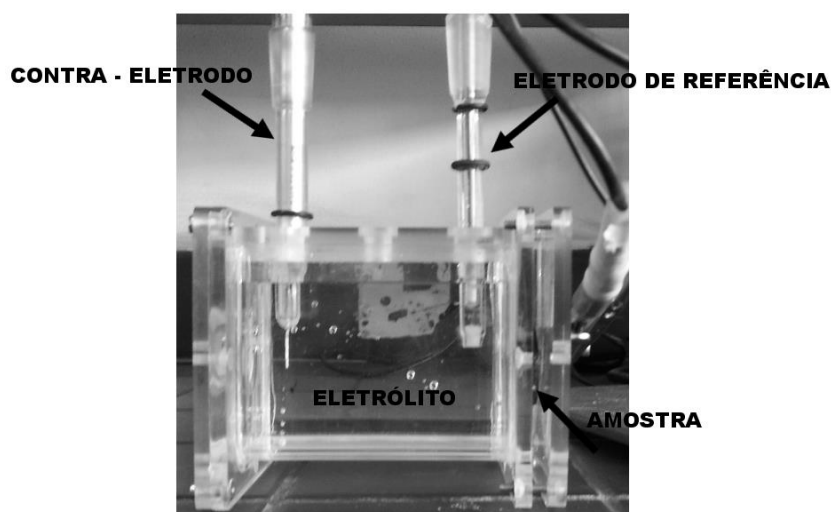


Figura 3.4 – Célula eletroquímica utilizada para os ensaios de circuito aberto e voltametria cíclica.

Fonte: Autoria própria

3.11.3 Névoa Salina

Os ensaios de névoa salina foram realizados de acordo com a norma ASTM B117 em um equipamento modelo BASS com temperatura no interior da câmara de 35°C e uma solução de 5% de NaCl com pH entre 6,5 e 7,0. A pressão de pulverização utilizada foi de 1,5 kgf/cm² para obter uma taxa de pulverização de 1 a 2 mL/h. Para cada condição de avaliação foram utilizadas 3 amostras com uma área exposta de 4,7 cm². Nas primeiras semanas de ensaio as amostras foram avaliadas a cada 36 horas de ensaio e depois a cada 72 horas até concluírem um tempo total de ensaio de 1000 horas. A cada avaliação das amostras também eram verificados o volume de solução pulverizado e o pH da solução.

3.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi utilizada para determinar as fases presentes no substrato de aço 4340 T/R nitretado e não nitretado, nos revestimentos de NiP, com espessuras de 30 µm, com diferentes condições de PHT e nos revestimentos de Alcrona – PRO.

O equipamento utilizado foi um Difractômetro Bruker D8 Discover, pertencente ao SEMAT – Serviços de caracterização de materiais, Universidade do Minho, Portugal, operando com radiação de cobre (Cu K α). Os difratogramas foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,04°/segundo e ângulo de varredura (2 θ) de 20 a 80°. A identificação dos picos foi feita com base em informações disponíveis na literatura e banco de dados da JCPDS-ICDD.

3.13 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados nos sistemas TRIPLEX e DUPLEX e nos revestimentos de NiP sobre o aço 4340 T/R nitretado. Estes ensaios foram realizados na Universidade do Minho em Guimarães, Portugal no CT2M – Centro de Tecnologia Mecânica e de Materiais, como parte do doutorado sanduiche. Para tanto foi utilizado um tribômetro CETR-UMT-2 conectado com um potenciostato

Voltalab PGZ 100. A célula eletroquímica, figura 3.5, utilizada tem configuração de dois eletrodos, um de referência SCE (Eletrodo Padrão de Calomelano) e outro de trabalho (amostra) com uma área exposta igual a 0,28 cm². Durante a realização dos ensaios de tribocorrosão foi medido o potencial em circuito aberto e o coeficiente de atrito. Os parâmetros de ensaios utilizados foram:

- comprimento de deslizamento: 3 mm
- método recíproco
- carga: 10 N
- frequência: 1 Hz
- velocidade de deslizamento: 6 mm/s
- solução : 3,5 % NaCl
- tempo de ensaio: 30 min
- tempo de estabilização: 90 min antes do ensaio
30 min após o ensaio
- contra corpo: esfera de Al₂O₃ com diâmetro de 10 mm
- limpeza ultrassom das amostras durante 10 min com acetona.

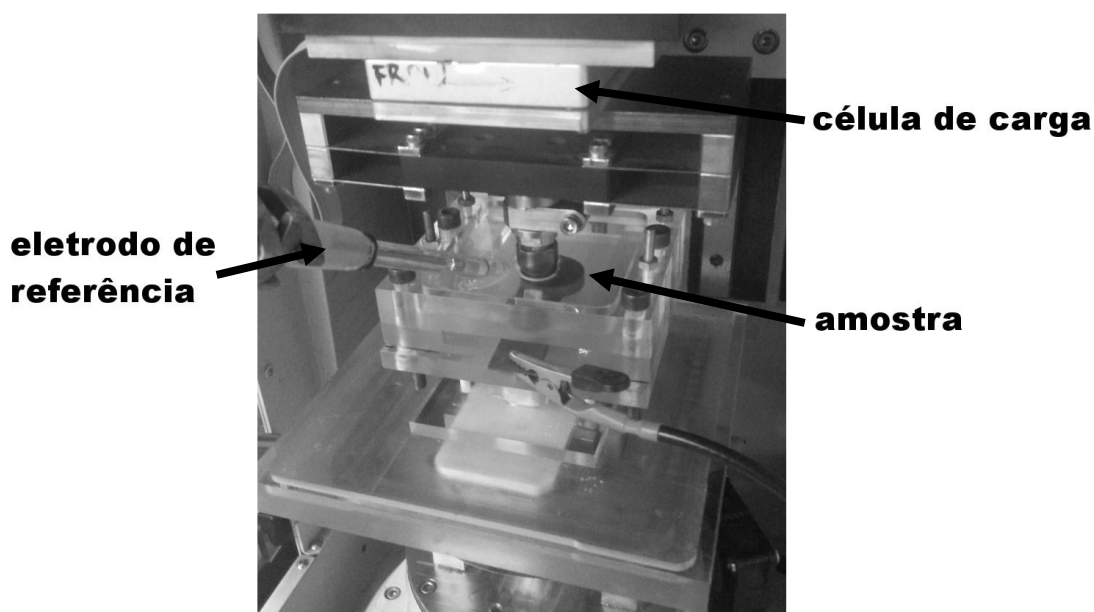


Figura 3.5 – Célula eletroquímica utilizada para os ensaios de tribocorrosão.
Fonte: Autoria própria

3.14 MICROSCOPIA ÓTICA E MEV/EDS

As técnicas de microscopia foram utilizadas para analisar tanto a superfície quanto a seção transversal dos revestimentos. As avaliações foram realizadas antes e depois dos ensaios de corrosão e tribocorrosão, bem como para avaliar os resultados dos ensaios de risco e tribologia. As análises foram realizados na Universidade do Minho em Guimarães, Portugal no CT2M – Centro de Tecnologia Mecânica e de Materiais utilizando um MEV NanoSEM - FEI Nova 200, no LACEM (Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais) – PUC-PR e no Laboratório de Microscopia no Departamento de Engenharia Mecânica da UTFPR – Campus Ponta Grossa, com o MEV Tescan VEGA 3 LM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DE NiP E AlCrN.

A taxa de deposição dos revestimentos de NiP, figura 4.1.1, não sofreram influência da presença da camada branca nas amostras nitretadas. A taxa de deposição depende apenas das condições do banho de deposição, tais como temperatura, pH, e composição, desde que se tenha realizado um processo de preparação da superfície do substrato, como comentado no item 3.5, para receber o depósito.

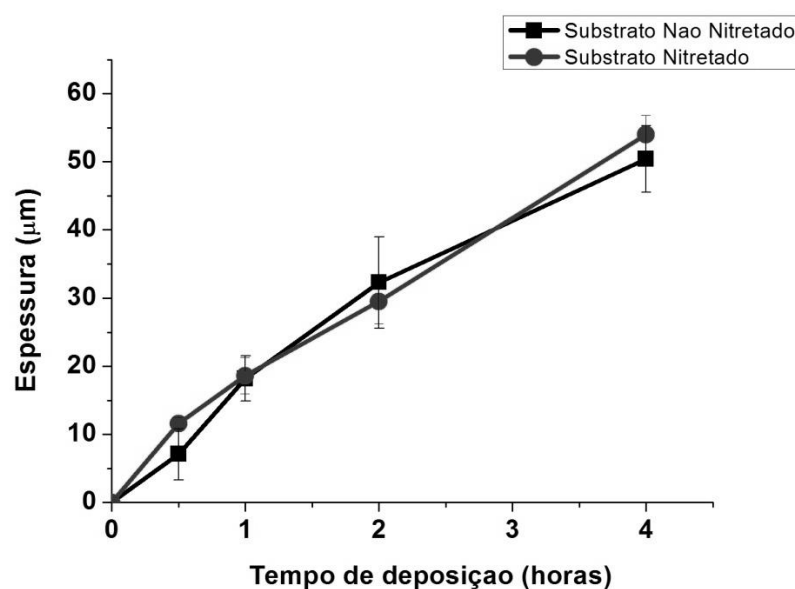


Figura 4.1.1 – Taxa de deposição do NiP para substratos de aço 4340 nitretados e não nitretados.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.1.2 compara as seções transversais dos revestimentos de NiP com 30 µm de espessura, com diferentes temperaturas de PHT, sobre o substrato não nitretado. Para a condição sem PHT (fig 4.1.2a) verifica-se um descolamento do revestimento, provavelmente durante o processo de corte e lixamento de preparo da amostra devido aos esforços e vibrações. Mas é um indício da baixa adesão do revestimento se comparado aos revestimentos tratados termicamente.

É importante notar as diferenças microestruturais apresentadas devido as diferentes temperaturas de PHT, tanto no revestimento quanto no substrato, pois estas mudanças são as principais razões na alteração das propriedades do

revestimento de NiP. A figura 4.1.3 mostra a difração de raio x dos revestimentos de NiP, tanto para o substrato nitretado quanto para o substrato não nitretado, pois as duas condições apresentaram o mesmo no DRX. O revestimento como depositado apresenta uma estrutura amorfa, enquanto que os revestimentos tratados a 400°C e 610°C, apresentam uma estrutura cristalina de uma matriz de níquel com precipitados de Ni₃P. Quando o revestimento de NiP é tratado a 610°C, ocorre a formação de uma camada óxida, NiO, densa e frágil, sobre a superfície do NiP. É esta camada que irá promover a melhor resistência à corrosão para esta condição de PHT.

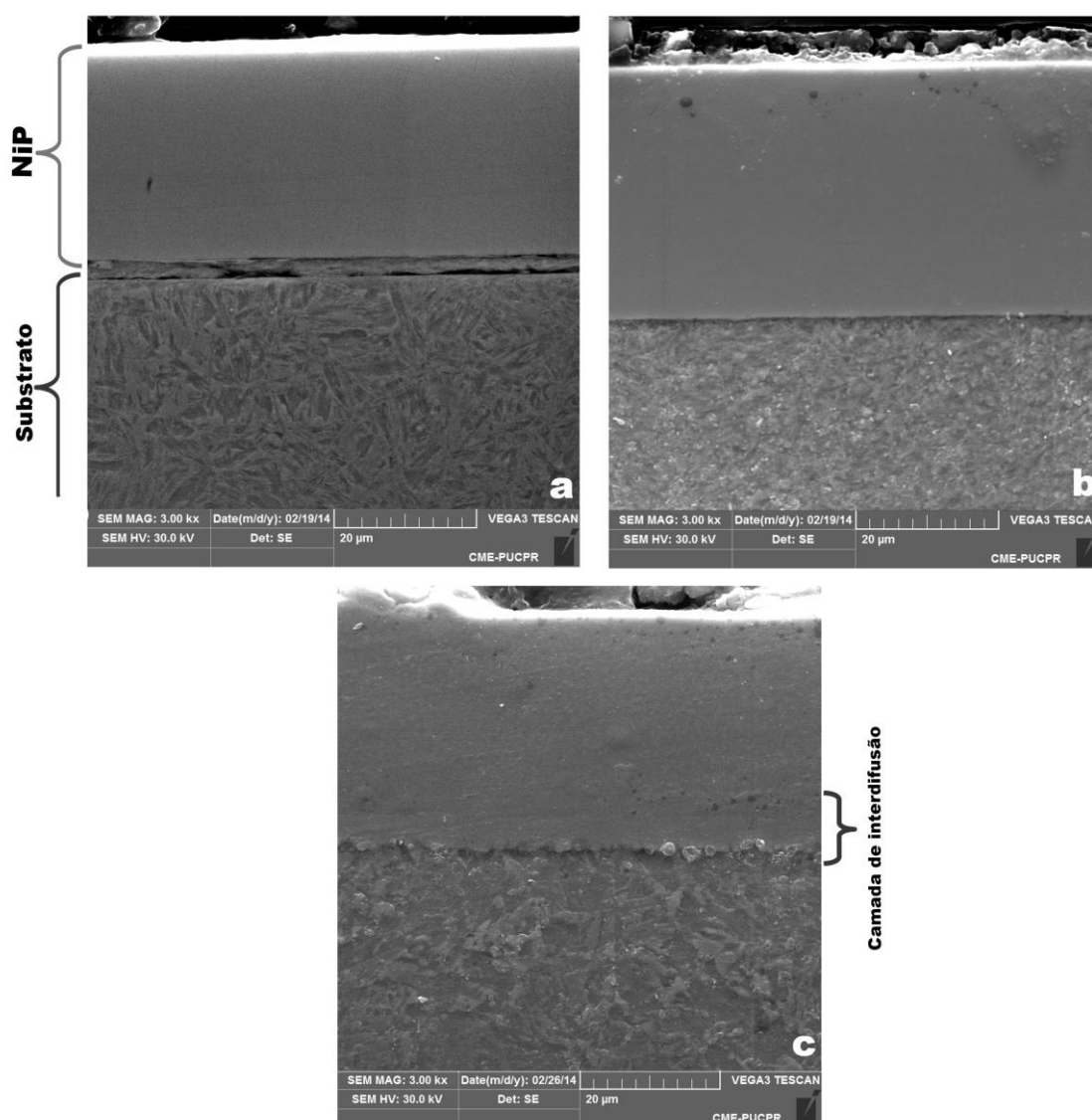


Figura 4.1.2 – Micrografias da seção transversal dos revestimentos de níquel sobre o aço 4340 T/R.

a)NiP30, b)NiP30-400 e c) NiP30-610.

Fonte: Autoria própria

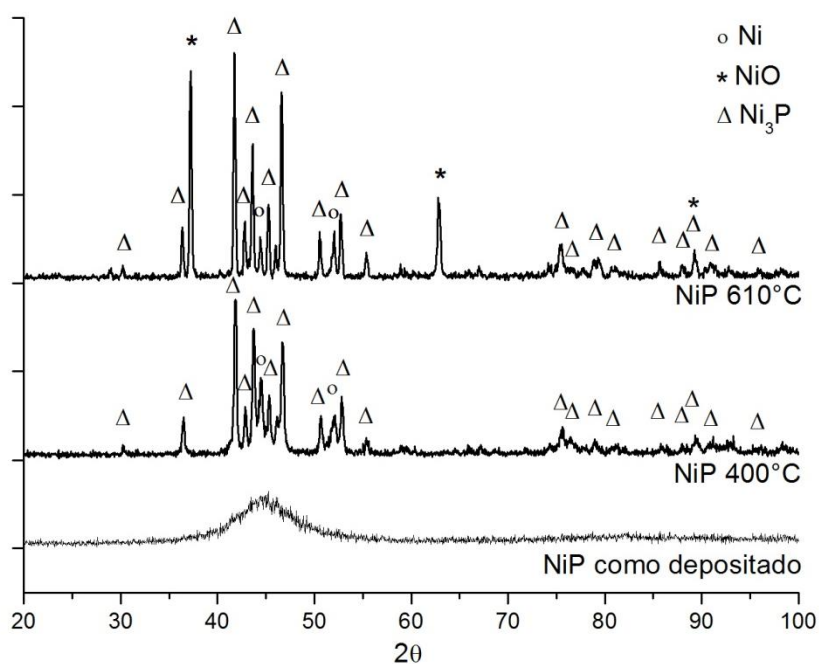


Figura 4.1.3 – Difração de raio-x para os revestimentos de NiP sobre o aço 4340T/R, nitretado e não nitretado.

Fonte: Autoria própria

Analisando os difratogramas pode-se verificar que os picos referentes a fase Ni_3P aparecem com maior intensidade quando as amostras foram tratadas a 610°C , indicando um maior quantidade de precipitados desta fase. Isto também é verificado quando analisamos a figura 4.1.4. Quando realizado o PHT a 400°C , não é possível verificar os precipitados de Ni_3P por serem muito pequenos, da ordem de 2nm [Apachitei 2002], indicando também que estes precipitados são coerentes, enquanto que para um PHT a 610°C ocorre a transformação para um precipitado não coerente aliado ao coalescimento destes precipitados, aumentando o seu tamanho, facilmente identificados pelas pequenas regiões mais claras no revestimento, na figura 4.1.4c.

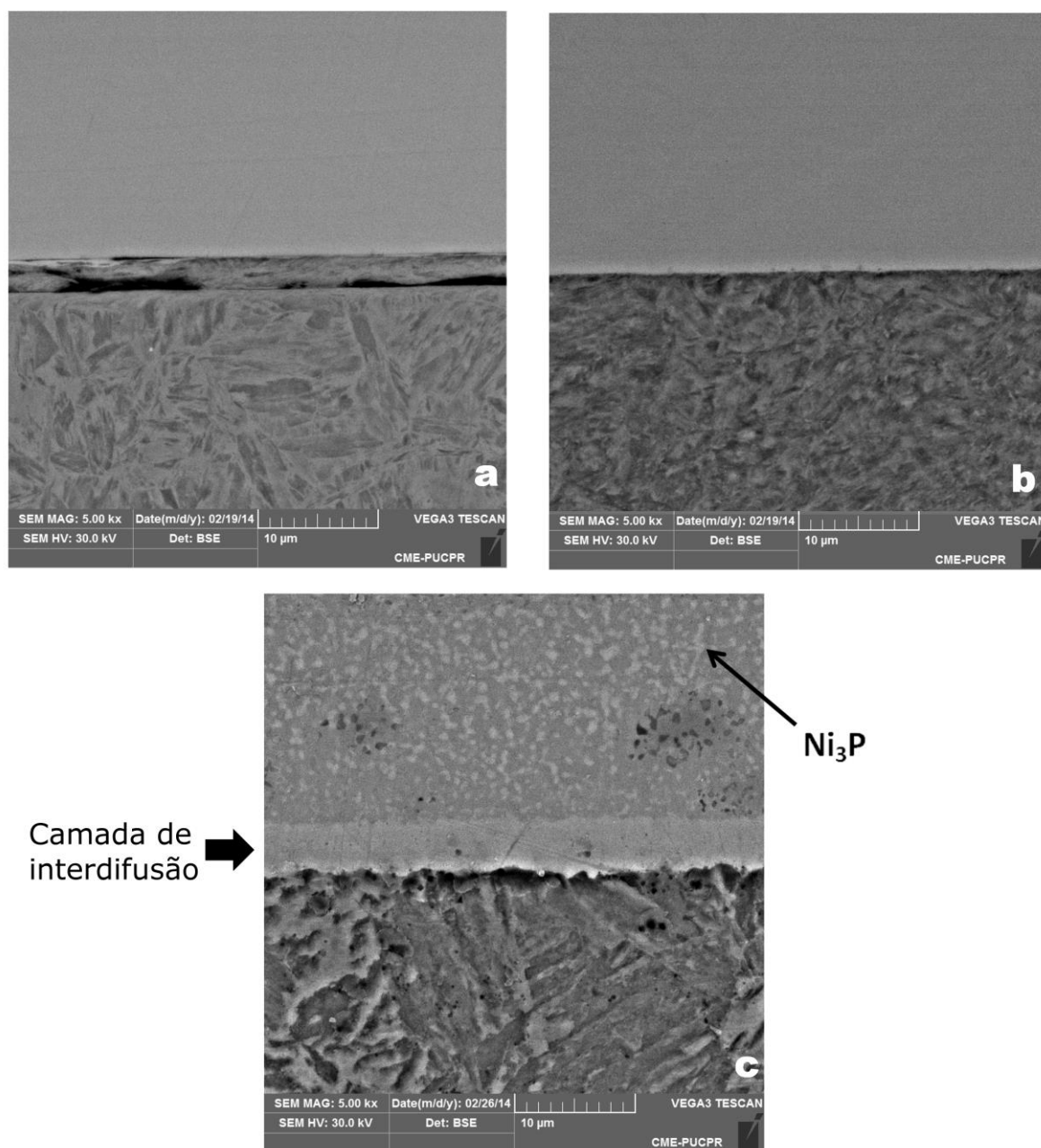


Figura 4.1.4 – Micrografias da seção transversal dos revestimentos de níquel sobre o aço 4340 T/R com um aumento de 5000x; a) NiP30, b) NiP30-400 e c) NiP30-610.

Fonte: Autoria própria

Na figura 4.1.4c, aparece uma camada entre o revestimento e o substrato. Esta é uma camada formada pela difusão de níquel no substrato e surge, conforme comentado no item 2.1.2.1.1, com tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 600°C e sua espessura depende tanto da temperatura quanto do tempo de tratamento. Neste caso a espessura da camada de difusão foi de 4,5 μm, aproximadamente.

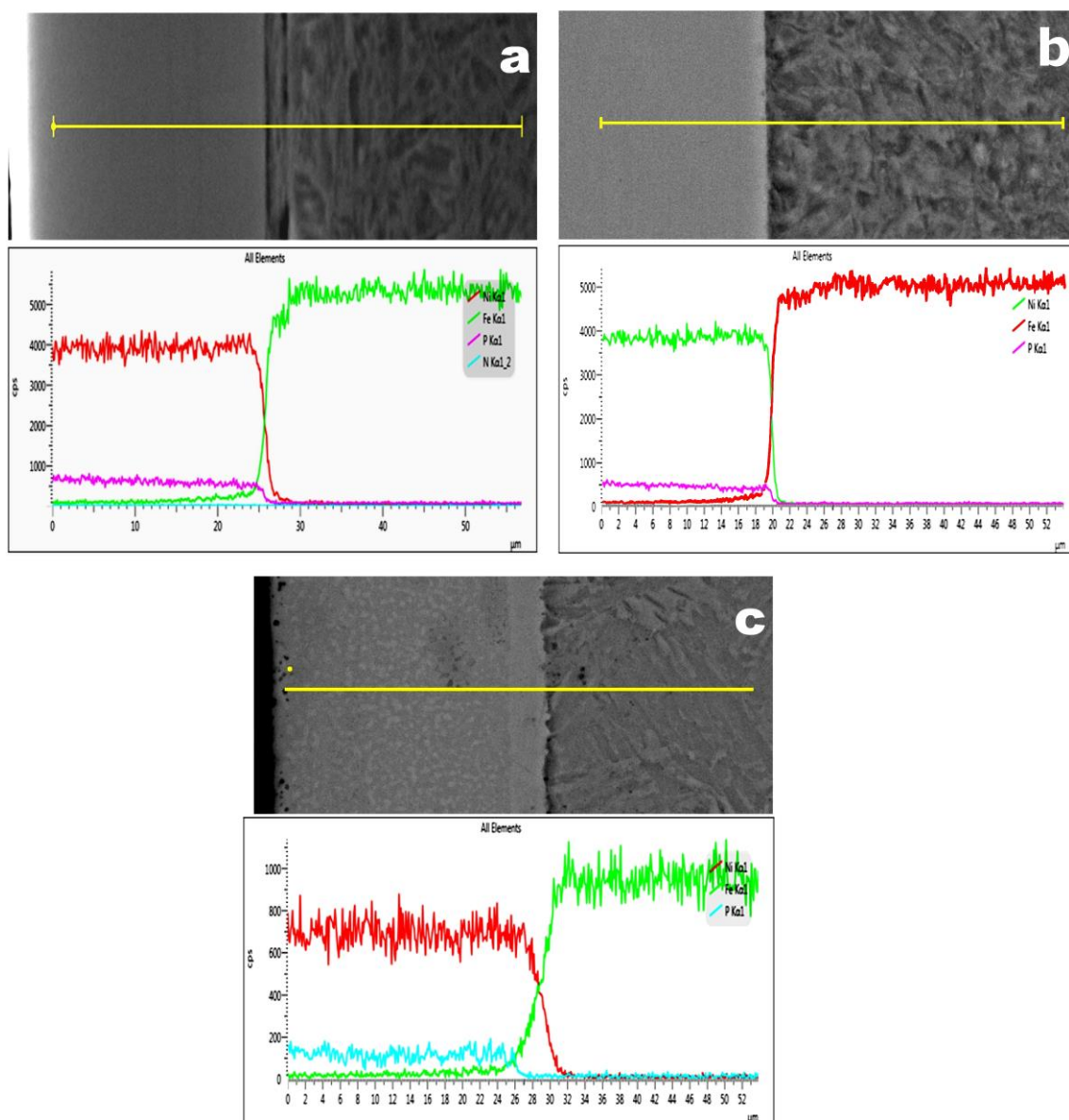


Figura 4.1.5 – Análise por EDS da composição dos revestimentos de NiP sobre o aço 4340 não nitretado. a) NiP30, b) NiP30-400 e c) NiP30-610.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.1.5 mostra a variação dos principais elementos que compõem o sistema avaliado. De acordo com estes resultados é possível confirmar a presença da camada de difusão, figura 4.1.5c, composta apenas de níquel e ferro. Alguns autores [Lo 1993, Parker, 1981; Beer, 1983], comentam que o fósforo se difunde em direção a superfície do revestimento, em função da baixa solubilidade de fósforo no ferro e na liga Fe-Ni e a tendência a formar o Ni_3P . Comenta-se ainda sobre um enriquecimento de fósforo próximo a superfície podendo originar a formação de P_2O_5

durante o PHT, não encontrado nos difratogramas. O teor de fósforo obtido no revestimento, medidos sobre a superfície, figuras 4.1.6, estão mostrados na tabelas 4.1.1. Verifica-se um valor maior de fósforo para a amostra NiP30-610, igual a 15,34% e 13,01% e 12,34% para as amostras NiP30 e NiP30-400, respectivamente. Comparando estes dados com a microestrutura da figura 4.1.4c, onde verifica-se que o tamanho dos precipitados de Ni_3P próximos a camada de difusão são menores, indício de que há uma menor quantidade de fósforo naquela região, é possível que tenha ocorrido a difusão de fósforo para a superfície do revestimento. Através da linha de composição da figura 4.1.5c, não é possível afirmar esta conclusão, mas também não é possível descartá-la devido ao ruído apresentado no gráfico.

Tabela 4.1.1 – Teores de níquel e fósforo para os revestimentos de NiP

Elem	NiP30		NiP30-400*		NiP30-610*	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
P	13.01	22.08	12,34	21,05	15,34	25,56
Ni	86.99	77.92	87,66	78,94	84,66	74,44

*valores obtidos sem a camada de óxido

Fonte: Autoria própria

O PHT realizado a 400°C e 610°C provocaram a formação de uma camada de óxido de níquel na superfície do revestimento. É possível verificar a presença deste óxido na figura 4.1.6c, para tratamentos a 610°C, sobre a superfície da amostra NiP30-610 e NiP30-N-610. Para as amostras NiP30-400 e NiP30-N-400 (figura 4.1.6b) o óxido formado sobre o revestimento não é aparente, devido a quantidade de óxido formado ser muito pequena. Ainda na figura 4.1.6b é possível verificar um defeito superficial no revestimento. Este defeito aparece em toda a superfície do revestimento. Quando um revestimento de NiP amorfo, condição como depositado para os teores de fósforo encontrados, são aquecidos a 400°C, ocorre a cristalização do revestimento e precipitação da fase Ni_3P . O Ni_3P promove o surgimento de microtrincas no revestimento e com a manutenção da temperatura de 400°C por 10 horas, possibilitou a propagação destas trincas provocando o defeito na superfície.

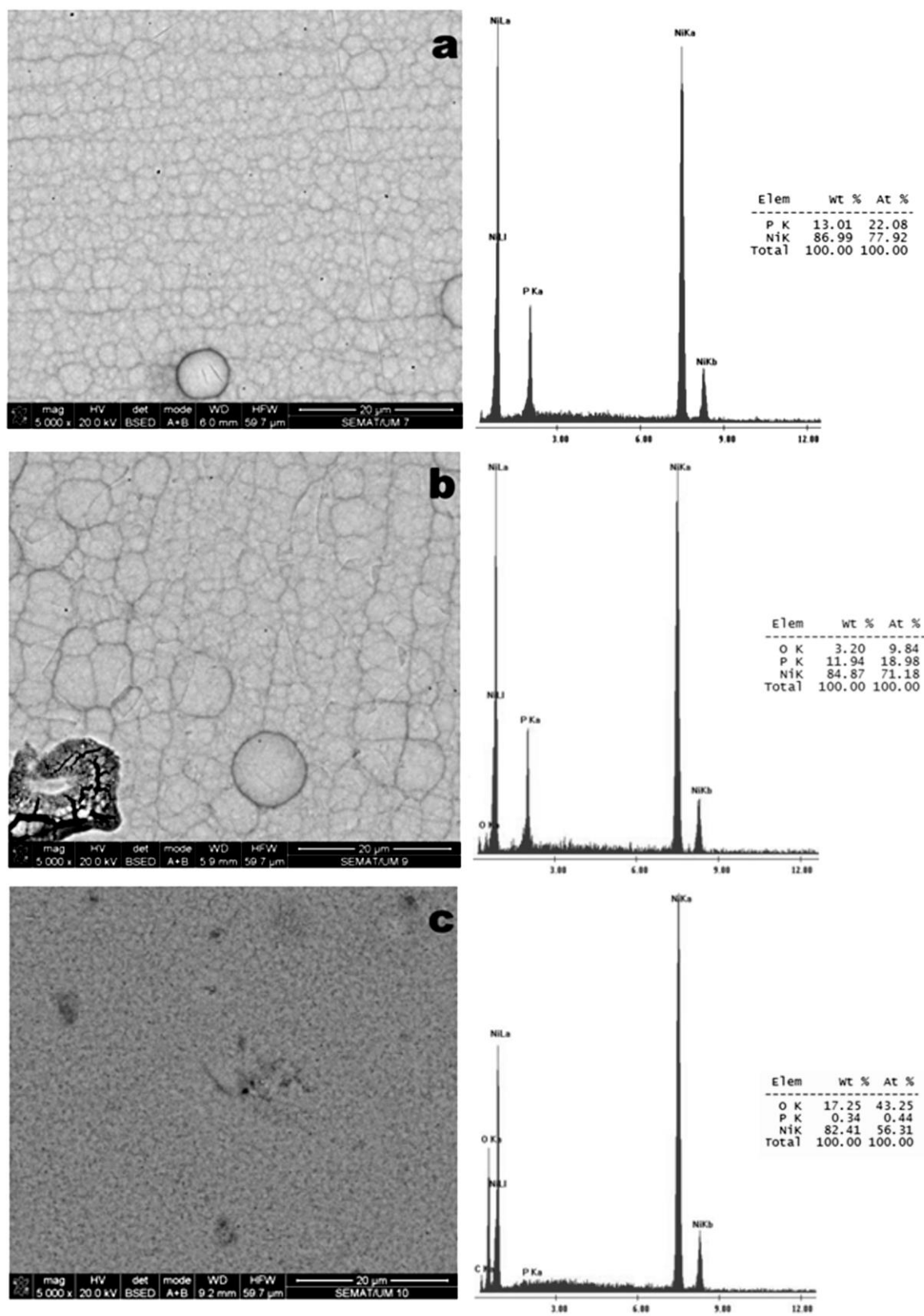


Figura 4.1.6 – Micrografias da superfície dos revestimentos de NiP. a) NiP30 e NiP30-N, b) NiP30-400 e NiP30-N-400 e c) NiP30-610 e NiP30-N-610.

Fonte: Autoria própria

Os revestimentos obtidos apresentaram uma característica nodular com estrutura semelhante a uma “couve-flor”. O tamanho dos nódulos do revestimento vai depender da quantidade de tiourea na composição do banho de deposição e, como consequência, da taxa de deposição do filme, pois a tiourea auxilia na oxidação do hipofosfito, gerando uma maior disponibilidade de elétrons para redução do níquel. Isto favorece um crescimento preferencial na direção Z do que nas direções X e Y, dando origem a forma e tamanho dos nódulos.

A microestrutura do substrato também foi alterada com os processos de PHT. Uma estrutura martensítica revenida é visualizada na amostra NiP30 (fig 4.1.4a), característico de um aço 4340 temperado e revenido, resultado da tempera e revenimento a 370°C, previamente ao processo de deposição do níquel.

A dureza final obtida pelo revenimento depende da temperatura e tempo de permanência nesta temperatura, sendo que o primeiro exerce maior influência no valor da dureza final. Na figura 4.1.7 podemos verificar esta constatação para o aço 4340, onde a maior variação de dureza ocorre em função da temperatura de revenimento.

Após a deposição do níquel sobre o substrato, as amostras passaram por um tratamento térmico a 400°C e 610°C, figuras 4.1.4.b e c. É possível verificar uma diminuição do tamanho das ripas na microestrutura, comparado com a figura 4.1.4a, quando o PHT foi realizado a 400°C. Atribui-se esta mudança a uma redistribuição de discordâncias, promovendo uma diminuição na densidade de discordâncias e na formação de grãos de ferrita na forma de ripas, processo semelhante ao de recuperação. A 610°C, inicia-se o processo de recristalização, sendo que para aços com alto teor de carbono e presença de cromo em sua composição este processo é mais lento e, neste caso, não ocorre a esferoidização da cementita. Outra possibilidade no desenvolvimento da microestrutura durante o revenimento é a precipitação de carbonetos de cromo [Martins 2002], principalmente a temperaturas acima de 600°C. De acordo com o difratograma apresentado na figura 4.1.8, que refere-se ao DRX dos substratos (foram retirados os revestimentos de NiP para a realização do DRX), não ocorre a formação de carboneto de cromo, indicando que houve apenas uma recuperação da microestrutura, a 400°C, e recristalização, a 610°C. Os picos indicando a presença de Fe_3Ni_2 é devido a resquícios da camada de interdifusão na superfície analisada.

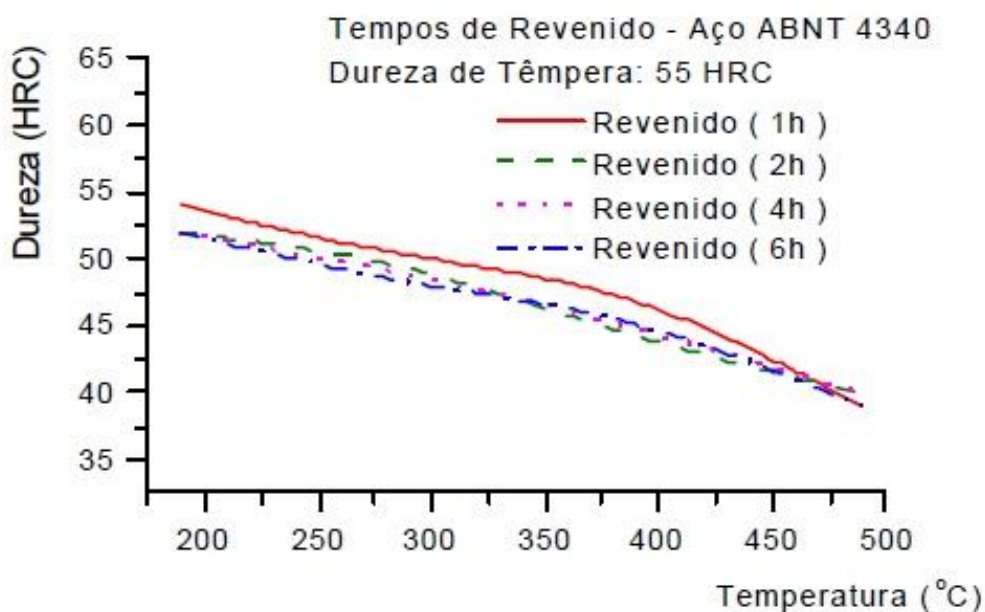


Figura 4.1.7 – Curvas de revenido para o aço 4340.

Fonte: [Martins 2002]

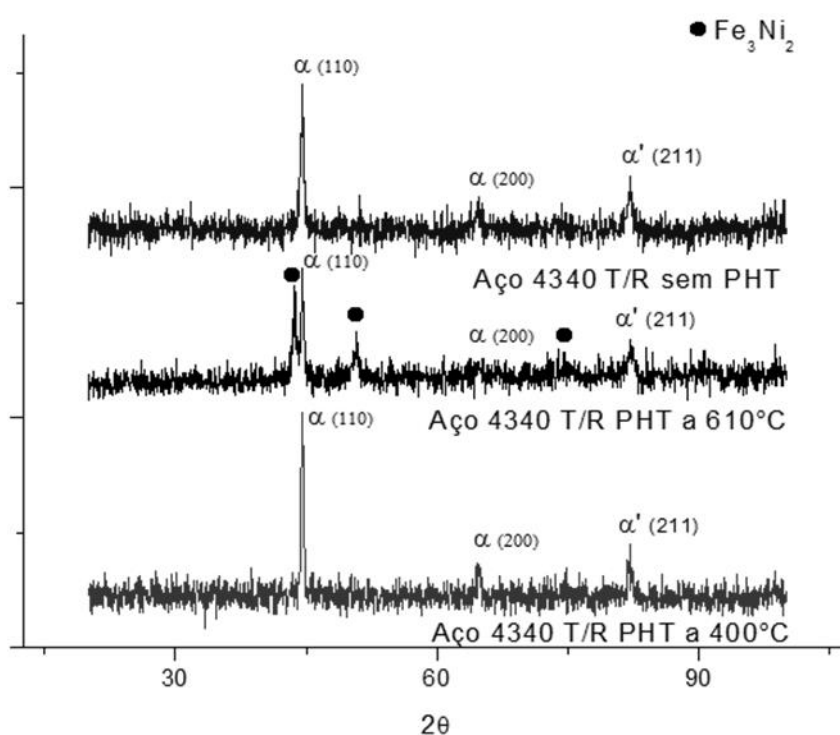


Figura 4.1.8 – Difração de raio-x para os substratos de aço 4340 T/R.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.1.9 mostra o revestimento de NiP com diferentes condições de PHT sobre o aço 4340 nitretado. Novamente o revestimento de NiP sem ser tratado termicamente mostrou baixa adesão do revestimento. Nas figuras 4.1.9 a e b pode-

se ver a camada branca formada na interface do substrato com o revestimento de NiP, já para o revestimento NiP30-N-610, aparece a camada de interdifusão, espessura de 6 μ m, mas não apresenta a camada branca típica de aços nitretados. O fato do substrato ter sido nitretado previamente a deposição de NiP não provocou mudanças na microestrutura do revestimento, quando comparado ao substrato não nitretado, já que a figura 4.1.3 apresenta a DRX dos revestimentos de NiP tanto para substratos nitretados quanto não nitretados.

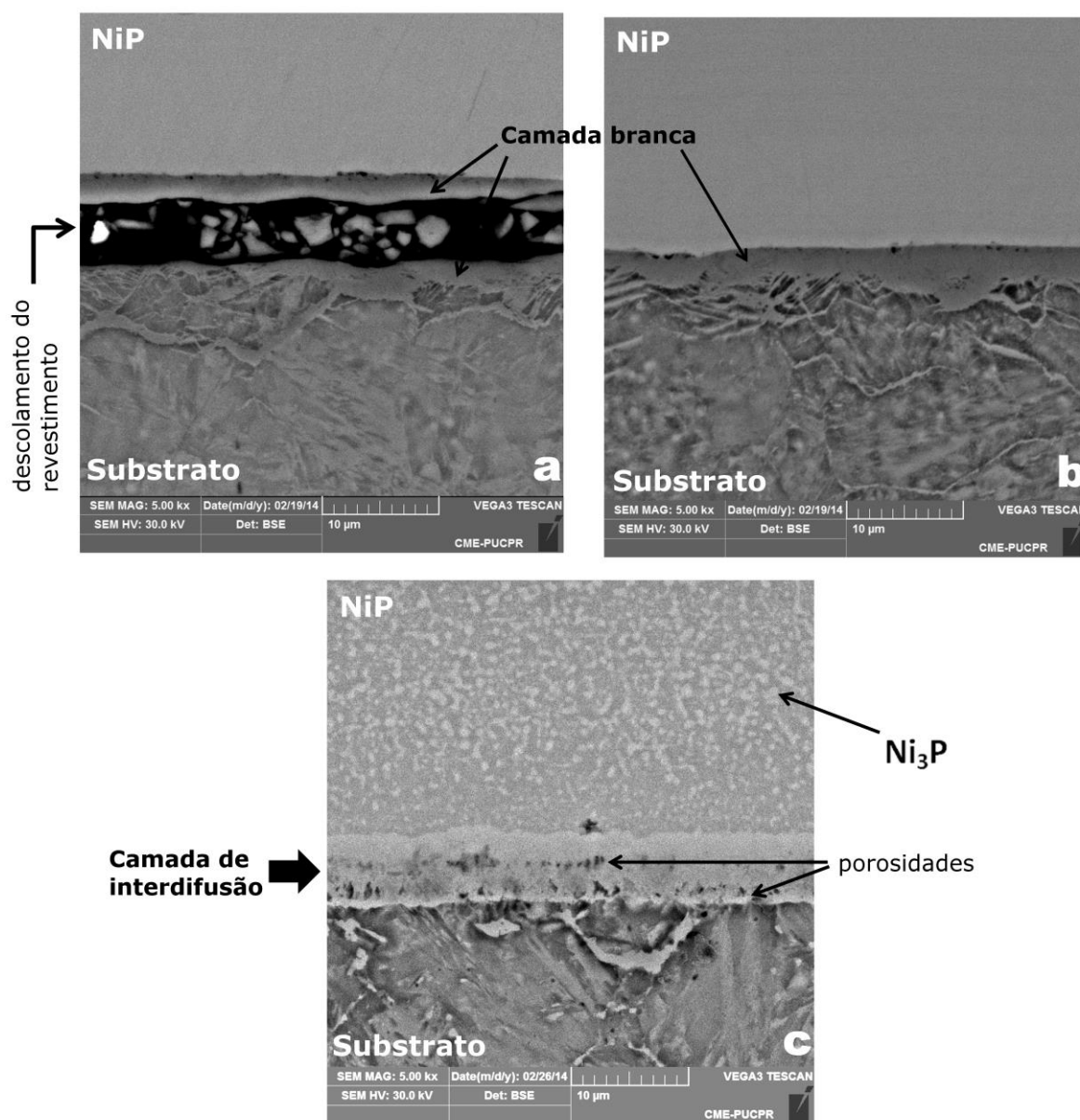


Figura 4.1.9 - Micrografias dos revestimentos de níquel sobre o aço 4340 T/R nitretado. a) NiP30-N, b) NiP30-N-400 e c) NiP30-N-610.

Fonte: Autoria própria

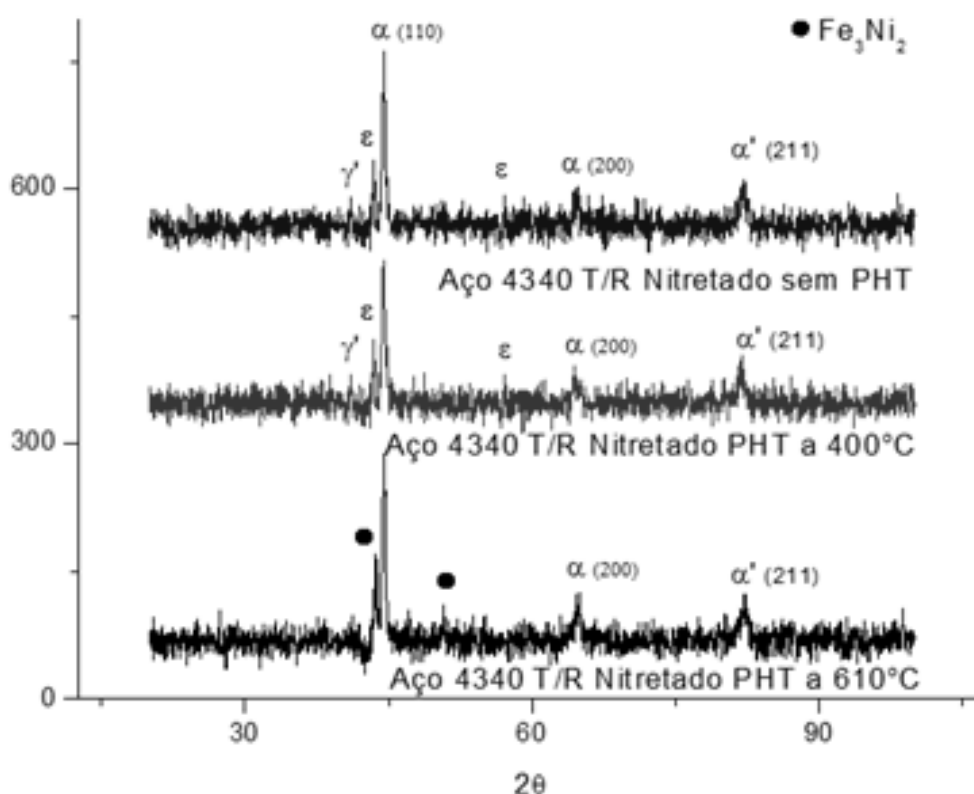


Figura 4.1.10 - Difração de raio-x para os substratos de aço 4340 T/R nitretado.

Fonte: Autoria própria

A principal alteração está nas mudanças microestruturais do substrato em função das condições de PHT. A figura 4.1.9a, mostra a microestrutura característica do aço 4340 T/R nitretado. Tem-se a presença da camada branca composta das fases γ' e ϵ e a precipitação de nitretos na camada de difusão. Para a condição NiP30-N-400, também há a presença da camada branca, composta das fases γ' e ϵ , mas com uma espessura um pouco menor do que na condição NiP30-N. Para a condição NiP30-N-610, figura 4.1.9c, sem a presença da camada branca, a camada de interdifusão aparece com grande porosidade, se comparado com a figura 4.1.4c. Isto pode ser atribuído aos processos de difusão que ocorrem na interface NiP/Aço 4340 nitretado. A partir dos dados obtidos em estudos de difusão de N no Ni [Lappalainen 1987], N no Fe [Imai 1968] e Ni no Fe [Hirano 1961], temos as seguintes equações para os coeficientes de difusão em função da temperatura:

$$D_{N \rightarrow Ni} = 1,73 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{22518,1}{RT}\right)$$

$$D_{N \rightarrow Fe} = 2,2 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{18000}{RT}\right)$$

$$D_{Ni \rightarrow Fe} = 1,727 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{22518,1}{RT}\right)$$

Em função destas equações a tabela 4.1.2 mostra os valores dos coeficientes de difusão nas temperaturas trabalhadas. Comparando estes valores podemos concluir que devido a um alto coeficiente de difusão do N no Fe, comparado com o de N no Ni, o nitrogênio difundirá em direção ao centro do substrato, sendo que o revestimento de NiP atuará como uma barreira ao movimento dos átomos de nitrogênio em direção a superfície do revestimento. Com PHT a 400°C, ocorre a decomposição da camada branca, que, de acordo com alguns autores [Inia 1997], pode provocar a formação de gás N₂, mas como o processo de nitretação a plasma foi realizado a temperatura superior a esta, os nitretos formados na camada branca são estáveis a 400°C, resultando apenas na difusão do nitrogênio na camada de difusão, diminuindo a espessura da camada branca e uma maior dispersão dos nitretos precipitados, diminuindo a densidade destes na camada de difusão. Quando o PHT é realizado a 610°C, além do processo de difusão do N no Fe, tem-se ainda a interdifusão de Fe e Ni com a formação da camada de interdifusão.

Tabela 4.1.2 – Coeficientes de difusão (cm²/s) para os sistemas N-Fe, N-Ni, Ni-Fe, para temperaturas de realização do PHT.

	PHT a 400°C	PHT a 610°C
¹ D _{N-Fe}	3,13E-09	7,71E-08
¹ D _{N-Ni}	8,39E-14	4,60E-12
² D _{Ni-Fe}	1,21E-19	4,13E-15

Fonte: Autoria própria

¹ coeficiente de difusão intersticial

² coeficiente de interdifusão

Devido ao coeficiente de difusão do nitrogênio no ferro ser bem maior que no níquel, quando se aquece a amostra a 610°C, o nitrogênio novamente irá se difundir em direção ao corpo do substrato, e o revestimento de NiP atuará como uma barreira e promoverá a interdifusão de níquel no substrato a uma taxa bem menor

que do nitrogênio. Esta alta mobilidade do nitrogênio provoca uma decomposição dos nitretos da camada branca resultando na formação de Fe e N₂ [Inia 1997], que fica aprisionado na interface revestimento/substrato, ocasionando o surgimento de poros nesta região como mostra a figura 4.1.9c. Nesta temperatura ocorre ainda um coalescimento dos nitretos precipitados na camada de difusão.

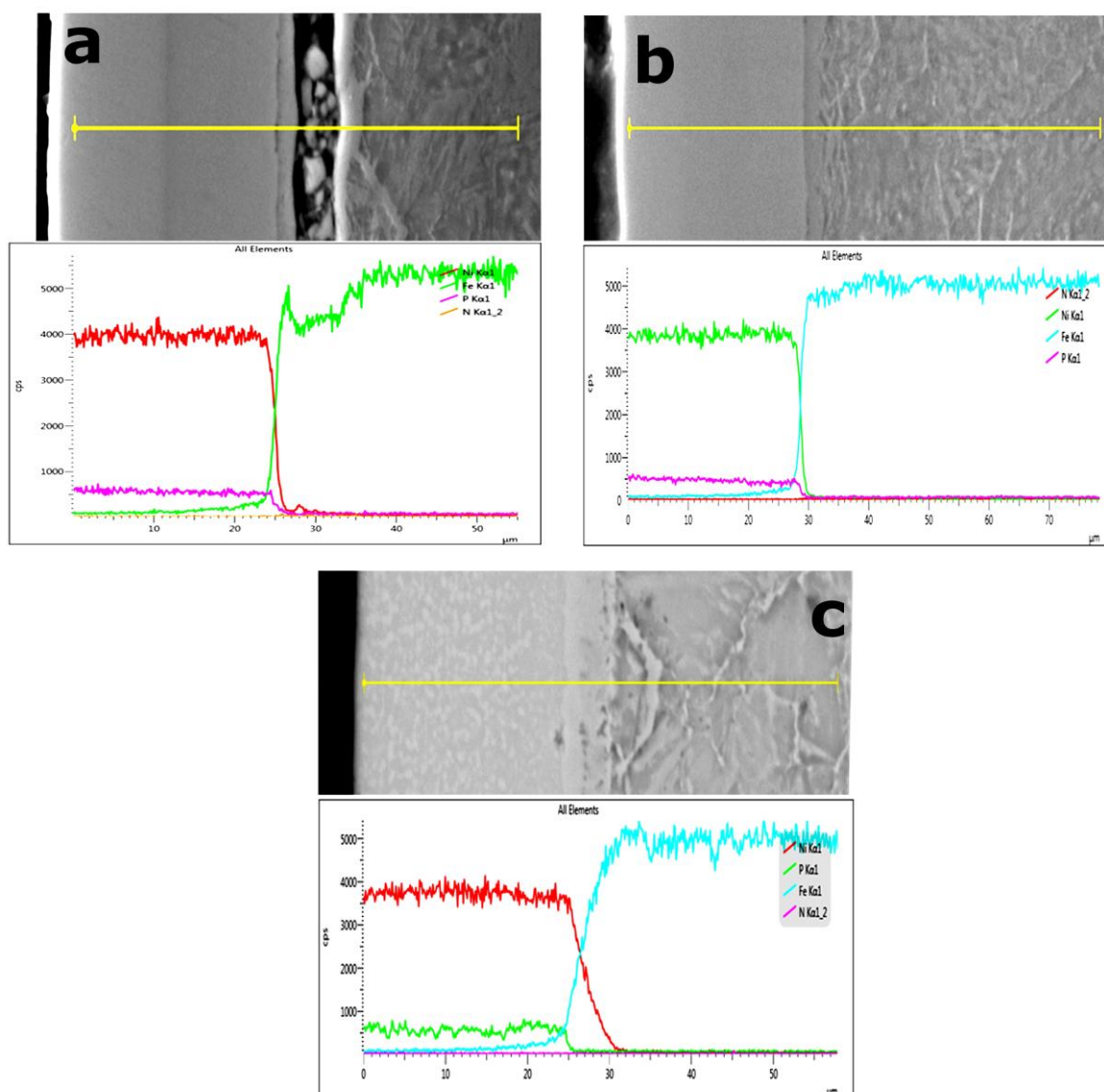


Figura 4.1.11 – Análise da composição dos revestimentos de NiP sobre o aço 4340 nitretado. a) NiP30-N, b)NiP30-N-400 e c)NiP30-N-610.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.1.11 mostra o perfil da composição do revestimento de NiP sobre o aço 4340 nitretado em diferentes condições de PHT. Comparando estas curvas com as curvas da figura 4.1.5, podemos dizer que a nitretação prévia a deposição de NiP também não provocou alterações na composição química do revestimento de NiP,

indicando que as características do revestimento de NiP dependem apenas dos parâmetros do processo de deposição e das condições de PHT.

Para os revestimentos TRIPLEX 400 e TRIPLEX 610, figura 4.1.12 b e c, respectivamente, não houve alterações na morfologia das superfícies do revestimento de Alcrona[®] em função da microestrutura da camada de NiP. Observando a figura 4.1.12a, para o revestimento TRIPLEX, pode-se ver a formação de nódulos no revestimento de Alcrona[®].

A análise por EDS mostra que, para uma configuração dos revestimentos de Alcrona[®] do tipo $Al_{1-x}Cr_xN$, o valor de x praticamente não se altera variando as características da camada de NiP, nota-se apenas que a quantidade de cromo para o revestimento TRIPLEX é ligeiramente maior que as outras condições. Os valores de x obtidos foram 0.489, 0.475 e 0.477 para os revestimentos de Alcrona[®] sobre os revestimentos NiP30-N, NiP30-N-400 e NiP30-N-610, respectivamente. Nos resultados de EDS aparece uma pequena quantidade de níquel, referente a camada de NiP abaixo do Alcrona[®].

Os difratogramas apresentados para os Revestimentos TRIPLEX 400 e TRIPLEX 610 (figura 4.1.13), foram praticamente idênticos, ocorrendo uma diferença na intensidade dos picos referentes a fase Ni_3P , presente nos revestimentos de NiP. Como discutido anteriormente esta diferença se deve ao aumento na quantidade e tamanho desta fase quando se aumenta a temperatura do PHT realizado sobre os revestimentos de níquel – fósforo. Em relação a camada de Alcrona, verifica-se que a estrutura CFC do nitreto de cromo é predominante no revestimento obtido. Um fato a ser notado nos diferentes revestimentos triplex obtidos é que para a condição TRIPLEX, ocorre a cristalização da camada de NiP, que era amorfa antes da deposição do Alcrona. Como o processo PVD foi realizado a 400°C, ocorreu a cristalização e precipitação de Ni_3P . Apesar do tempo de deposição do filme, conseqüente o tempo de permanência da camada amorfa de NiP a 400°C, ter sido menor que o tempo de PHT do NiP para a obtenção do TRIPLEX 400, estas duas condições apresentaram a mesma composição de fases e intensidade dos picos de níquel e Ni_3P .

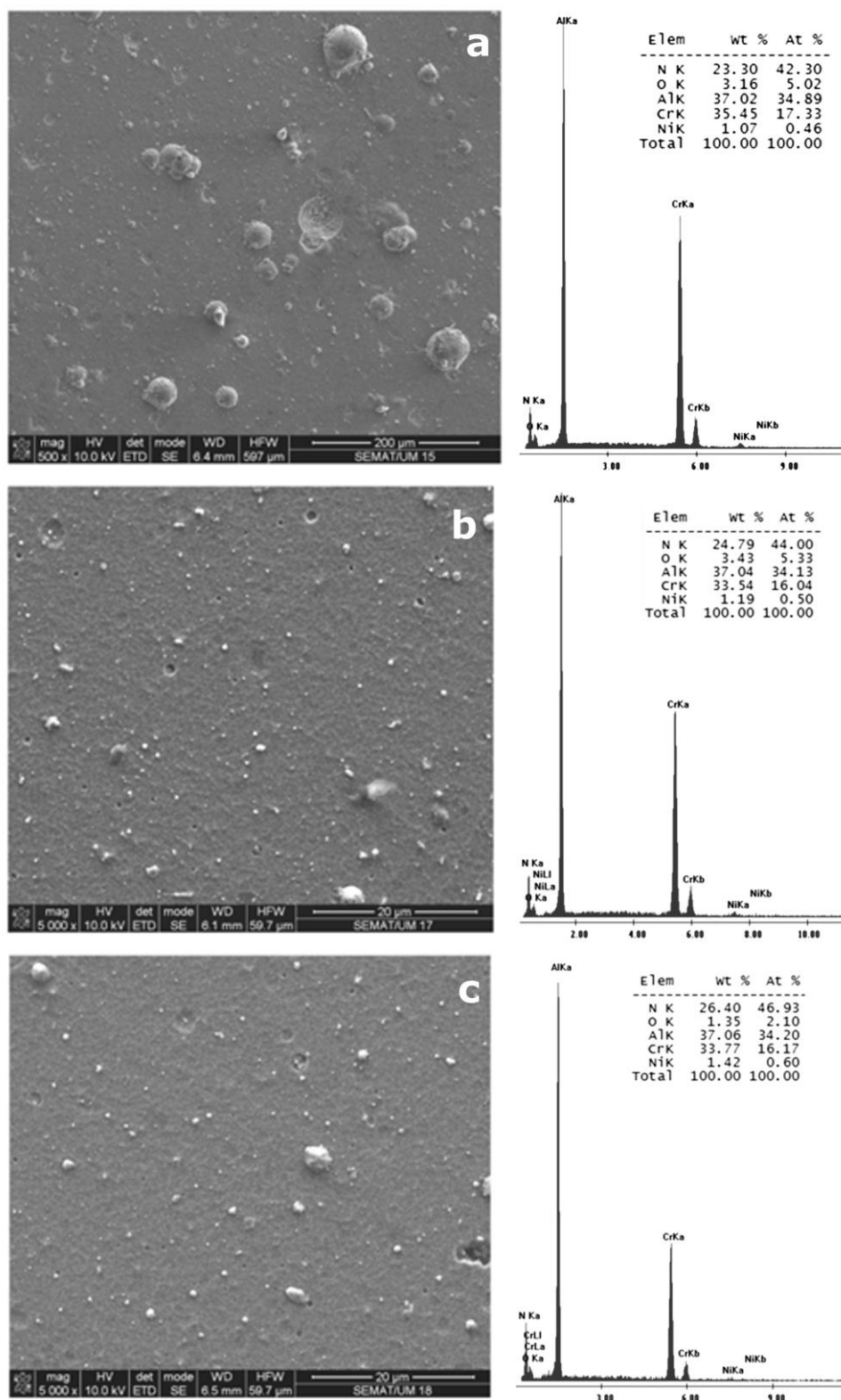


Figura 4.1.12 - Micrografias da superfície dos revestimentos triplex, a)TRIPLEX, b) TRIPLEX 400 e c) TRIPLEX 610.

Fonte: Autoria própria

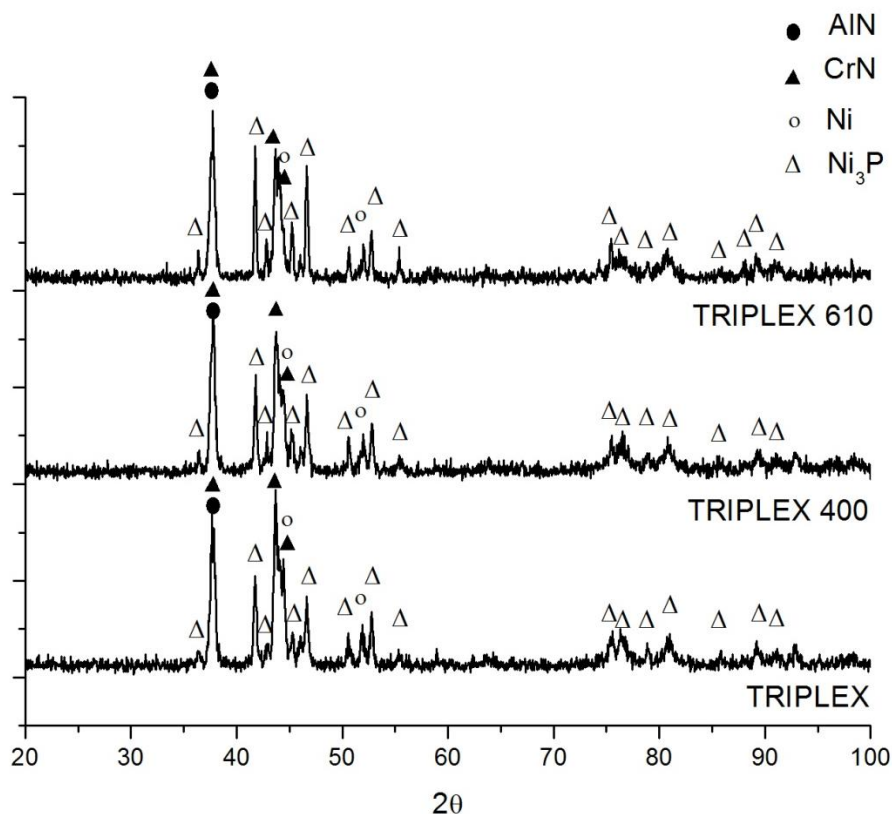


Figura 4.1.13 - Difratogramas para a arquitetura "TRIPLEX".

Fonte: Autoria própria

A figura 4.1.14 mostra a estrutura dos revestimentos de Alcrona-PRO obtidos sobre uma camada intermediária de NiP. Verifica-se que em todas as condições a presença de uma estrutura colunar, característico deste tipo de revestimento. A microestrutura do revestimento de Alcrona-PRO parecem não sofrer alterações em função das características da camada de NiP, devido a diferentes condições de PHT. Mas analisando o sistema DUPLEX, este parece ser mais denso que os sistemas TRIPLEX e com uma estrutura predominante equiaxial e próximo a superfície uma estrutura colunar mais refinada.

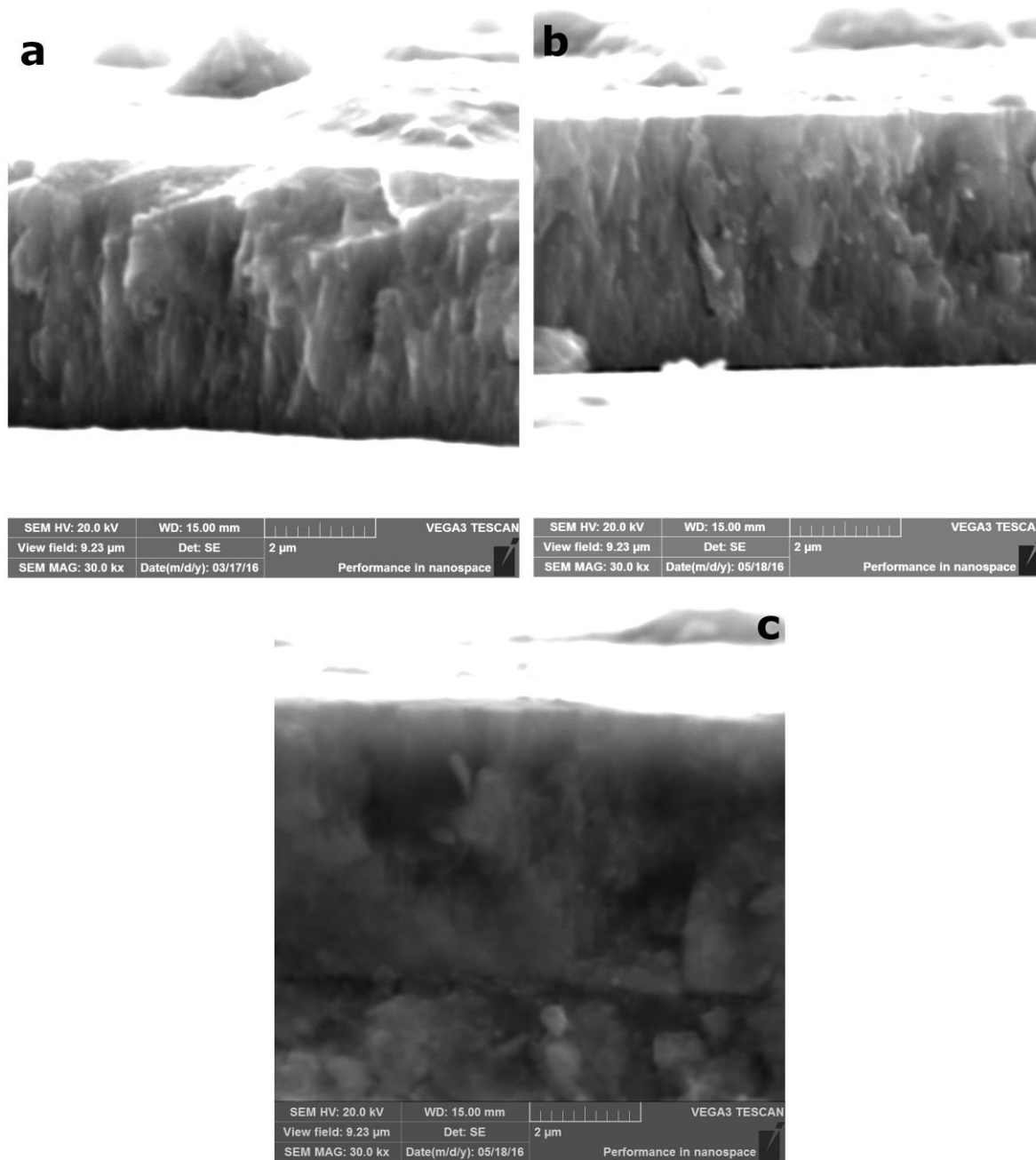


Figura 4.1.14 - Micrografias da seção transversal do revestimento Alcrona® nos sistemas: a)TRIPLEX, b)TRIPLEX 400, c) DUPLEX. Não foi possível a obtenção de imagens do revestimento Alcrona® na condição TRIPLEX 610.

Fonte: Autoria própria

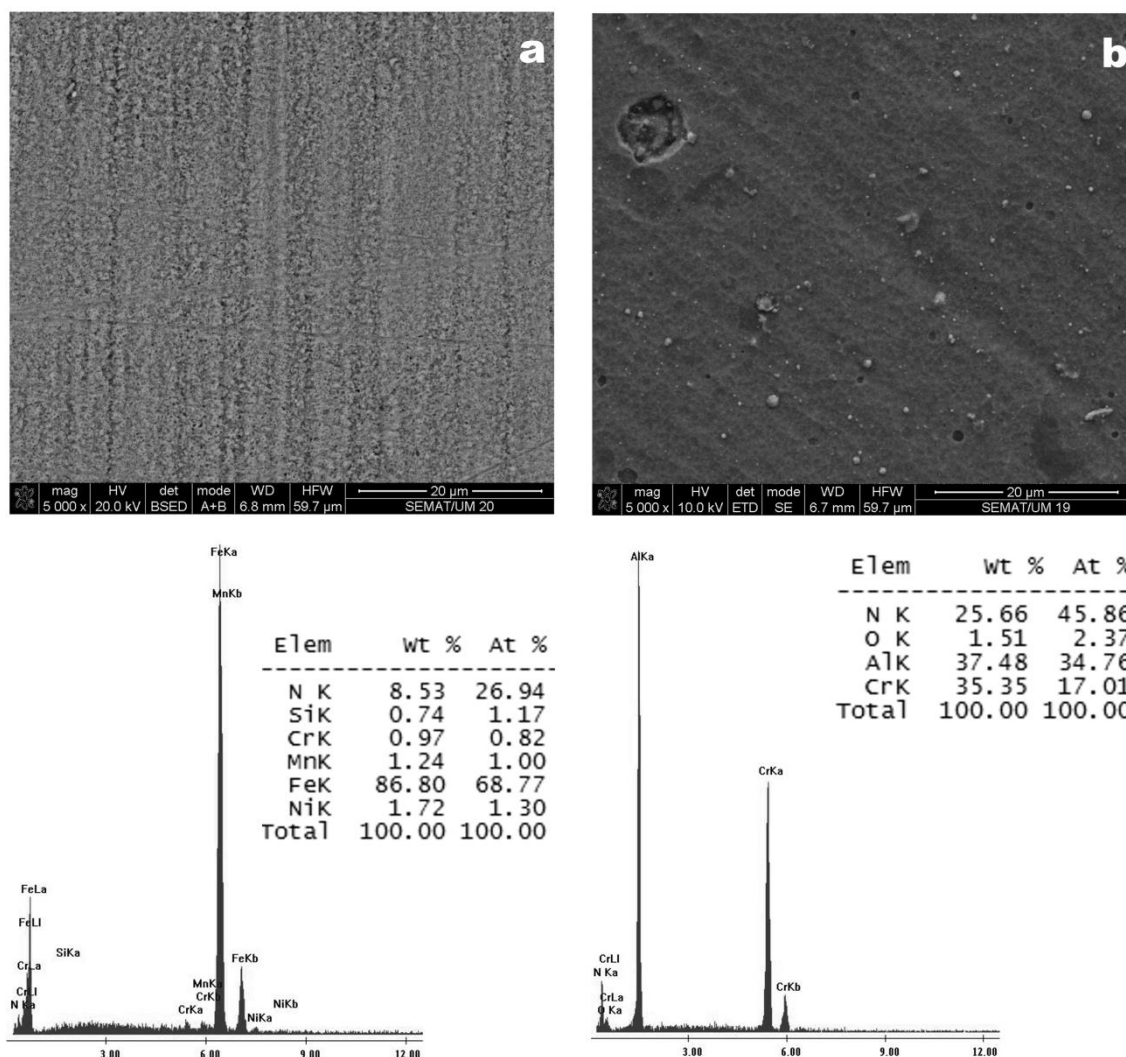


Figura 4.1.15 – Micrografia da superfície do (a) aço 4340 T/R nitretado e (b) revestimento DUPLEX.

Fonte: Autoria própria

O revestimento DUPLEX (figura 4.1.15) apresentou um revestimento de Alcrona com um valor de $x = 0,485$ na configuração $Al_{1-x}Cr_xN$, praticamente a mesma composição obtida para o Alcrona quando depositado sobre os revestimentos de NiP. Pode-se notar também que a morfologia apresentada é a mesma que os revestimentos TRIPLEX 400 e TRIPLEX 610, isto é, quando o Alcrona é depositado sobre superfícies que não sofrem alterações microestruturais durante o processo de deposição, apresenta praticamente as mesmas características dependendo apenas das variáveis do processo. Nestes revestimentos (DUPLEX, TRIPLEX 400 e TRIPLEX 610) ocorre a formação de macro-partículas (pontos mais claros) sobre a superfície do Alcrona. A formação desta macro partícula se deve ao processo de deposição, evaporação por arco catódico, resultado da formação de gotículas durante a evaporação de materiais com baixo ponto de fusão (no caso, o alumínio).

A evaporação muito rápida durante o processo de arco catódico produz um excesso de átomos que não são completamente ionizados antes de atingirem a superfície do substrato, coalescendo e formando macro-partículas durante seu trajeto [Paldey 2003]. Para o aço 4340 T/R nitretado verifica-se uma camada superficial muito porosa. Esta porosidade ocorre devido ao enriquecimento superficial de nitrogênio atômico, que por sua vez, recombina-se formando moléculas de N₂ formando os poros [Hakami 2011].

A rugosidade obtida para os revestimentos está apresentada na tabela 4.1.3. O revestimento DUPLEX apresentou a menor rugosidade, devido a baixa rugosidade do substrato. Todas as amostras foram polidas com pasta de diamante 0,3 µm antes de receberem o depósito de Alcrona, isto quer dizer a rugosidade deste revestimento depende das características microestruturais do substrato. Nos revestimentos triplex nota-se que a rugosidade é praticamente a mesma para as condições TRIPLEX 400 e TRIPLEX 610, mas tem um aumento expressivo na condição TRIPLEX. Provavelmente isto ocorreu devido ao fato que durante a deposição do Alcrona sobre o NiP30-N, este sofreu alterações microestruturais, amorfo para cristalino, e isto deve ter provocado condições diferentes na formação do filme de alcrona como pode ser visto na figura 4.1.12a.

Tabela 4.1.3 – Rugosidade (Ra) dos revestimentos

	Ra (µm)	DP
NiP30-N	0,32	0,07
NiP30-N-400	0,23	0,07
NiP30-N-610	0,31	0,03
TRIPLEX	0,38	0,04
TRIPLEX 400	0,19	0,01
TRIPLEX 610	0,21	0,04
DUPLEX	0,15	0,02
Aço 4340 T/R nitretado	0,07	0,03

Fonte: Autoria própria

4.2 MICRODUREZA

A figura 4.2.1 traz o perfil de dureza para o substrato aço 4340 T/R nitretado, indicando uma dureza igual a 8,6 GPa na superfície. A distância máxima de profundidade de penetração do nitrogênio é considerada quando o valor de dureza obtido é 10% maior que a dureza do substrato [Guillén 2009], isto quer dizer que a profundidade de difusão obtida nas amostras foi de 300 μm , aproximadamente.

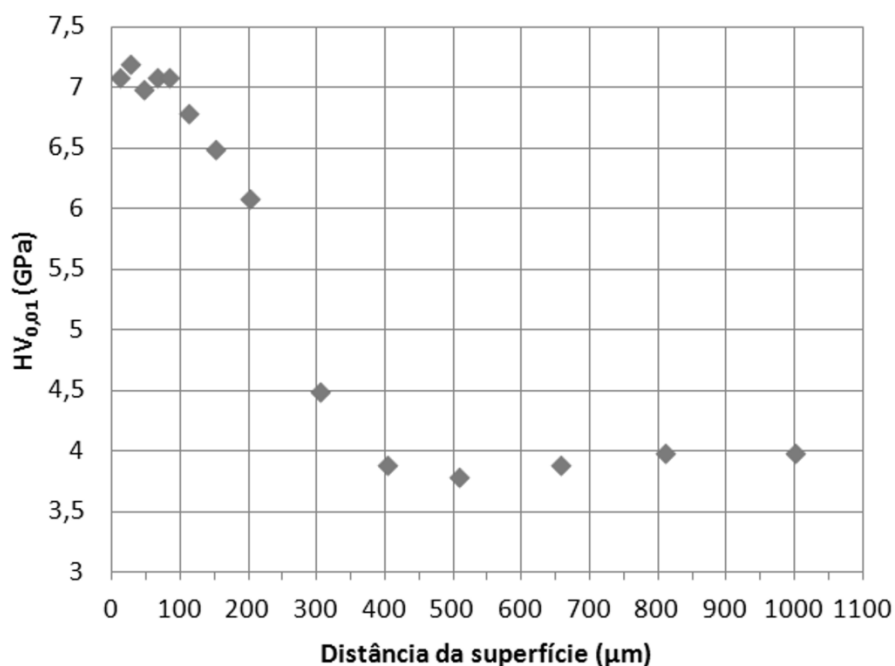


Figura 4.2.1 – Perfil de dureza para o aço 4340 temperado revenido e nitretado.

Fonte: Autoria própria

É conhecido que a realização de tratamento térmico (PHT) após a deposição dos revestimentos de NiP é um dos principais métodos de conseguir propriedades desejadas a este revestimento. A figura 4.2.2 mostra a variação da dureza em função da distância da superfície do revestimento para as condições NiP30 e NiP 30-N.

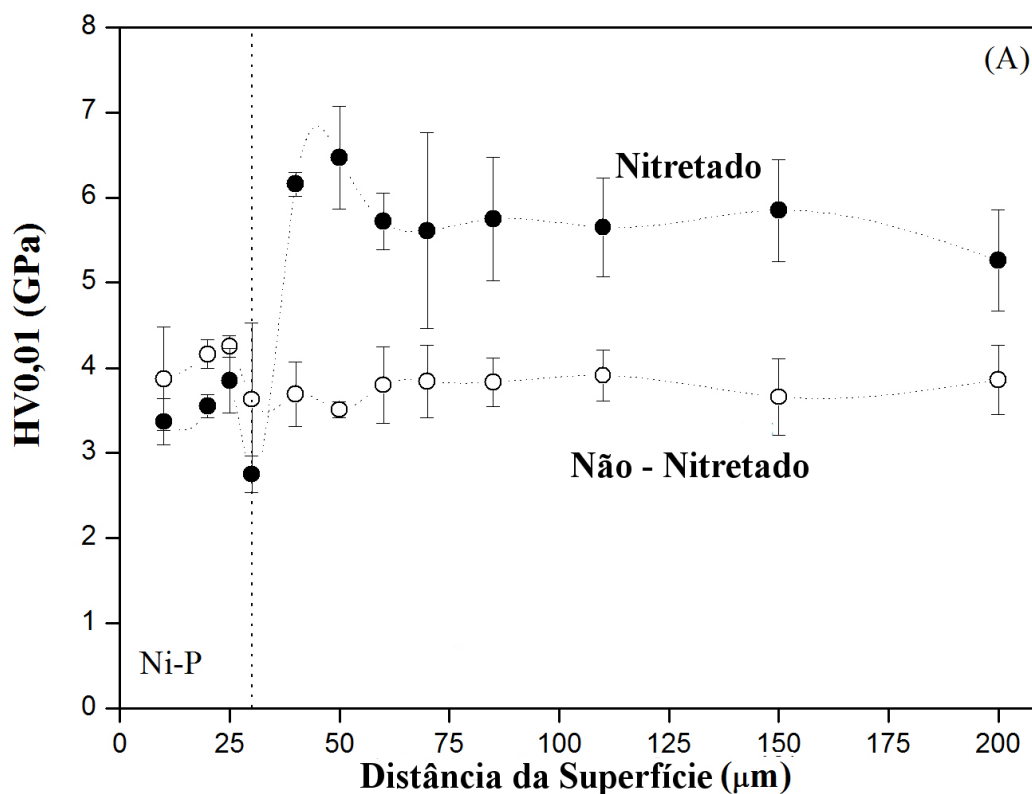


Figura 4.2.2 – Perfil de dureza dos revestimentos NiP30 e NiP30-N.

Fonte: Autoria própria.

O revestimento de NiP como depositado, que apresenta uma microestrutura amorfa, tem uma dureza média igual a 4,1 e 3,8 GPa, sobre o substrato não nitretado e nitretado respectivamente. Este valor é coerente com os valores encontrados na literatura [Keong 2003], em função do teor de fósforo no revestimento. O substrato, o aço 4340 na condição temperado e revenido, apresenta dureza média de 3,8 GPa e na condição nitretado, 6,3 GPa próximo a interface com o revestimento e um valor médio de 5,7 GPa na camada de difusão até 150 μm. Ocorreu uma diferença de 1 GPa no valor de dureza apresentado pelo substrato nitretado com o apresentado na figura 4.2.1, provavelmente devido ao processo de preparação da superfície para deposição do revestimento de NiP, onde as amostras foram lixadas novamente. A figura 4.2.2 apresenta o perfil de dureza para as amostras com revestimentos de NiP com 30 μm de espessura tratadas termicamente a 400°C. O revestimento de NiP sofreu um aumento na dureza para valores iguais a 6,03 e 7 GPa para substrato não nitretado e nitretado, respectivamente. Este aumento na dureza se deve ao processo de cristalização do

revestimento e precipitação da fase Ni_3P conforme observado nos difratogramas apresentados nas figuras 4.2.1.3.

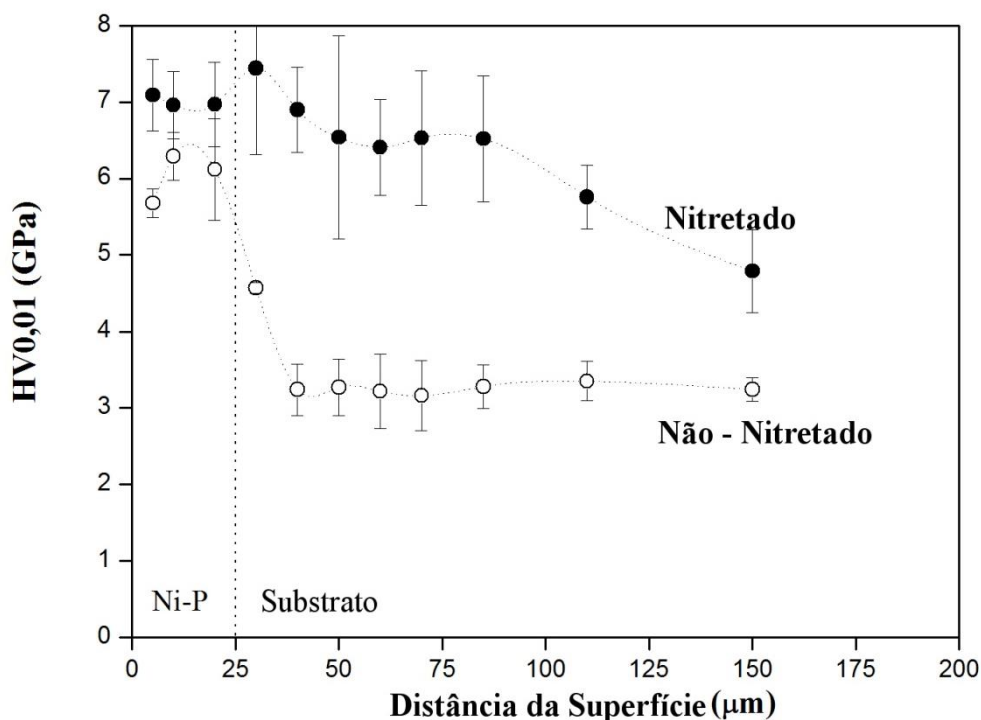


Figura 4.2.3 - Perfil de dureza dos revestimentos NiP30-400 e NiP30-N-400.

Fonte: Autoria própria

Comparando os valores de dureza referente ao substrato na figura 4.2.3, observa-se que a dureza para a amostra NiP30-400 teve uma queda no valor se comparado a condição NiP30. Este amolecimento se deve a alterações na microestrutura, como comentado no item 4.1, onde ocorre uma redistribuição das discordâncias e formação de grãos de ferrita na forma de ripas. Para a amostra nitretada, NiP30-N-400, os valores de dureza próximo a interface são condizentes com os valores da figura 4.2.1, sendo que uma queda significativa no valor da dureza ocorre a partir de 100 microns de profundidade, isto ocorre em função da difusão do nitrogênio para o corpo do substrato, mas mantendo altos valores próximo ao revestimento de NiP, garantindo uma boa sustentação mecânica para o revestimento.

Aumentando a temperatura de PHT para 610°C , figura 4.2.4, a dureza do revestimento de NiP volta a cair. Os valores obtidos foram de 4,4 e 4,8 GPa para as condições NiP30-610 e NiP30-N-610, respectivamente. Esta queda na dureza do

revestimento se deve principalmente ao crescimento e coalescimento da fase Ni_3P , de acordo com a figura 4.2.1.3, com picos de maior intensidade comparado a condição tratada a 400°C .

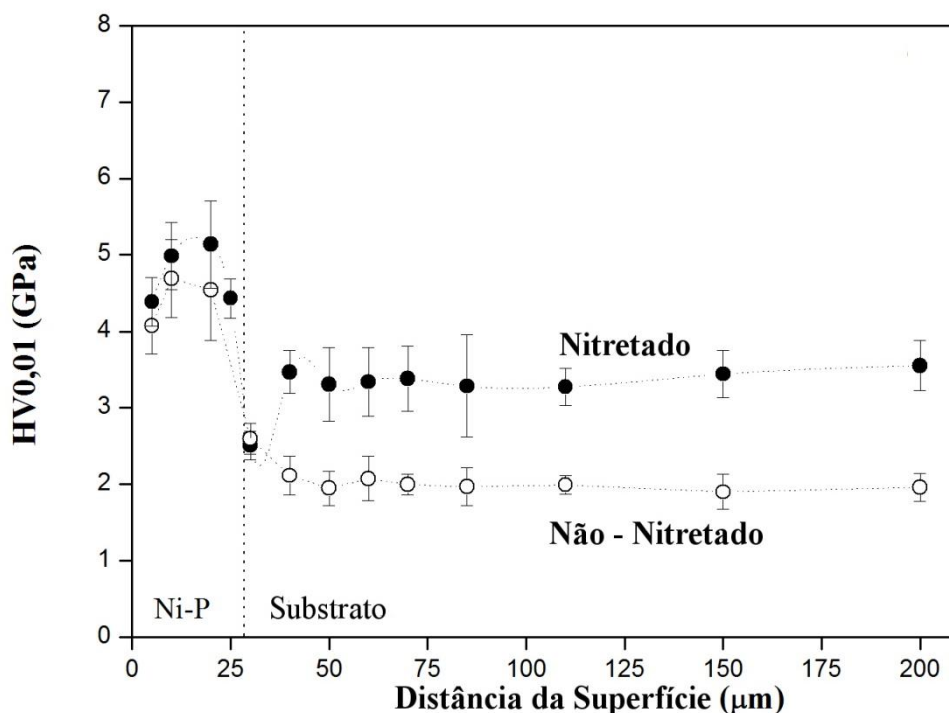


Figura 4.2.4 - Perfil de dureza dos revestimentos NiP30-610 e NiP30-N-610

Fonte: Autoria própria.

O objetivo de se realizar um PHT a esta temperatura é criar uma camada de interdifusão na interface substrato/revestimento, para melhorar a aderência e a resistência a corrosão. Mas com isso ocorre uma perda de propriedades mecânicas do substrato como mostra a figura 4.2.4. Neste caso a dureza do substrato que era de 3,8 GPa, caiu para 2 GPa. A utilização da nitretação previamente a deposição do NiP, conseguiu minimizar o efeito de amolecimento do substrato após o PHT, mantendo a dureza a valores próximos a 3,4 GPa. A queda de dureza no substrato não nitretado se deve ao processo de recristalização, que ocorre a temperaturas superiores a 600°C [Penha 2010]. Com relação ao substrato nitretado, verifica-se que perde a característica do perfil de dureza para um aço nitretado, mantendo um valor constante desde a interface. Isto comprova o que se havia comentado no desenvolvimento da microestrutura, que ocorre uma completa dissolução dos nitretos

da camada branca em Fe e N₂, a difusão do N atômico da camada de difusão e o coalescimento dos nitretos.

A dureza para os sistemas triplex e duplex está mostrada na figura 4.2.5 em função da carga aplicada, pois neste caso a medida foi realizada sobre a superfície da amostra e não na seção transversal devido a espessura do revestimento de Alcrona ser muito pequena.

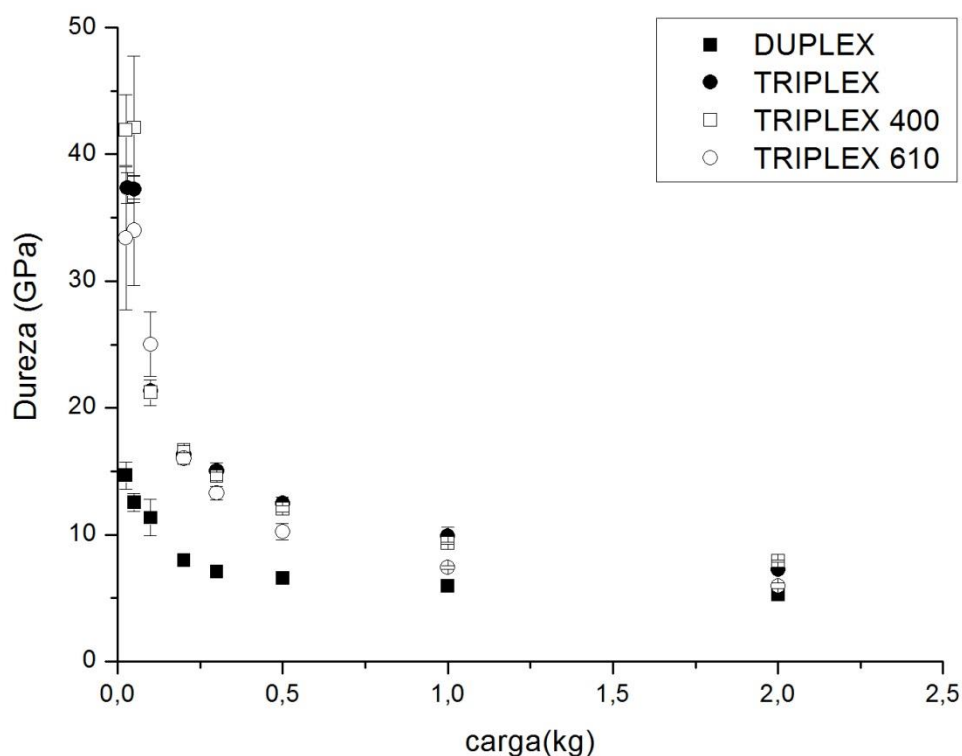


Figura 4.2.5 – Microdureza Knoop dos revestimentos contendo uma camada externa de Alcrona-PRO.

Fonte: Autoria própria.

Durante os testes de dureza a profundidade de penetração deve ser analisada para verificar em que carga elimina-se o efeito do substrato. Geralmente, a profundidade de penetração deve ser menor que 1/10 da espessura do revestimento para que o efeito do substrato seja minimizado ou eliminado. No ensaio Knoop, a profundidade de impressão pode ser calculada como 1/30 da diagonal maior da impressão.

Na figura 4.2.5 verifica-se que a dureza do revestimento diminui com o aumento da carga aplicada. Isto se deve ao fato da presença de uma camada com menor dureza sob o revestimento de AlCrN, que pode ser o NiP com diferentes temperaturas de tratamento térmico ou o aço nitretado. O efeito do substrato então é evidente, sendo que os revestimentos TRIPLEX, com a presença de uma camada intermediária de NiP, com diferentes condições de tratamento aumentam a dureza do revestimento.

4.3 ENSAIO DE RISCO “SCRATCH TEST”

A espessura e o tratamento térmico do revestimento exercem grande influência no comportamento do revestimento de NiP ao ensaio de risco. A presença de uma camada nitretada prévia ao revestimento de NiP também trouxe melhores resultados para a adesão dos revestimentos de NiP. A figura 4.3.1 mostra as curvas $F_n \times COF$ obtidas no ensaio de risco. Pode-se avaliar a evolução do coeficiente de atrito em função das condições de PHT e espessura do revestimento de NiP.

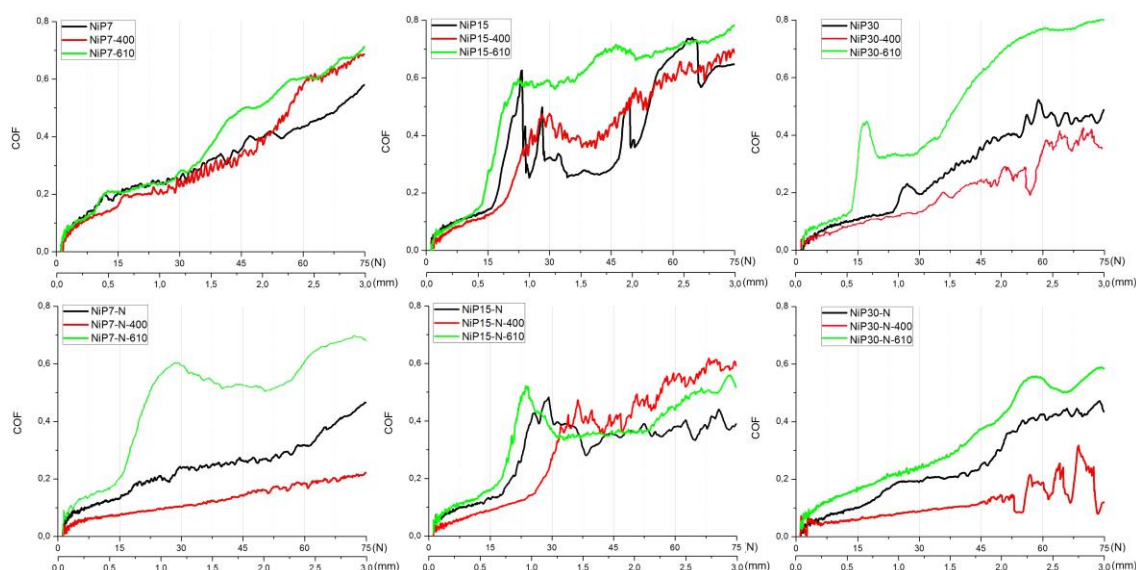


Figura 4.3.1 – Comportamento do coeficiente de atrito (COF) em função da força normal aplicada e distância percorrida nos ensaios de scratch test para revestimentos de NiP. Fonte: Autoria própria

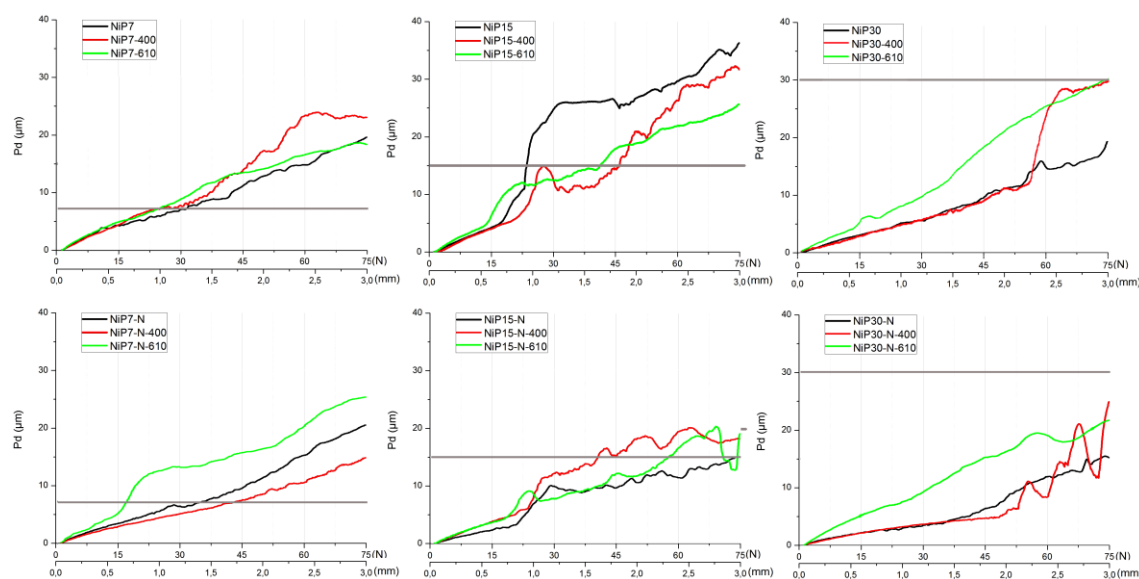


Figura 4.3.2 – Profundidade de penetração em função da força normal aplicada e distância percorrida nos ensaios de “scratch test” para revestimentos de NiP. Fonte: Autoria própria
Obs: A linha horizontal representa a espessura nominal do revestimento de NiP.

Para os revestimentos de NiP com 7 μm de espessura nominal nota-se uma grande variação no coeficiente de atrito para as condições NiP7-610 e NiP7-N-610. Os comportamentos iniciais das duas curvas, figuras 4.3.1a e 4.3.1d, são muito parecidos até uma carga aplicada de 15 N, aproximadamente, quando ocorre um aumento significativo no COF para a condição NiP7-N-610, atingindo valor igual a 0,6. Se avaliarmos as figuras 4.3.2 d, verificamos que este aumento abrupto ocorre quando o contra corpo atinge a região da interface revestimento/substrato que, neste caso, tem a presença da camada de interdifusão. Na condição NiP7-610 um aumento repentino no coeficiente de atrito ocorre com uma carga aplicada de 33 N, aproximadamente, no mesmo momento que o contra corpo atinge a interface nesta condição (figura 4.3.2a), onde o COF tem um valor entre 0,5 a 0,6. O mesmo acontece para as outras condições com espessura do revestimento de 7 μm , isto é, um aumento no COF quando o indentador atinge a interface revestimento/substrato mas com uma variação bem menor. Nestes casos não existe a formação da camada de difusão, sendo esta variação do coeficiente de atrito decorrente da variação de dureza entre o revestimento e o substrato.

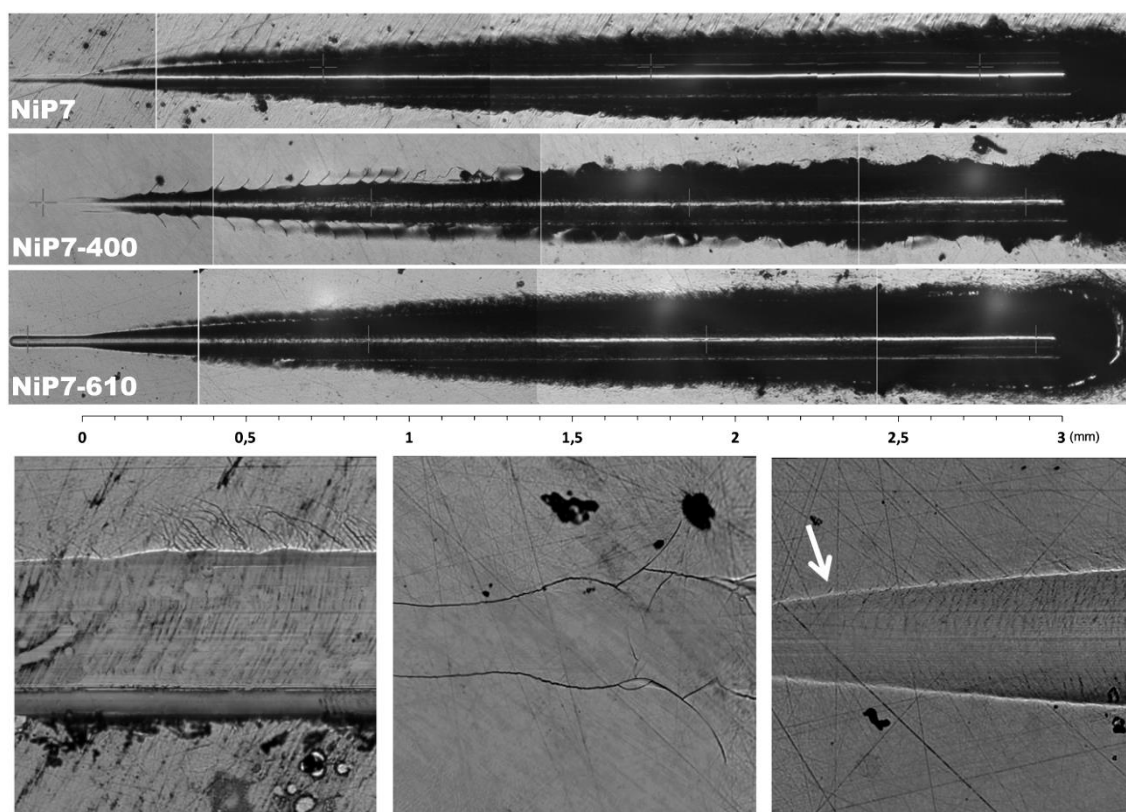


Figura 4.3.3 – Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 7 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato não nitretado. Fonte: Autoria própria

Através das figuras 4.3.3 e 4.3.4 pode-se dizer que os revestimentos “como depositados” e os revestimentos tratados a 610°C apresentam um comportamento dúctil, enquanto que os revestimentos tratados a 400°C são frágeis. Neste último caso, a deformação plástica é localizada no substrato enquanto que para os revestimentos NiP7 e NiP7-N está localizada no próprio revestimento e na condição NiP7-610 e NiP7-N-610, a deformação plástica parece ocorrer também no próprio revestimento. Deduzido a partir do comportamento dos revestimentos apresentados nessas figuras.

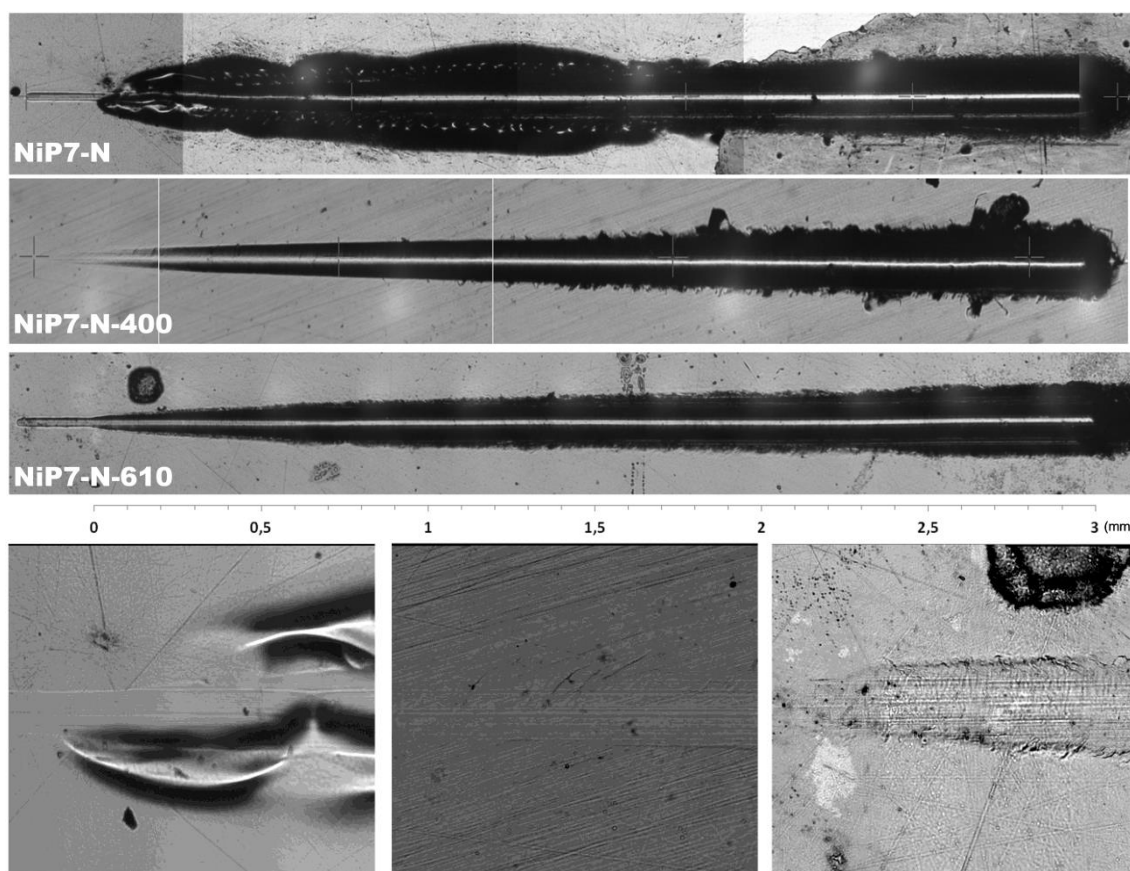


Figura 4.3.4 – Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 7 µm com diferentes condições de PHT sobre o substrato nitretado. Fonte: Autoria própria

O revestimento NiP7-400 apresenta falhas coesivas, trincas laterais e “chevrons”, respectivamente, em função da diferença entre as durezas do revestimento e do substrato. As trincas laterais no revestimento NiP7-400 surgem com baixa carga aplicada indicando uma grande diferença no módulo elástico entre o revestimento e o substrato e em seguida a presença de “chevrons” indicando a falta de sustentação mecânica do revestimento, que é resolvida com a nitretação do

substrato antes da deposição do filme de níquel. Nesta condição, NiP7-N-400, já não aparecem as trincas laterais e os “chevrons” aparecem em menor quantidade indicando uma melhora na sustentação mecânica do revestimento.

Para os revestimentos com espessura nominal de 15 μm , figuras 4.3.5 e 4.3.6, antes de ocorrer um aumento do atrito devido ao contracorpo encontrar a região próxima a interface, ocorre uma variação do COF, em todas as condições. Por exemplo, nos revestimento de NiP15 a variação do COF é de 0,15 a 0,6, e NiP15-N, é de 0,15 a 0,5, ocorrendo falha catastrófica quando o substrato não é nitretado. Após este aumento, ainda ocorre uma pequena variação do COF em função do indentador atingir a interface revestimento/substrato. O aumento da espessura do filme de níquel muda o comportamento deste em função do deslizamento da contraponta. É evidente que o substrato exerce menor influência sobre a resistência ao risco se comparado com os filmes com espessuras de 7 μm .

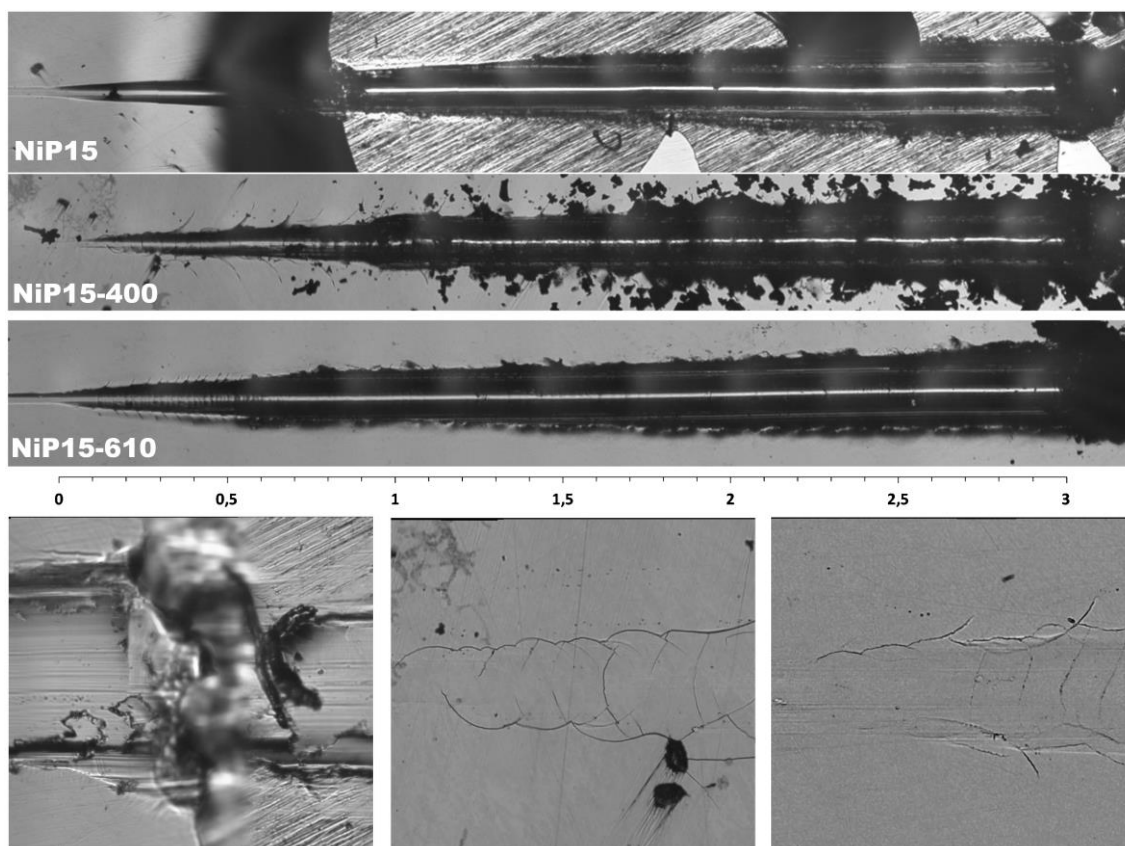


Figura 4.3.5 – Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 15 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato não nitretado. Fonte: Autoria própria

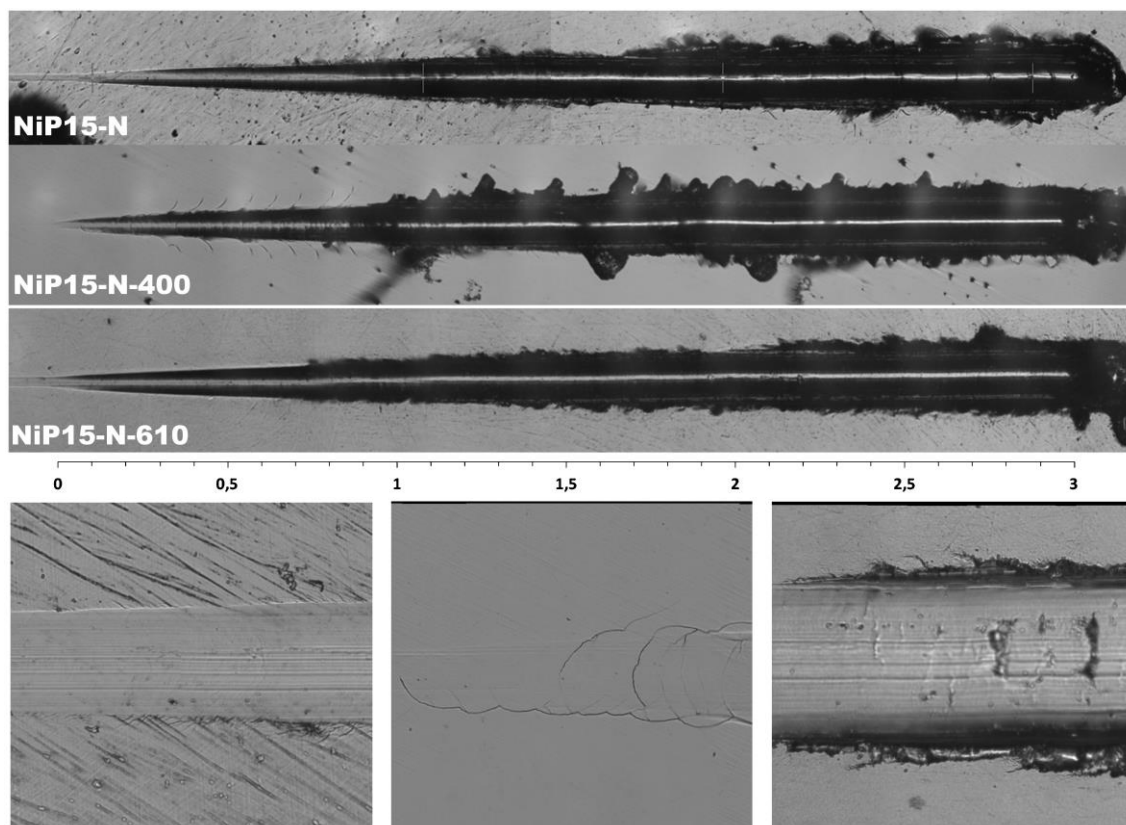


Figura 4.3.6 – Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 15 µm com diferentes condições de PHT sobre o substrato nitretado. Fonte: Autoria própria

As mesmas falhas encontradas nos revestimentos de NiP com espessura de 7 µm, foram visualizadas para os revestimentos de 15 µm. Indicando que o substrato nitretado melhora a sustentação mecânica e aderência dos revestimentos NiP.

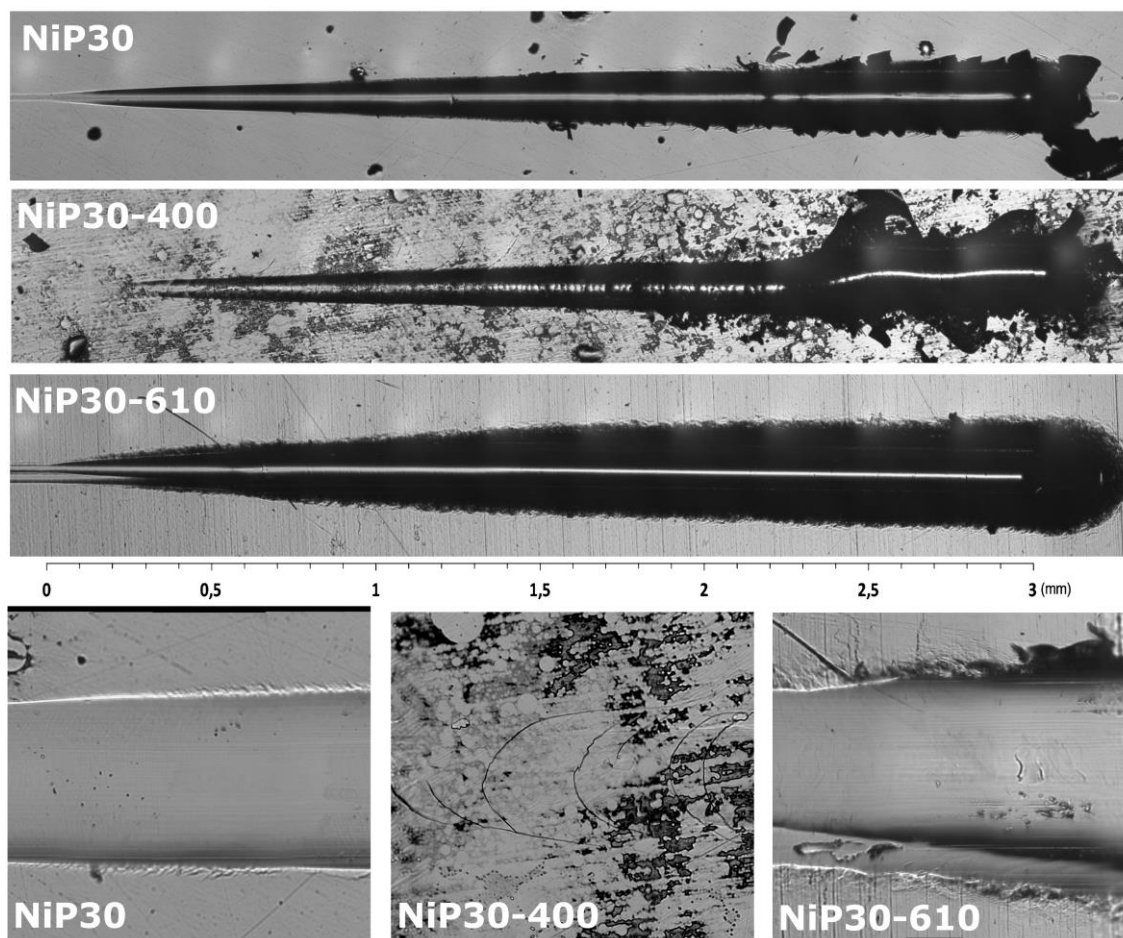


Figura 4.3.7 – Micrografia dos riscos obtidos para os revestimentos de NiP com espessura nominal de 30 μm com diferentes condições de PHT sobre o substrato não-nitretado. Fonte: Autoria própria

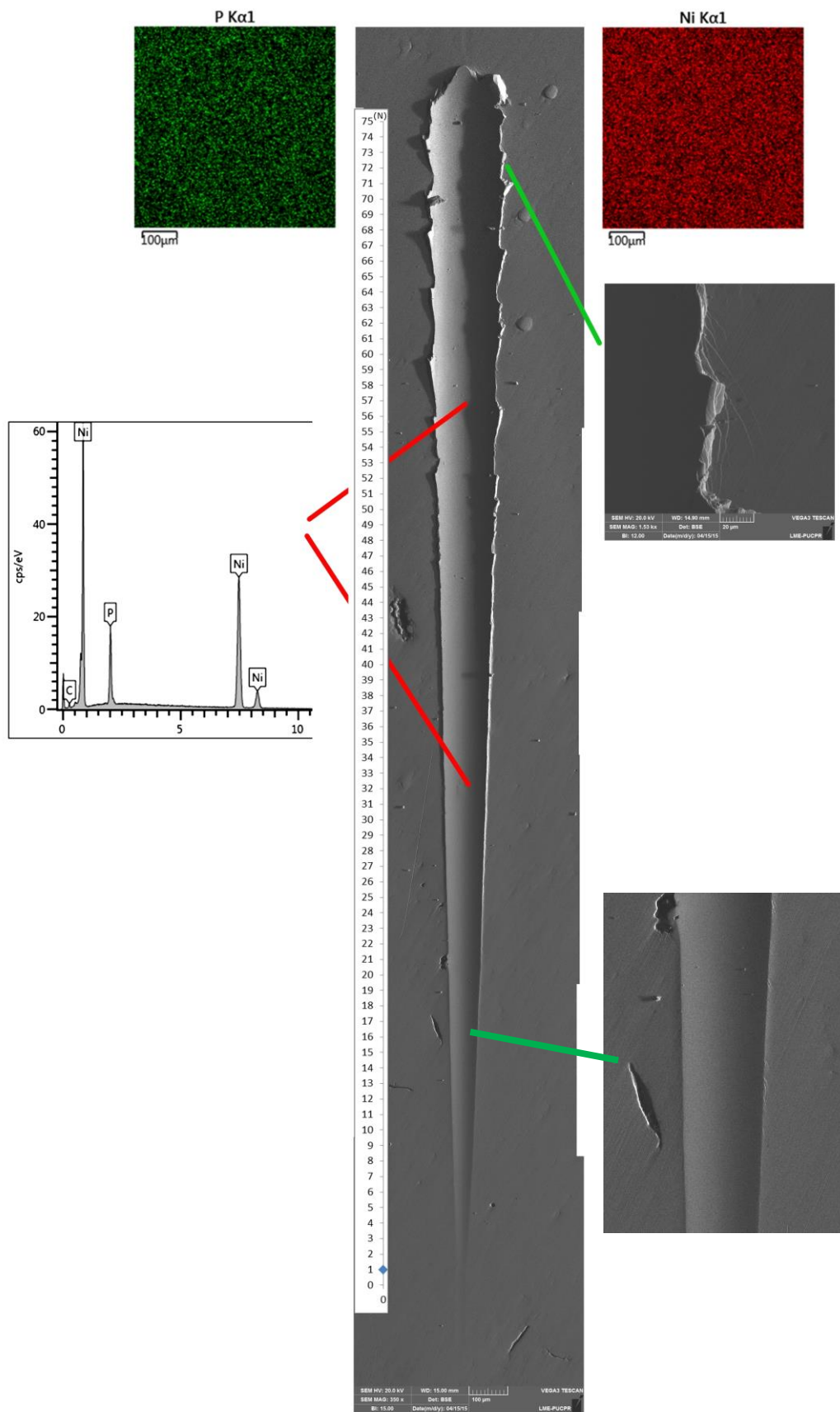


Figura 4.3.8 – Aspecto do risco obtido para a amostra NiP30-N. Fonte: Autoria própria

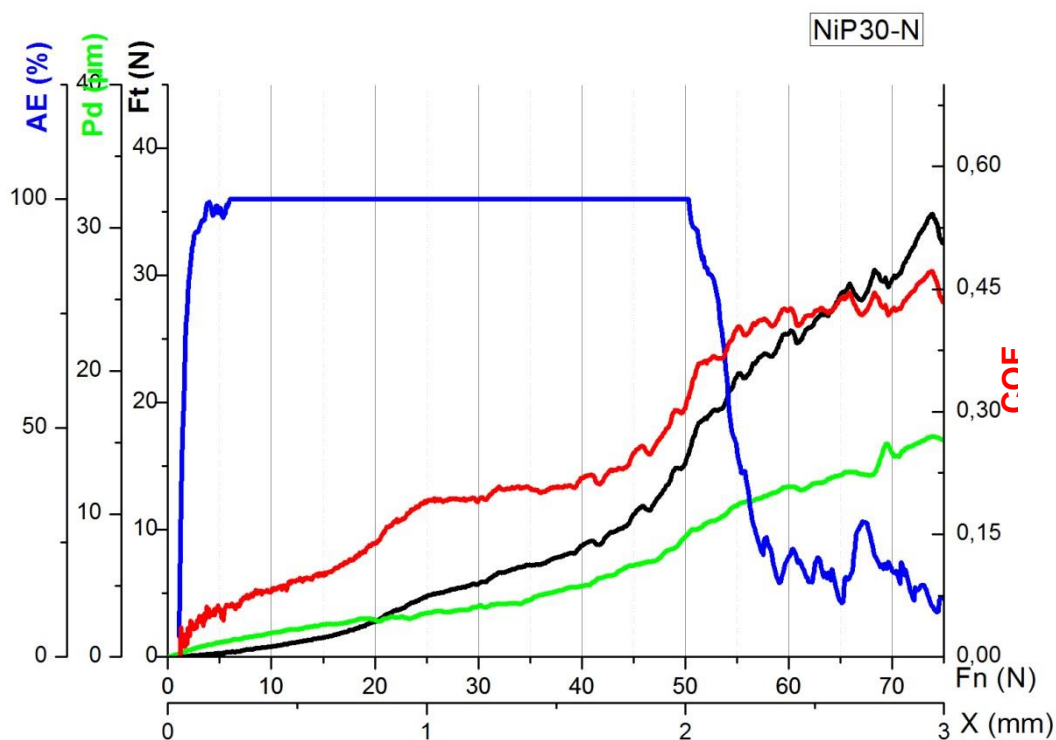


Figura 4.3.9 – Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra NiP30-N.
Fonte: Autoria própria

A figura 4.3.8 indica que o revestimento NiP30-N apresenta um comportamento dúctil, não apresentando falhas coesivas nem adesivas. Neste caso o revestimento suporta toda a deformação plástica produzida na superfície da amostra, principalmente devido ao fato que a profundidade de penetração do indentador foi de aproximadamente 15 μm (figura 4.3.9) em um filme com espessura nominal de 30 μm . O gráfico de emissão acústica mostra que ocorre uma grande quantidade de energia absorvida pelo revestimento já no início do risco, em função da deformação plástica sofrida por este. Nota-se dois momentos onde há um aumento do coeficiente de atrito, a 16 N e 47 N. No primeiro ponto, coincide com o início do acúmulo de material nas laterais da trilha. Neste ponto a deformação plástica produzida pelo indentador forma pequenos pontos de enrugamento nas bordas do risco indicando um acúmulo de material nestes locais. Neste caso podemos dizer que o revestimento tem ductilidade suficiente para acomodar a deformação plástica sofrida. Este acúmulo de material nas laterais do risco, aumenta a área de contato entre o indentador e o revestimento, aumentando o coeficiente de atrito. No segundo ponto, ocorre um aumento na penetração aumentando também a

área de contato, dificultando o deslocamento do contra corpo, conseqüentemente, provocando um aumento o coeficiente de atrito.

Quando é realizado um pós tratamento térmico a 400°C, figura 4.3.10, ocorre a cristalização do revestimento e aumento de sua dureza. Com este aumento na dureza do filme a penetração do indentador diminui pela metade, em relação a condição NiP30 – N, até que ocorre lascamentos laterais ao risco. Com o movimento do indentador diversas trincas semicirculares são formadas ao longo do risco, ocorrendo um aumento na quantidade de trincas com o aumento da carga aplicada, podendo, com a interceptação de uma trinca com a outra, formar uma rede de trincas no risco [Mrabet 2011]. Com uma carga de 3N é possível verificar a formação de destas trincas. Elas são devido a tensões de tração presentes na parte traseira do indentador que se equilibram com as tensões compressivas existentes a frente do indentador. Com aproximadamente 12 N, inicia a formação de trincas do tipo “chevrons”. Estas trincas tendem a estar associadas com a falha coesiva do revestimento antes da falha adesiva. Uma vez que o revestimento se deforma com o substrato, tensões de flexão são induzidos nos lados da pista, o que resulta nas trincas de tração partir das bordas do risco. A falha catastrófica para esta condição ocorrerá com uma carga aplicada de 46 N, aproximadamente, indicado pelos lascamentos laterais, figura 4.3.10, confirmado pelas curvas da figura 4.3.11. Apesar da formação destas falhas laterais, não houve exposição do substrato, devido a uma espessura de 30 μm do revestimento, chegando a uma profundidade de penetração do indentador próximo aos 28 μm ao final do risco.

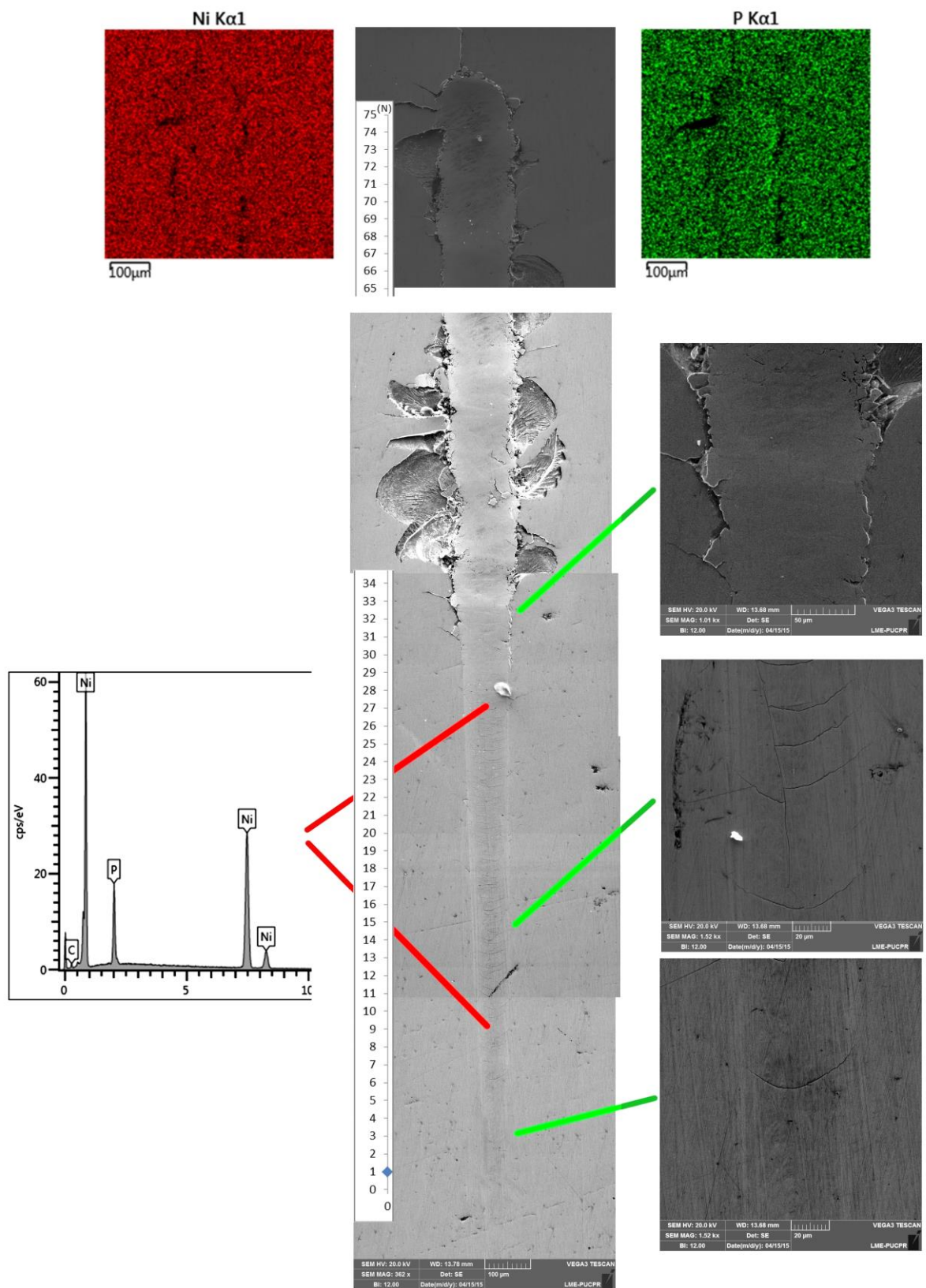


Figura 4.3.10 – Aspecto do risco obtido para a amostra NiP30-N-40. Fonte: Autoria própria

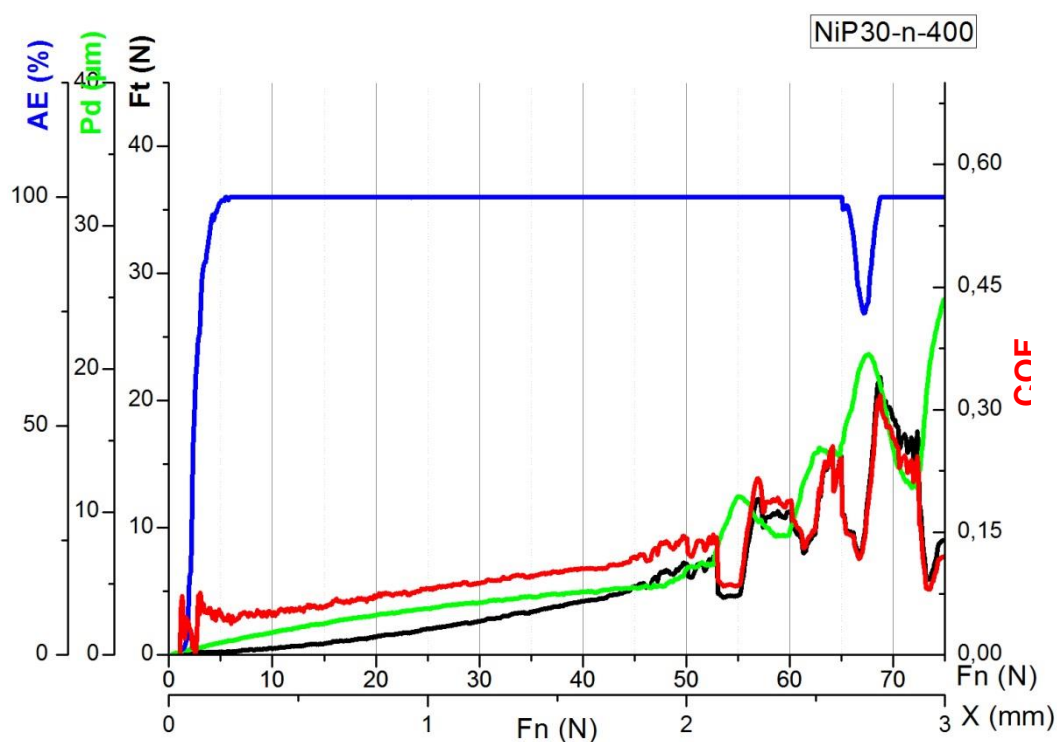


Figura 4.3.11 – Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra NiP30-N-400.

Fonte: Autoria própria

Para os revestimentos de NiP tratados termicamente a 610°C, sobre um substrato nitretado, figura 4.3.12, verifica-se a presença de trincas laterais já no início do risco, com cargas menores que 1 N, indicando uma grande diferença entre os módulos de elasticidade do substrato e revestimento, fato ocorrido também para revestimentos com 15 µm de espessura. A partir de uma carga aplicada igual a 3 N, começam a aparecer trincas do tipo “chevrons”, só que em maior quantidade se comparado aos revestimentos NiP-N-400, provavelmente indicando uma menor sustentação mecânica a pressão de contato aplicado pelo indentador. Esta menor sustentação mecânica ocorre devido ao tratamento ser realizado a 610°C, diminuindo a resistência mecânica tanto do revestimento quanto do substrato, conforme explicado no item 4.2. As falhas laterais começam a aparecer em 23 N, mas sem ocorrer a formação de “debris”, como ocorre no NiP-N-400, acompanhado de uma grande deformação plástica evidenciada pelo sinal acústico na figura 4.3.13.

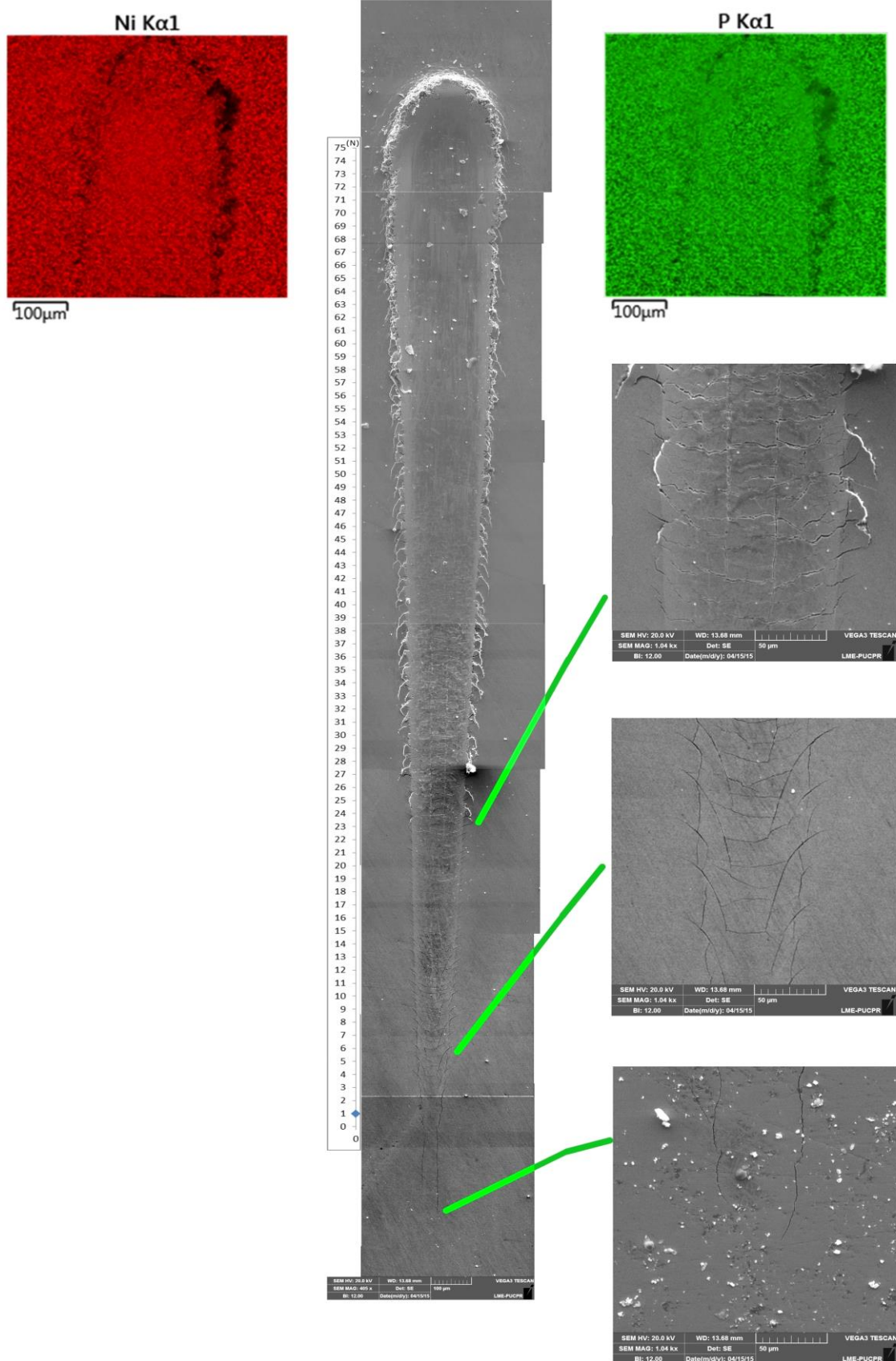


Figura 4.3.12 – Aspecto do risco obtido para a amostra NiP30-N-610.

Fonte: Autoria própria

A uma carga aplicada de 43 N, verifica-se o desaparecimento das trincas no interior do risco, parecendo ter um comportamento idêntico ao NiP30-N, onde ocorre apenas a formação de rebarbas nas laterais acompanhada por um aumento no coeficiente de atrito, provavelmente devido ao aumento na área de contato e, como as condições anteriores para revestimentos com 30 μm de espessura, não ocorreu a exposição do substrato, sendo que para esta última condição a penetração do identador foi de 22 μm .

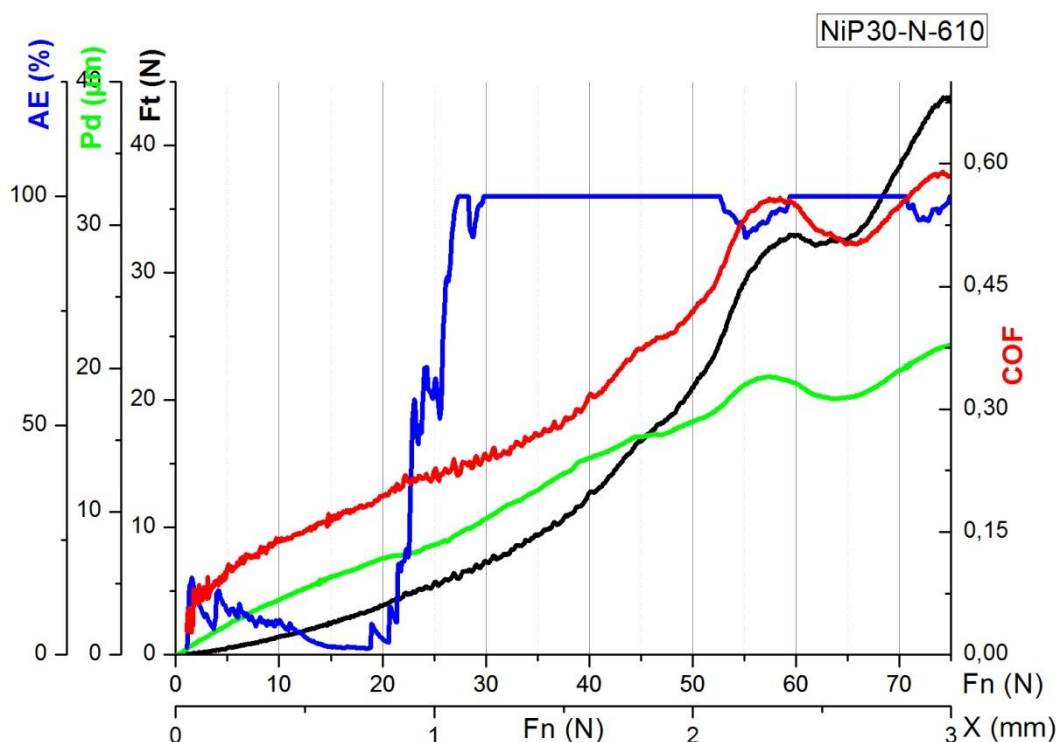


Figura 4.3.13 – Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra NiP30-N-610.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.3.14 mostra o risco obtido no revestimento DUPLEX (AlCrN/Nitretação). Um comportamento característico observado nestes ensaios em revestimentos de AlCrN é o polimento da superfície na área do risco. Com a passagem do identador ocorre a quebra dos picos da rugosidade do revestimento e tem como consequência o polimento da superfície e, com isso, ocorre a formação de pequenas áreas de óxido de alumínio e de cromo (pequenas manchas escuras na trilha), comportamento também observado nos ensaios de tribologia.

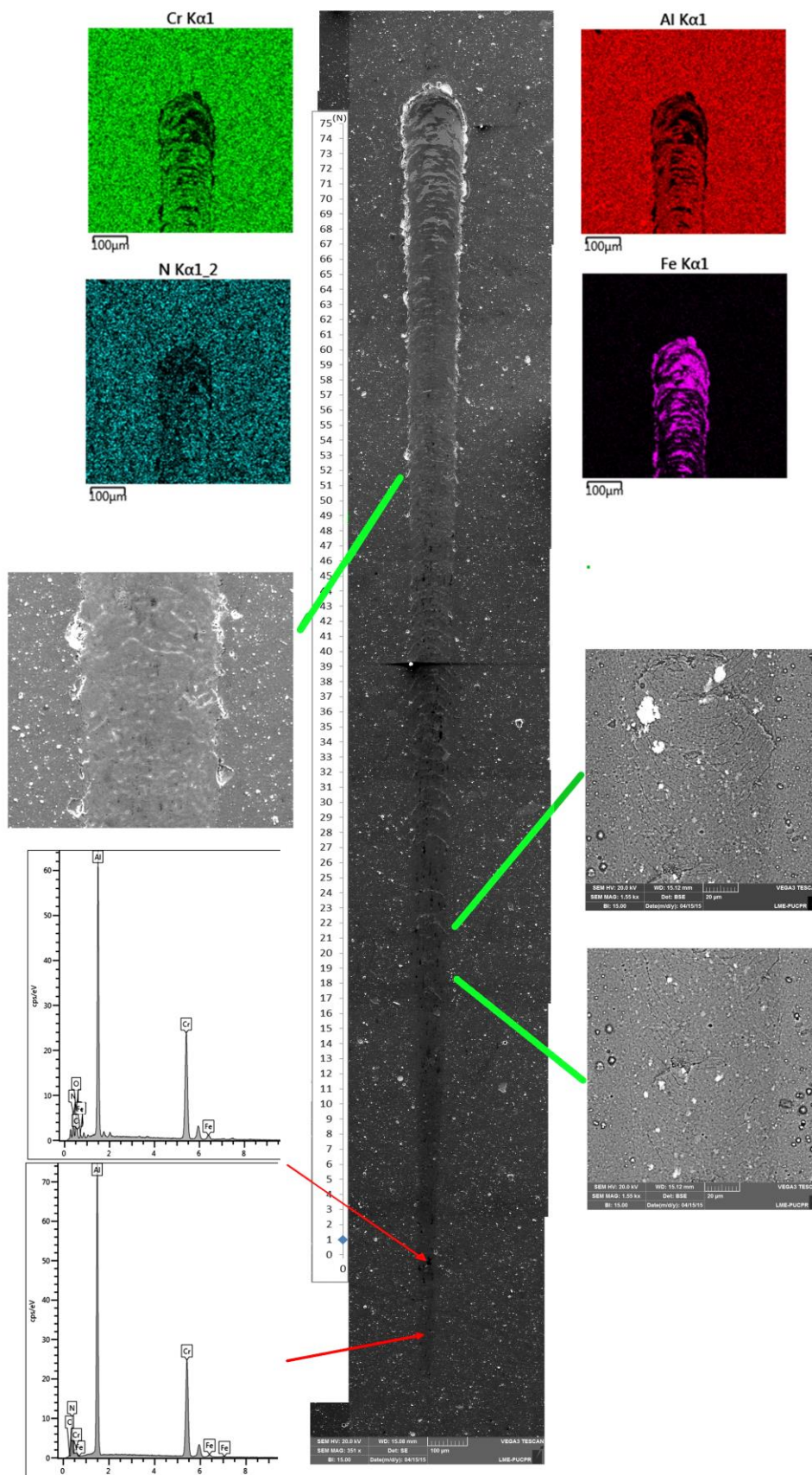


Figura 4.3.14 – Aspecto do risco obtido para a amostra DUPLEX.

Fonte: Autoria própria

Com uma carga de 17N verifica-se o surgimento das primeiras trincas no revestimento, sendo do tipo laterais, trincas de tração e conformação em arco, como pode ser visto nas figuras em detalhe da figura 4.3.14, confirmado pelo sinal acústico da figura 4.3.15. Com a continuidade do deslizamento do identador, ocorrerá um aumento na densidade de trincas de conformação até o surgimento da falha adesiva a 49 N, representado pelos lascamentos laterais e a exposição do substrato a 62 N. O coeficiente de atrito sofreu pequena variação, de 0,08 até 0,16, e depois observa-se um aumento significativo para 0,28, devido o identador ter atingido o substrato.

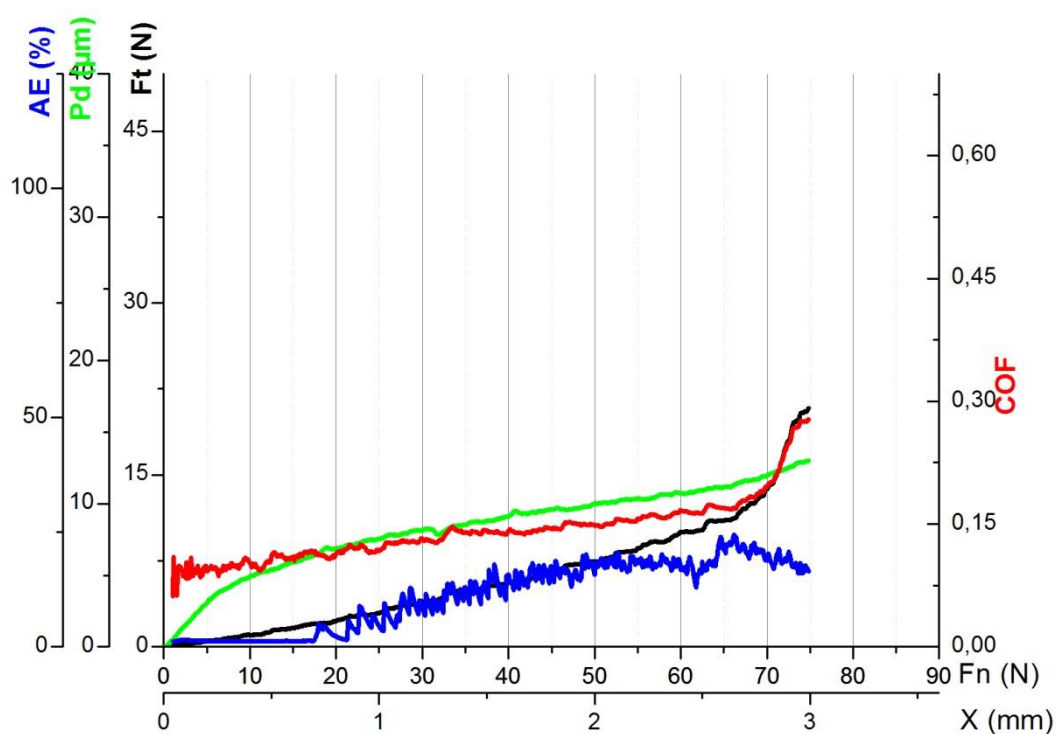


Figura 4.3.15 – Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra DUPLEX.

Fonte: Autoria própria

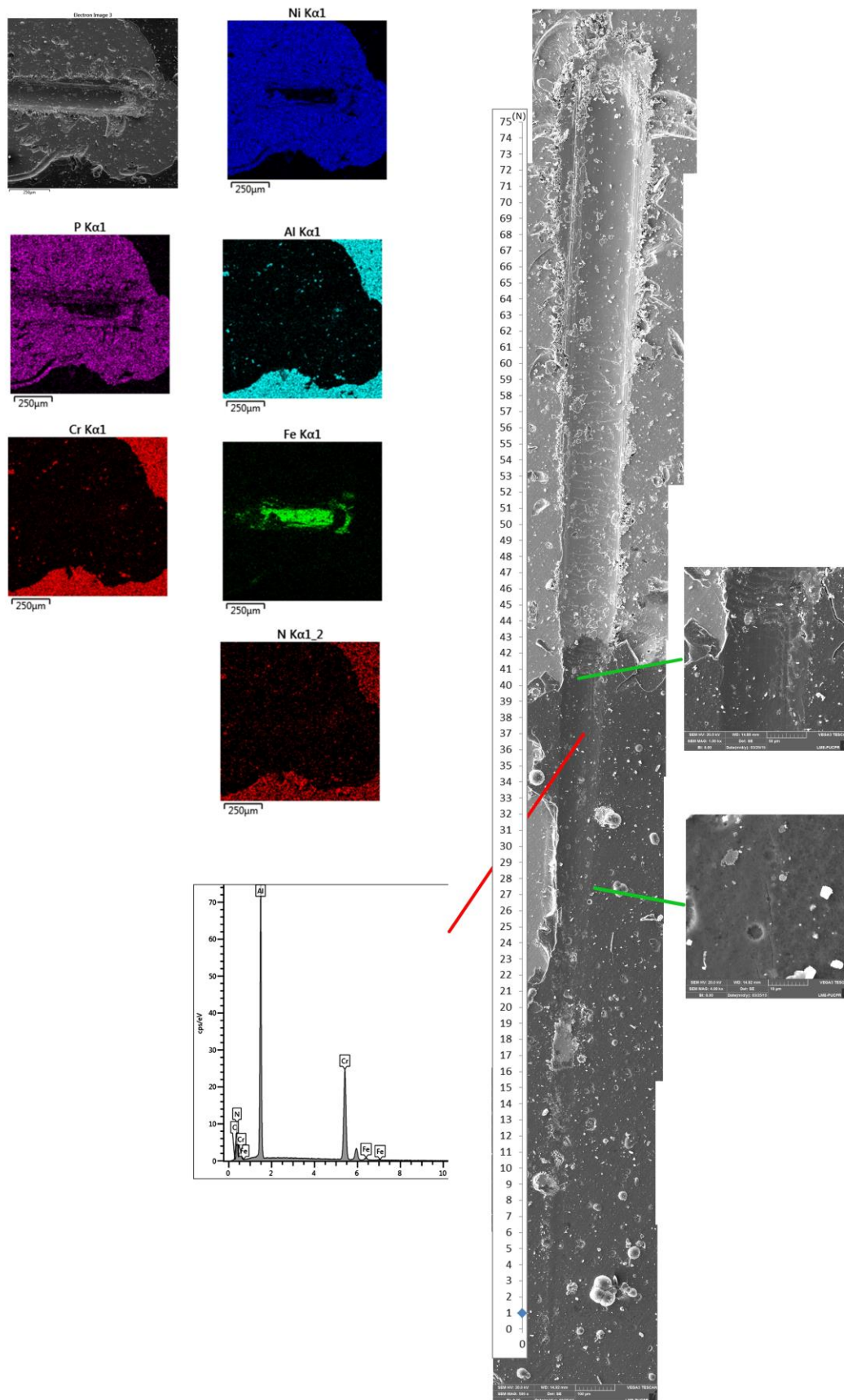


Figura 4.3.16 – Aspecto do risco obtido para a amostra TRIPLEX.

Fonte: Autoria própria

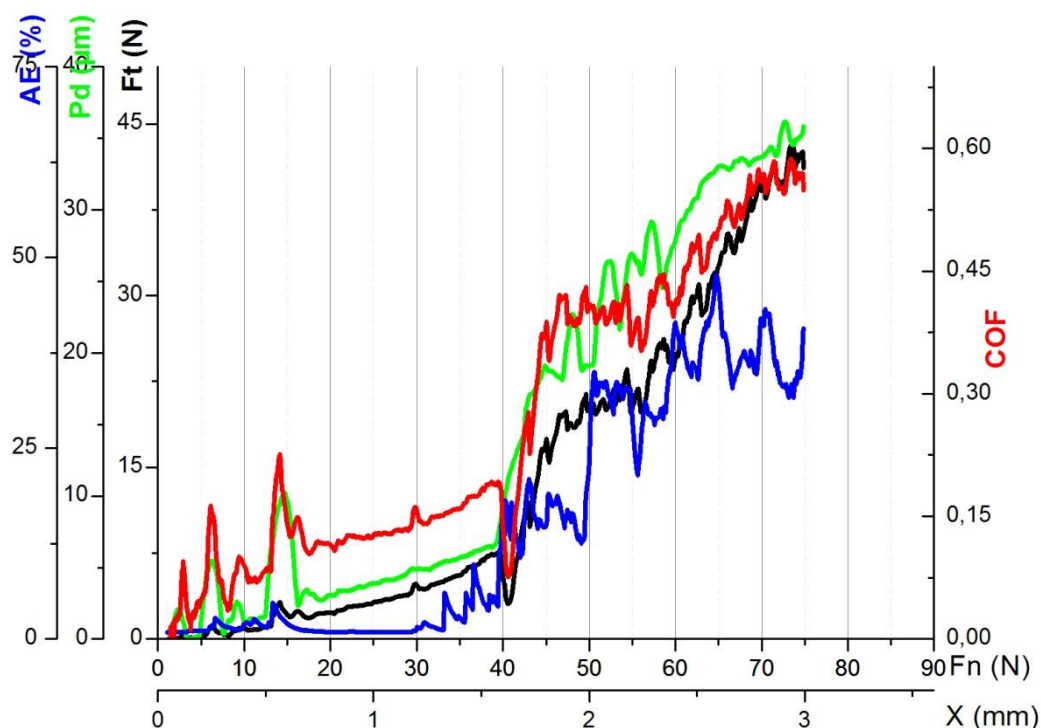


Figura 4.3.17 – Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra TRIPLEX.

Fonte: Autoria própria

Quando é inserida uma camada intermediária de NiP entre o revestimento de AlCrN e o substrato de aço nitretado, a aderência do filme de AlCrN diminui. Na figura 4.3.16 mostra o comportamento para o revestimento TRIPLEX, que consiste em uma camada de NiP como depositada, sendo que esta sofreu uma cristalização devido ao processo de obtenção do AlCrN. De acordo com o sinal acústico, figura 4.3.17, a primeira falha (Lc1) ocorre a 30 N, na forma de trinca laterais, em função da grande diferença entre propriedades mecânicas do revestimento e o substrato, que neste caso é a camada de NiP. Verifica-se nos instantes iniciais do ensaio uma variação grande no coeficiente de atrito se comparado ao revestimento DUPLEX. Isto se deve a rugosidade pelo revestimento TRIPLEX, em função da presença de pequenos nódulos na superfície. Depois deste estágio inicial o coeficiente de atrito apresenta uma variação linear com o deslizamento do indentador, em torno de 0,08 a 0,16, aproximadamente, muito parecido com a condição DUPLEX. Este comportamento se estende até a formação de chevrons a 40 N e a falha catastrófica a 41 N. Observando o detalhe da figura 4.3.16, com esta força aplicada, identifica-se

uma mudança nas formas das trincas para trincas de tração com “chevrons”. Estas falhas, são as observadas para os revestimentos NiP30-N-400 e NiP30-N-610 antes de ocorrer as falhas adesivas. Verifica-se ainda que a completa remoção da camada de AlCrN ocorre nas regiões laterais ao risco por onde o indentador já havia passado, podendo ser um indício de baixa adesão entre o AlCrN e o NiP. A partir deste ponto quem sustenta o esforço produzido pelo indentador é o sistema NiP/Aço Nitretado, apresentando comportamento semelhante ao NiP30-N-400, com grande formação de rebarba.

A profundidade de penetração no revestimento TRIPLEX é maior que a penetração no NiP-N-400, inclusive com a exposição do substrato de aço. Se acompanharmos a evolução da penetração do indentador, podemos ver que enquanto este está deslizando sobre o AlCrN, a penetração mostra uma taxa de penetração constante, até que ocorre a perda da camada de AlCrN. Toda a resistência que estava sendo oferecida por esta camada, atua, de forma abrupta, sobre a camada de NiP, menos resistente. Isto provoca uma penetração maior do indentador, identificado pela curva verde na figura 4.3.17 e pela variação na largura do risco no momento da ruptura do AlCrN. Estes acontecimentos indicam que a camada de NiP30-N não tem boas características de suporte mecânico para o AlCrN.

Para uma camada intermediária de NiP tratada termicamente a 400°C previamente a deposição de AlCrN (TRIPLEX 400), figura 4.3.18, o comportamento é parecido ao TRIPLEX, mas apresentando uma melhor sustentação mecânica ao AlCrN. A primeira falha no revestimento irá ocorrer a 25 N, conforme sinal acústico na figura 4.3.19, com o surgimento de trincas laterais e de tração. A 35 N já é possível identificar a formação de “chevrons” e a delaminação a 52 N.

A camada de NiP tratada previamente a 400°C apresenta uma melhor sustentação mecânica baseado na profundidade de penetração no momento da delaminação, 12 μm comparado a 17 μm para o TRIPLEX e na carga crítica Lc3, 52 N e 41 N, para TRIPLEX 400 e TRIPLEX, respectivamente.

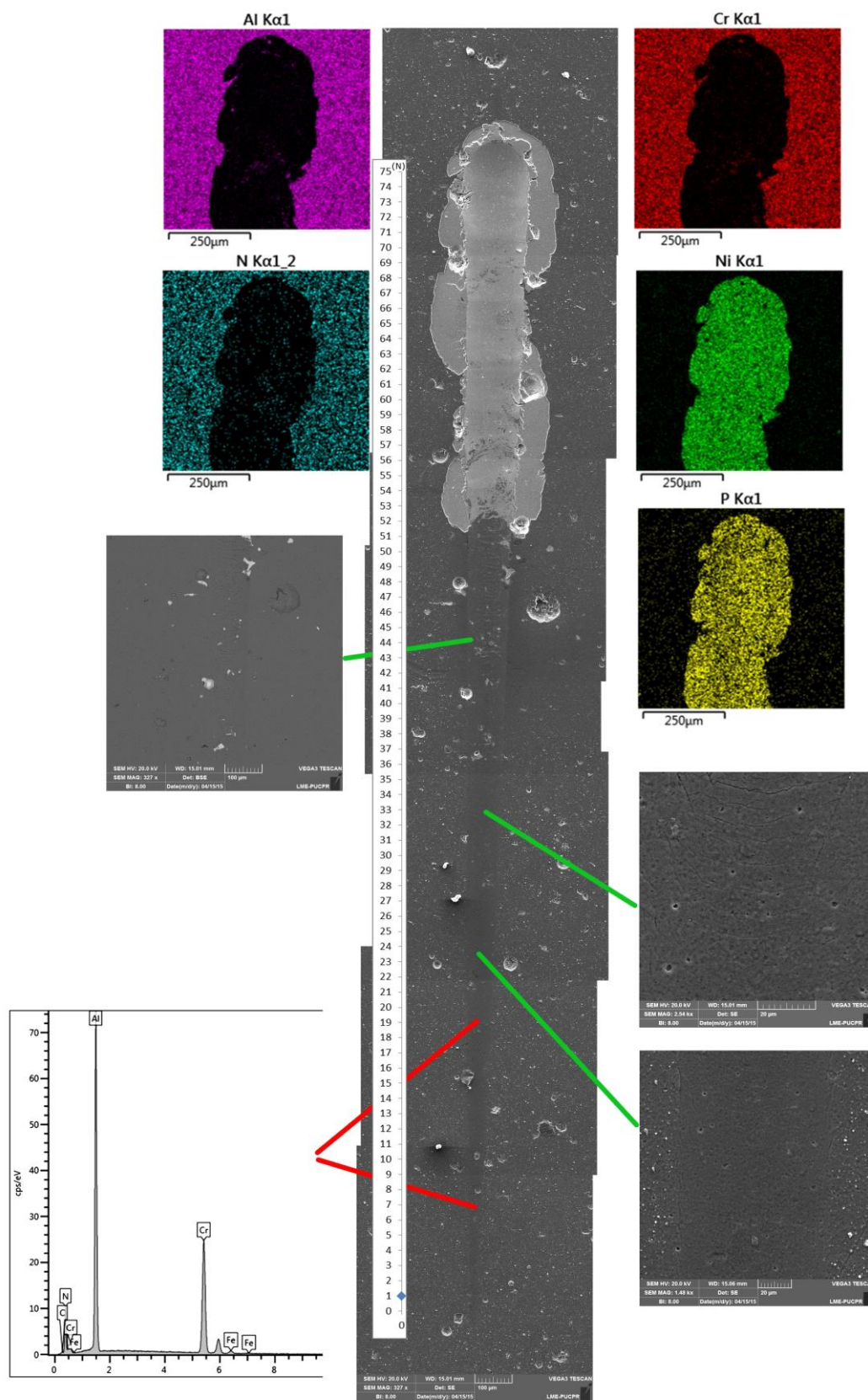


Figura 4.3.18 – Aspecto do risco obtido para a amostra TRIPLEX 400.

Fonte: Autoria própria

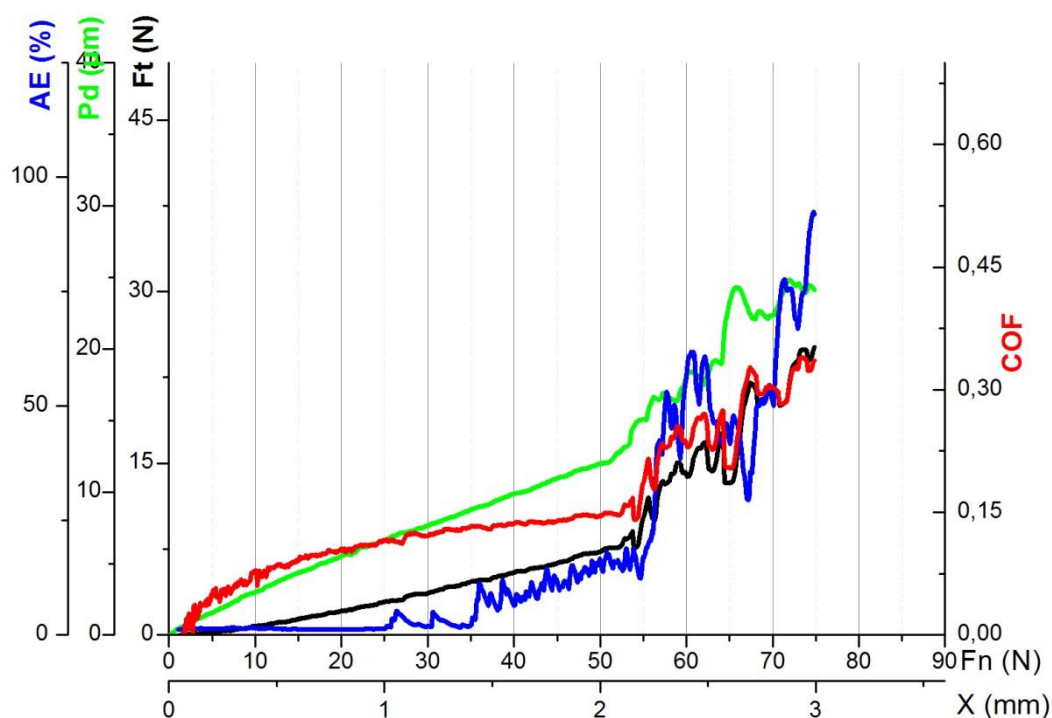


Figura 4.3.19 – Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra TRIPLEX 400.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.3.20 mostra o resultado do ensaio de risco para o revestimento TRIPLEX 610. A carga crítica Lc_1 para este revestimento também está relacionado ao surgimento de trincas laterais e ocorre a 25 N. A 36 N surgem as primeira falha adesivas na forma de trincas “Chevron” e lascamentos laterais. Antes de ocorrer o desprendimento total do resvestimento, as trincas em forma de chevrons passam a ter forma de trincas de tração, que continuam no revestimento de NiP após o desprendimento total do revestimento de AlCrN a 52 N. Como ocorre nas outras condições do revestimento TRIPLEX, o coeficiente de atrito tem pouca variação enquanto o indentador atua sobre a camada de AlCrN, mas quando passa a atuar sobre o revestimento de NiP verifica-se um aumento expressivo no coeficiente de atrito. Provavelmente em função do comportamento frágil do AlCrN e dúctil para os revestimentos de NiP, sendo que quanto maior a dureza do revestimento de NiP, menor é a variação do coeficiente de atrito.

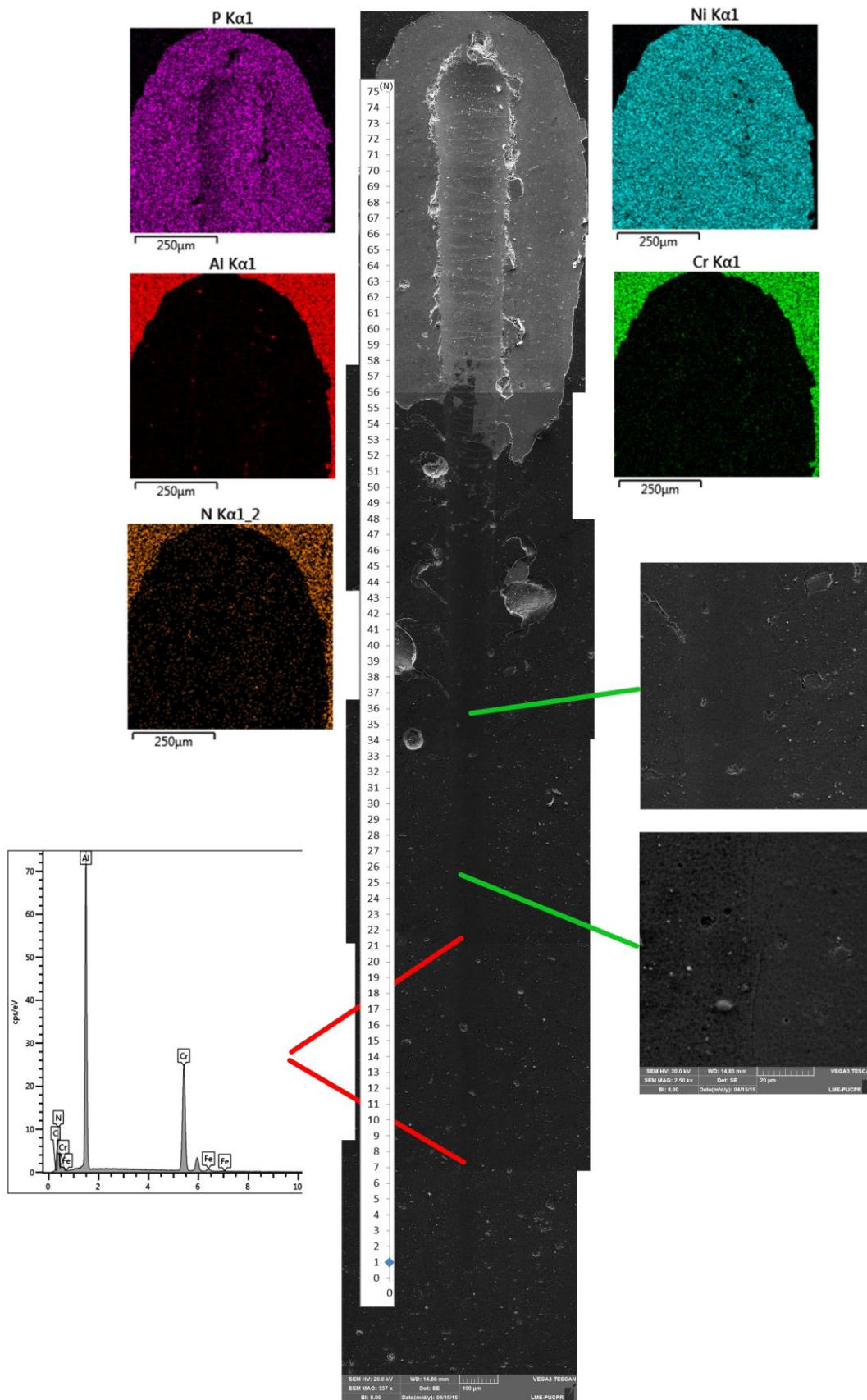


Figura 4.3.20 – Aspecto do risco obtido para a amostra TRIPLEX 610.

Fonte: Autoria própria

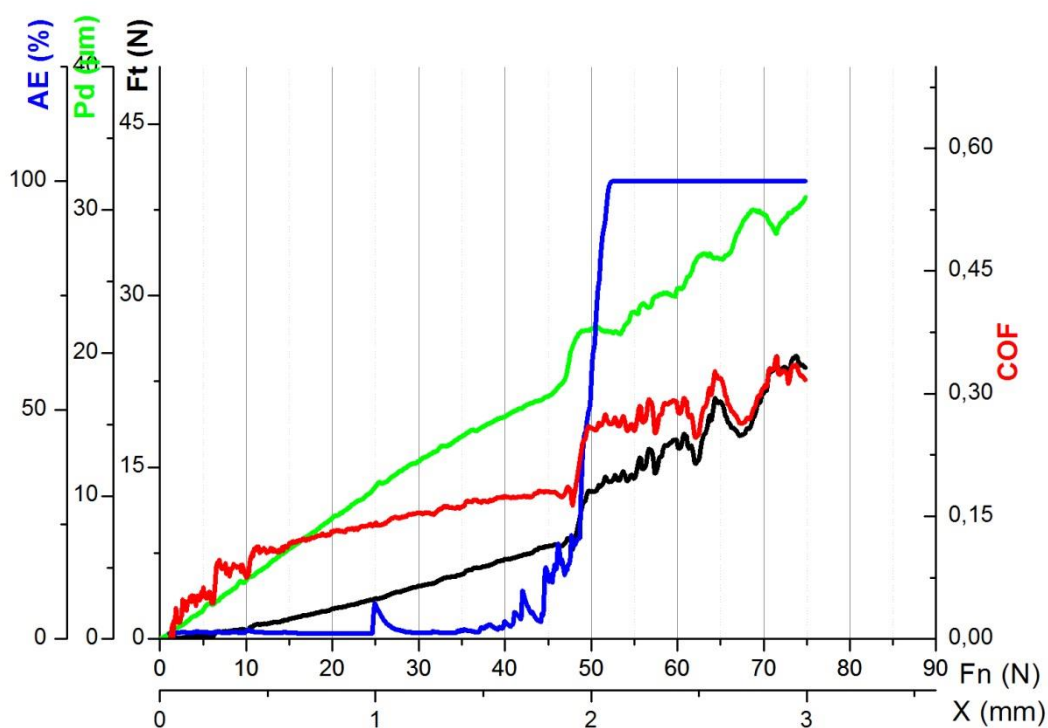


Figura 4.3.21 – Comportamento do coeficiente de atrito, força tangencial, emissão acústica e profundidade de penetração versus força normal e comprimento do risco para a amostra TRIPLEX 610.

Fonte: Autoria própria

A tabela 4.3.1., traz os valores de cargas críticas, bem como o tipo de falha ocorrido no revestimento e a profundidade de penetração. As trincas laterais ao risco é predominante em todas condições como sendo a primeira falha a ocorrer no revestimentos com exceção da condição NiP30-N-400. Para este último revestimento, a primeira falha é em forma de trincas de tração que também aparecem, em conjunto com trincas laterais, no revestimento TRIPLEX 400. Para carga crítica Lc2, o principal mecanismo de falha é a formação de trincas “chevrons”, em alguns casos aliados a lascamentos laterais. A delaminação ocorre apenas para os revestimentos TRIPLEX e para revestimentos de NiP com espessura reduzida sem pós tratamento térmico. Lembrando que nos revestimentos TRIPLEX avalia-se o sistema AlCrN/NiP e nas outras condições, NiP/Aço 4340.

Tabela 4.3.1 – Cargas críticas e tipos de falha para os revestimentos de NiP e TRIPLEX.

	Lc1 (N)		Lc2 (N)		Lc3 (N)		Pd (µm)
DUPLEX	17,0	trincas laterais e de conformação	49,0	lascamentos laterais	62,0	exposição do substrato	13,0
TRIPLEX	30,0	trincas laterais	40,0	“chevrons” e trincas de tração	41,0	delaminação	36,0
TRIPLEX400	25,0	trincas laterais e de tração	35,0	“chevrons”	52,0	delaminação	25,0
TRIPLEX610	25,0	trincas laterais	36,0	“chevrons” e lascamentos laterais	52,0	delaminação	31,0
NiP30-N-400	3,0	trincas de tração	14,0	“chevrons”	34,0	lascamentos laterais	28,0
NiP30-N-610	1,0	trincas laterais	3,0	“chevrons”	23,0	falhas laterais	22,0
*NiP30-N	16,0	enrugamento	47,0	lascamentos laterais	-	-	15,4
NiP30-400	9,0	trincas de tração	15,0	“chevrons”	57,0	lascamentos laterais	30,0
*NiP30-610	15,0	enrugamento	35,0		-	-	30,0
*NiP30	18,0	enrugamento	42,0		-	-	19,3

Fonte: Autoria própria

Para os revestimentos onde o comportamento dúctil é evidente, NiP30, NiP30-N e NiP30-600, não há falhas adesivas nem coesivas. O que se verifica é apenas a penetração do indentador no revestimento e o acúmulo de material nas bordas dos riscos, sendo estes os fatores para aumento do coeficiente de atrito. Comparando estes três revestimentos todos apresentam um início do enrugamento nas bordas do risco, formação do “pille-up”, muito próximas, em torno de 16 N. Isto acontece devido a dureza destes revestimentos não serem muito diferentes uma das outras, aproximadamente 4 GPa, e às propriedades do substrato. Supõe-se que o substrato ainda exerça influência neste primeiro trecho do risco devido ao fato que o revestimento NiP30-N-600, que apresenta valor de dureza no mesmo patamar que NiP30, NiP30-N e NiP30-600, responde de forma diferente ao deslizamento do indentador, surgindo trincas laterais já no início do risco, sendo que este tipo de falha ocorre quando há uma grande diferença entre as propriedades do revestimento e do substrato.

Pode-se supor que nas condições onde o substrato tem propriedades mecânicas muito próximas ao revestimento ou menores, este acompanha a deformação do revestimento permitindo um deslocamento plástico igual em todas as direções a partir do indentador, até atingir um determinado grau de deformação onde

o substrato não acompanhará mais a deformação do revestimento impedindo o deslocamento plástico do material em sua direção fazendo com este volume deformado desloque-se lateralmente formando o acúmulo de material nas bordas do risco. O mesmo acontece quando o substrato é nitretado, sendo sua resistência mecânica maior que o revestimento nestas condições, portanto não acompanhando a deformação imposta pelo indentador sobre o revestimento. Neste caso o revestimento terá grande formação de rebarba com lascamento, devido a sua alta ductilidade ou sofrerá trincamento como ocorrido nos filmes NiP30-N e NiP30-N-610, respectivamente.

A utilização destes revestimentos de NiP30 como uma camada intermediária entre um filme de AlCrN e o aço nitretado não trouxe benefícios em relação a adesão do AlCrN. Pela tabela 4.3.1 verifica-se uma diminuição nas cargas críticas para falhas adesivas quando é inserido a camada de NiP, comparado ao revestimento DUPLEX. Apesar da diminuição da aderência é possível ver que quanto maior a dureza da camada intermediária o valor da carga crítica Lc3 dos revestimentos TRIPLEX se aproxima mais do DUPLEX, indicando a necessidade de uma melhor sustentação mecânica para os revestimento de AlCrN.

De acordo com [Bull 1997], as falhas apresentadas pelos revestimentos TRIPLEX 400 e 610, ocorrem em resposta a tensões de tração que aparecem atrás do indentador e também a presença de defeitos no revestimento. Neste caso, o fato do revestimento de AlCrN, apresentar uma estrutura colunar, pode facilitar a propagação da trinca através do revestimento até atingir a interface e provocar o destacamento devido a baixa adesão.

Conclusões

1 – A espessura do revestimento de NiP tem grande influência sobre o comportamento do filme nos ensaios de risco.

2 – O ensaio de risco não é o ensaio mais adequado para se determinar a qualidade da adesão de revestimentos de NiP, devido ao seu comportamento dúctil.

3 – A adesão do AlCrN sobre o NiP é menor que sobre o aço nitretado, portanto o uso de uma camada intermediária de NiP com espessura de 30 μm não é indicado devido principalmente a uma menor sustentação mecânica se comparado ao substrato nitretado.

4.4 TRIBOLOGIA

Os resultados dos ensaios de deslizamento contínuo são mostrados nas figuras a seguir. A figura 4.4.1 mostra a evolução do coeficiente de atrito com a distância percorrida no ensaio bem como as micrografias das trilhas de desgaste para distâncias percorridas de 250, 500 e 1000 m, para o aço 4340 T/R. Com uma distância percorrida igual a 250 m, figura 4.4.1b, podemos identificar um desgaste adesivo e oxidativo. Normalmente quando ocorre a formação de uma camada de óxido durante o deslizamento, dificilmente ocorre o desgaste por aderência, a não ser que a superfície desgastada tenha baixa dureza e ocorra deformação plástica intensa desta superfície. O óxido formado na trilha de desgaste, confirmado pelos EDS da figura 4.4.1e, são formados devido ao aumento da temperatura superficial na região de contato entre as superfícies da amostra e do contra corpo em função do atrito. Este aumento da temperatura provoca uma aceleração no processo de oxidação do aço exposto ao ambiente, já que não foi utilizado nenhum lubrificante para realização do ensaio.

Percebe-se também a presença de sulcos no interior da trilha de desgaste, provavelmente devido aderência do óxido no contra corpo ou a delaminação deste óxido formando “debris” e sendo arrastados no interior da trilha. A medida que continua o deslizamento é possível verificar uma diminuição na quantidade de óxido no interior da trilha e uma aumento na característica adesiva do desgaste com grande deformação plástica da superfície do aço 4340 T/R, confirmado pelos picos formados na curva de 1000m da figura 4.4.1a e pelo aumento no volume desgastado como mostra a figura 4.4.6. Este aumento expressivo no desgaste volumétrico se deve a baixa dureza do substrato ou seu amolecimento devido ao aumento de temperatura causado pelo atrito [Zhang 2013], tendo como consequência um desgaste severo. Verifica-se também que há um pequeno desgaste do contracorpo com a identificação de picos de tungstênio no EDS 39 e 41 da figura 4.4.1e.

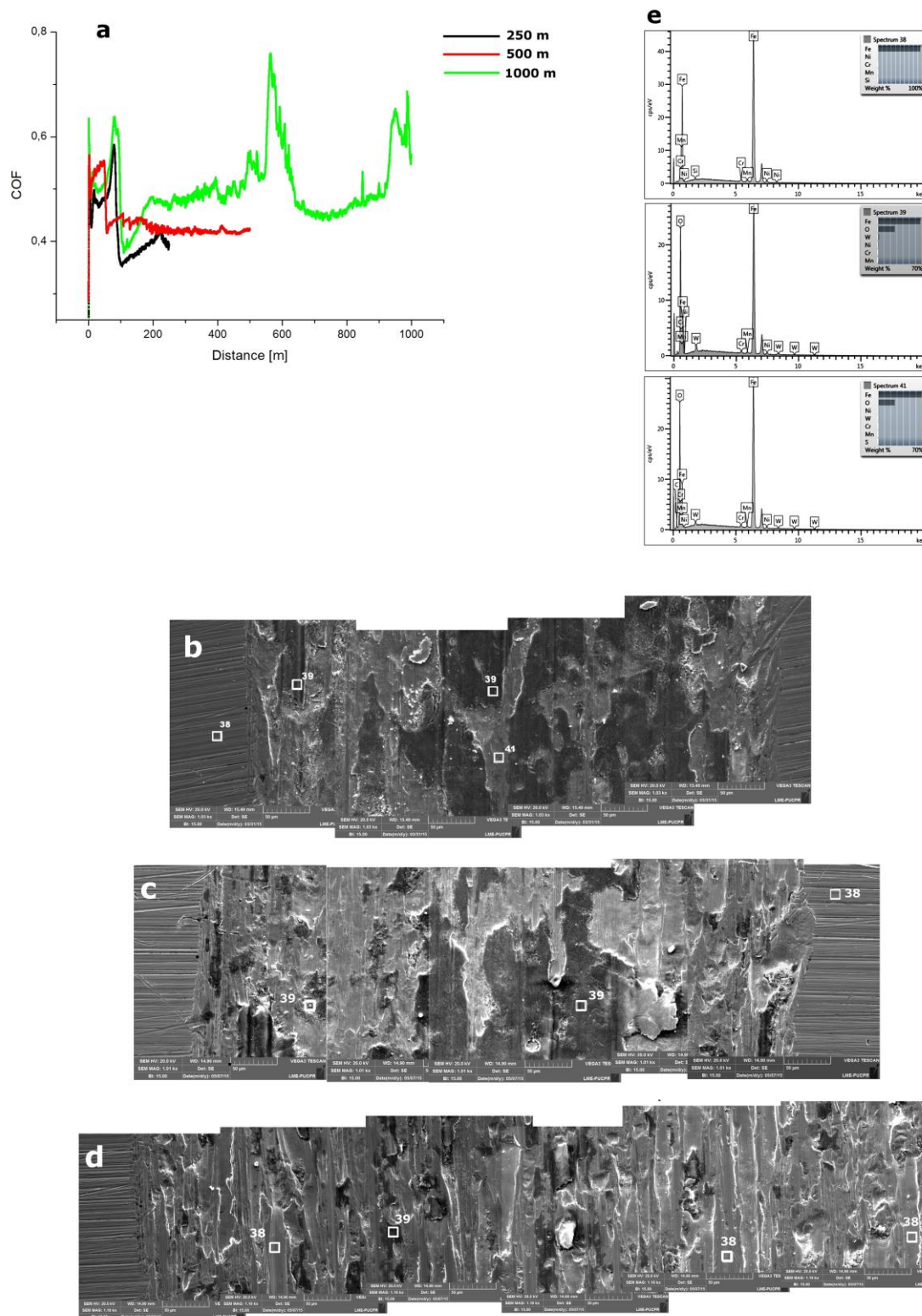


Figura 4.4.1 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o aço 4340; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria

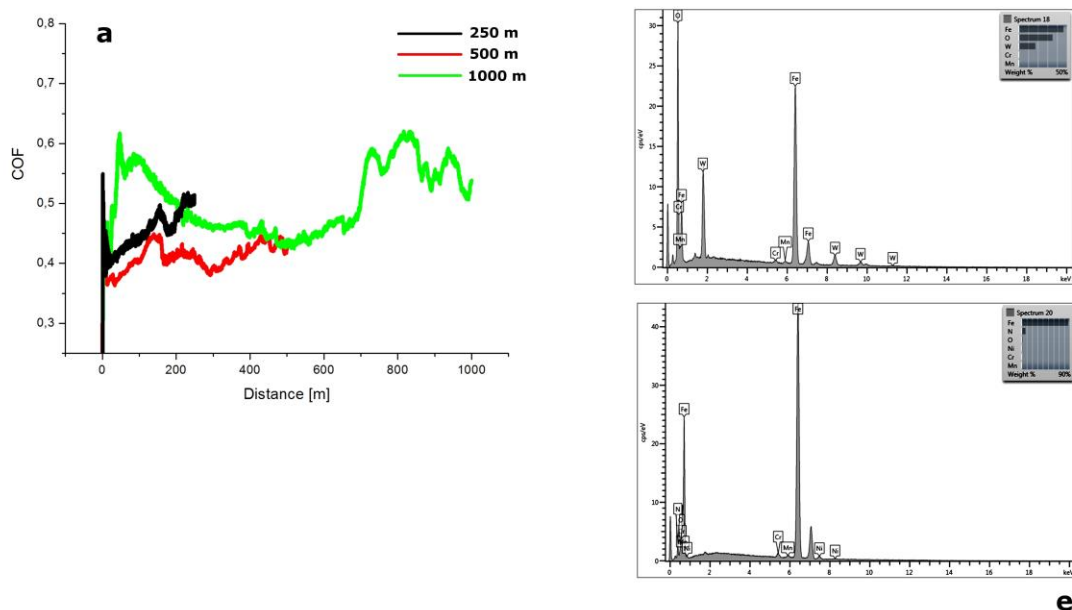


Figura 4.4.2 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o aço 4340 Nitretado; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria

Quando aumentamos a dureza superficial do substrato com a nitretação, figura 4.4.2, verificamos que também ocorre o desgaste oxidativo, mas com baixa deformação plástica da superfície. O processo de nitretação causou uma diminuição significativa no volume desgastado, figura 4.4.6, devido principalmente a baixa deformação plástica, isto é, uma maior dureza superficial. O desgaste volumétrico para o aço 4340 T/R Nitretado, apresenta valores muito próximos que o aço 4340 T/R até uma distância percorrida de 500 m. Analisando as micrografias da figura 4.4.2, é possível identificar o desgaste oxidativo, confirmado pelo EDS da figura 4.4.2e mas também podemos identificar um desgaste maior na região central da trilha. O óxido formado durante o deslizamento é delaminado na central formando “debris”, e estes debris parecem atuar como abrasivos intensificando o desgaste na região central como pode ser visto nas micrografias. A 250 m ocorre a delaminação, a 500 m já é possível verificar um desgaste maior na região central devido a formação de sulcos e a 1000 m um desgaste intenso no meio da trilha. Nota-se também que a quantidade de óxido formada praticamente não diminui, isto é devido a praticamente nenhuma deformação plástica da superfície desgastada, mas nota-se um aumento muito grande na largura da trilha de 500 para 1000 m. Isto pode ter ocorrido devido ao aumento da dureza superficial com a nitretação e aumentado o desgaste do contra corpo, indicado pelo maior número de picos de tungstênio e mais intensos, se comparados com EDS da figura 4.4.1e. Neste caso a nitretação fez com que o desgaste adesivo visto no aço 4340 T/R não ocorresse, dando lugar ao desgaste abrasivo em conjunto do o desgaste oxidativo. Acredita-se que o desgaste adesivo não ocorra neste caso em função das micrografias e também na característica das curvas de COF, onde não ocorre a formação de picos com aumento abrupto do COF característico de um desgaste adesivo. Analisando a curva de 1000m tem inicialmente um aumento do COF seguido de uma diminuição, consequente da formação de uma camada de óxido [Zhang 2013, Ilo 2011, Abouei 2007]. A aproximadamente 700 m ocorre um novo aumento do COF, provavelmente devido ao aumento da área de contato em função de um maior desgaste do contra corpo.

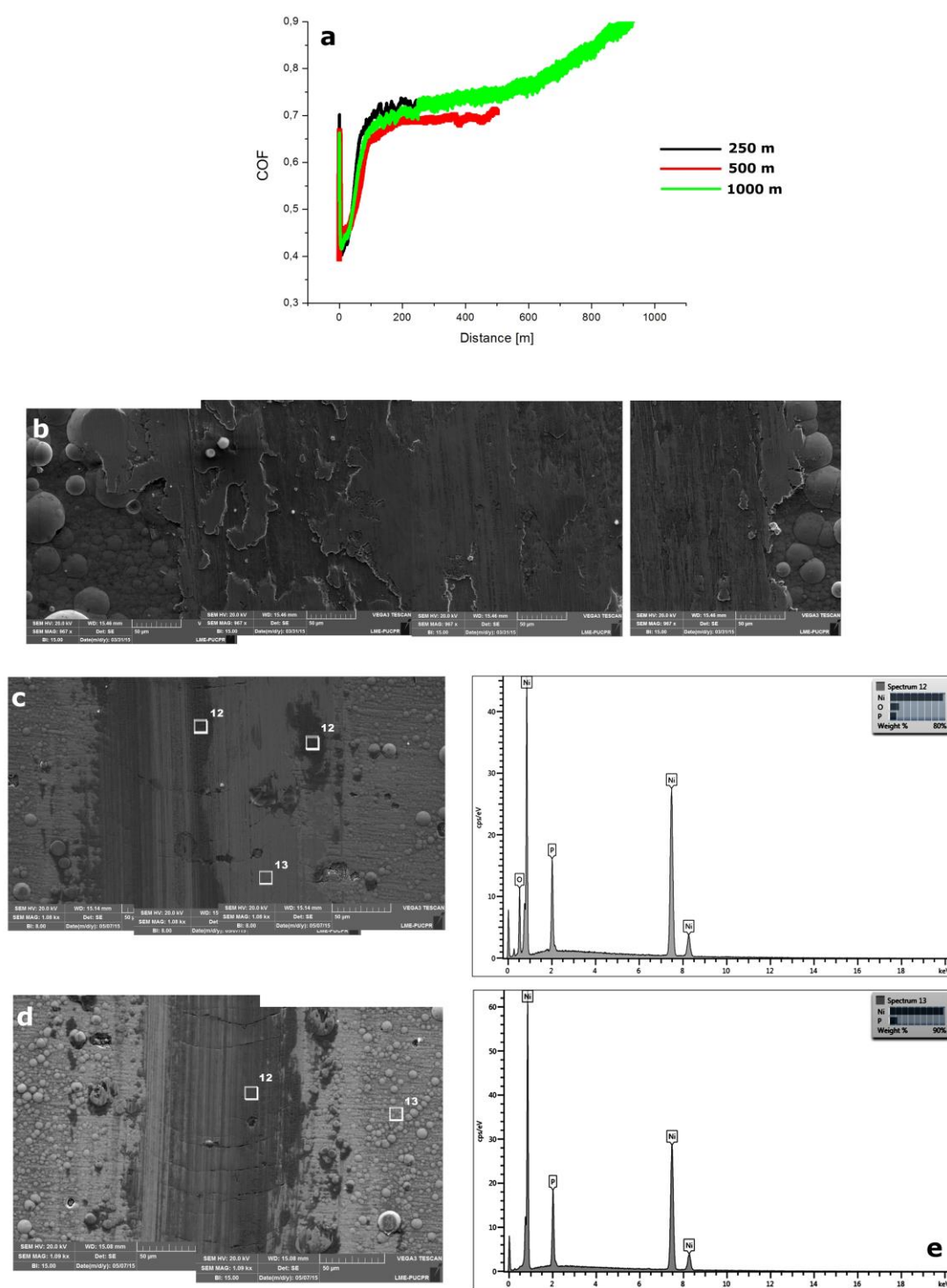


Figura 4.4.3 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento NiP 55; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.4.3 mostra as trilhas de desgaste para o revestimento NiP30-N. Nesta condição o revestimento de níquel-fósforo encontra-se no estado como depositado, com uma estrutura amorfa, identificado no item 4.1. Como este revestimento não sofreu um PHT, ele também apresenta um desgaste oxidativo, em função do aumento da temperatura devido ao atrito. De acordo com [Quinn 1971, Zhang 2013], a presença deste óxido pode explicar o fato deste revestimento praticamente não apresentar deformação plástica nos primeiros 500 m. Com a diminuição da quantidade de óxido no interior da trilha, como podemos observar nas figuras 4.4.3 d, c e b (250, 500 e 1000m, respectivamente), elimina-se o efeito protetivo do óxido e, devido a sua ductilidade, ocorre a deformação plástica do revestimento de NiP, aumentando o COF, como pode ser visto na figura 4.4.3a e conseqüentemente, um aumento na taxa de desgaste. Com um aumento da dureza do revestimento de NiP, através do tratamento térmico (PHT) ocorre principalmente o desgaste abrasivo.

Quando o PHT é realizado a 400°C, figura 4.4.4, há uma dúvida a respeito da origem do óxido presente no interior da trilha de desgaste. Como o tratamento térmico foi realizado em um ambiente oxidante, ocorre a formação de uma camada de óxido sobre a superfície do NiP. A questão é se o óxido presente no interior da trilha é proveniente da camada de óxido formada durante o tratamento térmico ou se é formada devido ao aumento de temperatura causada pelo atrito na área de contato.

De acordo com as curvas da figura 4.4.4a, a camada de óxido existente em função do PHT resiste ao deslizamento do contracorpo até uma distância percorrida de aproximadamente 150 m, indicado pelo patamar inicial das curva com baixo coeficiente de atrito. Após este ponto ocorre o colapso deste óxido, sendo possível verificar nas bordas das trilhas, figuras 4.4.4.b, c e d, a camada de óxido ainda intacta. A partir daí verifica-se a formação de picos no COF em função da distância de deslizamento, característico de um desgaste por aderência, agravado pela presença de trincas do tipo “chevrons”, que se tornaram locais de formação de debris, juntamente com o óxido delaminado, provocando o desgaste abrasivo, com formação de sulcos no interior da trilha.

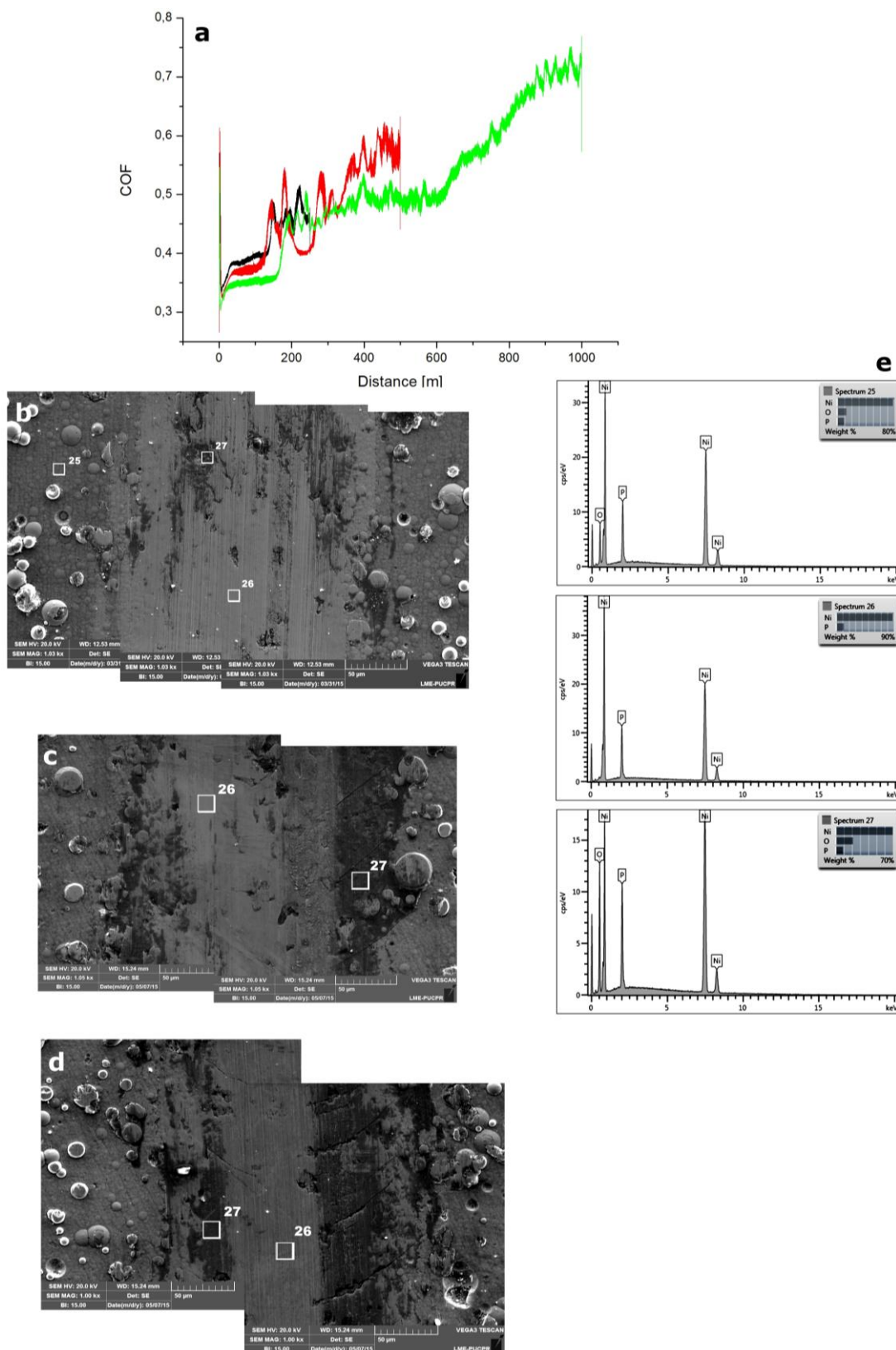


Figura 4.4.4 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento NiP30-N-400 ; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 250 m; c) 500 m; d) 1000 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria

Estes picos apresentados nas curvas de COF, apesar de serem característicos de um desgaste adesivo, pode ser referente a passagem do contracorpo pelas trincas presentes no revestimento, baseado no fato que estes picos diminuem a 500 m, com menor presença de trincas e desaparecem a 1000 m com completa ausência das trincas no interior da trilha.

Realizando o PHT a 610°C, a alta rugosidade apresentada por este revestimento influenciou o comportamento tribológico neste caso. Devido a presença de picos mais altos da rugosidade superficial, verifica-se que um maior contato entre o contracorpo e o revestimento de NiP ocorre na região central da trilha. Nesta área de contato verifica-se um enrugamento (detalhe da figura 4.4.5d) na trilha indicando um desgaste adesivo. Esta condição apresenta também óxidos no interior da trilha, sendo que a origem deste óxido pode ser devido ao aumento da temperatura superficial, como comentados nas condições anteriores ou da camada de óxido pré-existente em função do PHT. Percebe-se pela figura 4.4.5b, a presença da camada de óxido no interior da trilha, diferente das condições anteriores com revestimento de NiP, onde não se verifica sua presença, ou em menor quantidade, no interior da trilha. Isto indica que devido a alta rugosidade do revestimento não foi possível eliminar o óxido, que ficou aprisionado nos vales da rugosidade superficial. O desgaste do revestimento de NiP30-N-610 apresenta valores similares ao NiP30-N-400, figura 4.4.6, apesar de apresentarem diferentes durezas. De acordo com [Quinn 1971, Zhang 2013], como comentado anteriormente, a presença do óxido na trilha de desgaste pode atuar como um fator protetivo.

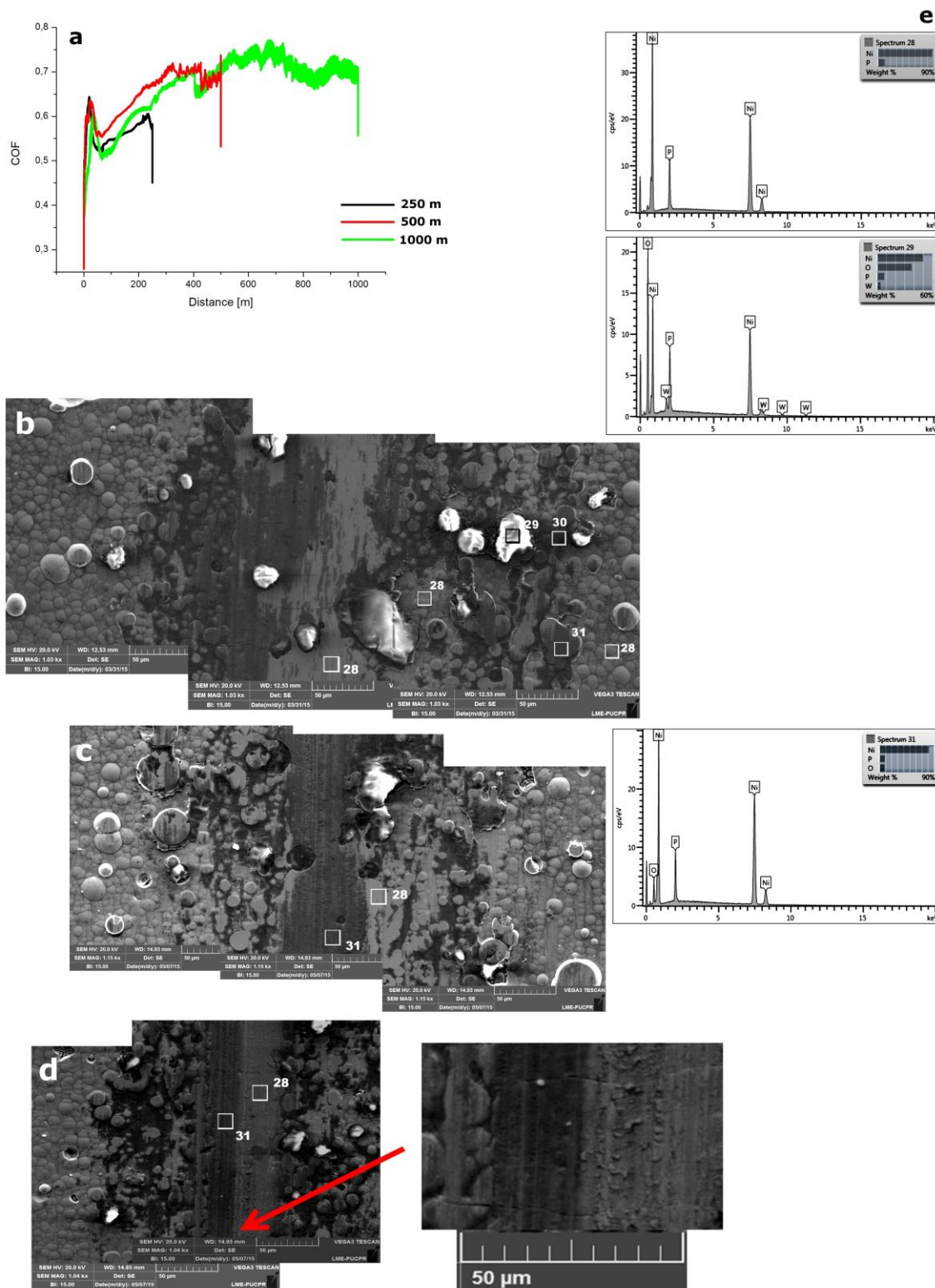


Figura 4.4.5 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento NiP30-N-610 ; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria

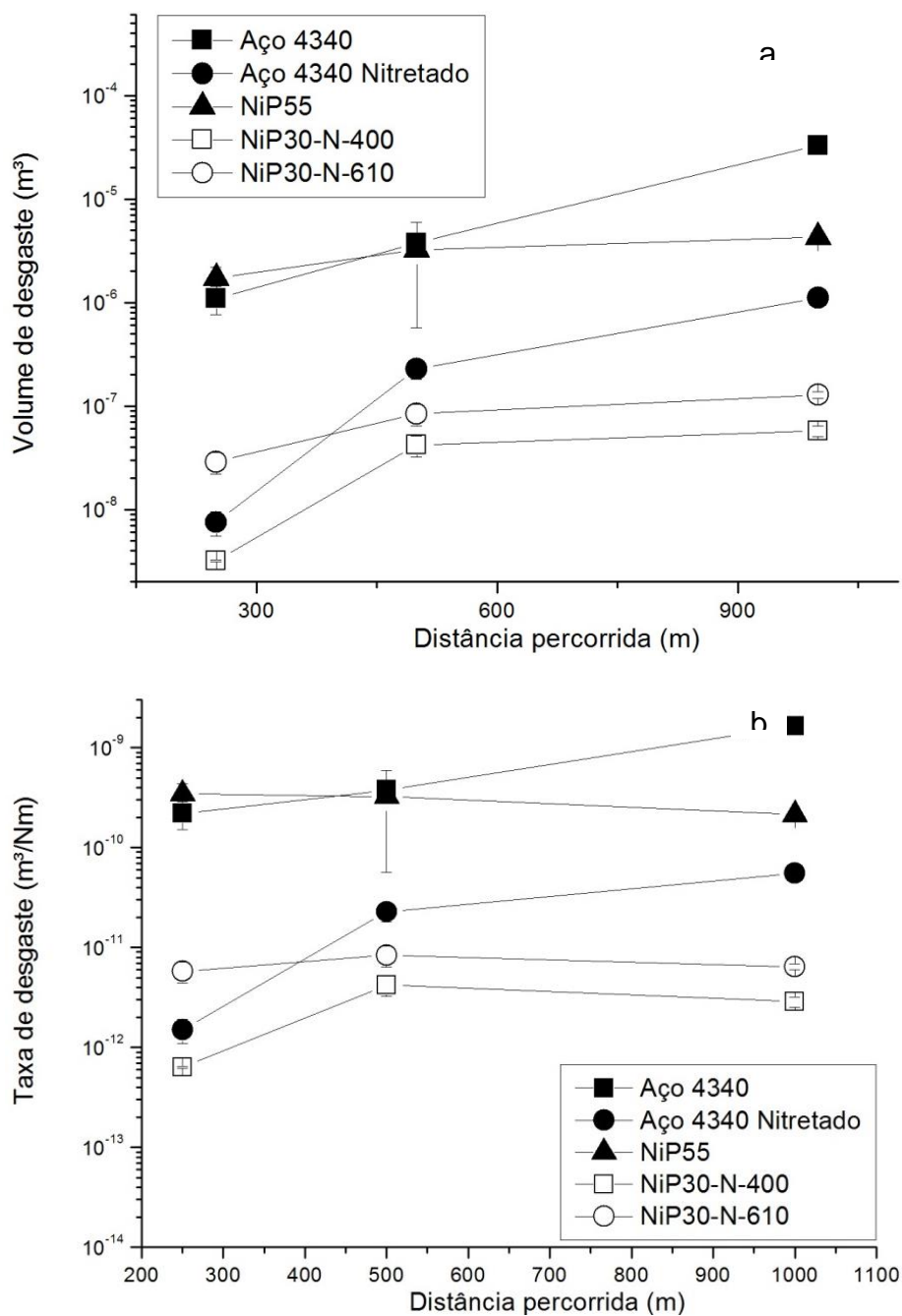


Figura 4.4.6 – Evolução do (a) desgaste volumétrico e (b) taxa de desgaste das amostras Aço 4340, Aço 4340 Nitretado, NiP55, NiP30-N-400 e NiP30-N-610.

Fonte: Autoria própria

Com a aplicação de uma camada de AlCrN sobre as condições anteriores, tivemos uma diminuição significativa do desgaste do revestimento. Na figura 4.4.7, temos o revestimento DUPLEX, onde o principal mecanismo de desgaste é o oxidativo, com uma característica comum a este tipo de revestimento que é o polimento da região de contato (interior de trilha).

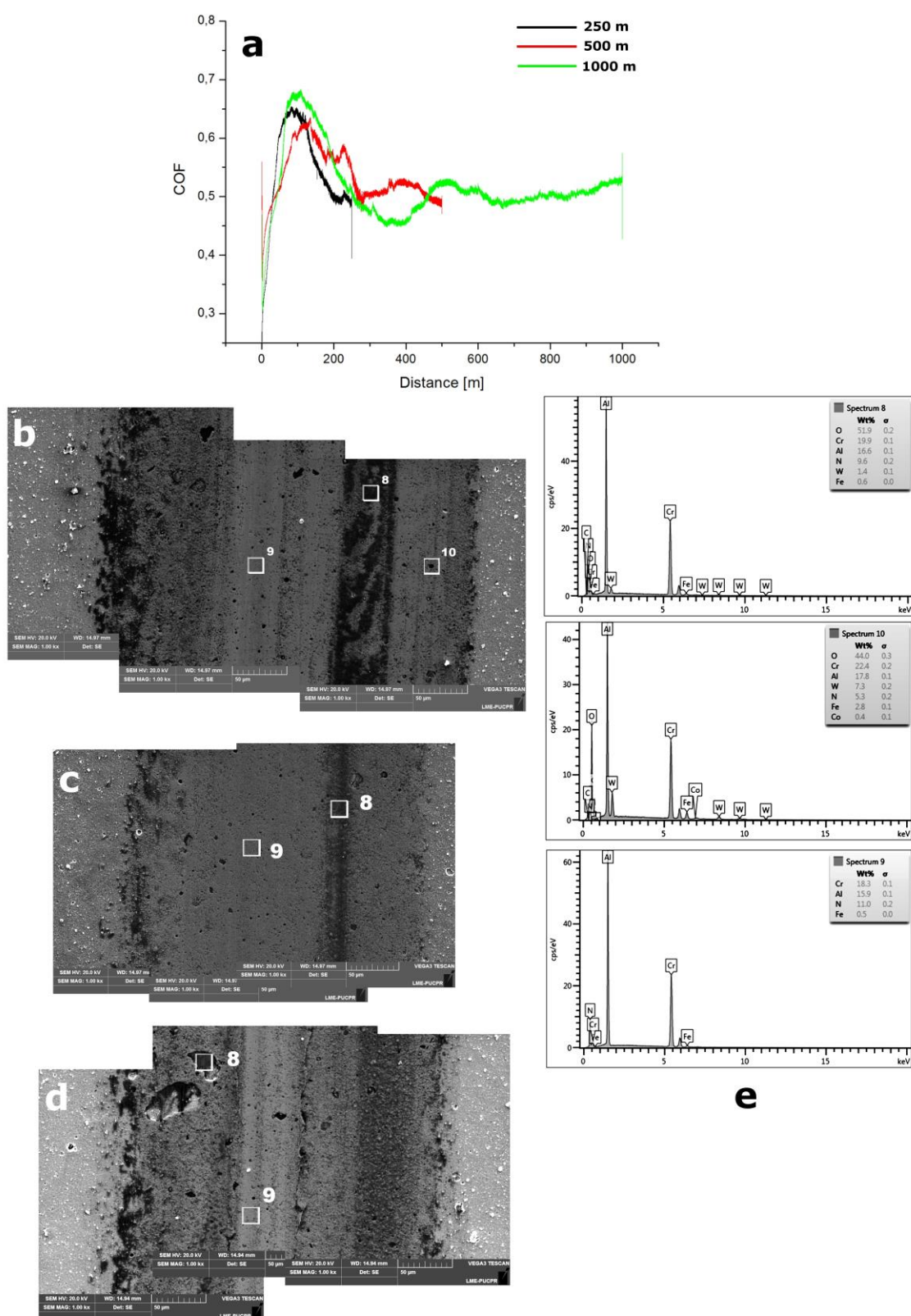


Figura 4.4.7 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento DUPLEX ; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria.

Com o início do contato, os picos da rugosidade superficial são fraturados, acompanhado de uma aumento no COF, até atingir um regime estacionário com uma valor do coeficiente de atrito igual 0,5 aproximadamente. Este comportamento foi verificado em diversos trabalhos [Staiá 1996, Endrino 2007, Mo 2008, Mo 2009, Sanchez 2010], onde estudaram a relação do coeficiente de atrito em função da velocidade e carga normal.

No revestimento DUPLEX, nota-se a presença de trincas laterais ao movimento de deslizamento do contracorpo a 250m de distância percorrida. A formação destas trincas laterais é devido às tensões residuais elásticas, causados pelo relaxamento do material deformado ao redor da área de contato [Willians 2005], que desaparece com a continuidade do deslizamento devido a uma maior proximidade do substrato. Isto pode também estar relacionado com a dureza do revestimento, de acordo com a figura 4.2.5 o revestimento duplex é o que apresenta menor dureza dentre os revestimentos contendo uma camada de AlCrN, permitindo uma maior deformação elástica deste revestimento.

Um comportamento idêntico é verificado para os revestimentos TRIPLEX 400 e TRIPLEX 610, figuras 4.4.8 e 4.4.9, respectivamente. Ambos revestimentos apresentaram um desgaste oxidativo e com grande dificuldade de eliminar o óxido do interior da trilha, como foi visto nos revestimentos de NiP. A presença deste óxido atua de modo benéfico, diminuindo o coeficiente de atrito, se comparado aos revestimentos de níquel.

Avaliando-se os gráficos de COF para ambos revestimentos TRIPLEX, podemos ver que atingem um regime estacionário bem mais rápido que o revestimento DUPLEX. Esperava-se que estes revestimentos tivessem um período de acomodação maior devido a apresentarem uma rugosidade maior. Como isto não acontece, o período de acomodação do DUPLEX pode ser em função do processo de formação das trincas laterais que ocorrem até uma distância de deslizamento igual a 250m , coincidindo com o final deste processo apresentado nas curvas de COF da figura 4.4.7a.

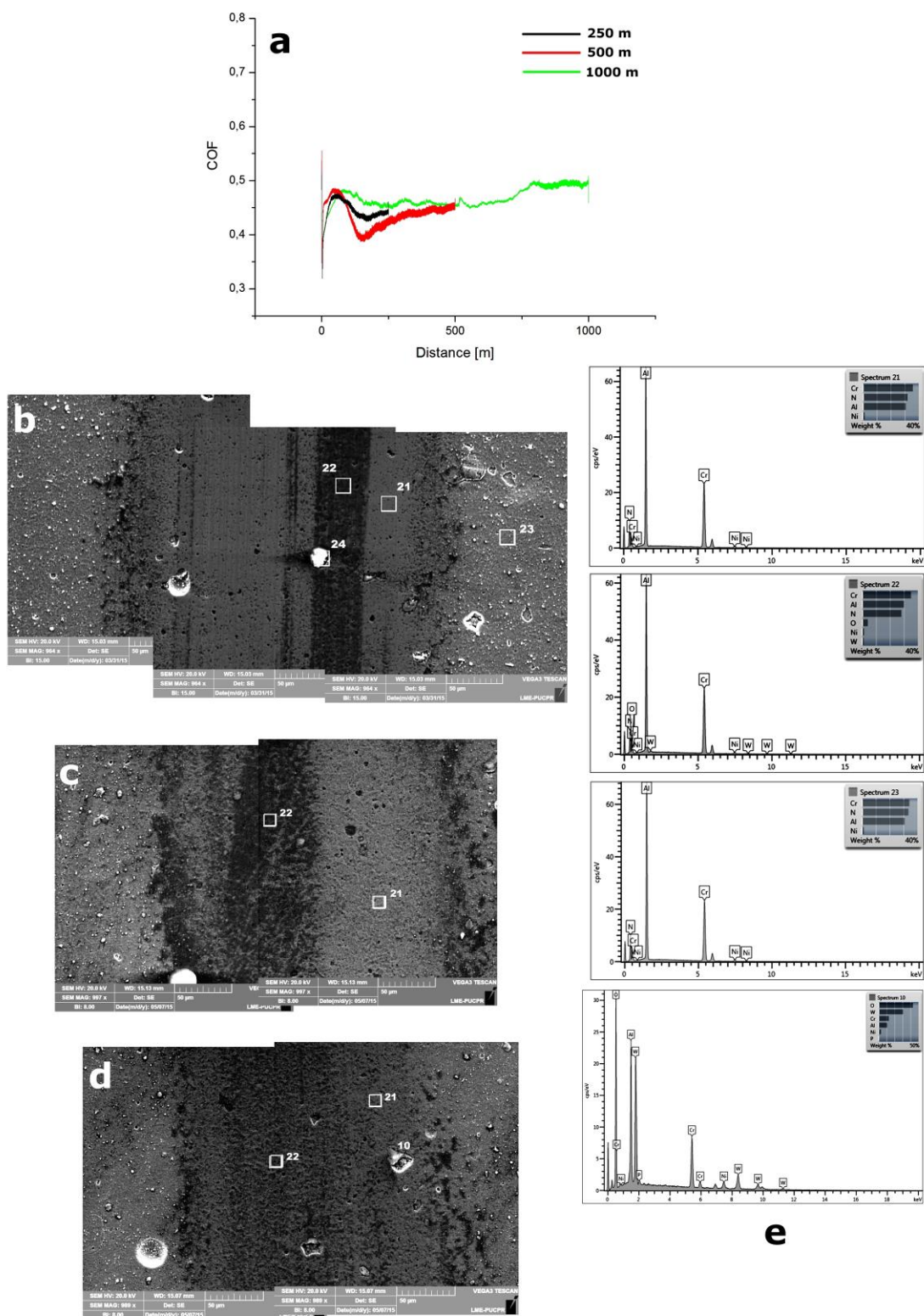


Figura 4.4.8 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento TRIPLEX 400; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria.

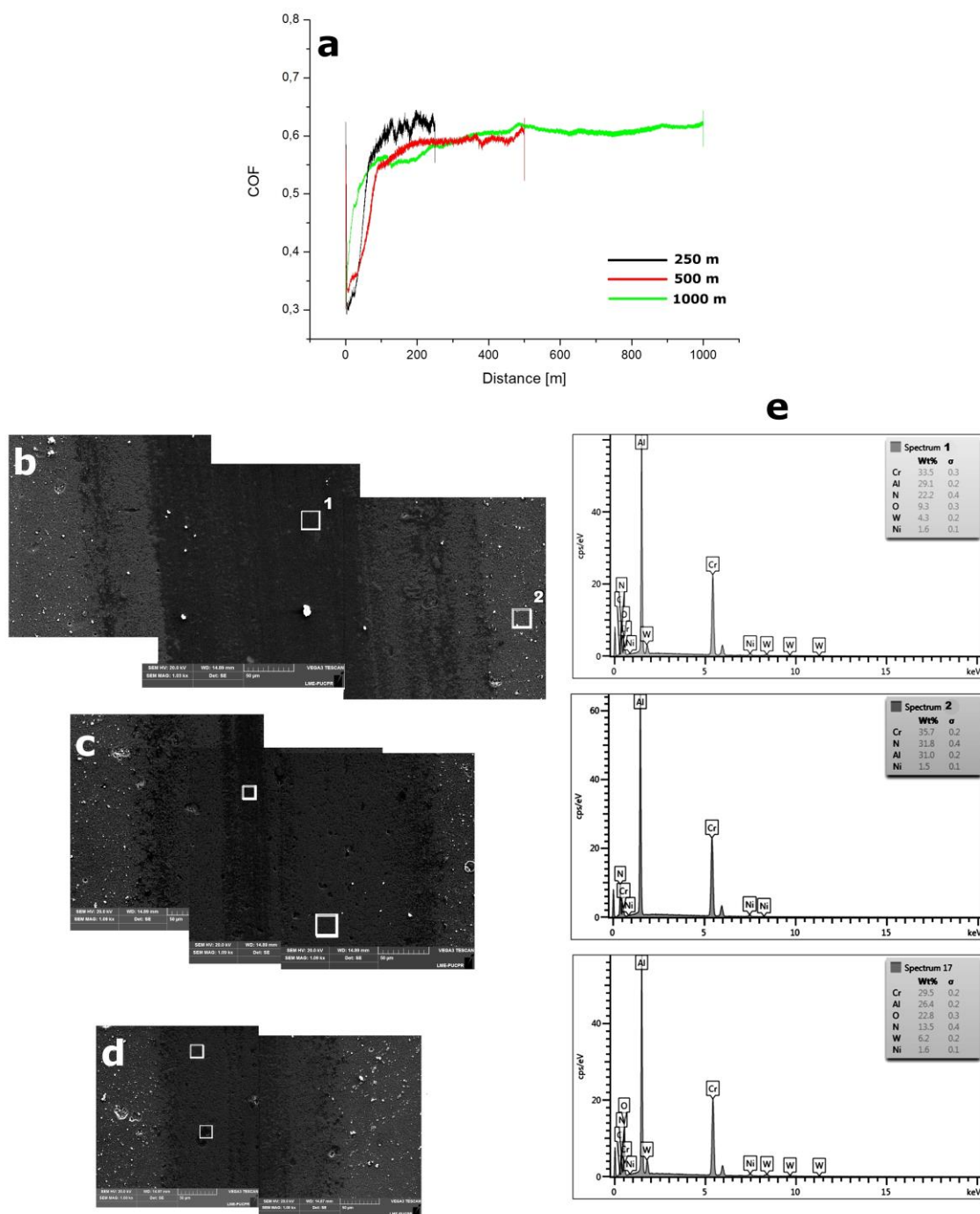


Figura 4.4.9 – a) Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento entre a esfera de metal duro e o revestimento TRIPLEX 610; b) Micrografia da trilha de desgaste para uma distância percorrida de 1000 m; c) 500 m; d) 250 m; e) EDS das trilhas de desgaste.

Fonte: Autoria própria.

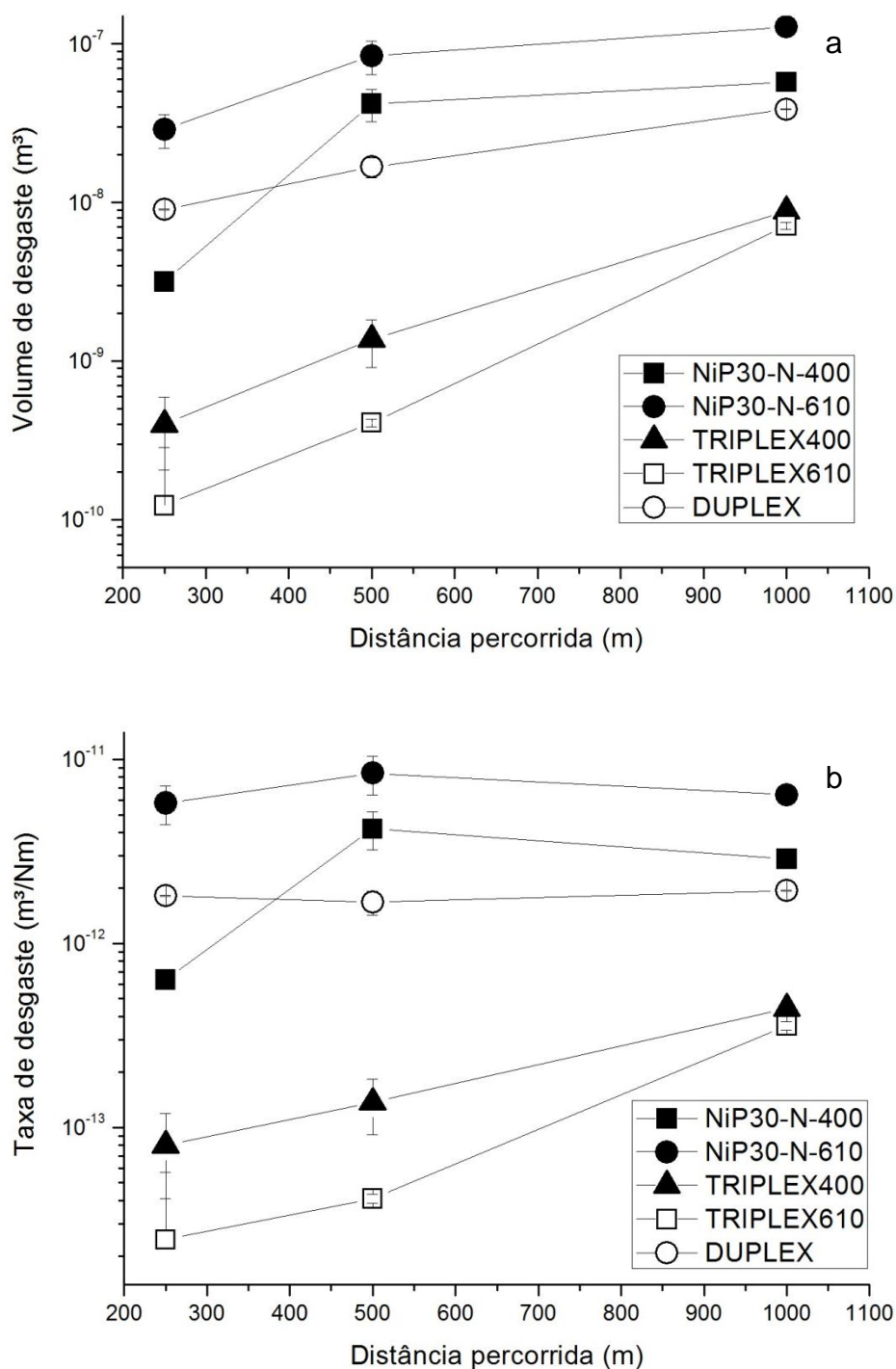


Figura 4.4.10 – Evolução do (a) desgaste volumétrico e (b) taxa de desgaste das amostras NiP30-N-400 e NiP30-N-610, TRIPLEX 400, TRIPLEX 610 e DUPLEX.

Fonte: Autoria própria

As taxas de desgaste apresentadas pelos revestimentos TRIPLEX apresentaram um comportamento muito parecido, conforme figura 4.4.10, mostrando que ambos sistemas, TRIPLEX 400 E TRIPLEX 610 tem praticamente as mesmas

propriedades tribológicas, com um menor coeficiente de atrito para o TRIPLEX 400. Considerando que a dureza da camada inferior interfere diretamente nestas propriedades, principalmente devido ao suporte mecânico, a camada intermediária de NiP apresenta a mesma dureza para os revestimentos TRIPLEX400 e 610. Se considerarmos a sequência para obtenção destes revestimentos TRIPLEX, verificamos que eles sofreram um tratamento térmico com um tempo total de 15 a 16 horas. Verificando estas informações na figura 2.4.10, a camada de NiP irá apresentar mesmos valores de dureza. Para os revestimentos DUPLEX e NiP30-N-610 a taxa de desgaste se manteve constante, indicando que não houve alterações no mecanismo de desgaste nestas duas condições. Já o revestimento NiP30-N-400 teve uma mudança brusca na taxa de desgaste e depois manteve-se constante em função dos eventos comentados anteriormente, figura 4.4.4.

CONCLUSÕES

1. Para um deslizamento sem lubrificantes, o desgaste oxidativo esteve presente em todas as superfícies avaliadas. A velocidade de realização do ensaio de desgaste, velocidade tangencial de 25 cm/s, pode ter sido muito alta, aquecendo muito a superfície provocando a formação do óxido.
2. O tratamento térmico realizado sobre os revestimentos de NiP são determinantes no tipo de mecanismo de desgaste que ocorrerá nestas superfícies. Sendo o desgaste adesivo presente nas condições como depositado e tratado a 610°C com a ocorrência de deformação plástica do revestimento. Já para o revestimento NiP30-N-400, o mecanismo predominante foi o abrasivo.
3. A presença da camada de AlCrN, melhorou de forma significativa o comportamento tribológico dos revestimentos, sendo que os revestimentos TRIPLEX foram os que tiveram melhor desempenho nos ensaios de tribologia. Isto indica que o revestimento multicamada testado é uma boa opção para substituição dos revestimentos de NiP, no que se refere a propriedades de desgaste, e com uma espessura menor do que as utilizadas.

4.5 RESISTÊNCIA A CORROSÃO

A figura 4.5.1 mostra o comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) obtido para os diversos grupos de amostras, indicando que os sistemas TRIPLEX apresentam uma menor tendência a corrosão se comparados aos revestimentos de NiP, ao revestimento DUPLEX e ao aço nitretado. O sistema TRIPLEX que teve a camada intermediária de NiP tratada termicamente a 610°C apresenta em determinados momentos do ensaio uma queda brusca do potencial. Isto é provavelmente devido a quebra da camada de óxido que se forma sobre o revestimento de AlCrN. Após o rompimento desta camada já em seguida ocorre a passivação, isto é, a formação de uma nova camada de óxido elevando o potencial do sistema. Este comportamento é verificado nos outros sistemas TRIPLEX, mas não com a mesma intensidade na variação do potencial. Para estes sistemas TRIPLEX observa-se ainda que os potenciais aumentam com o tempo, em alguns casos estes valores sofrem uma grande variação como para a amostra com uma camada intermediária de NiP tratada a 400°C. Este aumento no valor do potencial é devido a passivação da superfície, formação da camada de óxido de alumínio e ou de cromo ou aumento da espessura deste óxido [Ding 2008]. O único caso em que ocorre uma queda brusca de potencial que tem o Alcrona-PRO® como a camada superior é o sistema DUPLEX (Alcrona-PRO/nitretado). Comparando os valores de E_{ocp} da amostra TRIPLEX 610, com a amostra NiP30-N-610, 21 mV e -218 mV, respectivamente (tabela 4.5.1), pode-se verificar que a presença do revestimento Alcrona-PRO® diminui a tendência a corrosão das amostras que contem uma camada intermediária de NiP. Isto também é verificado quando se compara a amostra TRIPLEX 400 com a amostra NiP30-N-400, com os valores -27 mV e -351 mV. Mas, este comportamento não é verificado quando comparamos um sistema DUPLEX com o aço nitretado, -456 e -492 mV, respectivamente, com valores de E_{ocp} muito próximos mostrando que a camada de Alcrona-PRO® não interferiu na tendência a corrosão do sistema. Fazendo a mesma análise, para este último par de amostras, para potencial de corrosão (E_{corr}), -490 mV e -482 mV, respectivamente, obtemos o mesmo comportamento, isto é a presença do Alcrona-PRO-PRO® não alterou a resistência a corrosão do sistema.

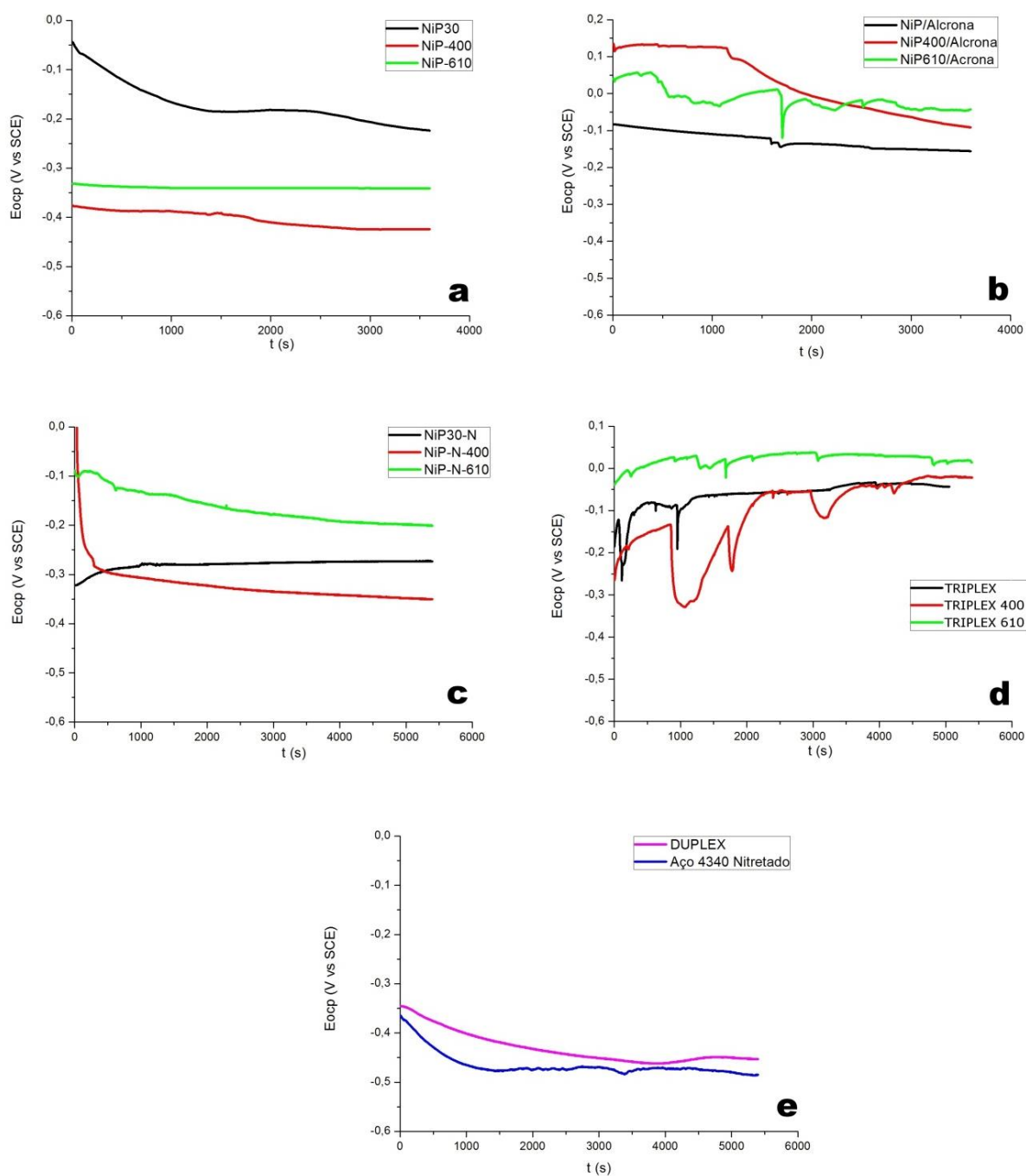


Figura 4.5.1 – Curvas de potencial em circuito aberto em solução 3,5% de NaCl. a) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado, b) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, c) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado, d) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, e) substrato de aço 4340 T/R nitretado e com revestimento de Alcrona-PRO (DUPLEX).

Fonte: Autoria própria.

Já para os casos com o TRIPLEX 610 comparando com a amostra NiP30-N-610, o E_{corr} , -127 mV e -266 mV, respectivamente, sofre influência da presença Alcrona-PRO®, tornando o sistema mais resistente a corrosão, o mesmo pode ser observado quando a camada de NiP é tratada a 400°C, no sistema TRIPLEX.

Tabela 4.5.1 – Valores de potencial de corrosão E_{corr} , e corrente de corrosão i_{corr} , taxa de corrosão (mpy – milésimos de polegada por ano) e potencial de circuito aberto E_{ocp} .

	i_{corr} (nA)	E_{corr} (mV)	Taxa de corrosão (mpy)	E_{ocp} (mV)
NiP30	831,87±20,83	-315,50±44,45	0,3801±0,0009	-180,79±46,46
NiP30-400	680,92±307,74	-382,50±44,45	0,3111±0,0141	-298,89±70,05
NiP30-610	262,61±18,96	-371,66±1,36	0,1200±0,0009	-274,03±1,31
NiP30-N	651,87±10,79	-380,50±7,50	0,2979±0,0049	-283,12±14,12
NiP30-N-400	646,75±32,85	-353,00±39,25	0,2955±0,0150	-351,51±16,13
NiP30-N-610	56,63±11,87	-266,00±13,85	0,0259±0,0054	-218,22±18,63
NiP/Alcrona-PRO	40,69±16,56	-251,16±8,62	0,0186±0,0079	-158,33±35,12
NiP400/Alcrona-PRO	15,78±3,08	-250,75±10,96	0,0072±0,0014	-120,14±40,39
NiP610/Alcrona-PRO	18,70±11,12	-128,45±37,77	0,0085±0,0047	-37,31±11,36
TRIPLEX	29,11±4,34	-212,62±19,64	0,0133±0,0020	-59,35±19,14
TRIPLEX 400	28,18±1,89	-202,00±26,35	0,0129±0,0009	-27,15±49,86
TRIPLEX 610	4,22±1,50	-139,46±34,20	0,0019±0,0007	21,36±24,99
DUPLEX	2036,00±106,82	-490,33±0,57	0,9307±0,4856	-456,96±16,05
Aço 4340 T/R Nitretado	3012,75±391,82	-482,33±7,50	1,3768±0,1801	-492,41±25,45

Fonte: Autoria própria.

Este comportamento também é possível verificar nos resultados de névoa salina. Na figura 4.5.2 estão mostrados os resultados após 30 horas de exposição ao ambiente corrosivo. É possível verificar intensa corrosão generalizada para as condições aço 4340 T/R, aço 4340 T/R nitretado e DUPLEX. Enquanto que para os sistemas TRIPLEX e para o aço 4340 T/R recoberto com NiP com uma espessura igual a 55 μm , não ocorreu indícios de corrosão. Nota-se porém que nas bordas destas três últimas configurações aparece a formação de produto de corrosão, mas é devido a falha no verniz utilizado para selar as laterais das amostras e não uma

falha do revestimento. Na figura 4.5.3 temos os resultados após 1000 h de exposição mostrando as mesmas características apresentadas quando analisadas a 30 horas de ensaio.

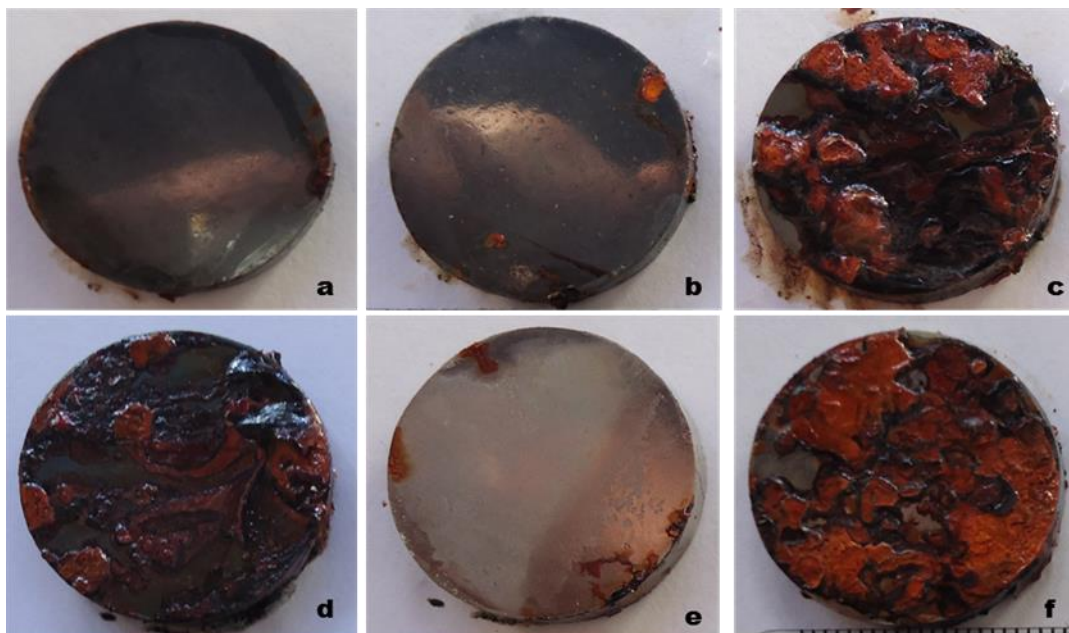


Figura 4.5.2 – Resultados do ensaio de névoa salina após 30 horas de exposição. (a) TRIPLEX 400, (b) TRIPLEX 610, (c) Aço 4340 T/R nitretado, (d) DUPLEX, (e) aço 4340 T/R com NiP 55µm e (f) aço 4340 T/R.

Fonte: Autoria própria

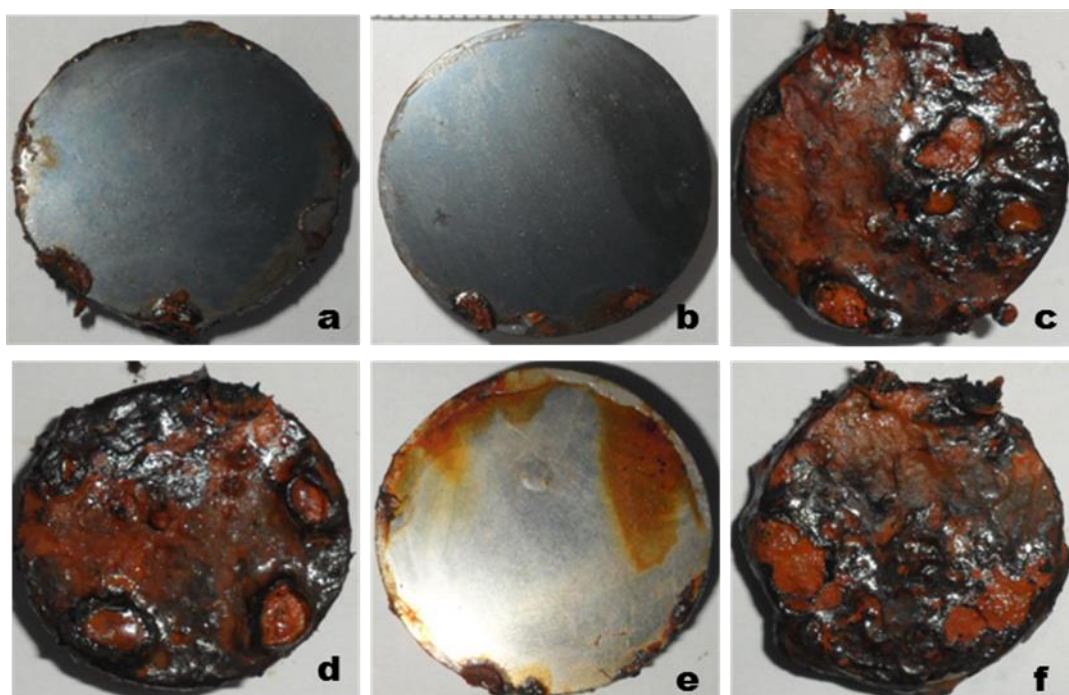


Figura 4.5.3 – Resultados do ensaio de névoa salina após 1000 horas de exposição. (a) TRIPLEX 400, (b) TRIPLEX 610, (c) Aço 4340 T/R nitretado, (d) DUPLEX, (e) aço 4340 T/R com NiP 55µm e (f) aço 4340 T/R. Fonte: Autoria própria

Com isso podemos dizer que somente o Alcrona-PRO não é suficiente para melhorar a tendência a corrosão do substrato nitretado sem revestimento, porque a estrutura colunar característica do revestimento de Alcrona-PRO, permite a difusão do eletrólito através desta camada, entrando em contato com o substrato e promovendo a corrosão do mesmo [Liu 2003]. Mas quando se insere uma camada intermediária de NiP, em um sistema DUPLEX (AlCrN/Nitretado), esta diminui significativamente a tendência a corrosão e atinge melhores resultados quando esta camada de NiP é tratada a 610°C.

Diversos autores [Creus 2000, Liu 2003, Barshilia 2006] relacionam a resistência a corrosão de revestimentos de PVD com suas características microestruturais, principalmente a porosidade, isto é, a eficiência destes revestimentos vai depender da dificuldade que o meio corrosivo terá para penetrar nos poros do revestimento e atingir o substrato.

A camada de Alcrona-PRO, além de diminuir a tendência a corrosão do substrato, exceto quando depositado diretamente sobre o aço, também diminui a corrente de corrosão e conseqüentemente a taxa de corrosão do sistema. A corrente de corrosão do aço 4340 nitretado é de 3012 nA, quando inserimos uma camada de Alcrona-PRO sobre este substrato a corrente de corrosão cai para 2036 nA, indicando uma melhora na resistência a corrosão. Isto se deve a diminuição da área exposta ao ambiente corrosivo. Considerando que o Alcrona-PRO é inerte ao eletrólito, a área do substrato que ficará exposta a solução salina será através dos poros do revestimento de Alcrona-PRO, esta diferença na área exposta faz com que aconteça uma diminuição na corrente de corrosão. Com a inclusão de uma camada intermediária de NiP, os valores de corrente de corrosão diminuem mais ainda, 29,15 nA, 28,18 nA e 3,29 nA, para as amostras TRIPLEX, TRIPLEX 400 e TRIPLEX 610, respectivamente, indicando que o revestimento com várias camadas aumenta a resistência a corrosão do substrato [Chen 1991, Li 2010, Rizzo 2013, He 1992], bem como a tendência a corrosão.

Avaliando as voltametrias cíclicas apresentadas na figura 4.5.4, verifica-se que todas as condições que apresentam a camada intermediária de NiP tratada termicamente a 610°C apresenta melhores propriedades contra a corrosão. Esta condição se deve a presença da camada de interdifusão que aumenta a resistência a polarização do revestimento e, conseqüentemente, a resistência a corrosão.

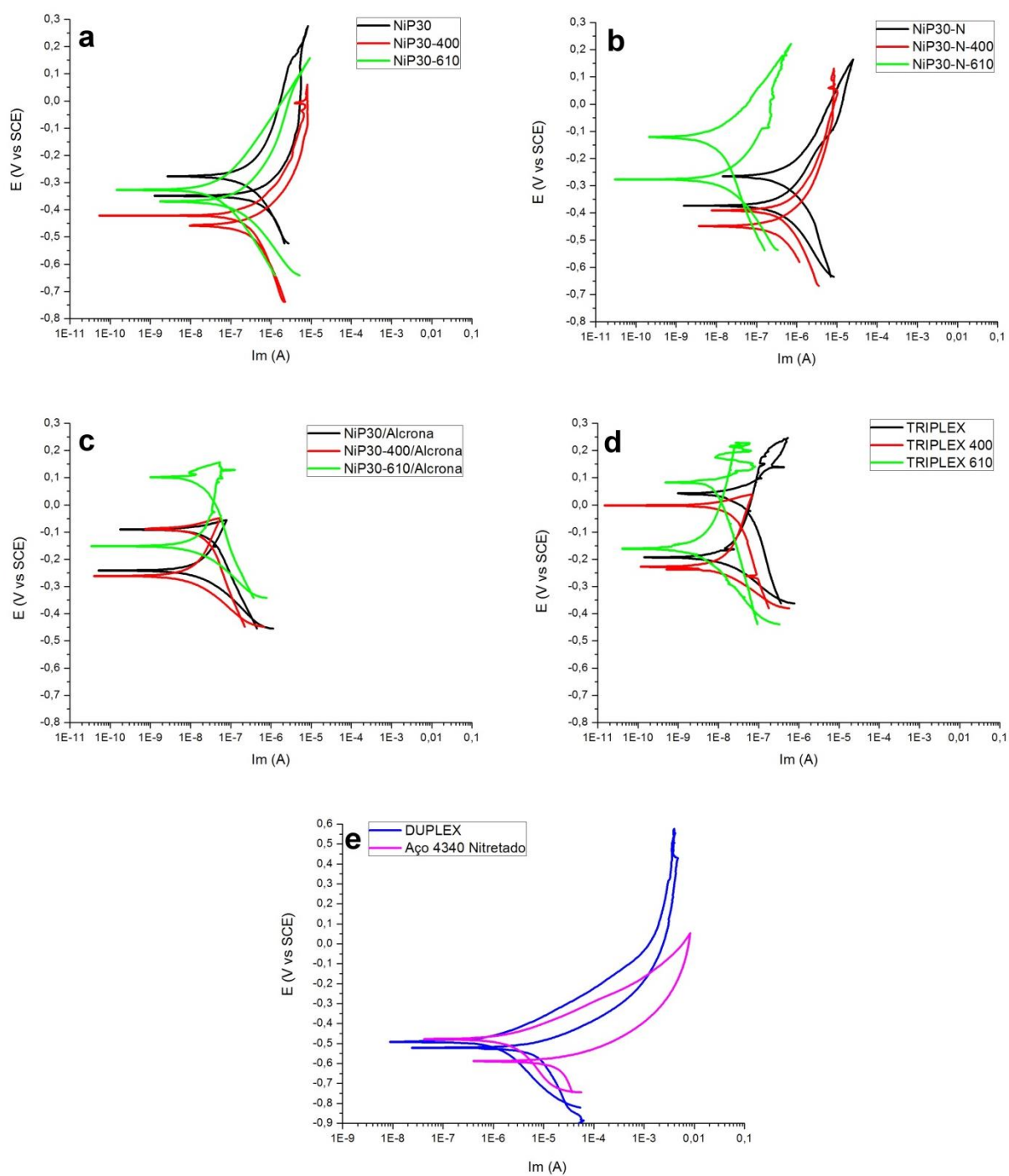


Figura 4.5.4 – Voltametria cíclica em solução de 3,5% NaCl. a) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado, b) revestimentos de NiP sobre substrato não nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, c) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado, d) revestimentos de NiP sobre substrato nitretado com uma camada superior de Alcrona-PRO, e) substrato de aço 4340 T/R nitretado e com revestimento de Alcrona-PRO (DUPLEX).

Fonte: Autoria própria.

Outra característica a ser verificada nas curvas da figura 4.5.4 é a relação entre os picos de E_{corr} no sentido anódico e no sentido catódico, por exemplo, na figura 4.5.4d, para os revestimentos TRIPLEX, há uma diferença muito grande entre estes dois picos em todas as condições. Para a amostra TRIPLEX 610 o pico anódico ocorre a um potencial de -100mV e o pico catódico, a 33 mV. Isto indica que durante a varredura do potencial em sentido catódico ocorre a formação de uma camada que diminui a tendência a corrosão do revestimento. Quando é o revestimento de NiP que está exposto a solução de NaCl, muitos autores atribuem a formação de uma camada de hipofosfito [Crobu 2008, Rabizadeh 2010, Lo 1994, Lee 2009], devido ao enriquecimento de fósforo na superfície do revestimento, ou a formação de uma camada de óxido [Mallory 1990, Lee 2009]. No caso da amostra NiP30-610 e NiP30-N-610 o tratamento térmico realizado produz uma camada de óxido de níquel sobre a superfície do revestimento. Esse óxido, que é bastante denso [Rabizadeh 2010] e confere boas propriedades a corrosão nesta condição, deve ser dissolvido quando se executa a varredura no sentido anódico, por isso o pico anódico aparece em potenciais mais baixos que o E_{ocp} para esta amostra e se recupera quando a varredura é em sentido catódico, com potencial do pico de corrosão mais nobre. Quando o revestimento que está exposto é o Alcrona-PRO, sugere-se a formação de um óxido, de alumínio ou cromo, sobre a superfície do revestimento que irá fechar os poros do revestimento, resultando neste caráter mais nobre. Sugere-se também que a camada intermediária de NiP que fica exposta a solução salina, através dos poros do Alcrona-PRO, é que se passivam, como comentado acima, e bloqueiam o contato com o eletrólito. Outra evidência da presença desta camada protetora são os picos de corrente que ocorrem na região anódica da curva para os revestimentos com o Alcrona-PRO. Este aumento abrupto na corrente é característico do rompimento de filmes passivos sobre a superfície da amostra.

A figura 4.5.5 compara o aspecto superficial do revestimento NiP30-N antes e após o ensaio de corrosão em potencial de circuito aberto. Neste caso verifica-se que não ocorre a formação de um óxido sobre a superfície após a exposição ao ambiente corrosivo, indicando que possivelmente ocorre a formação de uma camada de hipofosfito [Crobu 2008, Rabizadeh 2010, Balaraju 2001]. Estes autores reportam que nos revestimentos de NiP ocorre uma dissolução preferencial de níquel em potenciais de circuito aberto, conduzindo a um enriquecimento de fósforo na camada

superficial que reagirá com a água para formar um filme de hipofosfito (H_2PO_2^-). Este por sua vez, formará uma barreira inibindo a dissolução de níquel. Na figura 4.5.5c verifica-se a formação de cavidades no revestimento após o processo de corrosão, que acontece de forma homogênea em toda superfície (figura 4.5.5b). Este processo de dissolução localizada do revestimento de NiP pode ser em função de uma formação irregular do filme de hipofosfito, que permitirá então a dissolução de níquel e formação de óxido de níquel.

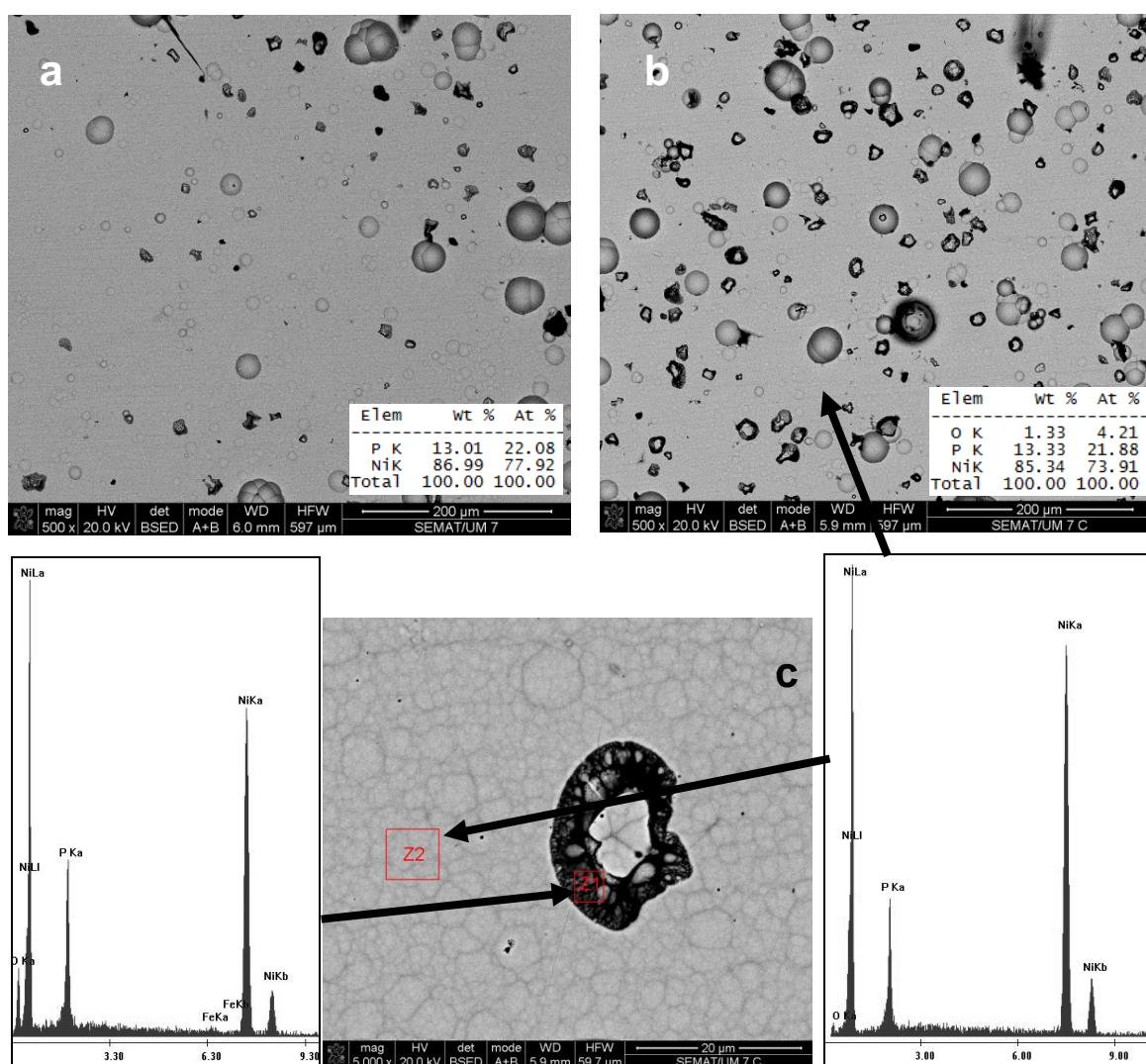


Figura 4.5.5 – Aspecto da superfície do revestimento NiP30-N, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto, (c) detalhe de defeito encontrado na superfície do revestimento.

Fonte: Autoria própria

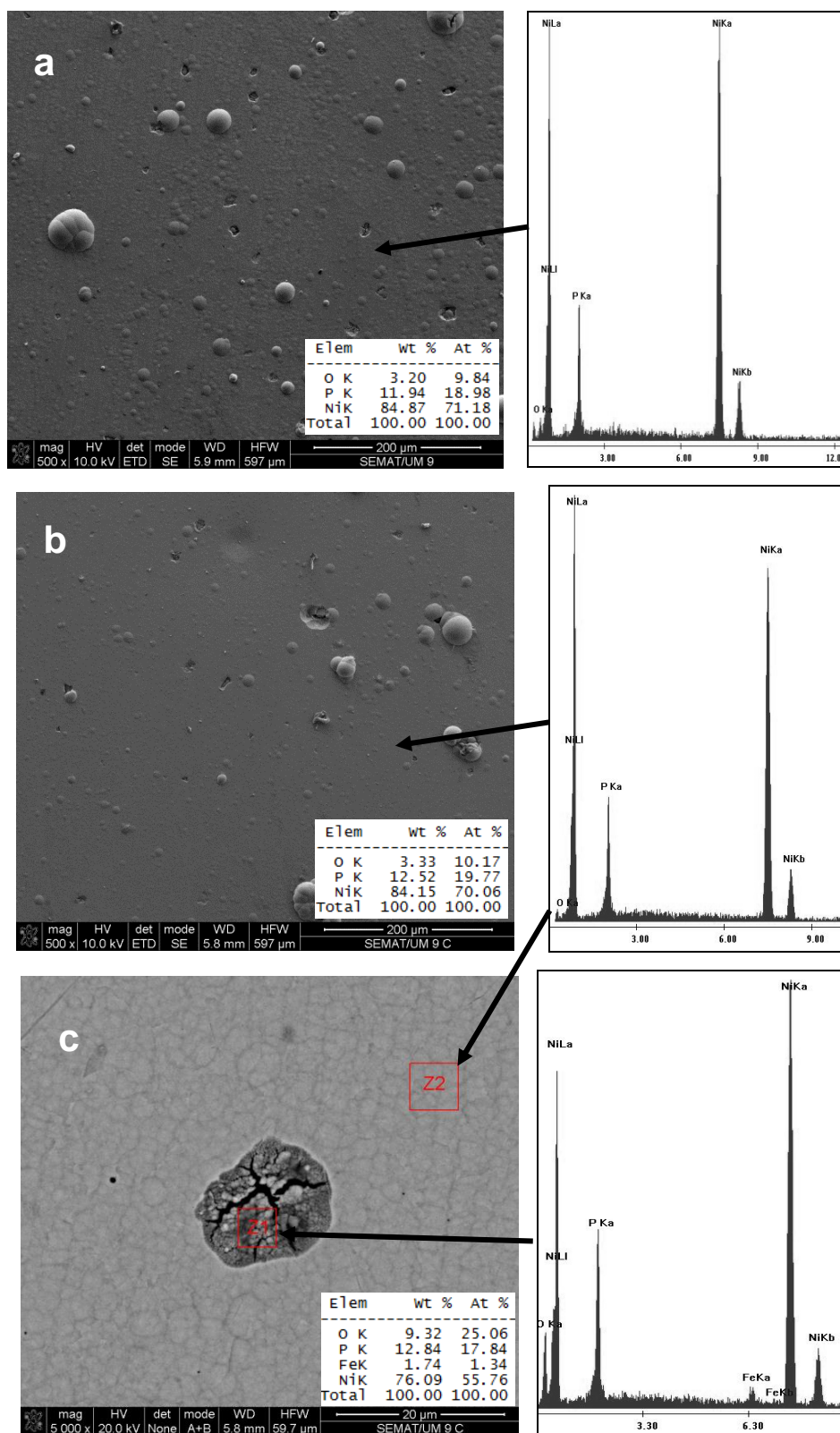


Figura 4.5.6 - Aspecto da superfície do revestimento NiP30-N-400, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto, (c) detalhe de defeito encontrado na superfície do revestimento.

Fonte: Autoria própria

Quando revestimento de níquel é tratado termicamente a 400°C, ocorre a formação de um filme fino de óxido de níquel sobre a superfície do revestimento, como comentado anteriormente. A quantidade de óxido formado a esta temperatura de tratamento térmico é muito pequena [Cardoso 2006], não formando uma película protetora. O aspecto superficial antes e depois do ensaio de potencial em circuito aberto não apresentou alterações, sendo o processo de corrosão acontecendo principalmente nos defeitos apresentados pelo revestimento como mostra a figura 4.5.6c com uma maior formação de óxido de níquel, devido a dissolução do níquel.

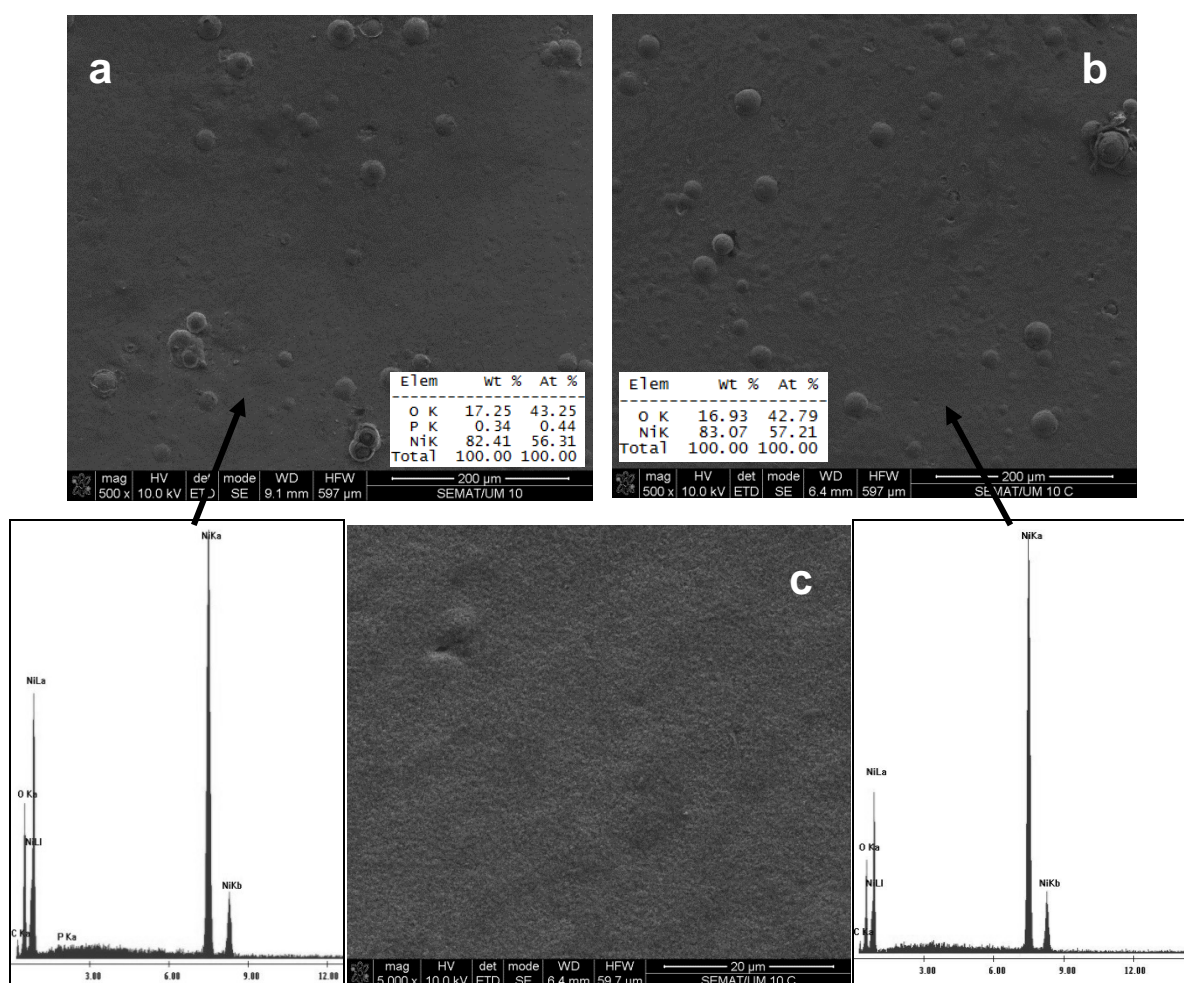


Figura 4.5.7 - Aspecto da superfície do revestimento NiP30-N-610, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto, (c) detalhe da superfície exposta a corrosão.

Fonte: Autoria própria

Dentre todas as condições avaliadas para o revestimento de NiP, a que apresentou melhores resultados foi quando tratamos termicamente a 610°C. A superfície do revestimento NiP30-N-610, permanece inalterada, comparando antes e depois do ensaio de potencial de circuito aberto. A presença deste óxido formado

em um tratamento térmico do revestimento de NiP a 610°C, e também da camada de interdifusão na interface Aço 4340/revestimento de NiP, confere excelente resistência a corrosão.

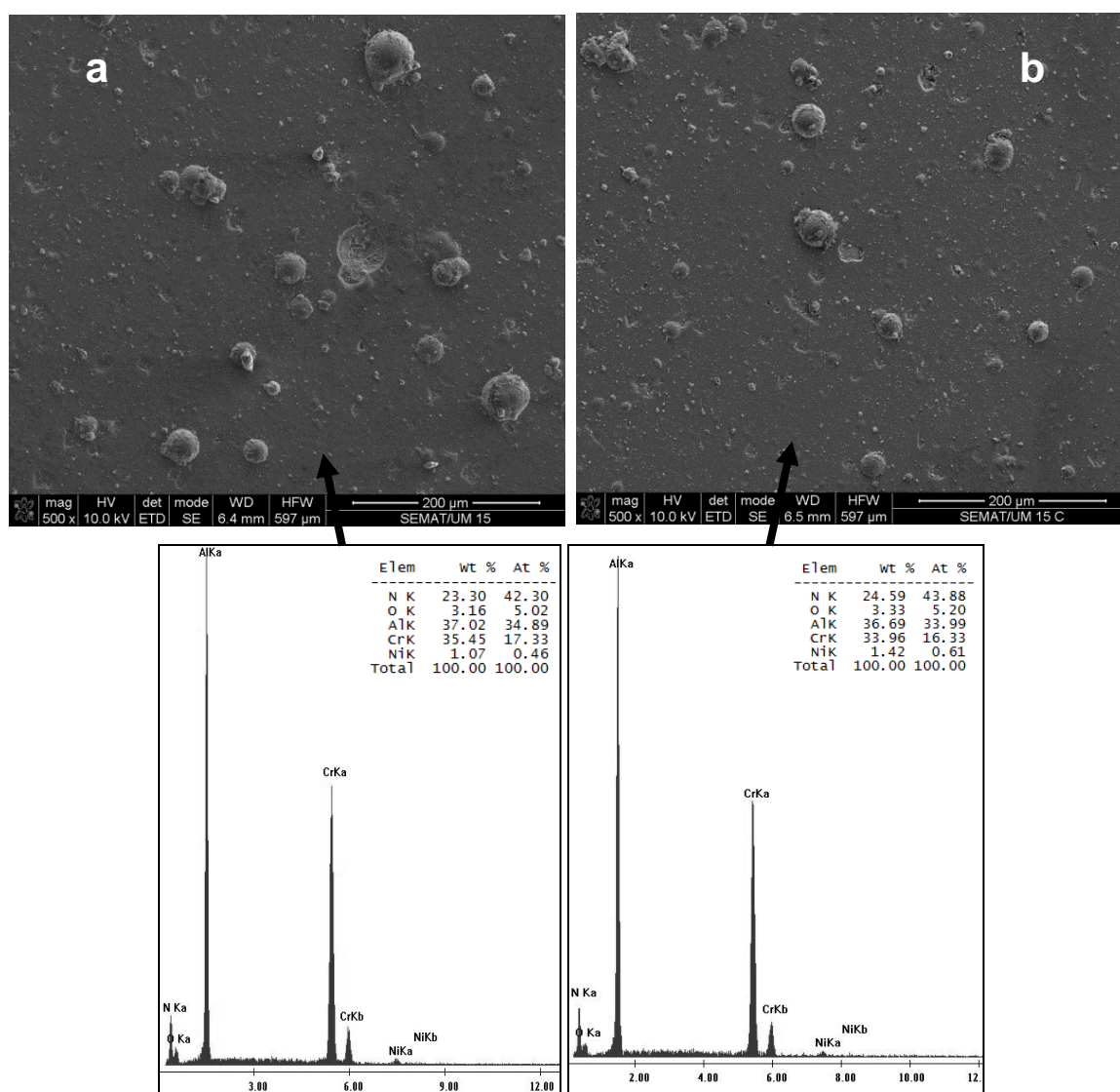


Figura 4.5.8 - Aspecto da superfície do revestimento TRIPLEX, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto.

Fonte: Autoria própria

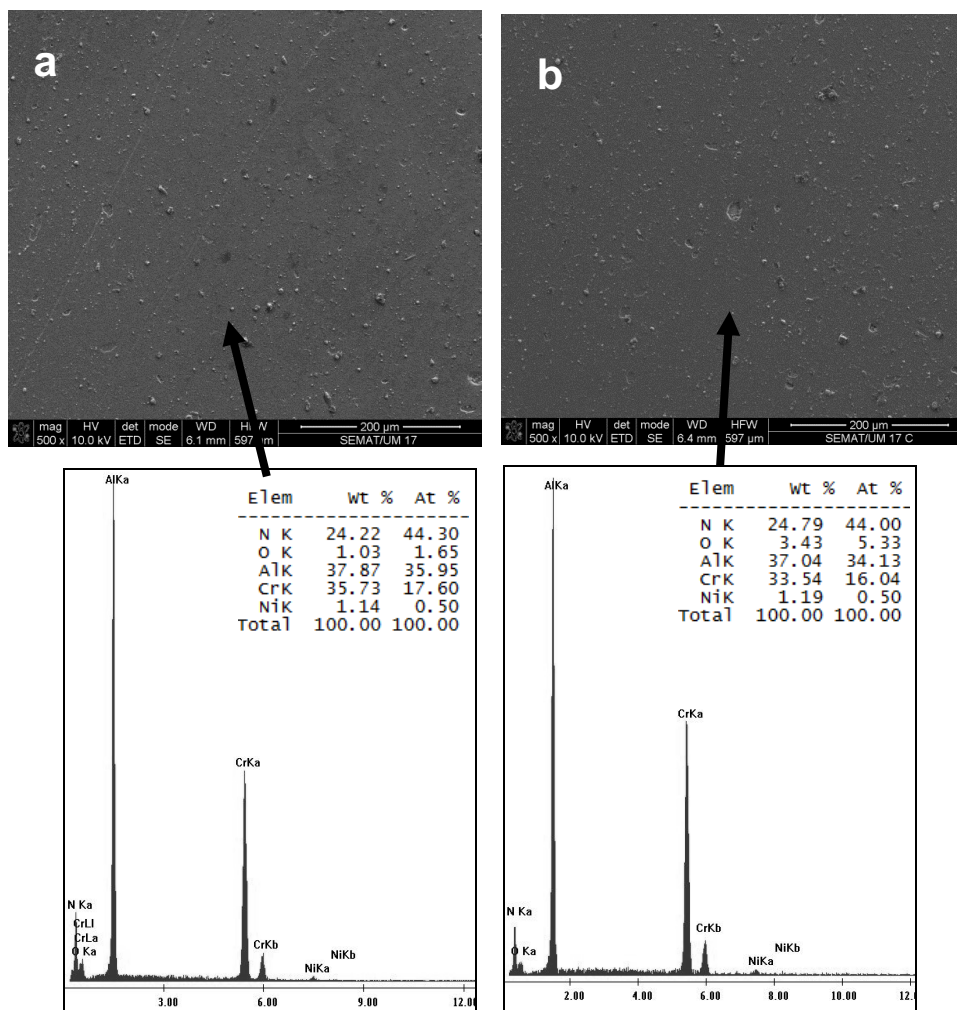


Figura 4.5.9 - Aspecto da superfície do revestimento TRIPLEX 400, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto.

Fonte: Autoria própria

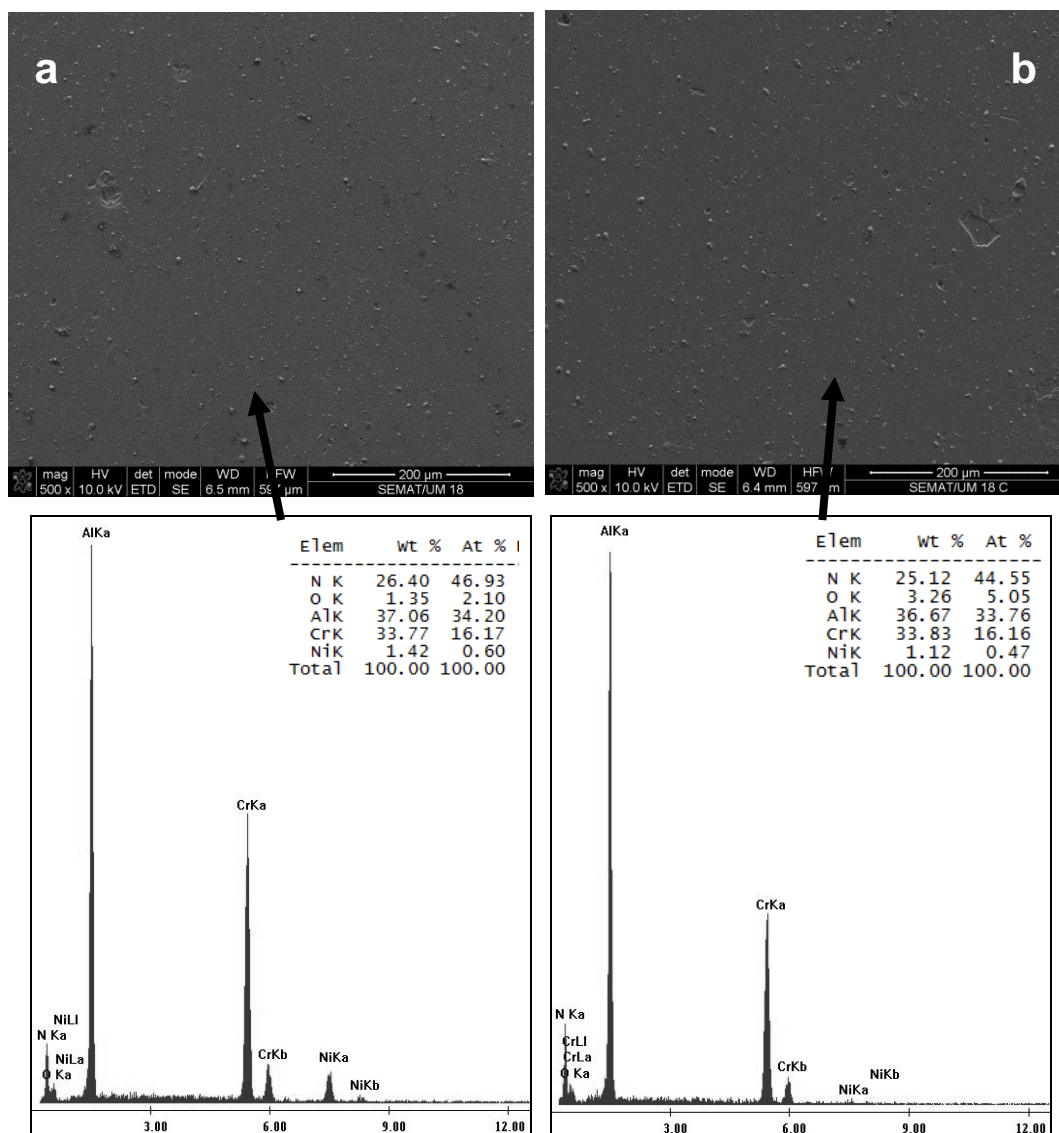


Figura 4.5.10 - Aspecto da superfície do revestimento TRIPLEX 610, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto.

Fonte: Autoria própria

A maior resistência a corrosão dos sistemas TRIPLEX, se deve a formação de uma camada de óxido [Chawla 2011, Lin 2007] sobre a superfície do revestimento. Isto pode ser verificado através das curvas de voltametria cíclica nas figuras 4.5.4b,c,e,f,h,i, onde o pico do E_{corr} no retorno está bem acima do E_{corr} na ida, indicando a formação de uma camada na região anódica que torna o revestimento mais resistente, exceto para o Alcrona-PRO depositado diretamente sobre o substrato.

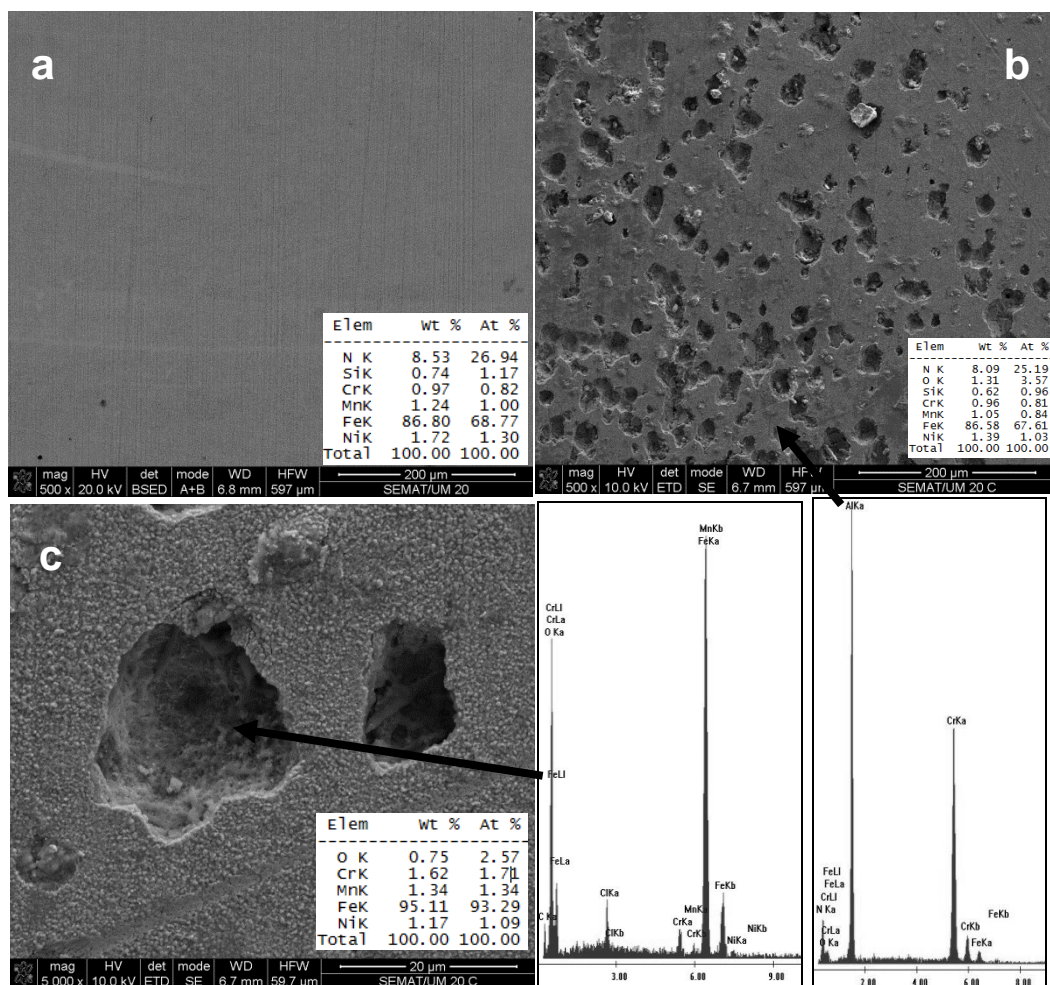


Figura 4.5.11 - Aspecto da superfície do substrato Aço 4340 T/R Nitretado, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto e (c) detalhe da corrosão localizada.

Fonte: Autoria própria

Para o aço nitretado, como a espessura da camada de AlCrN é muito pequena (cerca de $2\mu\text{m}$), o risco de pites perfurarem a mesma e exporem o substrato é muito grande, principalmente devido à presença de regiões onde a camada de nitretos encontra-se mais fina e regiões onde pequenas "ilhas" de material não nitretado estão presentes, quase aflorando à superfície. Estas regiões podem representar pontos fracos da camada nitretada. Possivelmente este é o motivo pela alta densidade de pites na superfície do aço nitretado (figura 4.5.11b). Este comportamento revela uma situação de extremo perigo para um componente mecânico em serviço porque, uma vez perfurada a camada de nitretos, o forte efeito galvânico entre a camada branca e o aço certamente resultará em uma rápida

deterioração do material. É o que ocorre ao avaliar-se o sistema DUPLEX, figura 4.5.12.

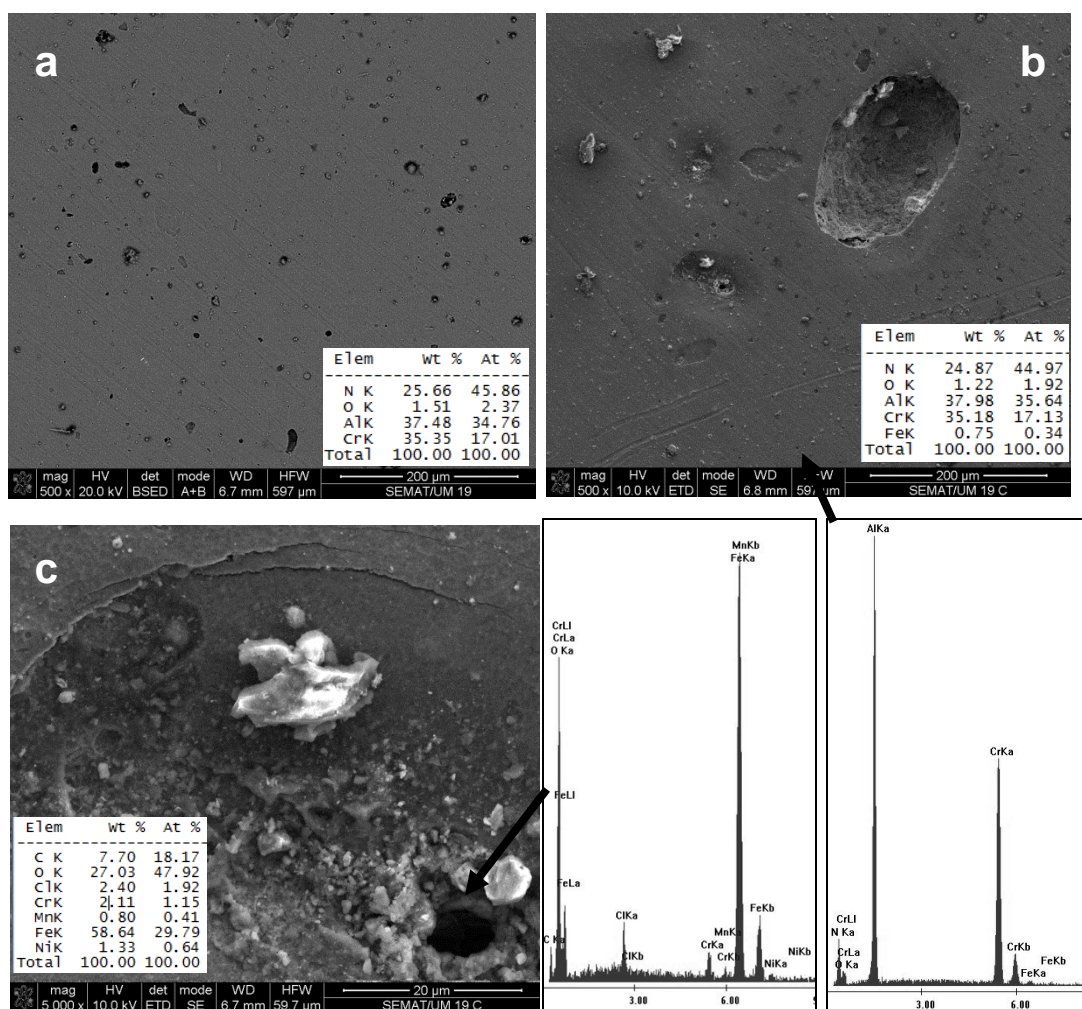


Figura 4.5.12 - Aspecto da superfície do sistema DUPLEX, (a) antes e (b) depois do ensaio de potencial em circuito aberto e (c) detalhe da corrosão localizada.

Fonte: Autoria própria

Devido a característica microestrutural do Alcrona-PRO, este permite que o eletrólito entre em contato com o aço nitretado, ocorrendo a corrosão deste, como visto na figura 4.5.10. O fato é que a corrosão do substrato faz com que o revestimento de Alcrona-PRO fique sem sustentação e comece a ceder como mostrado na figura 4.5.12b e c expondo ainda mas o substrato e agora formando o par galvânico com o Alcrona-PRO, comprovando o que já comentamos anteriormente, que somente o revestimento Alcrona-PRO não é suficiente para proteger o substrato de aço.

CONCLUSÕES

1. O revestimento TRIPLEX, com uma camada intermediária de NiP tratada termicamente a 610°C apresenta melhor resistência a corrosão dentre as condições estudadas;
2. As principais características que conferem melhores propriedades anticorrosivas ao TRIPLEX, com uma camada intermediária de NiP tratada termicamente a 610°C, são a presença de uma camada de interdifusão e camada passiva de óxido sobre o revestimento de Alcrona-PRO;
3. O revestimento de Alcrona-PRO sozinho não é suficiente para melhorar significativamente a resistência a corrosão do aço 4340 nitretado;
4. A resistência a corrosão do revestimento de Alcrona-PRO está relacionado com sua microestrutura que, por sua vez, pode estar relacionada com as características microestruturais da camada logo abaixo;
5. A presença de uma camada intermediária nitretada, também melhora a resistência do conjunto, mas é necessário um estudo para entender melhor sua influência.

4.6 TRIBOCORROSÃO

A figura 4.6.1 mostra o comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) e do coeficiente de atrito (COF) durante o deslizamento de um contra corpo de alumina sobre os revestimentos, imersos em uma solução de 3,5% NaCl. Analisando os gráficos para os revestimentos NiP30-N, NiP30-N-400 e NiP30-N-610, figuras 4.6.1a, 4.6.1b e 4.6.1c, respectivamente, verificamos uma queda no potencial ao iniciar o deslizamento do contra corpo, indicando, principalmente, a quebra de uma camada passiva e formando um par galvânico [Mischler 2008, Ponthiaux 2012] devido a exposição do metal base. Nas amostras de NiP tratadas termicamente (NiP30-N-400 e NiP30-N-610), esta camada passiva é uma camada de óxido de níquel que se forma durante o tratamento térmico, sendo que para temperaturas de 610°C, este óxido formado é mais denso, com melhores propriedades anticorrosivas [Cardoso 2006, Rabizadeh 2010]. A maior queda no potencial, em torno de -242 mV, ao início do contato do contra corpo com a superfície da amostra é verificada para o NiP tratado a 610°C, enquanto que para os recobrimntos de NiP tratados a 400°C e como depositado foram de -64 mV e -89 mV, respectivamente. O potencial durante o deslizamento é menor para o revestimento de NiP sem tratamento térmico, indicando uma menor tendência a corrosão para este revestimento se comparado às outras duas condições estudadas. Isto vai de acordo com outro estudos sobre a resistência a corrosão de revestimentos de NiP, que indicam que o revestimento amorfo apresenta melhores propriedades contra a corrosão do que os revestimentos cristalinos (tratados termicamente), quando estes não apresentam uma camada passiva (óxido) sobre a superfície. Devido ao curto tempo do ciclo de deslizamento, não há tempo suficiente para formação de uma nova camada protetora, principalmente na condição com PHT a 610°C, como mostra o detalhe da figura 4.6.1c. Após a passagem da esfera de alumina sobre a trilha, ocorre um aumento do potencial, indicando o início de formação de uma camada passiva, mas o retorno da esfera sobre a trilha destrói esta nova camada passiva que se iniciou reduzindo o potencial.

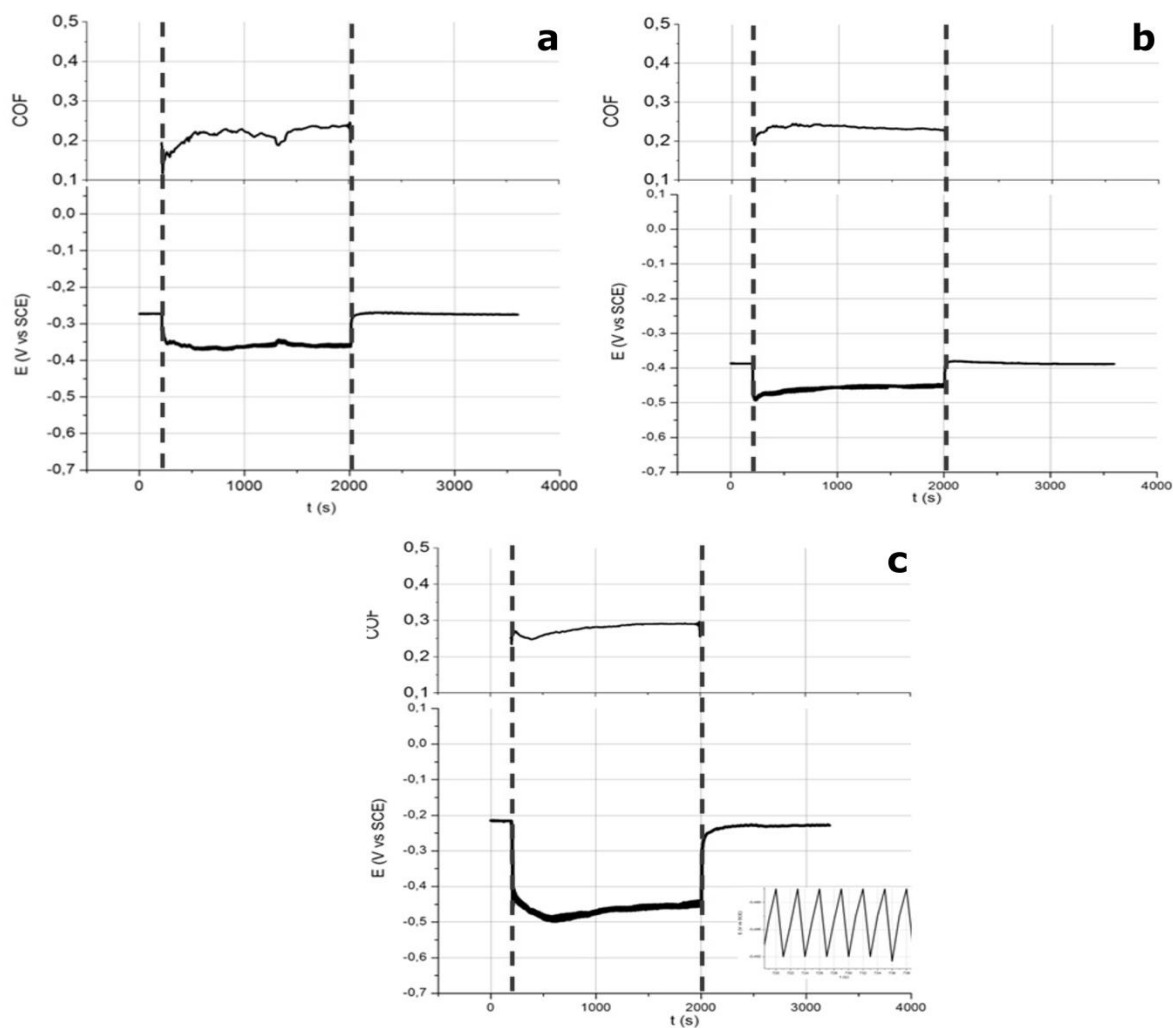


Figura 4.6.1 – Comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) e coeficiente de atrito durante ensaio de tribocorrosão para os revestimentos: a) NiP30-N, b) NiP30-N-400 e c) NiP30-N-610.

Fonte: autoria própria

O coeficiente de atrito é ligeiramente maior quando o revestimento de NiP é tratado termicamente a 610°C , igual a 0,254, comparado as outras duas condições, tratado termicamente a 400°C e como depositado, 0,234 e 0,216, respectivamente. Esta diferença pode ser atribuída devido a presença do óxido nos revestimentos tratados termicamente, sendo que este óxido é arrastado para dentro da trilha de desgaste e sendo compactados ou expelidos para as bordas da trilha, como verificado na micrografia da figura 4.6.8c e d, favorecendo o aumento do atrito. Outro motivo para um menor coeficiente de atrito para a condição como depositado é que para revestimentos amorfos de NiP, submetidos a uma solução de 3,5% de NaCl ocorre a formação de um filme de hipofosfito [Crobu 2008, Rabizadeh 2010, Lo 1994] que atuará como um lubrificante [Lee 2009].

Nas curvas de atrito verifica-se também que para as condições do revestimento de NiP tratado a 610°C e como depositado (NiP30-N-610 e NiP30-N, respectivamente), o coeficiente de atrito aumenta com o tempo. Isto ocorre devido a um aumento na área de contato do contra corpo com a superfície da amostra, indicando também um aumento na penetração e, conseqüentemente, um maior desgaste nestas amostras, devido principalmente a sua menor resistência mecânica, do que comparado ao revestimentos de NiP tratados a 400°C. Uma variação maior do coeficiente de atrito pode ser verificada na condição de NiP como depositado. Outra hipótese para este aumento do coeficiente de atrito se deve às reações químicas que ocorrem na superfície da trilha, provocando um aumento na rugosidade superficial e conseqüentemente um aumento no atrito [He 2014].

Quando inserimos uma camada de Alcrona® sobre os revestimentos de NiP, verifica-se que a camada intermediária de NiP tem pouca influência sobre o coeficiente de atrito (COF) do revestimento cerâmico de AlCrN, figura 4.6.2. A principal diferença entre estas condições é no início do deslizamento, onde todas as amostras apresentam o “running-in”, isto é, um estado inicial transitório seguido por uma diminuição do COF, até atingir um estado constante [Beliardouh 2015]. Este estágio inicial consiste no contato entre o contra corpo e os picos mais altos na topografia da superfície da amostra. Observando os valores iniciais de COF nas figuras 4.6.2.a, 4.6.2.b e 4.6.2.c, vemos os seguintes valores, 0.43, 0.35 e 0.38, para camadas intermediárias de NiP30-N, NiP30-N-400 e NiP30-N-610, respectivamente. Isto significa que temos uma maior rugosidade para o revestimento de AlCrN quando depositado sobre o NiP como depositado. Como os revestimentos de NiP foram polidos com lixa 1200 antes de receber o depósito de Alcrona, possivelmente a microestrutura da camada intermediária afeta a rugosidade do revestimento cerâmico. Beliardouh [Beliardouh 2014], comenta que a presença de uma camada intermediária de Cr altera o coeficiente de atrito do AlCrN, mas não conclui qual o efeito causado pela presença desta camada intermediária.

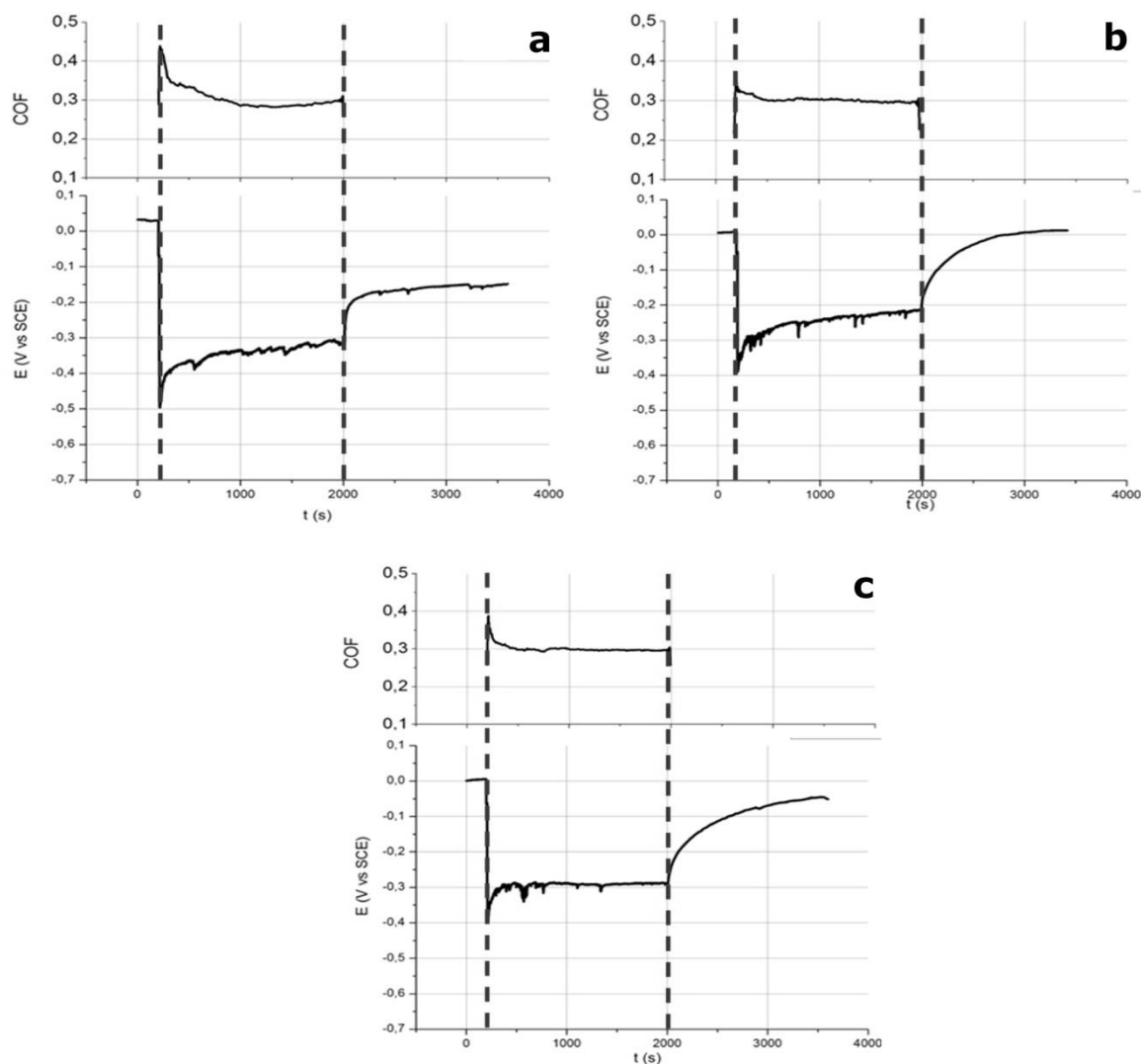


Figura 4.6.2 – Comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) e coeficiente de corrosão durante ensaio de tribocorrosão para os revestimentos: a) TRIPLEX, b) TRIPLEX 400 e c) TRIPLEX 610.

Fonte: autoria própria

O comportamento do potencial em circuito aberto nos ensaios de tribocorrosão para os sistemas TRIPLEX praticamente idênticos, diferenciando-se apenas nos valores do potencial inicial, durante o deslizamento e ao final do deslizamento. Todos apresentam uma queda abrupta de potencial ao início do deslizamento, sendo que para o sistema TRIPLEX esta variação foi maior, -530 mV. Com isso o potencial em circuito aberto cai para valores iguais a -500 mV no início do deslizamento, tornando este revestimento com maior tendência a corrosão entre os três revestimentos TRIPLEX avaliados. Para o sistema TRIPLEX 610, o potencial

em circuito aberto atinge -400 mV e -390 mV para o TRIPLEX 400. Mas apenas o TRIPLEX 610 estabiliza o potencial durante o deslizamento. Ao final do deslizamento, em todos os casos, ocorre uma recuperação do potencial para valores mais nobres em relação ao potencial durante o deslizamento, isto indica a formação de um novo filme passivo após o término do deslizamento [Wood 2007, Dearnley 2004]. Sendo que o revestimento TRIPLEX não atinge o mesmo valor de potencial antes do início do deslizamento, apesar de ter uma taxa de repassivação maior, enquanto que os outros dois sistemas TRIPLEX conseguem voltar ao mesmo patamar com uma taxa de repassivação muito próximas.

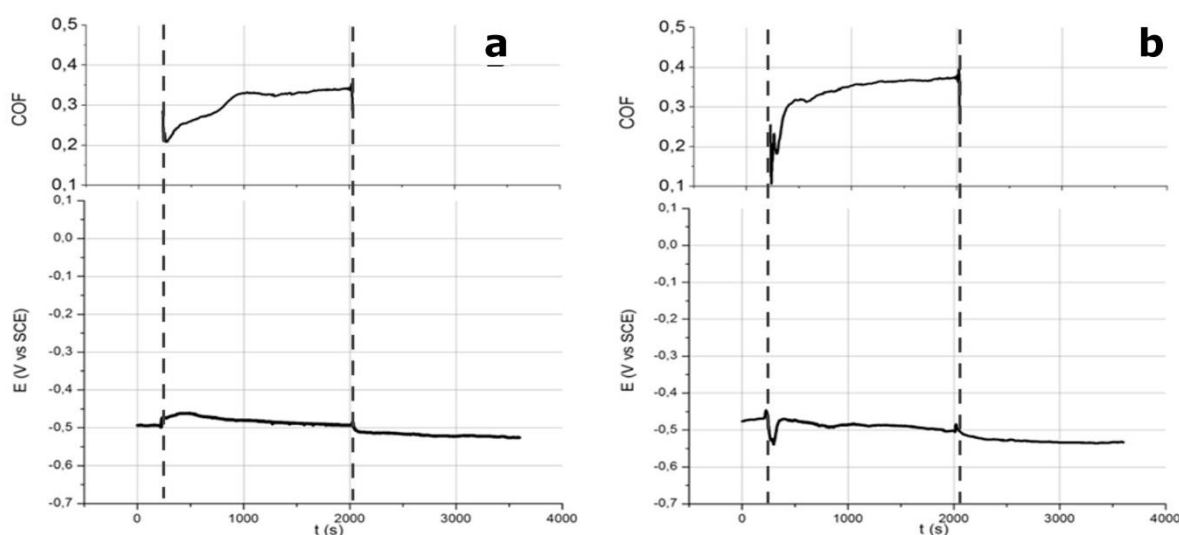


Figura 4.6.3 – Comportamento do potencial em circuito aberto (E_{ocp}) e coeficiente de corrosão durante ensaio de tribocorrosão para as condições: a) Aço 4340 T/R Nitretado, b) DUPLEX.

Fonte: autoria própria

Somente a presença do revestimento de Alcrona-PRO sobre o aço 4340 T/R Nitretado, não trouxe benefícios no ponto de vista da tendência a corrosão e coeficiente de atrito, se comparado ao substrato sem revestimentos. O potencial em circuito aberto praticamente não sofreu alteração nas três etapas do ensaio, antes, durante e após o deslizamento, permanecendo em -500mV , aproximadamente. Este comportamento era de se esperar em função dos resultados encontrados na resistência a corrosão. O revestimento de Alcrona-PRO não impede que o eletrólito entre em contato com o substrato de aço, em função de sua microestrutura colunar e

o produto da corrosão formado, que possa acumular nestas regiões também não impedem a penetração do eletrólito. Inclusive o aumento do coeficiente de atrito verificado, figura 4.6.3 b, pode ser em função da presença cada vez maior deste produto de corrosão do substrato na superfície do Alcrona-PRO.

A figura 4.6.4a mostra microscopia ótica da trilha de desgaste sobre o revestimento de NiP como depositado submetidos a uma solução de 3,5% de NaCl por 90 minutos antes do início do deslizamento . Nesta figura é possível ver vários pontos negros. De acordo com alguns autores [Diegle 1988, Salvago 1987] estes pontos não podem ser identificados como pites porque, neste caso, o NiP não é protegido por um filme passivo de óxido e também por aparecer em soluções de sulfato não agressivas. Uma hipótese é que ocorra mudanças na composição superficial e provoque ataque seletivo em regiões com baixo teor de fósforo [Crobu 2008]. Seria necessário um melhor estudo para identificar o porquê destes ataques localizados. O gráfico (figura 4.6.4b) indica que não houve alterações na composição entre as áreas desgastadas e não desgastadas. Como visto na figura 4.6.1a, no início do deslizamento ocorre uma queda abrupta do potencial e ao final do deslizamento, o potencial se recupera rapidamente aos valores iniciais, indicando a formação de uma nova camada passiva, com a mesma composição da região não desgastada. Nas figuras 4.6.4c e 4.6.4e é possível verificar uma alta rugosidade da amostra, representada pelo tamanho dos nódulos formados durante a deposição de NiP, mas que não interfere diretamente no coeficiente de atrito por este ser um material com baixa resistência mecânica, confirmando, como é possível ver na figura 4.6.4c, que ocorreu deformação plástica do revestimento durante o teste. No interior da trilha nota-se grandes sulcos formados durante o deslizamento, provavelmente devido aderência de detritos do revestimento no contra corpo, provocando a abertura destes sulcos durante o movimento da esfera de alumina sobre a superfície da amostra. Estes detritos possivelmente são produtos de corrosão formados durante o ensaio.

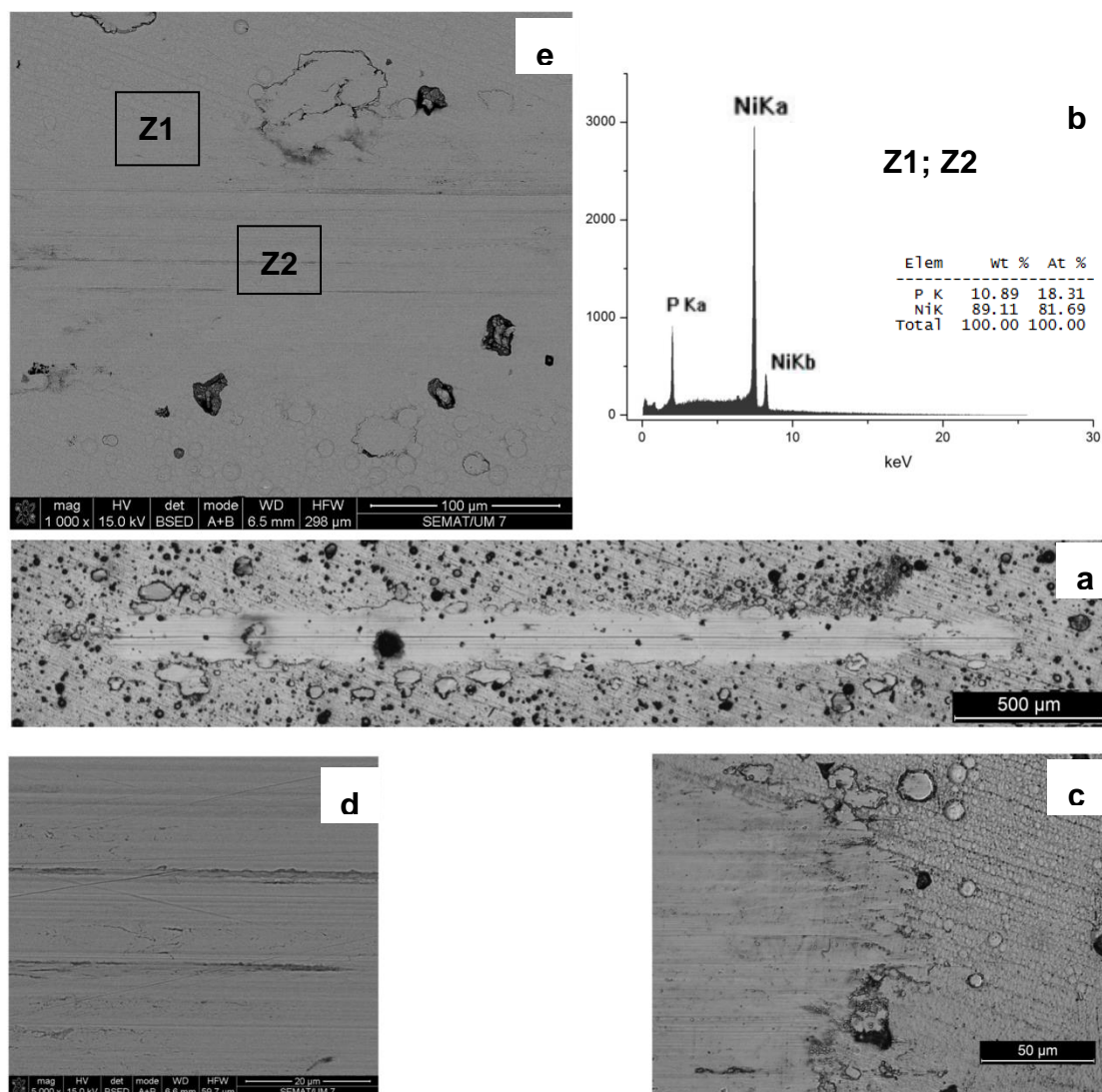


Figura 4.6.4 – Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de NiP como depositado (NiP30-N) e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria própria

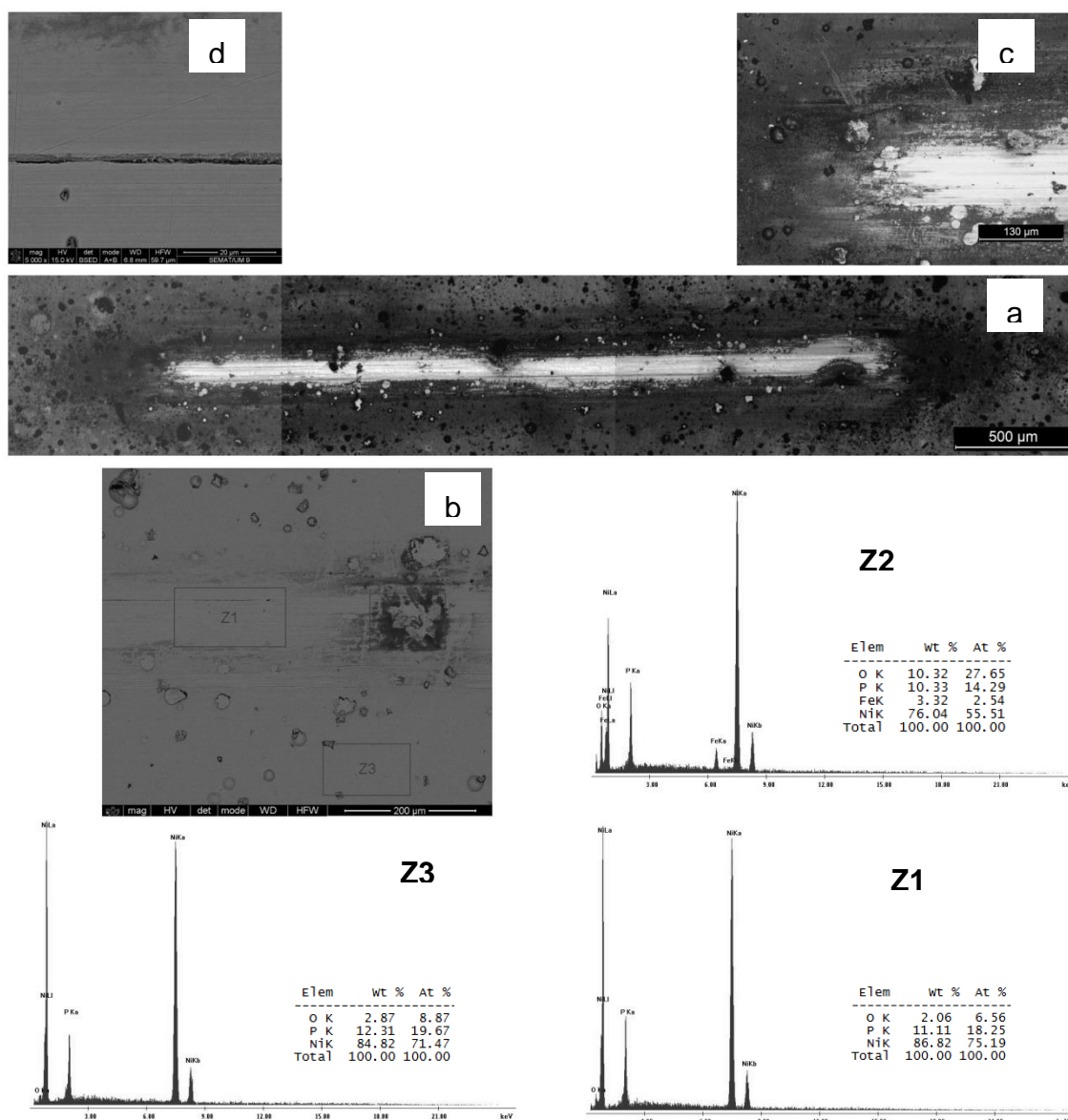


Figura 4.6.5 – Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de NiP tratados termicamente a 400°C (NiP30-N-400) e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria própria

Para os revestimentos de NiP tratados a 400°C ocorre a formação de uma camada de óxido (figura 4.6.5b – zona 3), mas não é densa o suficiente para promover a proteção por passivação do filme de NiP [He 2014]. Como foi comentado anteriormente, a resistência a corrosão de NiP tratado a 400°C é menor se comparado as outras condições devido a suas características microestruturais. Na figura 4.6.5b – zona 2, no interior da trilha de desgaste ocorre a presença de óxido de ferro, proveniente da corrosão do substrato. Durante o deslizamento, possivelmente ocorreu propagação das microtrincas, característica deste

revestimento devido a formação de Ni_3P durante a cristalização do revestimento, até atingir o substrato de aço, promovendo o ataque químico a este. Se compararmos o potencial durante o deslizamento para esta condição (figura 4.6.1b) com a amostra de aço nitretado (figura 4.6.3a), nota-se que são muito próximos, comprovando que realmente ocorre a exposição do substrato ao ambiente corrosivo. Possivelmente o arraste do produto de corrosão formado pode ter causado a formação dos sulcos vistos na figura 4.6.5d, ou mesmo devido ao óxido presente na superfície da amostra. Após o término do deslizamento o potencial volta a patamares idênticos ao início do deslizamento, indicando a formação de uma nova camada protetora, com mesma composição química que da área não desgastada. A diferença entre o contraste visualizado na figura 4.6.5a, se deve a eliminação dos picos de rugosidade da superfície e a retirada da camada de óxido formada durante o PHT. Isto provoca uma ligeira queda no coeficiente de atrito (figura 3a), a partir de 500 segundos de deslizamento, acompanhado por uma estabilização no potencial, indicando não haver mais alterações no comportamento superficial na trilha de desgaste.

No caso do revestimento de NiP tratado termicamente a 610°C , ocorre a presença de uma camada de óxido mais densa [Cardoso 2006, Rabizadeh 2010], atuando como uma barreira, diminuindo a tendência a corrosão deste revestimento. A figura 4.6.6b – zona 3, mostra uma maior quantidade de oxigênio comparado com a figura 4.6.5b – zona 3, devido a uma temperatura maior de tratamento. Esta camada quando rompida pelo início do deslizamento provoca uma queda maior do potencial. Esta maior variação do potencial se deve ao fato que antes de iniciar o deslizamento o potencial apresenta valores mais nobres, -210 mV , e cai para patamares muito próximo do apresentado pelo revestimento de NiP tratado a 400°C . Isto é porque durante o deslizamento não há mais a camada de óxido protetora, que confere melhores propriedades anticorrosivas para o NiP tratado a 610°C . Diferente do que aconteceu para as amostras anteriores, não ocorreram a formação de pontos pretos na superfície da amostra, que indicava um ataque seletivo em regiões com menor teor de fósforo, como se supõe, provavelmente por causa da presença do óxido protetor, isto é, o NiP não estava exposto ao ambiente corrosivo para ocorrer este ataque seletivo. De acordo com a figura 4.6.6e, nota-se que o óxido de níquel foi arrancado da superfície da amostra durante o deslizamento, indicado pela forma com que o revestimento de NiP ficou exposto nas laterais da trilha de desgaste (a

camada de óxido que foi retirada durante o ensaio não acompanha a trajetória do deslizamento), e este óxido foi compactado dentro das trilhas, conforme indicado pela figura 4.6.6d, e nas laterais (figura 4.6.6c), promovendo um maior coeficiente de atrito.

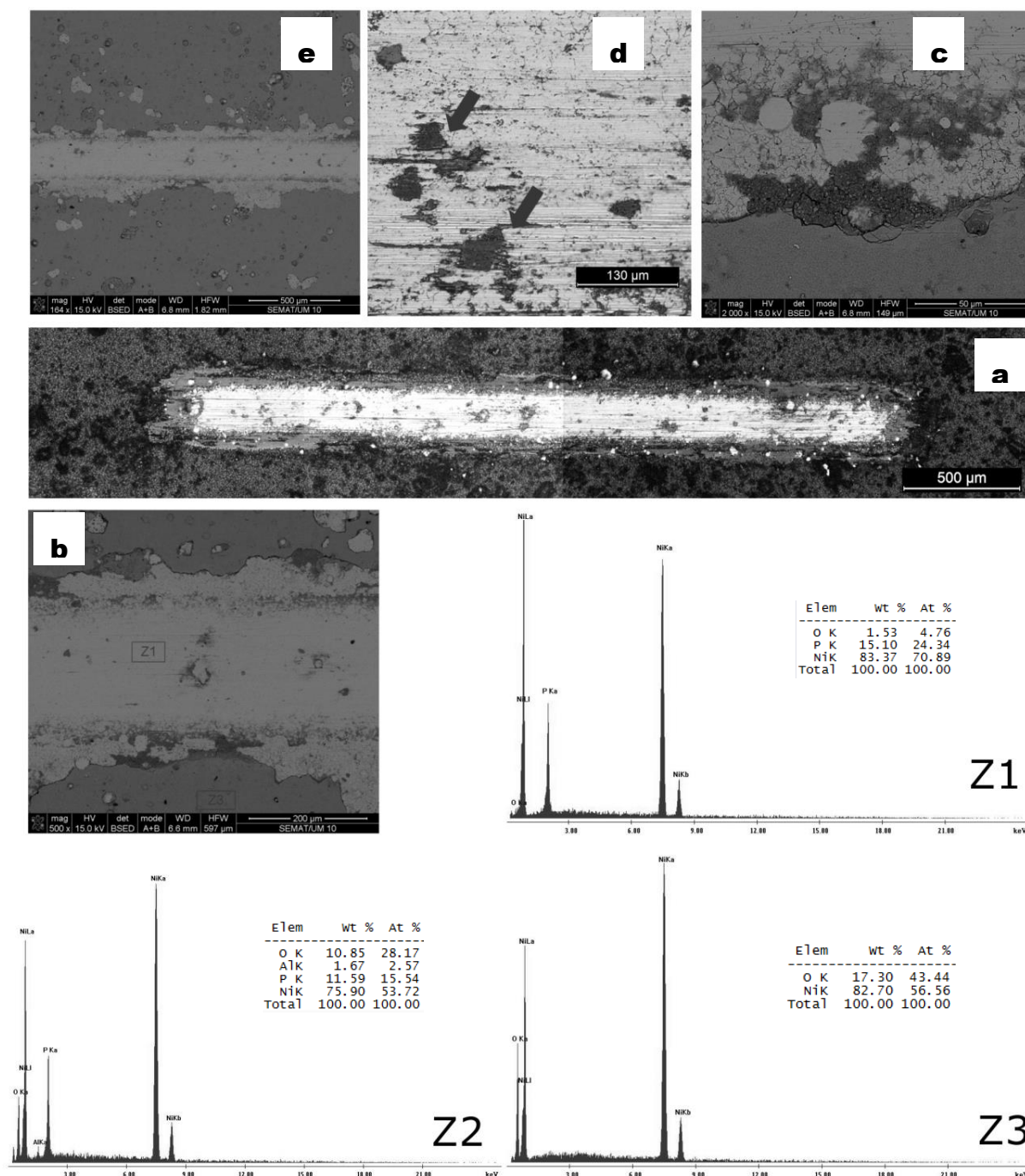


Figura 4.6.6 – Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de NiP tratados termicamente a 610°C (NiP30-N-610) e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria própria

Da mesma forma que foi apresentado para os revestimentos anteriores, ao final do deslizamento ocorre uma recuperação rápida de uma camada protetora. Analisando o EDS, verifica-se que a quantidade de óxido não é a mesma para as duas regiões, isto é, o óxido que se tinha não se recupera ao final do ensaio. Portanto, esta recuperação do potencial se deve a formação de uma camada de hipofosfito adsorvido sobre a superfície da trilha, como havia-se comentado anteriormente e em outros trabalhos [Crobu 2008, Rabizadeh 2010]. Este mesmo mecanismo também ocorre para as condições anteriores.

Para um revestimento TRIPLEX com a camada intermediária de NiP como depositado (figura 4.6.7), verifica-se uma intensa formação de detritos que acumularam-se ao redor da trilha de desgaste, mas uma grande quantidade permaneceu na região desgastada. Verifica-se uma maior largura da trilha de desgaste, este pode ser um dos motivos pelo qual não se conseguiu retirar todos os detritos formados durante o deslizamento. Estes detritos formados se referem a uma camada de óxido de alumínio e óxido de cromo [Mo 2008], presente na superfície do revestimento. Quando é iniciado o deslizamento ocorre a ruptura desta camada de óxido expondo o metal base, o AlCrN. Sugere-se que a queda de potencial que ocorre ao início do deslizamento não se deve a formação de par galvânico, como sugerido em diversos trabalhos, mas a retirada da camada de óxido expõe poros que estavam “tampados” por esta camada, favorecendo a penetração do eletrólito no revestimento de Alcrona e atingindo a camada intermediária de NiP. Isto por sua vez promove a corrosão da camada intermediária de NiP e o produto desta corrosão provoca o empelotamento do revestimento de Alcrona e conseqüente arrancamento pela passagem do contra corpo, figura 4.6.8, expondo as áreas de NiP na forma circular, figuras 4.6.7c e 4.6.7d [Wood 2007, Dearnley 2004 e Creus 1998] . Isto pode ser indicado pelos picos de potencial que ocorrem durante o deslizamento, figura 4.6.2a, que demoram relativamente para a formação de uma nova camada protetora, que agora será de hipofosfito, conforme comentado anteriormente, devido ao tamanho da área exposta. Seria necessário estudo mais detalhado para confirmar esta hipótese.

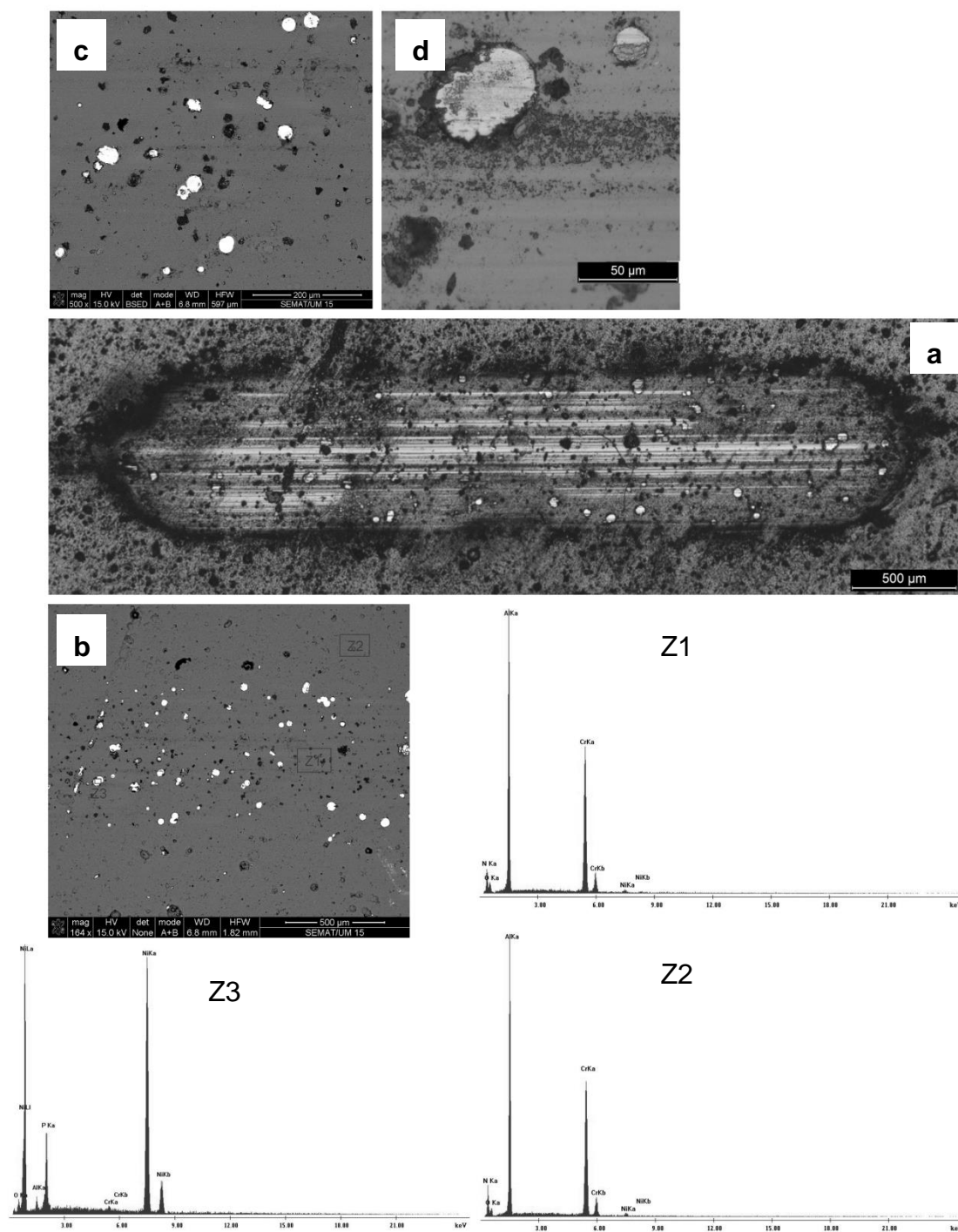


Figura 4.6.7 - Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de Alcrona-PRO®/NiP30-N (sistema TRIPLEX) e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria Própria

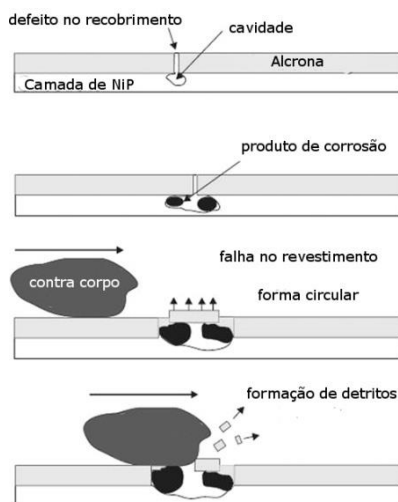


Figura 4.6.8 - Desgaste corrosão de revestimento duros. A formação de pites e consequente corrosão na interface provoca a fragmentação mecânica e remoção do revestimento.

Fonte: Adaptado de [Wood 2007]

A figura 4.6.7b - zona 3, confirma a exposição da camada intermediária de NiP e acúmulo de detritos do revestimento de Alcrona. Ao final do deslizamento não ocorre uma recuperação do potencial a valores iguais ao início do ensaio, isto pode ser devido a formação de um par galvânico entre a camada de óxido de alumínio e óxido de cromo com a camada protetora de hipofosfito formada sobre as regiões expostas do NiP.

A largura da trilha de desgaste é a maior das apresentadas para as outras condições de sistema TRIPLEX, figuras 4.6.10a e 4.6.11a. Pelo fato da camada intermediária de NiP como depositada ser menos resistente se comparada as outras condições, o revestimento de Alcrona-PRO não tem um suporte mecânico adequado, sofrendo uma maior penetração do contracorpo, devido a deformação da camada de NiP (figura 4.6.9). Como o revestimento de Alcrona-PRO é fino, e de acordo com [Kenneth 2009], a carga aplicada durante o deslizamento não é suficiente para provocar a ruptura do Alcrona, que tem alta resistência mecânica, mas, devido a baixa sustentação mecânica oferecida pelo revestimento intermediário de NiP sem PHT, provoca um aumento da área de contato, o que também dificulta a eliminação dos detritos do interior da trilha de desgaste e provocando uma pequena alteração no comportamento da curva de coeficiente de atrito.

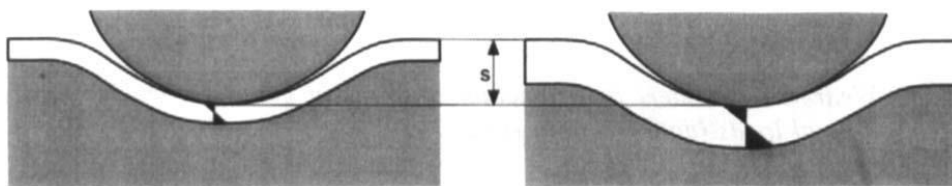


Figura 4.6.9 – Diferenças na tensão provocada em um revestimento duro sobre um substrato mole em função da espessura para uma mesma deflexão do revestimento.

Fonte: [Holmberg 2009].

Para os tratamentos TRIPLEX com a camada intermediária de NiP tratada a 400°C e a 610°C, figuras 4.6.10 e 4.6.11, respectivamente, verifica-se pouca diferença no comportamento quanto ao ensaio de tribocorrosão. Ambos apresentam a deposição de detritos nos extremos da trilha, sendo que o TRIPLEX 400 mostra uma maior quantidade de detritos. Ao final do ensaio ocorre a recuperação da camada passiva, indicado pelos valores de potencial ao final de ensaio das figuras 4.6.2b e 4.6.2c, com a mesma taxa de passivação. Uma diferença notada durante o deslizamento é que para o TRIPLEX 610, o potencial se estabiliza pouco tempo depois de iniciado o ensaio, e no caso do TRIPLEX 400 irá se estabilizar quase ao fim do deslizamento.

O que pode ter acontecido é que para o TRIPLEX 610, a camada de óxido foi removida, resultando na queda de potencial, devido a exposição do substrato através dos poros, mas com o decorrer do ensaio parte destes detritos foram compactados fechando os poros e estabilizando o potencial, conforme esquema da figura 4.6.12, ainda há também a possibilidade de que os poros foram fechados com a formação de um filme de hipofosfito, comentado anteriormente. Ao final do deslizamento ambas condições recuperam o potencial inicial. Verificando as figuras 4.6.10d e 4.6.10e, temos que a composição é a mesma quando comparamos a região desgastada e a região não desgastada, indicando a formação de uma nova camada de óxido protetora. Através das figuras 4.6.11b, 4.6.11c e 4.6.11d, também é possível notar uma recuperação da camada de óxido protetora.

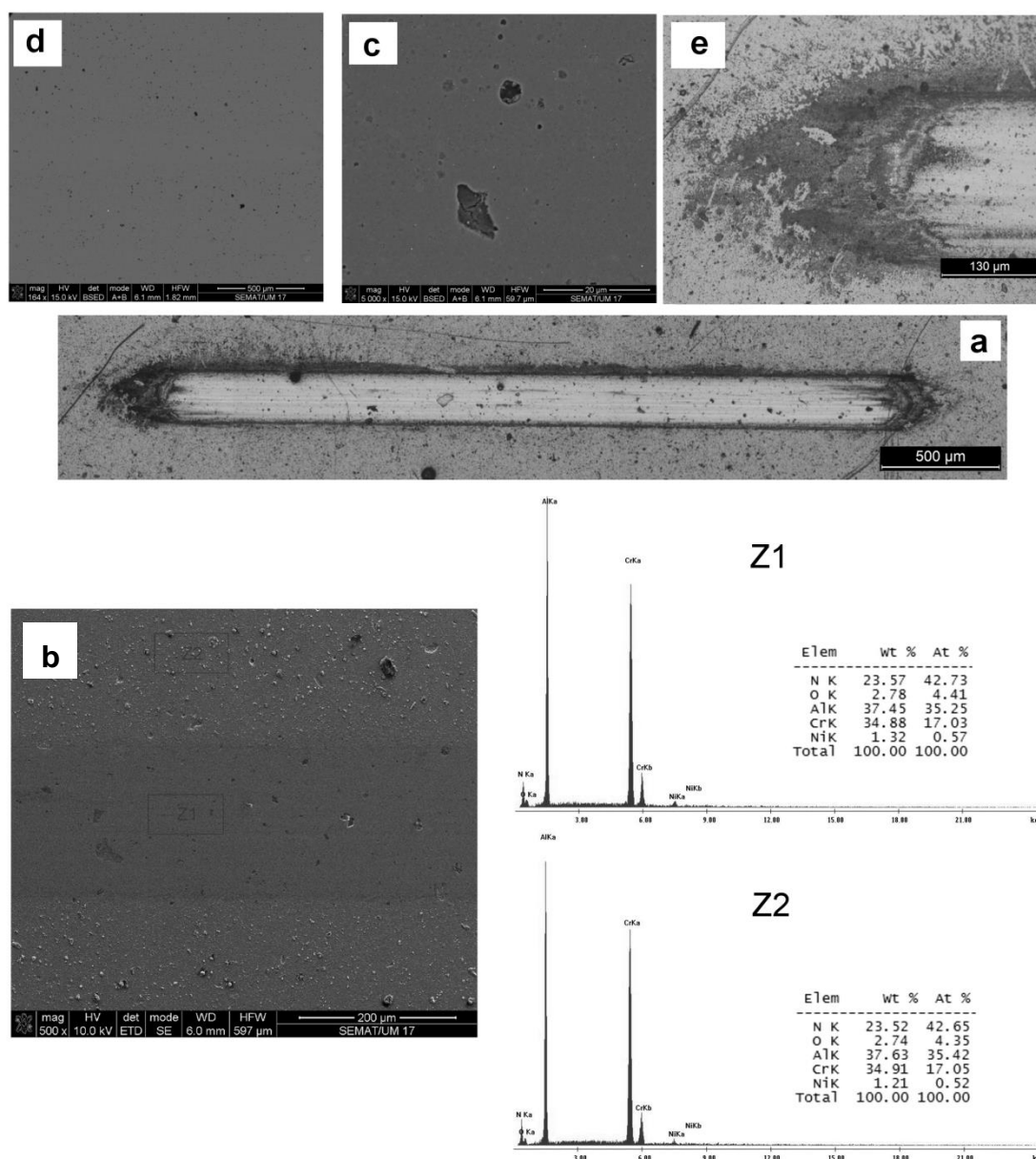


Figura 4.6.10 - Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de Alcrona®/NiP tratado a 400°C (TRIPLEX 400) e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria própria

No caso do revestimento TRIPLEX 610, o potencial final é um pouco abaixo do inicial, em torno de -40 mV, que não é considerado uma variação significativa, no comportamento do revestimento. Mas isto se deve, provavelmente, a exposição de alguns pontos do substrato de NiP (figura 4.6.11c), regiões mais claras, alterando o potencial de circuito aberto para valores mais baixos.

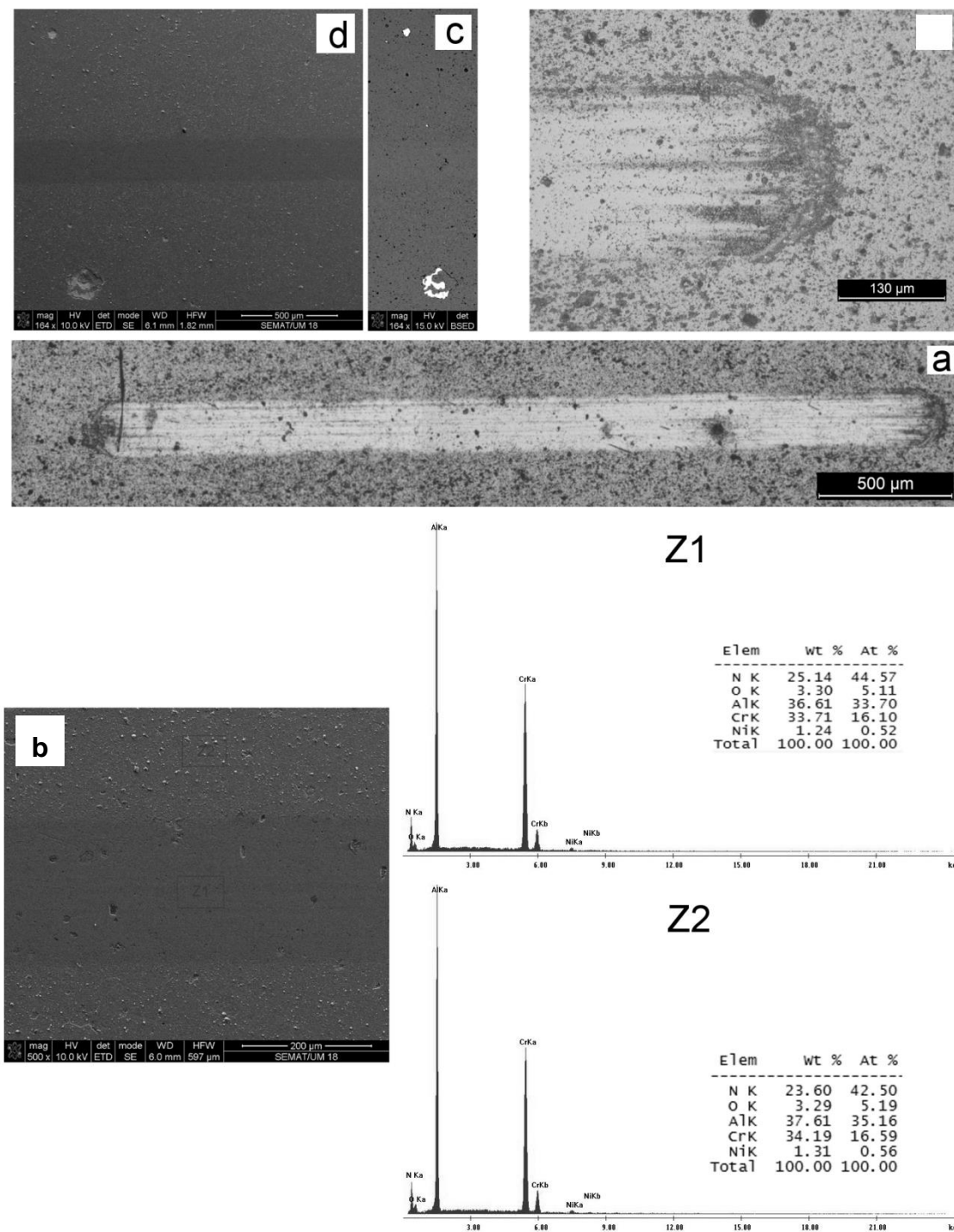


Figura 4.6.11 - Micrografias da trilha de desgaste de revestimento de Alcrona®/NiP tratado a 610°C (TRIPLEX 610) e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria própria

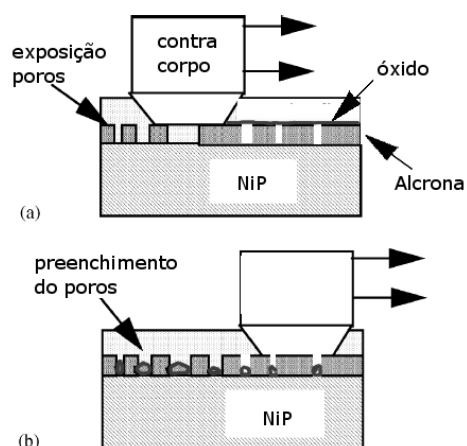


Figura 4.6.12 – Esquema indicando possível preenchimento dos poros do revestimento de Alcrona com óxido removido da superfície durante o deslizamento.

Fonte: Autoria própria

Na figura 4.6.13a temos a trilha de desgaste para o revestimento DUPLEX, Alcrona-PRO sobre o substrato de aço 4340 nitretado. Como visto na figura 4.6.3b, praticamente não ocorre alteração do potencial em circuito aberto, devido a estrutura colunar do revestimento de Alcrona-PRO. Confirma-se este comportamento analisando a composição do revestimento dentro da trilha e fora dela, que apresentam os mesmos valores dos elementos químicos presentes. Percebe-se um acúmulo de detritos nos extremos das trilhas de desgaste. Estes detritos, oriundos da quebra dos picos de rugosidade e devido a uma alta porosidade [Sanchez 2010], confirmada através dos ensaios de névoa salina, resultam em uma aumento do coeficiente de atrito, ao contrário do que se vê quando se tem uma camada intermediária de NiP. Outro possível motivo do aumento da rugosidade é a presença de óxido de ferro na superfície, oriundo da corrosão do substrato, mas não é possível afirmar com certeza esta hipótese.

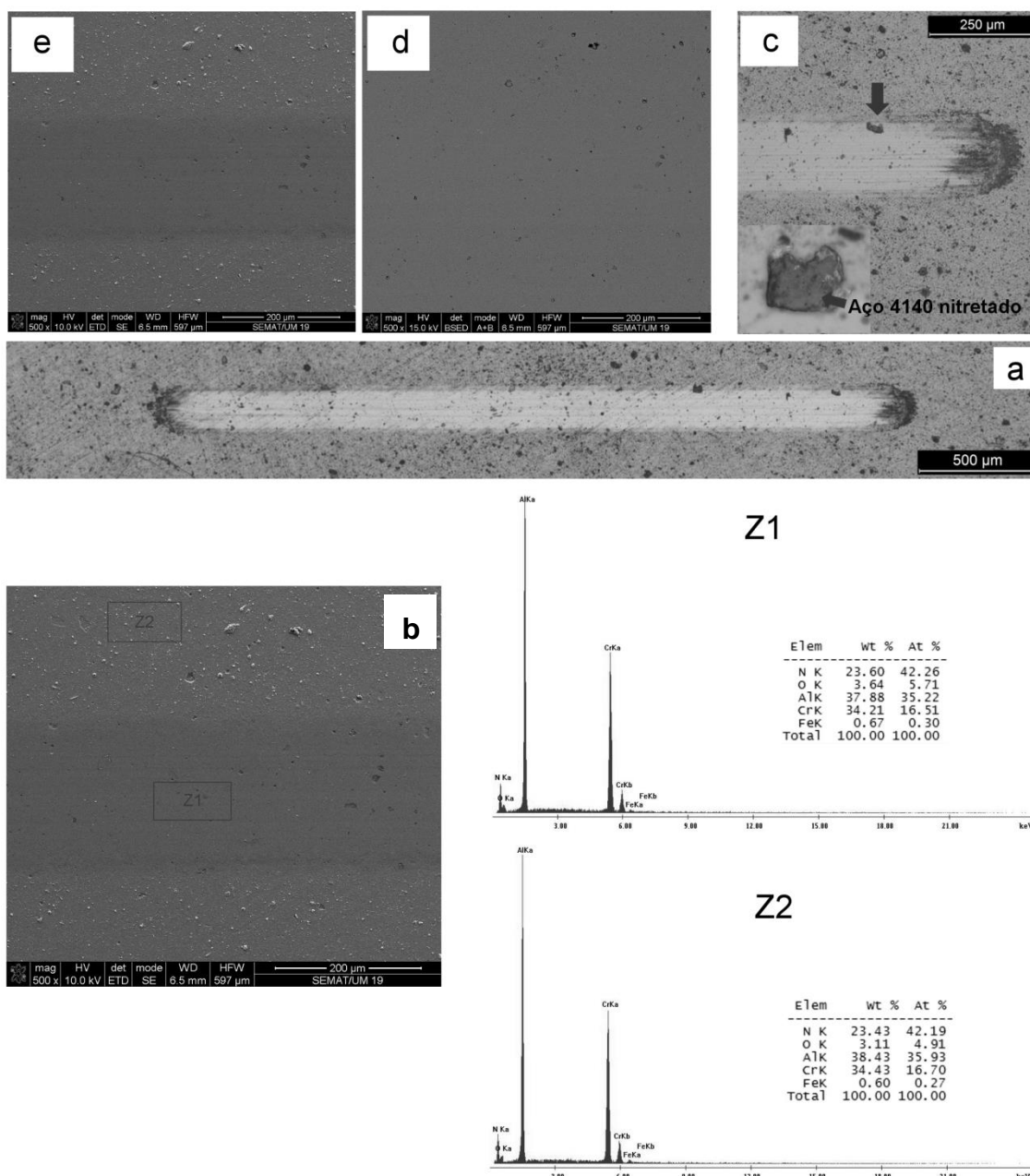


Figura 4.6.13 - Micrografias da trilha de desgaste do revestimento DUPLEX (Alcrona® sobre o aço 4340 nitretado) e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.6.14a, mostra a trilha de desgaste para o substrato de aço 4340 nitretado. É possível verificar diversos pontos de ataque corrosivo dentro e fora da trilha e acúmulo de produtos de corrosão no interior da trilha (figura 4.6.14c). Isto resultou em um aumento significativo do coeficiente de atrito, em torno de 0,35 a 0,4. É possível ver a formação de pites ao redor da trilha de desgaste (figura 4.6.14a), que é outro fator que promove o aumento do coeficiente de atrito.

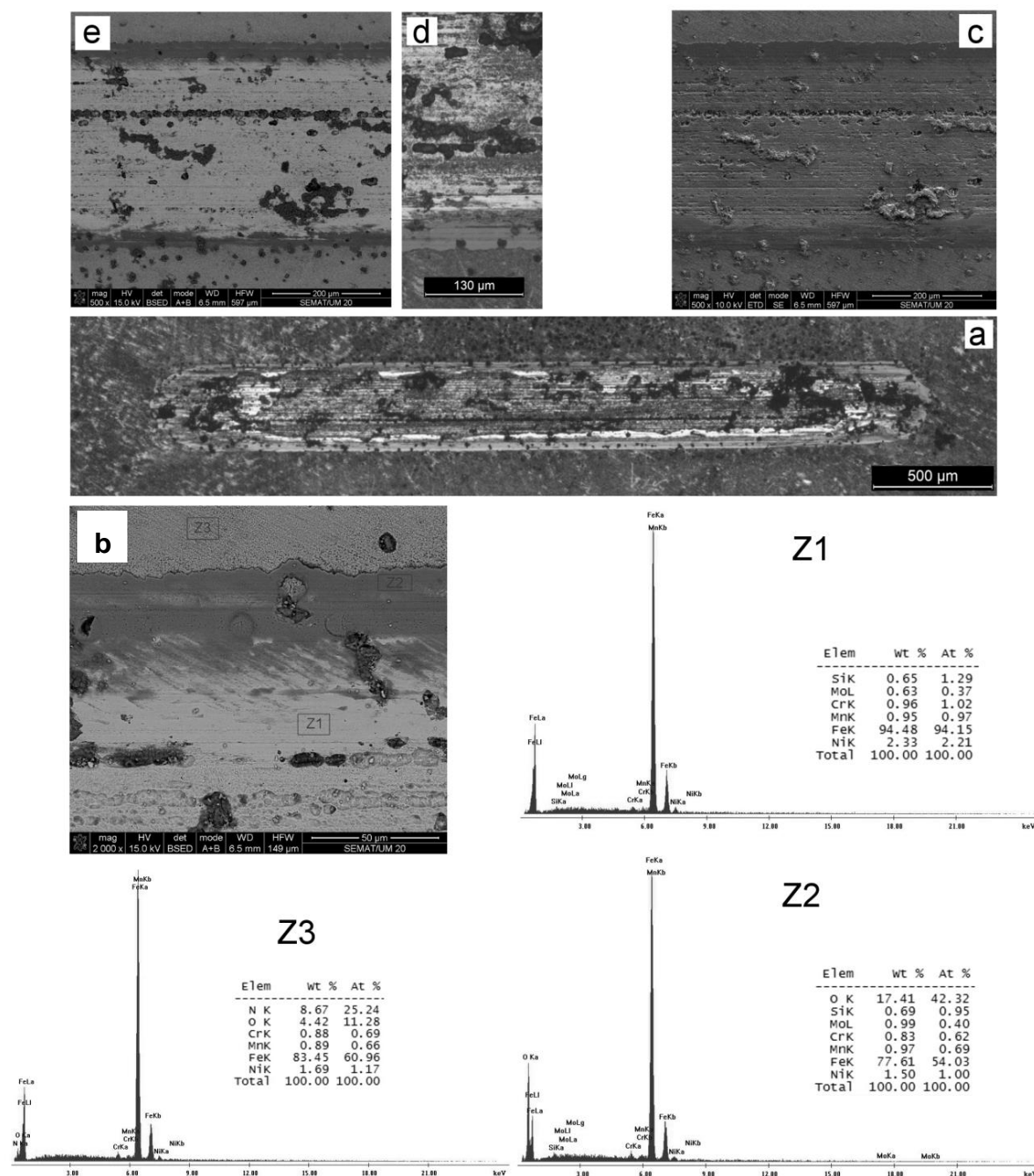


Figura 4.6.14 - Micrografias da trilha de desgaste do substrato de aço 4340 T/R Nitretado e EDS da região desgastada e não desgastada.

Fonte: Autoria própria.

Os sistemas que continham uma camada superior de Alcrona-PRO apresentaram uma taxa de desgaste tribocorrosivo menor dentre as condições estudadas. Apesar da presença desta camada não oferecer grande resistência a corrosão quando a camada passiva formada sobre a superfície é destruída, ela não permite um desgaste mecânico maior. Verifica-se que o revestimento NiP30-N-400

apresenta taxas desgaste próximas ao sistemas TRIPLEX, isto se deve ao fato deste revestimento apresentar alta dureza e boa resistência a corrosão. Mas é preciso avaliar o comportamento do revestimento NiP30-N-400 em distâncias de deslizamento maiores, já que, como visto anteriormente, figura 4.4.10, a pequenas distâncias de deslizamento o revestimento de NiP30-N-400 apresenta desgaste próximo ao sistema TRIPLEX, mas a medida que aumentamos a distância de deslizamento a taxa de desgaste deste revestimento aumenta consideravelmente, enquanto que os sistemas TRIPLEX permanecem aproximadamente constantes. A dureza da camada intermediária de NiP é um fator determinante na taxa de desgaste dos sistemas TRIPLEX. Quanto maior a dureza desta camada intermediária melhor é a resistência ao desgaste do revestimento, isto é, o TRIPLEX 400 que tem uma camada intermediária com dureza superior comparado ao TRIPLEX e TRIPLEX 610, apresentou menor taxa de desgaste. Com base nestes resultados não é possível estimar se o desgaste que ocorre nos revestimentos é predominantemente corrosivo ou mecânico.

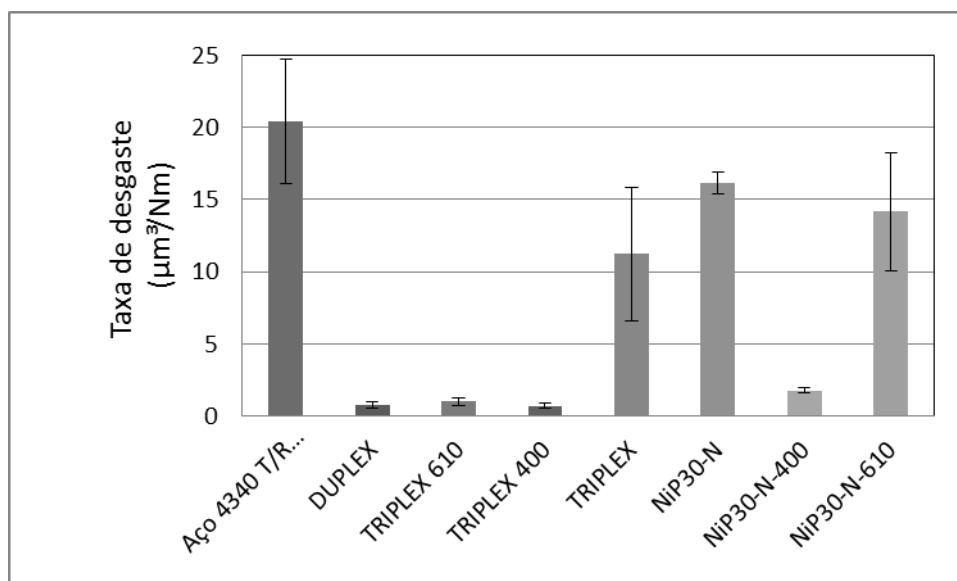


Figura 4.6.15 – Taxa de desgaste para os sistemas imersos em solução de 3,5% de NaCl.

Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES

1. A presença da camada de Alcrona-PRO melhora as propriedades tribológicas do sistema, diminuindo o coeficiente de atrito, mas não altera a tendência a corrosão do substrato durante o deslizamento.
2. A presença de uma camada intermediária de NiP, melhora significativamente as propriedades de tribocorrosão do sistema, diminuindo a tendência a corrosão e o coeficiente de atrito.
3. Após o término do deslizamento, a presença da camada intermediária de NiP tratada termicamente, promove a recuperação do potencial de circuito aberto para os revestimentos TRIPLEX.
4. Os revestimentos de NiP tem uma taxa de passivação maior que o Alcrona-PRO, devido a formação de uma camada de hiposfosfito sobre a superfície, em vez de uma camada de óxido, como ocorre no Alcrona-PRO.
5. Possivelmente a microestrutura da camada intermediária de NiP, altera as propriedades como, rugosidade e porosidade do revestimento de Alcrona-PRO. Mais estudos são necessário para a confirmação desta hipótese.
6. O revestimento TRIPLEX com a camada intermediária de NiP tratada termicamente a 400°C apresentou melhores propriedades tribocorrosivas, dentro das condições estudadas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho realizado tinha por objetivo o desenvolvimento de um revestimento multicamada com excelente resistência ao desgaste e à corrosão, mas com espessuras menores que dos revestimentos utilizados atualmente em equipamentos para exploração de petróleo. A arquitetura utilizada foi de um substrato de aço 4340 temperado e revenido, nitretado revestido com uma camada intermediária de NiP e uma camada externa de Alcrona-PRO.

A microestrutura de cada camada estava dentro do esperado, apresentando características próprias de cada uma delas. A camada nitretada apresentou a zona de difusão e camada branca, sendo que a camada branca sofreu decomposição quando o revestimento de NiP foi tratado termicamente a 610°C. Mas o fato de ter-se nitretado o substrato previamente deposição e tratamento térmico de interdifusão do revestimento de NiP, fez com que conseguisse manter as propriedades mecânicas do substrato. A realização do tratamento térmico de interdifusão (PHT) resultou em microestruturas conhecidas da camada de NiP. Esta camada na condição como depositada, apresenta-se amorfa e após o PHT ocorreu sua cristalização com a precipitação de Ni₃P e conseqüente aumento de dureza. O revestimento comercial de Alcrona-PRO apresentou uma microestrutura colunar, que não sofreu grandes influências em função das diferentes características da camada intermediária de NiP.

A adesão entre as camadas deste sistema TRIPLEX foram avaliadas pelo ensaio de risco (scratch test). Verificou-se que a camada de NiP com tratamento de interdifusão a 610°C e espessura nominal de 30µm, apresentou melhores resultados, principalmente devido a formação da camada de interdifusão na interface Aço 4340 T/R nitretado e o revestimento de NiP. Já a aderência do Alcrona-PRO sobre o NiP, não apresentou resultados satisfatórios, possivelmente devido a sustentação mecânica oferecida pela camada intermediária de NiP, provocando grandes esforços de flexão no Alcrona-PRO.

A arquitetura proposta mostrou bons resultados quanto a resistência ao desgaste. Isto se deve a presença do Alcrona-PRO como camada mais externa. O

desgaste oxidativo e abrasivo foram os principais mecanismos encontrados para o revestimento de Alcrona-PRO e, novamente, a presença da camada intermediária não alterou o comportamento deste revestimento no ensaio de desgaste.

A presença da camada intermediária de NiP teve papel fundamental na resistência a corrosão do sistema TRIPLEX. Verificou-se que somente o revestimento de Alcrona-PRO não era suficiente para se proteger o substrato da corrosão. A inclusão da camada de NiP rendeu bons resultados, tornando o sistema TRIPLEX um excelente protetor do substrato contra a corrosão, principalmente na condição TRIPLEX 610, que tem a presença da camada de interdifusão.

Quando se avaliou a resistência ao desgaste e à corrosão ao mesmo tempo, é que se verificou uma grande vantagem em se utilizar o sistema TRIPLEX, onde pôde-se aliar a alta resistência ao desgaste do Alcrona-PRO com a excelente resistência a corrosão do NiP e abaixo deste um substrato nitretado que manteve suas propriedades mecânicas mesmo após os pós tratamentos térmicos para obter as melhores condições para os revestimentos. Apesar da condição TRIPLEX 400 apresentar os melhores resultados tribocorrosivos, o sistema TRIPLEX 610 apresenta ser o melhor revestimento dentre as condições estudadas, devido a sua resistência a corrosão e comportamento ao desgaste e tribocorrosivo equivalentes ao TRIPLEX 400.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Abouei 2007] Abouei, V., Saghafian, H., Kheirandish, Sh.. Dry Sliding Oxidative Wear in Plain Carbon Dual Phase Steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**, vol. 14, Issue 4, , pp. 43-48, 2007.
- [Alexis 2013] Alexis, J., Gaussens, C., Etcheverry, B., Bonino, J. P. Development of nickel phosphorus coatings containing micro particles of talc phyllosilicates. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 137, pp. 723- 733, 2013.
- [Alirezaei 2007] Alirezaei, S, et al. Wear behavior of Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ electroless coatings. **Wear**, 262, 978 – 985, 2007
- [Alsaran 2006] Alsaran, A., Yildiz, F., Çelik, A. Effects of post-aging on wear and corrosion properties of nitrided AISI 4140 steel. **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, pp. 3147–3154, 2006.
- [Alves 2001] Alves, J.C.. Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações. Natal: EDUFRN, 2001.
- [Apachitei 1998] Apachitei, I., et al. Electroless Ni–P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating. **Scripta Materialia**, vol 38, pp. 1347-1353, 1998
- [Apachitei 2002] Apachitei, I., et al. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP–SiC coatings. **Surface and Coatings Technology**, 149, 263-278, 2002.
- [Apachitei 2002] Apachitei, I., Tichelaar, F.D., Duszczuk, J., Katgerman L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP–SiC coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol. 149, pp. 263–278, 2002.
- [Asm Handbook] ASM International. Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing 2003. Materials Park, Ohio, USA www.asminternational.org

- [ASTM B773] ASTM - B733: Standard specification for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus coatings on metal. Philadelphia. 11 p. 1997.
- [ASTM C1624-05] ASTM C1624-05. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. Pensilvania, 2005, 28 p.
- [ASTM G99] ASTM G 99 – 95a (Reapproved 2000). Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. West Conshohocken. Maio de 2000.
- [Babanejhad 2012] Babanejhad, A., et al. Effect of lactic acid on nucleation morphology and surface roughness of electroless Ni–P deposition in nanoscale. **Bull. Mater. Sci.**, vol 35, n 4, pp. 561-566, 2012
- [Balaraju 2001] Balaraju, J.N., Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K. Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 5, pp. 334-338, 2001.
- [Balaraju 2003] Balaraju, J.N., et al. Electroless Ni–P composite coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, vol 33, pp. 807-816, 2003.
- [Balles 2004] Balles, A.C., Schreiner, W. H., Silva, M. J., Fontana, L.C. Nitretação a Plasma Como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono. **Revista Matéria**, vol. 9, n. 4, pp. 360 – 369, 2004.
- [Barshilia 2006] Barshilia, H.C., et al. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol.201, pp. 2193-2201.
- [Baskaran 2006] Baskaran, I., et al. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni–P

- deposits. **Materials Chemistry and Physics**, vol 99, pp. 117-126, 2006.
- [Batista 2002] Batista, J.C.A., Godoy, C., Matthews, A. Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr–N coatings. **Tribology International**, vol. 35, pp. 363-372, 2002.
- [Beer 1983] BEER C.F. The effect of heat treatment on the corrosion resistance of electroless-phosphorus deposits. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 3., Gardner Publications Inc., Cincinnati., 1983. 23 p.
- [Beliardouh 2015] Beliardouh, N.E., et al. Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN multilayer coatings deposited by RF magnetron sputtering. **Tribology International**, vol. 82, pp. 443-452, 2015.
- [Berríos 1998] Berríos, J.A., et al. Effect of the thickness of an electroless Ni–P deposit on the mechanical properties of an AISI 1045 plain carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, vol 108-109, pp. 466-472, 1998.
- [Bhushan 2001] Bhusahn. B. Modern tribology handbook: Materials, coatings, and industrial applications, Volume 2. Editora: CRC Press, 1690 pg. 2001.
- [Bulasara 2011] Bulasara, V.K., et al. Combinatorial performance characteristics of agitated nickel hypophosphite electroless plating baths. **Journal of Materials Processing Technology**, vol 211, pp. 1488-1499, 2011.
- [Bull 1991] Bull, S.J. Failure modes in scratch adhesion testing. **Surface and Coatings Technology**, vol.50, pp. 25-32, 1991.
- [Bull 1996] Bull, S.J., Jones, A.M. Multilayer coatings for improved performance. **Surface and Coatings Technology**, vol.78, pp. 173-184, 1996.
- [Bull 1997] Bull, S.J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. **Tribology International**, Vol. 30, No. 7, pp.

- 491-498, 1997.
- [Burnett 1987] Burnett, P.J., Rickerby, D.S. The Relationship Between Hardness and Scratch Adhesion. **Thin Solid Films**, vol.154, pp. 403-416, 1987.
- [Burnett 1988] Burnett, P. J., Rickerby, D. S. The Scratch Adhesion Test: An Elastic-Plastic Indentation Analysis. **Thin Solid Films**, vol. 157 pp. 233-254, 1988.
- [Cardoso 2006] Cardoso, C. Revestimentos de Níquel Químico Para Proteção Contra Corrosão. 2006, 308 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- [Çelik 1995] Çelik, A., Karadeniz, S. Improvement of the fatigue strength of AISI 4140 steel by an ion nitriding process. **Surface and Coatings Technology**, vol. 72, pp. 169-173, 1995.
- [Çelik 1996] Çelik, A., Karadeniz, S. Investigation of compound layer formed during ion nitriding of AISI 4140 steel. **Surface and Coatings Technology**, vol. 80, pp. 283-286, 1996.
- [Chaves 1989] Chaves, R., Wolyneç, S. Comportamento do Zinco em Soluções Saturadas de Hidróxido de Cálcio. Anais do III Congresso Ibero-americano de Corrosão e Proteção, Rio de Janeiro, 26-30 jun. 1989. Rio de Janeiro, ABRACO, 1989, vol. 1, pp. 145-155.
- [Chawla 2011] Chawla, V., et al. Investigation of properties and corrosion behavior of hard TiAlN and AlCrN PVD thin coatings in the 3 wt% NaCl solution. **Journal of the Australian Ceramic Society**, vol. 47, pp. 48-55, 2011.
- [Chen 1991] Chen, Y.I., Duh, J.G. TiN coatings on mild steel substrates with electroless nickel as an interlayer. **Surface and Coatings Technology**, vol. 48, pp.163-168, 1991.
- [Chen 2002] Chen, J.S., Duh, J.G., Wu, F.B. Microhardness and corrosion behavior in CrN / electroless Ni / mild steel

- complex coating. **Surface and Coatings Technology**, vol. 150, pp. 239-245, 2002.
- [Chitty 1997] Chitty, J., et al. Influence of electroless Ni-P deposits on the corrosion-fatigue properties of an AISI 1045 steel. **Thin Solid Films**, vol 308-309, pp. 430-435, 1997.
- [Chitty 1997] Chitty, J., et al. Influence of electroless Ni-P deposits on the corrosion-fatigue properties of an AISI 1045 steel. **Thin Solid Films**, vol. 308–309, pp. 430–435, 1997.
- [Contreras 1999] Contreras, G., et al. Fatigue properties of an AISI 1045 steel coated with an electroless Ni-P deposit. **Thin Solid Films**, vol 355-356, pp. 480-486, 1999.
- [Creus 1998] Creus, J., et al. Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer. **Surface and Coatings Technology**, vol. 107, pp. 183-190, 1998.
- [Crobu 2008] Crobu, M., et al. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni–P alloys. **Electrochimica Acta**, vol. 53, pp. 3364–3370, 2008.
- [Czerwinski 2012] Czerwinski, F.. Thermochemical Treatment of Metals, Heat Treatment - Conventional and Novel Applications, Dr. Frank Czerwinski (Ed.), InTech, (2012) DOI: 10.5772/51566. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/heat-treatment-conventional-and-novel-applications/thermochemical-treatment-of-metals>
- [Dearnley 2004] Dearnley, P.A., Smith, G.A. Corrosion–wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels. **Wear**, vol. 256, pp. 491–499, 2004.
- [Diegle 1988] Diegle, R.B., et al. An XPS Investigation into the Passivity of an Amorphous Ni-20P Alloy. **Journal of Electrochemical Society**, vol.135, pp.1085-1092.
- [Ding 2008] Ding, X., et al. Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. **Thin Solid Films**, vol. 516, pp. 5716–5720, 2008.

- [Doni 2013] Doni, Z., et al. Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys. *Materials and Design*, vol. 52, pp. 47–57, 2013.
- [Duh 1993] Duh, J.G., Doong, J.C. Structure, hardness and adhesion in electroless nickel interlayer modified TiN coating on mild steel. ***Surface and Coatings Technology***, vol. 56, pp. 257-266, 1993.
- [Elsener 2008] Elsener, B., Crobu, M., Scorciapino, M. A., Rossi, A. Electroless deposited Ni–P alloys: corrosion resistance mechanism. ***Journal of Applied Electrochemistry***, vol. 38, pp. 1053-1060, 2008.
- [Endrino 2007] Endrino, J.L., et al. Oxidation tuning in AlCrN coatings. ***Surface and Coatings Technology***, vol. 201, pp. 4505-4511, 2007.
- [Fenili 1973] Fenili, C., Wolyneć, S. Possibilidade de Utilização das Curvas Potencial de Corrosão vs. Tempo na Avaliação do Estado de Superfície de Aço Inoxidável Austenítico. Trabalho apresentado no II Encontro Nacional de Corrosão e Eletroquímica, São José dos Campos, São Paulo, 2-3 out. 1973.
- [Fontana 2012] Fontana, R., Geronimo, L.C., Favre-Nicolin, V.A. Avaliação da Corrosão do Aço Api 5l X70 Com Nitreção a Plasma. II WORKSHOP DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DO PROPEMM – IFES, VITÓRIA-ES, 30-31 AGOSTO DE 2012.
- [Garcés 1999] Garcés, Y., et al. Fatigue behavior of a quenched and tempered AISI 4340 steel coated with an electroless Ni-P deposit. ***Thin Solid Films***, vol 355-356, pp. 487-493, 1999.
- [Gawne 1987] Gawne, D.T., Ma, U. Wear Mechanisms in Electroless Nickel Coatings. ***Wear***, vol. 120, pp. 125 – 149, 1987.

- [Gawne 1987] Gawne, D.T., Ma, U. Structure and wear of electroless nickel coatings. **Materials Science and Technology**, Vol. 3 pp. 228-238, 1987.
- [Genel 2000] Genel, K., Demirkol, M., Çapa, M. Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of AISI 4140 steel. **Materials Science and Engineering A**, vol. 279, pp. 207–216, 2000.
- [Gonçalves 2011] Gonçalves, G.A.S. Estudo Comparativo da Resistência a Corrosão dos Aços Inoxidáveis AISI 304 e 444 em Soluções Detergentes e Sanitizantes da Indústria de Refrigerantes. 2011, 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [Guerreiro 1994] Guerreiro, S.S. Estudo e Caracterização de Filmes Finos de Nitreto de Titânio Obtidos por Evaporação a Arco Catódico e Deposição a Vácuo. 1994, 108 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES – IPEN. São Paulo, 1994.
- [Guillén 2009] Guillén, J.C.D., et al. Effect of duty cycle on surface properties of AISI 4340 using a pulsed plasma nitriding process. **Superficies y Vacío**, vol. 22, pp. 1-4, 2009.
- [Guillén 2013] Guillén, J.C., et al. Surface Properties of Fe₄N Compounds Layer on AISI 4340 Steel Modified by Pulsed Plasma Nitriding. **Journal of Material Science Technology**, vol 29(3), pp 287-290, 2013.
- [Hakami 2011] Hakami, F., Sohi, M. H., Ghani, J.R., Ebrahimi, M.. Chromizing of plasma nitrided AISI 1045 steel. **Thin Solid Films**, vol. 519, pp. 6783–6786, 2011.
- [He 1992] He, J.L., Hon, M.H. Corrosion protection of TiN-coated low carbon steel with electroless Ni—P as an interlayer. **Surface and Coatings Technology**, vol. 53, pp.93-98, 1992.

- [He 2014] He, F.J., Fang, Y.Z., Jin, S.J. The study of corrosion–wear mechanism of Ni–W–P alloy. *Wear*, vol. 311, pp. 14–20, 2014.
- [He 2014] He, F.J., Fang, Y.Z., Jin S.J. The study of corrosion–wear mechanism of Ni–W–P alloy. **Wear**, vol. 311, pp. 14–20, 2014.
- [Hirano 1961] Hirano, K., et al. Diffusion of nickel into iron. **Acta Metallurgica**, vol. 9, pp. 440-445, 1961.
- [Holmberg 1994] Homberg, Tribology of Coatings, Tribology series, Vol 8, pp. 33-124, 1994.
- [Holmberg 2009] Holmberg K., et al. Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surfaces with regard to their tribological fracture behavior. *Wear*, vol. 267, pp. 2142–2156, 2009.
- [Ilo 2011] Ilo, S. Tomala, A. Badisch, E.. Oxidative wear kinetics in unlubricated steel sliding contact. **Tribology International**, vol. 44, Issue 10, pp. 1208-1215, 2011.
- [Imai 1968] Imai, Y., Masumoto, T., Sakamoto, M.. Effect of nickel on the solubility and diffusion of nitrogen in alpha-iron. The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals. Fevereiro de 1968.
- [Inia 1997] Inia, D.K., et al. Low-temperature nitriding of iron through a thin nickel layer. **Applied Physics Letters**, vol 70, n^o10, pp. 1245, 1997.
- [Jappes 2005] Jappes, J.T., et al. A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni–P deposits. **Journal of Materials Processing Technology**, vol 169, pp. 308-313, 2005.
- [Jemmely 2013] Jemmely, P., Mischler, S., Landolt, D. Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International*, vol. 32, pp. 295–303, 1999.
- [Jiaqiang 2005] Jiaqiang, G., et al. Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys.

- Materials Letters**, vol 59, pp. 1665-1669, 2005.
- [Karamis 1991] Karamis, M. B. Tribological behaviour of plasma nitrided 722M24 material under dry sliding conditions. **Wear**, vol. 147, pp. 385-399, 1991.
- [Karamis 2000] Karamis, M.B. Gerçekcioglu, E. Wear behaviour of plasma nitrided steels at ambient and elevated temperatures. **Wear**, vol. 243, pp. 76–84, 2000.
- [Kato 2000] Kato, K. Wear in relation to friction — a review. **Wear**, vol. 241, pp. 151–157, 2000.
- [Keong 2002] Keong, K.G., et al. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel – phosphorus deposits and their engineering properties. **Surface Engineering**, vol 18, pp. 329-343, 2002.
- [Keong 2003] Keong, K.G., et al. Hardness evolution of electroless nickel–phosphorus deposits with thermal processing. **Surface and Coatings Technology**, vol 168, pp. 263-274, 2003.
- [Krishnan 2006] Krishnan, K.H., et al. An overall aspect of electroless Ni-P depositions - A review article. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol 37a, pp. 1917-1926, 2006
- [Lain 2014] Lain, G.C. Deposição e Caracterização de Filmes Finos de Nitreto de Titânio para Aplicações Decorativas. 2014, 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2014.
- [Lambert 1989] Lambert, M.R., et al. A study of electroless nickel coatings containing low phosphorus. **Thin Solid Films**, vol 177, pp. 207-223, 1989.
- [Landolt 2014] Landolt, D., Mischler, S., Stemp, M., Barril S. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. **Wear**, vol. 256, pp. 517–524, 2004.
- [Lappalainen 1987] Lappalainen, R., Anttila, A.. Annealing Behaviour of

- Implanted Nitrogen in Bulk and Evaporated Ni. **Applied Physics A**, vol. 42, pp.263-267, 1987.
- [Lee 2009] Lee, C.K. Structure, electrochemical and wear-corrosion properties of electroless nickel–phosphorus deposition on CFRP composites. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 114, pp. 125–133, 2009.
- [Lee 2011] Lee, H.B., Wu, D.S., Lee, C.Y., Lin, C.S. Synergy between corrosion and wear of electrodeposited Ni–P coating in NaCl solution. **Tribology International**, vol. 44, pp. 1603–1609, 2011.
- [Li 2010] Li, Y.Y., Wu, F.B. Microstructure and corrosion characteristics of CrN/NiP sputtering thin films. **Thin Solid Films**, vol. 518, pp. 7527-7531, 2010.
- [Lin 2002] Lin, K.L., et al. Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of electroless nickel. **Materials Chemistry and Physics**, vol 76, pp. 204-211, 2002.
- [Lin 2007] Lin, J., et al. Effects of the substrate to chamber wall distance on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). **Surface and Coatings Technology**, vol.201, pp.6960-6969, 2007.
- [Liu 2003] Liu, C., Bi, Q., Leyland, A., Matthews, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling. **Corrosion Science**, vol. 45, pp.1243–1256, 2003.
- [Liu 2003] Liu, C., Bi, Q., Leyland, A., Matthews, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behavior. **Corrosion Science**, vol.45, pp.1257–1273, 2003.

- [Liu 2006] Liu, Z. et al. Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate. **Surface and Coatings Technology**, vol 200, pp. 5087-5093, 2006.
- [Lo 1993] Lo, P.H., et al. The study of interdiffusion phenomena of ni-p/steel interface. **Scripta Metallurgica et Materialia**, vol 29, pp. 37-42, 1993.
- [Lo 1994] Lo, P.H., Tsai, W.T., Lee, J.T., Hung, M.P. Role of phosphorus in the electrochemical behavior of electroless Ni-P alloys in 3.5 wt .% NaCl solutions. **Surface and Coatings Technology**, vol.67, pp. 27-34, 1994.
- [Lopes 2004] Lopes, J. A. M. Avaliação de técnicas eletroquímicas para quantificação de graus de sensitização de um aço AISI 304. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 2004.
- [Madar 2004] Madar, K.Z., et al. The effect of thermochemical treatment on the structure and hardness of electroless Ni–P coated low alloy steel. **Surface and Coatings Technology**, vol 182, pp. 65-71, 2004.
- [Mainier 2007] 8º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2007, Cusco. **Avaliação de revestimentos de níquel-fósforo aplicado em equipamentos utilizados na produção de petróleo.**
- [Mainier 2011] 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 2011, Caxias do Sul. **A qualidade dos revestimentos de Ni-P (níquel-fósforo) aplicados em equipamentos de produção de petróleo com alta salinidade.**
- [Małecki 2000] Małecki, A., et al. Electroless nickel plating from acid bath. **Surface and Coatings Technology**, vol 123, pp. 72-77, 2000.
- [Małecki 2000] Małecki, A., Micek-Ilnicka A. Electroless nickel plating from

- acid bath. **Surface and Coatings Technology**, vol. 123, pp. 72–77, 2000.
- [Mallory 1990] Mallory, G.O., Hajdu, J.B.. **Electroless plating : fundamentals and applications**. Reprint Edition. Norwich, New York – USA: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990. 538 p.
- [Martins 2002] Martins, M.. Temperabilidade Jominy e Influência do Revenido Sobre a Dureza - Um Estudo em Aços Estruturais Nacionais. 2002, 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- [Mischler 1999] Mischler, S., Spiegel, A., Landolt D. The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems. **Wear**, vol. 225–229, pp. 1078–1087, 1999.
- [Mischler 2008] Mischler, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, vol. 41, pp. 573–583, 2008.
- [Mo 2007] Mo, J.L, et al. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings—Deposited by physical vapor deposition. **Wear**, vol.263, pp.1423–1429, 2007.
- [Mo 2008] Mo,J.L., Zhu, M.H. Sliding tribological behavior of AlCrN coating. **Tribology International**, vol.41, pp. 1161– 1168, 2008.
- [Mo 2009] Mo,J.L., Zhu, M.H. Sliding tribological behaviors of PVD CrN and AlCrN coatings against Si₃N₄ ceramic and pure titanium. **Wear**, vol.267, pp. 874–881, 2009.
- [Mo 2009] Mo,J.L., Zhu, M.H. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. **Tribology International**, vol.42, pp. 1758–1764, 2009.
- [Mo 2013] Mo,J.L., Zhu, M.H., Leyland, A., Matthews, A. Impact wear and abrasion resistance of CrN, AlCrN and AlTiN PVD coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol.215,

- pp. 170–177, 2013.
- [Mrabet 2011] El Mrabet, S. Abad, M.D., Sánchez-López, J.C.. Identification of the wear mechanism on WC/C nanostructured coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol. 206, pp. 1913–1920, 2011.
- [Narayanan 2003] Narayanan, T.S.N.S., Krishnaveni, K., Seshadri, S.K. Electroless Ni–P/Ni–B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. **Materials Chemistry and Physics**, vol 82, pp. 771-779, 2003.
- [Narayanan 2006] Narayanan, T.S.N.S., Baskaran, I., Krishnaveni, K., Parthiban, S. Deposition of electroless Ni–P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, vol.200, pp. 3438-3445, 2006.
- [Neiva 2008] 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. **Avaliação da resistência à microabrasão de recobrimentos químicos de Ni-P e Ni-P/Al₂O₃.**
- [Palaniappa 2007] Palaniappa, M., Seshadri, S.K. Hardness and structural correlation for electroless Ni alloy deposits. **Journal of Materials Science**, vol 42, pp. 6600-6606, 2007.
- [PalDey 2003] PalDey, S., Deevi, S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. **Materials Science and Engineering A**, vol.342, pp. 58-79, 2003.
- [Parker 1981] Parker, K. Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits. **Plating and Surface Finishing**, vol. 68, n. 12, p. 71-77, 1981.
- [Parkinson 1997] PARKISON, Ron. **Properties and applications of electroless nickel.** 2007. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/PropertiesAndApplicationsOfElectrolessNickel_10081_.pdf>. Acesso em: 26 out. 2014.

- [Pogrebnjak 2013] Pogrebnjak, A.D., Investigation of Element Profiles, Defects, Phase Composition and Physical and Mechanical Properties of Superhard Coatings Ti-Hf-Si-N. **Materials Sciences and Applications**, vol. 4, pp. 24-31, 2013.
- [Ponthiaux 2012] Ponthiaux, P., Wenger, F., Celis, J.P. (2012). Tribocorrosion: Material Behavior Under Combined Conditions of Corrosion and Mechanical Loading, Corrosion Resistance, Dr Shih (Ed.), ISBN: 978- 953-51-0467-4, InTech, Disponível em : [http://www.intechopen.com/books /corrosion- resistance /tribocorrosionmaterial-behaviour -under-combined-conditions-of-corrosion-and- wechanical-loading](http://www.intechopen.com/books/corrosion-resistance/tribocorrosionmaterial-behaviour-under-combined-conditions-of-corrosion-and-wechanical-loading).
- [Puchi 1996] Puchi, E.S., et al. Influence of Ni-P electroless coating on the fatigue behavior of plain carbon steels. **Thin Solid Films**, vol 290-291, pp. 370-375, 1996.
- [Quinn 1971] Quinn, T.F.J.. Oxidational wear. **Wear**, vol.18, Issue 5, pp. 413-419, 1971.
- [Rabinovich 2006] Fox-Rabinovich, G.S., et al. Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol 200, pp. 5738–5742, 2006.
- [Rabinowicz 1990] Rabinowicz, E.. Investigating a Tribological Failure. **Wear**, vol.136, pp. 199 – 206, 1990.
- [Rabizadeh 2010] Rabizadeh, T., Allahkaram, S.R., Zarebidaki, A. An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni–P electroless nano-coatings. **Materials and Design**, vol. 31, pp. 3174–3179, 2010.
- [Rajendran 2010] Rajendran, R., Sha, W., Elansezhian R.. Abrasive wear resistance of electroless Ni–P coated aluminium after post treatment. **Surface and Coatings Technology**, vol. 205, pp. 766–772, 2010.
- [Randhawa 1988] Randhawa, H. Cathodic Arc Plasma Deposition

- Technology. **Thin Solid Films**, vol. 167, pp. 175-185, 1988.
- [Reiter 2005] Reiter, A.E., et al. Investigation of the properties of $Al_{1-x}Cr_xN$ coatings prepared by cathodic arc evaporation. **Surface & Coatings Technology**, vol.200, pp. 2114-2122, 2005.
- [Ribeiro 2008] Ribeiro, K.J.B., Sousa, R.R.M., Araújo, F.O. Industrial application of AISI 4340 steels treated in cathodic cage plasma nitriding technique. **Materials Science and Engineering A**, vol 479, pp. 142-147, 2008.
- [Rizzo 2013] Rizzo, A., et al.. Improved properties of TiAlN coatings through the multilayer structure. **Surface and Coatings Technology**, vol. 235, pp. 475–483, 2013.
- [Rubinić 2010] Rubinić, M.P., Lukaszewicz, K., Dobrzański, L.A. Comparison of nanostructure and duplex PVD coatings deposited onto hot work tool steel substrate. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, vol.41(1-2), pp. 187-194, 2010.
- [Sade 2006] Sade, W., et al. Avaliação da adesão e da dureza ao risco pelo ensaio de riscamento de recobrimentos químicos de Ni-P. **Metalurgia e Materiais**, vol. 59, pp. 341-345, 2006.
- [Sahoo 2011] P. Sahoo, S. K. Das, Tribology of electroless nickel coatings – A review. **Materials and Design**, vol. 32, pp. 1760–1775, 2011.
- [Salvago 1987] Salvago, G., Fumagalli, G., Cigada, A., Scolari, P.. Sulphide stress corrosion behaviour of a nickel coated high-strength low-alloyed. *Corrosion Science*, vol. 27, Issues 10–11, pp. 1205-1212, 1987.
- [Sánchez 2010] Sánchez, J.E., et al. Mechanical, tribological, and electrochemical behavior of $Cr_{1-x}Al_xN$ coatings deposited by r.f. reactive magnetron co-sputtering method. **Applied Surface Science**, vol.256, pp. 2380-2387, 2010.
- [Sander 2011] Sander, T., Tremmel, S., Wartzack, S. A modified scratch

- test for the mechanical characterization of scratch resistance and adhesion of thin hard coatings on soft substrates. **Surface and Coatings Technology**, vol. 206, pp. 1873–1878, 2011.
- [Sedriks 1986] Sedriks, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion**, v. 42, n. 7, p. 376-89, jul. 1986.
- [Silva 2004] Silva, J.K.M. Correlação entre Textura Superficial e Corrosão de Conjugados Processados por PAPVD : Monocamada e Duplex Cr-N. 2004, 164 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2004.
- [Sirin 2012] Sirin, S. Y., Kaluc, E. Structural surface characterization of ion nitrided AISI 4340 steel. **Materials and Design**, vol. 36, pp. 741-747, 2012.
- [Sivieiro 2003] Sivieiro Filho, C.A. Influência dos parâmetros de deposição na qualidade do revestimento de níquel químico. 2003, 70 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP, Campinas, 2003.
- [Skonieski, 2008] Skonieski, A.F.O.. Influência da mistura gasosa nos processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma do aço AISI 4140. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2008.
- [Spalvins 1983] Spalvins, T. Tribological and Microstructural Characteristics of Ion-Nitrided Steels. **Thin Solid Films**, vol.108, pp. 157-163, 1983.
- [Stachowiak 1993] Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W. Engineering Tribology. 1ª Edição. Editora Elsevier, 871 pgs, New York : 1993.
- [Stachowiak 2013] Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W. **Engineering**

- Tribology**. 4ª Edição. Butterworth-Heinemann, 2013, 896 p.
- [Staia 1996] Staia M.H., et al. Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating. **Surface and Coatings Technology**, vol. 86-87, pp. 598-602, 1996.
- [Sun 1991] Sun, Y., Bell, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering A**, vol. 140, pp. 419-434, 1991.
- [Taheri 2001] Taheri, R., Oguocha, I.N.A., Yannacopoulos, S. The tribological characteristics of electroless NiP coatings. **Wear**, vol. 249, pp. 389–396, 2001.
- [Toptan 2013] Toptan, F., et al. Corrosion and tribocorrosion behavior of Al–Si–Cu–Mg alloy and its composites reinforced with B₄C particles in 0.05 M NaCl solution. **Wear**, vol. 306, pp. 27–35, 2013.
- [Valli 1987] Valli, J., Makela, U.. Applications of the scratch test method for coating adhesion assessment. **Wear**, vol. 115, pp. 215-221, 1987.
- [Vetter 1999] Vetter, J., Michler, T., Steuernagel, H. Hard coatings on thermochemically pretreated soft steels: application potential for ball valves. **Surface and Coatings Technology**, vol.111, pp. 210–219, 1999.
- [Vieira 2011] Vieira, A.C., Rocha, L.A., Mischler, S. Influence of SiC reinforcement particles on the tribocorrosion behaviour of Al–SiCp FGMs in 0.05M NaCl solution. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 44, 2011.
- [Vitry 2009] Vitry, V., Delaunois, F., Dumortier C. How Heat Treatment Can Give Better Properties to Electroless Nickel-Boron Coatings. **La Metallurgia Italiana**, April 2009.
- [Vitry 2012] Vitry, V., Kanta, A.F., Delaunois, F. Application of nitriding to electroless nickel–boron coatings: Chemical and structural effects; mechanical characterization; corrosion resistance. **Materials and Design**, vol 39, pp. 269-278,

- 2012.
- [Williams 2005] Williams, J.A. Engineering Tribology, Editora Cambridge University Press, Cambridge, 512 p., 2005,
- [Wolyneq 2003] S. Wolyneq. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol.49, Editora EdUSP, São Paulo, 2003, 166 pgs.
- [Wood 2007] Wood, R.J.K. Tribo-corrosion of coatings: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 40, pp. 5502–5521, 2007.
- [Wu 2002] Wu, F.B., Duh, J.G. Scratch behavior and in situ acoustic emission analysis of PVD chromium nitride coatings on mild steel with electroless nickel interlayers. **Surface and Coatings Technology**, vol.162, pp. 106-112, 2002.
- [Zhang 2013] Zhang, Q., et al.. Interface adhesion during sliding wear in cast iron after hot deformation. **Wear**, vol. 301, Issues 1–2, pp. 598–607, 2013