

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

JORGE FERREIRA DE SÁ JÚNIOR

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DE NÍQUEL –
FÓSFORO EM ELEMENTOS DE FIXAÇÃO**

CURITIBA

2013

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

JORGE FERREIRA DE SÁ JÚNIOR

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DE NÍQUEL –
FÓSFORO EM ELEMENTOS DE FIXAÇÃO**

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

Orientador: Prof^o. Dr. Ricardo Diego Torres

CURITIBA

2013

RESUMO

Com a recente descoberta de petróleo na região do pré-sal, empresas fornecedoras de equipamentos petrolíferos, acessórios e dispositivos precisarão adequar-se e desenvolver novos materiais capazes de resistirem às condições às quais estarão sujeitos. Várias pesquisas já estão sendo realizadas, porém quase nada foi observado quando se trata de elementos de fixação – parafuso, porca e arruela. O foco do estudo foi obter e caracterizar um revestimento uniforme de níquel – fósforo (Ni-P) no elemento de fixação - parafuso, que apresente um percentual em massa de no mínimo 10% de fósforo e no mínimo 75 μm de espessura. Para alcançar o objetivo foi avaliado o efeito dos tempos de 0,5 , 1, 2, 3, 4 e 5h na deposição do revestimento em Ni-P, o efeito dos tempos de 2, 4, 6, 8 e 10h no tratamento térmico de interdifusão na formação da camada difundida e também o comportamento do elemento de fixação – parafuso com revestimento, para as temperaturas de 400 e 600°C com 2 horas de tratamento de interdifusão, com e sem revestimento através do ensaio de tração. O parafuso utilizado foi de $\varnothing 3/4$ " -10 F.P.P UNC-2A AISI 4140. O resultado com a deposição do revestimento de NiP mostrou que o crescimento da camada depositada foi diretamente proporcional ao aumento do tempo em que a amostra permaneceu mergulhada na solução sendo constatado que o tempo máximo de permanência ocorreu com 5h, porém o tempo de 4h proporcionou a maior dureza da camada depositada. A análise do tempo no processo de tratamento térmico de interdifusão mostrou uma variação muito pequena da dureza depois de transcorrido 2h, porém o crescimento da espessura da camada difundida foi diretamente proporcional ao tempo de tratamento. O resultado do estudo comparativo entre os parafusos mostrou que o valor da tensão não teve influência da camada depositada, mas pelas características físicas e metalúrgicas do material da amostra. O percentual em massa de fósforo obtido foi de 8% e a espessura do revestimento foi de 96,6 μm . Mesmo não tendo alcançado uma quantidade, em massa, de fósforo de no mínimo 10% o resultado foi muito satisfatório para aplicações em regiões marinhas com grandes profundidades.

ABSTRACT

With the recent discovery of oil in the pre-salt, suppliers of petroleum equipment, accessories and devices need to adapt and develop new materials able to withstand the conditions to which it is subjected. Several studies have already been conducted, but almost nothing was observed when it comes to fasteners - screws, nut and washer. The focus of the study was to obtain and characterize a uniform coating of nickel - phosphorus (Ni-P) of the fixing element - screw which presents a percentage by mass of at least 10% phosphorous and at least 75 μm thickness. To achieve the objective was to evaluate the effect of time of 0.5, 1, 2, 3, 4 and 5h in the deposition of the Ni-P coating, the effect of times of 2, 4, 6, 8 and 10h in heat treatment of interdiffusion with formation of the layer widespread and also the behavior of the fixing element - screw coating at temperatures of 400 to 600 ° C with 2 hours of treatment interdiffusion with and without coatings by the tensile test. The screw used was $\text{\O}3/4''$ -10 F.P.P UNC-2A AISI 4140. The result of the study of the deposition time NiP coating showed that the growth of the deposited layer was directly proportional to the increase of time the sample remained immersed in the solution and revealed that the maximum time was 5h but time 4h yielded the highest hardness of the deposited layer. The analysis of the time in the heat treatment process of interdiffusion showed very little variation in hardness after 2 h, but the growth of the layer thickness widespread was directly proportional to treatment time. The result of the comparison between the bolts showed that stress was not influenced by the deposited layer but by the physical and metallurgical characteristics of the sample material. The percentage mass of phosphorus obtained was 8% and the coating thickness was 96.6 μm . Even not having achieved, in mass, amount of phosphorus at least 10% the result was very satisfactory for applications in marine areas with major depths.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus pais pela educação, orientação, amor e carinho dados ao longo de minha vida.

Agradeço a minha esposa e filhas pela compreensão, paciência e apoio ao longo de todo o curso.

Agradeço a minha irmã, cunhado e sobrinhos por serem grandes amigos e estarem sempre juntos apoiando.

Agradeço ao Prof. Dr. Eng. Ricardo Diego Torres pela oportunidade em fazer parte de seu grupo e pela orientação dada ao longo desta etapa.

Agradeço a Ciser Parafusos e ao Senai-SC pelo apoio material e financeiro e pela oportunidade em proporcionar o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço a Geison, técnico do Laboratório de Matérias - PUCPR, pelo apoio dado nos ensaios realizados.

Agradeço ao Prof. Dr. Eng. Paulo César Soares Jr. pelo suporte nos ensaios realizados.

Agradeço à Sra. Jane Marques da Rocha por toda atenção despendida.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro.

Agradeço à UFPR e a Sara Blunk pelo apoio nos ensaios realizados.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	- American Society Testing Materials
DRX	- Difrátômetro de Raios X
EDS	- Espectroscopia por Energia Dispersiva
HRC	- Dureza Rockwell C
HRV	- Dureza Vickers
HRK	- Dureza Knoop
INPI	- Instituto Nacional da Propriedade Industrial
ISO	- International Organization of Standardization
NiP	- Níquel fósforo
Ni ₃ P	- Fosfito de níquel
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
ToTo	- Tratamento Térmico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Região de exploração do pré-sal.....	10
Figura 2	Variação da eficiência com a temperatura do banho.....	15
Figura 3	Velocidade de deposição ($\mu\text{m/h}$) de Ni-P em função da temperatura.....	16
Figura 4	Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição NiP.....	16
Figura 5	Influência do pH na taxa de deposição de NiP.....	17
Figura 6	Efeito do pH sobre o teor de fósforo no NiP.....	18
Figura 7	Variação do pH do banho em relação ao tempo de deposição para as temperaturas de 80,85 e 90°C.....	19
Figura 8	Concentração da solução em relação à taxa de deposição.....	20
Figura 9	Efeito da tiouréia e acetato de chumbo na taxa de deposição do NiP.....	22
Figura 10	Efeito do pH na taxa de deposição do NiP.....	22
Figura 11	Efeito da concentração dos estabilizadores, tiouréia e acetato de chumbo, em relação ao percentual de fósforo em massa.....	23
Figura 12	Efeito do pH em relação ao percentual de fósforo encontrado no revestimento depositado.....	23
Figura 13	Espessura da camada depositada nos ensaios A-D em função do tempo.....	24
Figura 14	Variação da espessura da camada formada com o tempo, (a) Tiouréia; (b) ácido succínico.....	25
Figura 15	Microestruturas Ni-8%P tratados: (a) 400°C, (b) 650°C.....	26
Figura 16	Variação da carga crítica com a temperatura de tratamento térmico.....	26
Figura 17	Efeito do tratamento térmico na dureza do revestimento usando solução de dimetilamina – borano e ácido carbônico. % massa (1) Ni-7,1 P;(2) Ni-4,2 B e (3) Ni – 9,1 P – 1,0.....	27
Figura 18	Efeito do tratamento térmico na dureza do revestimento usando solução de borano e etilenodiamina. % massa (1) Ni-1,3 P; (2) Ni-5,2 B e (3) Ni – 1,3 P – 4,9 B.....	28
Figura 19	Efeito da alta temperatura (600°C) de tratamento térmico na dureza da camada de Ni-P.....	29
Figura 20	Efeito do tratamento térmico e do percentual de fósforo na resistência ao desgaste por abrasão da camada depositada de Ni-P.....	30
Figura 21	Diagrama de Equilíbrio de fase do Ni – P.....	30
Figura 22	Temperatura de cristalização em função da quantidade de fósforo.....	31

Figura 23	Difração de Raio X amostra (A) – 16% em massa de fósforo e amostra (B) – 10 a 14% em massa de fósforo.....	32
Figura 24	Análise da Tensão de Escoamento e Ruptura com e sem deposição de NiP.....	33
Figura 25	Ilustração das roscas na posição vertical e horizontal.....	35
Figura 26	Pontos de análise. Diâmetro Maior (1), Diâmetro Intermediário (2) e Diâmetro Menor(3).....	36
Figura 27	Configuração do experimento e conjunto.....	38
Figura 28	Imagem parcial do parafuso - toto NiP – ataque nital 2%. Espessura da camada de 27 a 33 μm	42
Figura 29	Imagem parcial do parafuso - toto NiP – ataque nital 2%. Espessura da camada de 48 a 76 μm	43
Figura 30	Imagem parcial do Parafuso – Processo de difusão. Ataque Nital 2%. Espessura total da camada de 47 μm e difundida 5,76 μm	44
Figura 31	Imagem parcial do Parafuso – Processo de difusão. Ataque Nital 2%. Espessura da camada difundida 7,5 μm	44
Figura 32	Imagem ilustrativa para apresentar a posição dos pontos do estudo de dureza.....	45
Figura 33	Gráfico da dureza ao longo do revestimento até o núcleo baseado na figura 32.....	45
Figura 34	Gráfico Comprimento da Camada pelo Tempo.....	46
Figura 35	Gráficos (a) microdureza pela posição das amostras na horizontal (b) microdureza pela posição das amostras na vertical, para tempos de permanência no banho de 4 e 5h	47
Figura 36	Microdureza versus Tempo de Tratamento de difusão.....	48
Figura 37	Espessura da Camada versus Tempo de Tratamento de difusão..	48
Figura 38	Camadas Formadas.....	49
Figura 39	EDS – (a) camada difundida, (b) camada intermediária e (c) camada externa	51
Figura 40	Difratograma da amostra.....	52
Figura 41	Imagem da camada uniforme formada de Ni-P.....	52
Figura 42	Pontos de estudo do EDS na 3ª tentativa.....	54
Figura 43	Comportamento das Tensões de Escoamento e Máxima para as diversas Temperaturas de Tratamento de Interdifusão.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Quantidade de fósforo presente em revestimentos NiP.....	11
Tabela 2	Condições de serviço e espessura requerida dos revestimentos Ni-P...	12
Tabela 3	Resistência da camada depositada e a taxa de posição.....	15
Tabela 4	Composição das fases nas amostras A e B para diferentes temperaturas de tratamento.....	32
Tabela 5	Concentração dos reagentes utilizados nos experimentos.....	34
Tabela 6	Especificação do Tratamento Térmico – Interdifusão.....	38
Tabela 7	Percentual em peso e de átomos presente nas camadas.....	50
Tabela 8	Percentual em massa e de átomos presente nas camadas 3 ^a tentativa.....	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	6
2 OBJETIVOS.....	8
2.1 OBJETIVO GERAL	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1 REGIÃO DO PRÉ-SAL.....	9
3.2 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO NÍQUEL - FÓSFORO.....	10
3.2.1 Processo de Deposição Níquel – Fósforo (Ni-P).....	12
3.2.1.1 Temperatura do Banho	14
3.2.1.2 Controle de pH.....	17
3.2.1.3 Composição do Banho.....	19
3.2.1.3.a Agente Redutor	19
3.2.1.3.b Agentes Complexantes	19
3.2.1.3.c Agente Estabilizador	20
3.2.2 Tratamento Térmico.....	25
3.2.3 Composição da Camada.....	30
3.2.4 Estudo das Tensões através do Ensaio de Tração.....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 MATERIAL	34
4.2 MÉTODO	35
4.2.1 1ª Etapa – Deposição NiP conforme estudos realizados na superfície plana	36
4.2.2 2ª Etapa – Deposição NiP - Posição, Diâmetro e Tempo	37
4.2.3 3ª Etapa – Tratamento térmico (interdifusão) posição, diâmetro e tempo.....	38
4.2.4 4ª Etapa – Deposição final no parafuso	39
4.2.4.1 1ª Tentativa.....	39
4.2.4.2 2ª Tentativa.....	39
4.2.4.3 3ª Tentativa.....	40
4.2.4.4 Estudo Comparativo.....	40
4.2.5 Preparação das amostras após deposição e/ou tratamento térmico	40
4.2.6 Análise da amostra.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42

5.1	1ª ETAPA – DEPOSIÇÃO NIP CONFORME ESTUDOS REALIZADOS NA SUPERFÍCIE PLANA	42
5.2	2ª ETAPA – DEPOSIÇÃO NIP - POSIÇÃO, DIÂMETRO E TEMPO.....	45
5.3	3ª ETAPA – TRATAMENTO TÉRMICO (INTERDIFUSÃO) POSIÇÃO, DIÂMETRO E TEMPO	47
5.4	4ª ETAPA – DEPOSIÇÃO NO ELEMENTO DE FIXAÇÃO PARA APLICAR NO PRÉ-SAL.....	49
5.4.1	1ª Tentativa	49
5.4.2	2ª Tentativa	49
5.4.3	3ª Tentativa	53
5.4.4	Estudo Comparativo.....	54
6	CONCLUSÃO	56
7	BIBLIOGRAFIA.....	57

1 INTRODUÇÃO

Petróleo é uma fonte energética natural que foi inicialmente utilizado, segundo historiadores, em 4000A.C. pelo povo do Oriente Médio. Com a industrialização do petróleo, em meados do século XIX, observou-se uma quantidade imensa de seguimentos na qual esta fonte poderia ser aplicada (CEPA, 2013). Com a intensificação do uso deste recurso, visto antes como ilimitado, governantes mundiais descobriram que este terá seu esgotamento no futuro o que tem gerado uma grande preocupação.

Através dos estudos realizados, a produção de petróleo, no mundo, segue uma curva em forma de sino (curva de Hubbert). Alguns estudiosos acreditam que o pico foi atingido no ano de 2000, porém, para os estudiosos mais otimistas, este pico será atingido entre 2020 a 2035. A partir do momento em que começa a ocorrer o declínio da produção de petróleo e gás, região descendente da curva de Hubbert, declínio este que levará ao aumento do custo e também a escassez do petróleo e do gás (SAVINAR, 2005).

Através da recente descoberta de petróleo na camada pré-sal, o Brasil e a Petrobras conquistam um novo patamar de reservas e produção de petróleo e gás, o que poderá garantir uma ampliação do prazo em que estes poderão se extinguir (PETROBRAS, 2012).

Baseado em estudos já realizados, a região de águas profundas apresenta algumas características bem diferentes quando comparada com as regiões já exploradas, por exemplo, baixa temperatura, alta pressão, maior concentração de dióxido de enxofre e dióxido de carbono (ASM - METALS HANDBOOK, 1991b). Perante este novo cenário, empresas fornecedoras de equipamentos petrolíferos, acessórios e dispositivos precisarão adequar-se e desenvolver novos materiais capazes de resistirem às condições às quais estarão sujeitas as tubulações, flanges e válvulas, entre outros componentes.

Baseadas nesta nova necessidade, várias pesquisas já estão sendo realizadas tendo como foco os materiais utilizados em estruturas e em tubulações. Porém, os elementos de fixação (parafuso, porca e arruela) não apresentam pesquisas relevantes para aplicação nesta região o que pode aumentar o custo da exploração do petróleo e gás a altas profundidades, como a região do pré-sal.

Na busca por ampliar o seu campo de atuação e desejar estar sempre à frente de seus concorrentes, a Ciser – Parafusos e Porcas a maior fabricante da América Latina no fornecimento de elementos de fixação está buscando em conjunto com a Engenharia Mecânica - PUC-PR e o SENAI SC desenvolver um revestimento a base de Ni-P para elementos de fixação que possibilitará substituir os revestimentos atualmente utilizados, a base de cádmio, revestimento este altamente prejudicial ao meio ambiente e a saúde de quem os manuseia.

A utilização de materiais apresentando revestimento em níquel-fósforo e utilizados em componentes nas explorações petrolíferas, com aplicação em regiões de águas profundas, como os componentes da árvore de natal molhada possuem uma vasta aplicação nos dias atuais. Diversos estudos realizados no laboratório de materiais da PUCPR utilizando a deposição de revestimento em níquel-fósforo, em superfície plana, já foram realizados, os resultados obtidos mostraram que o revestimento apresenta uma boa aderência no aço temperado e revenido, uma espessura e camada homogênea e resistente, porém em superfícies que apresentam geometrias complexas tal como rosca nenhum estudo sistemático foi verificado.

O presente trabalho tem como foco estudar o processo de deposição do revestimento, as fases formadas e as propriedades mecânicas obtidas em elementos de fixação para futura aplicação em componentes que irão realizar a exploração da camada do pré-sal.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar um método para obter um revestimento uniforme em níquel – fósforo(Ni-P), em elementos de fixação – parafuso e, adicionalmente, apresente um percentual em massa de no mínimo 10% em fósforo e no mínimo 75 μm de espessura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito do tempo na deposição do revestimento em Ni-P.

- Avaliar o efeito do tempo no tratamento térmico de interdifusão na formação da camada difundida.

- Avaliar o comportamento em tração dos elementos de fixação com e sem revestimento através do ensaio de tração.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 REGIÃO DO PRÉ-SAL

A região do pré-sal é um gigantesco reservatório de petróleo e gás natural encontrado na região litorânea brasileira entre os estados de Santa Catarina e o Espírito Santo, estando as explorações concentradas na bacia de Campos (RJ), Santos (SP) e no Espírito Santo (ES). Esta reserva encontra-se localizada abaixo da camada de sal entre 5 e 7 mil metros do nível do mar.

O processo de descoberta bem como o de operação exigiu e exige o desenvolvimento de novas tecnologias, tais como o material dos oleodutos, os elementos de fixação e estruturas metálicas e tendo como parceiro nesta evolução as Universidades e Centros de Pesquisa.

A produção dos poços do pré-sal tiveram início em 2008 com uma quantidade diária bem abaixo de 100 mil barris, porém, em 2012, a produção já ultrapassa os 200 mil barris diários. Para que a exploração pudesse ser realizada foram envolvidos sondas de perfuração, plataformas de produção, navios e até submarinos (PETROBRAS, 2012).

Hoje, um dos métodos de exploração do petróleo e gás ocorre com a utilização de "Árvores de Natal Molhadas – ANM". Estes são equipamentos utilizados de forma submersa, figura 1, sendo localizados em solos oceânicos que tem como finalidade controlar a pressão e vazão de líquido e gás. As ANM são constituídas basicamente de um conjunto de válvulas gavetas, linhas de fluxo e um sistema de controle que é interligado a uma central de distribuição (Manifold) e posteriormente ao painel de controle que está localizado na plataforma de produção ou navio tanque ou plataforma fixa (PETROBRAS-ANM; PETROLEOETC, 2010).

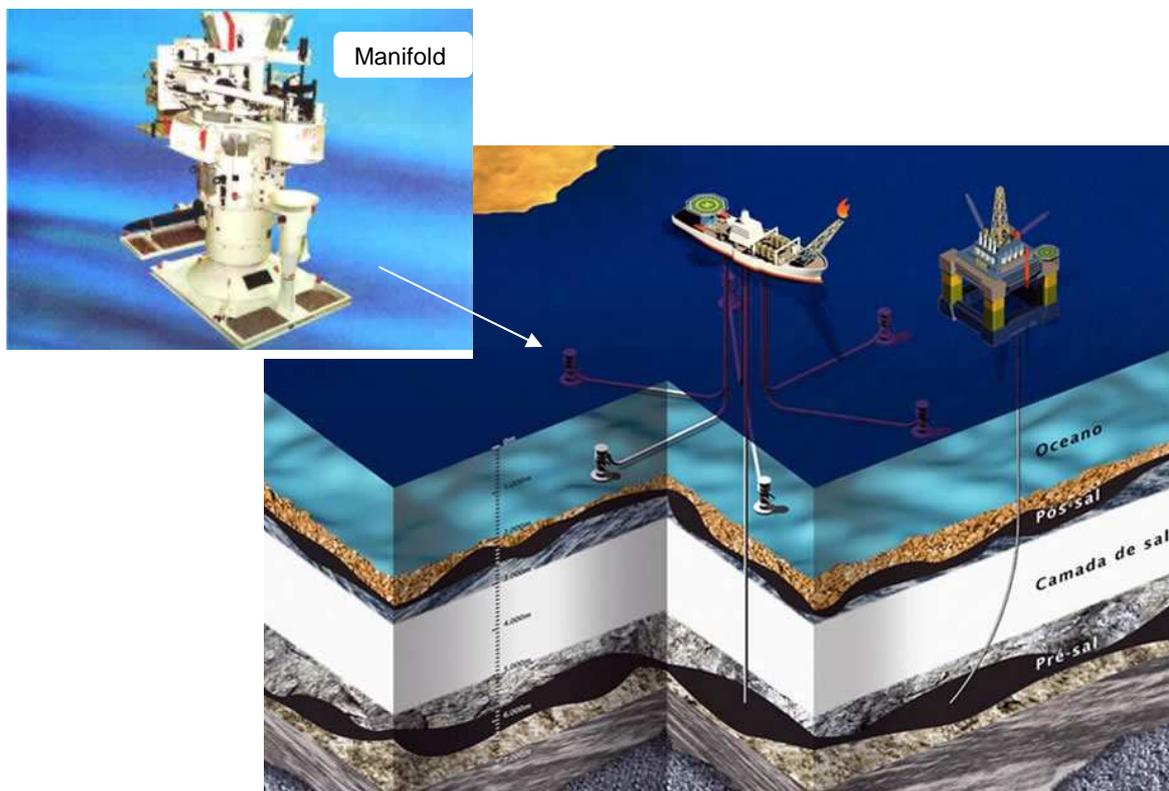


Figura 1 - Região de exploração do pré-sal Fonte:

<http://sociedadepovos.blogspot.com.br/2011/08/localizacao-da-camada-pre-sal.html>

3.2 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO NÍQUEL - FÓSFORO

A deposição do revestimento químico começou a ter maior interesse em meados do século 20, após Brenner e Riddel (1946 apud KEONG e SHA, 2002) terem conseguido obter um maior controle das reações de redução química. A partir deste controle pode-se observar um aumento nas aplicações dos depósitos químicos em áreas como engenharia de superfície, acabamento do material e outros. O processo de deposição em níquel – fósforo não utiliza uma fonte externa de energia. A deposição ocorre através da reação dos reagentes químicos presentes na solução. A uniformidade da espessura depositada, a excelente resistência à corrosão, ao desgaste e abrasão, a alta dureza e a baixa porosidade são alguns benefícios que foram observados neste processo em outro estudos realizados. Sua aplicação abrange a indústria aeronáutica, automobilística, alimentícia, petrolífera e eletrônica (CHOW, LAU e KARIM, 2001; LIU, GAO e YANG, 2002; AGARWALA e AGARWALA, 2003; CARDOSO, 2006; NEIVA, SILVA e W. SADE, 2006).

Devido a gama de aplicações viu-se a necessidade em elaborar normas que padronizassem o processo de deposição em níquel – fósforo. Estas normas são a ASTM B733 [Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-

Phosphorus Coatings on Metal] e a ISO 4527 [Metallic coatings -- Autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings -- Specification and test methods]. Estas normas apresentam informações relevantes sobre o processo e características dos revestimentos. Nestas normas é possível encontrar algumas classificações importantes as quais estão diretamente ligadas à aplicação desejada, como por exemplo, a quantidade em massa de fósforo presente na camada depositada, Tabela 1 e a severidade do ambiente ao qual o material será exposto, Tabela 2 (ISO 4527, 2003; ASTM B733-04, 2009).

Tabela 1 – Quantidade de fósforo presente em revestimentos Ni-P

Tipo	% em massa de fósforo	Aplicação
1	Sem fósforo	Geral
2	1 até 3	Condutividade elétrica e soldagem
3	2 até 4	Resistência a abrasão em revestimentos que requerem alta dureza
4	5 até 9	Geral, onde seja desejada resistência à corrosão e ao desgaste
5	10 e acima	Alta resistência à corrosão, não magnético e flexibilidade com elevado alongamento

Fonte: ISO 4527, 2003

Tabela 2 – Condições de serviço e espessura requerida dos revestimentos Ni-P

Condições de serviço	Severidade da exposição	Espessura mínima (µm)
SC0	Mínima: proteção da corrosão em certos meios	0,1
SC1	Leve: proteção de corrosão interna	5
SC2	Moderada: ambientes secos ou em óleo ou atmosferas industriais	13
SC3	Média: ambiente não marinho, sais alcalinos a temperaturas elevadas, e desgaste moderado	25
SC4	Alta: soluções ácidas, temperatura e pressão elevadas, ambientes contendo ácido sulfídrico e dióxido de carbono, desgaste alto, e ambientes marinho	75

Fonte: ASTM B733, 2009

3.2.1 Processo de Deposição Níquel – Fósforo (Ni-P)

O processo de deposição Ni-P é um processo autocatalítico, ou seja, dispensa corrente elétrica externa e a sua reação ocorre por meio da oxi-redução de natureza eletroquímica de íons metálicos e íons do agente redutor (CARDOSO, 2006; NEIVA, SILVA e W. SADE, 2006). A adição do substrato no banho contendo íons metálicos, agentes redutores, agentes complexantes, estabilizadores e outros compostos, resulta no aparecimento da diferença de potencial e conseqüentemente a reação química (SAHOO e DAS, 2011). Entretanto, como o aço não é um material catalisador no qual possa proporcionar à reação de oxidação do agente redutor, a primeira etapa do processo consiste na introdução da amostra na solução e como conseqüência a formação de uma fina camada de níquel sobre a superfície da peça. Com a camada formada esta passa a ser um catalisador que possibilitará a oxidação do agente redutor e a deposição dos íons metálicos junto à superfície (COVENTYA - STELA MATTANA, 2012).

Vários foram os estudos já realizados para tentar definir o mecanismo de reação que ocorre no processo de deposição do NiP. A seguir este mecanismo é apresentado conforme as etapas da reação (KEONG e SHA, 2002; LIU, GAO e YANG, 2002; AGARWALA e AGARWALA, 2003; KRISHNAN *et al.*, 2006; PETUKHOV, 2007; SAHOO e DAS, 2011):

1) Através da reação dos íons de hipofosfito com a água o resultado encontrado apresenta a formação do hidrogênio atômico e também a adsorção dos hidrogênios na superfície metálica do material:



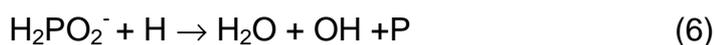
2) Nesta etapa observa-se a redução do íon de Ni^{2+} e do hipofosfito através do hidrogênio adsorvido e como resultado o início da formação de uma camada, na superfície metálica, de NiP:



3) Nesta etapa ocorre uma nova formação de hidrogênio atômico em virtude da reação dos íons de hipofosfito com a água resultando a adsorção do hidrogênio na superfície da camada de NiP:



4) Nesta etapa ocorre novamente a redução do íon de Ni^{2+} e do hipofosfito através do hidrogênio adsorvido presente na camada de NiP e como resultado o crescimento da camada de NiP:



A composição do banho ou da solução do processo de Ni-P se inicia pela adição, em água deionizada, dos seguintes compostos (AGARWALA e AGARWALA, 2003; NEIVA, SILVA e W. SADE, 2006):

- a. fonte de íons metálicos (sulfato de níquel (NiSO_4) ou o cloreto de níquel (NiCl_2));

- b. agente redutor (hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2) ou tetrahidroborato de sódio (NaBH_4));
- c. agente complexante (ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), o ácido málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$), ácido cítrico, Tartarato de sódio e potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e o ácido acético (CH_3COOH));
- d. agente estabilizador (tiouréia ($\text{SH}_4\text{N}_2\text{O}$) ou acetato de chumbo ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$), ou tiocianeto de potássio (KCNS), ou ácido selênico (H_2SeO_4) ou cloreto de cádmio (CdCl_2));
- e. controlador do pH do banho (hidróxido de amônia (NH_4OH) ou hidróxido de sódio (NaOH)).

A formação da camada depositada é afetada diretamente pela composição do banho, porém outros fatores apresentam influência direta no resultado tais como a temperatura e o pH do banho e a superfície do substrato (AGARWALA e AGARWALA, 2003; ASTM B733-04, 2009). Outro fator que favorece uma boa deposição está na agitação da solução ou na movimentação da amostra ao longo do banho, pois isso evitará o surgimento de bolhas de hidrogênio na região onde ocorrerá a deposição (KEONG, SHA e MALINOV, 2002; ASTM B733-04, 2009).

3.2.1.1 Temperatura do Banho

Segundo estudos realizados por Zhijun, G (1995 apud Liu, Gao e Yang, 2002), uma reação catalítica ocorre quando a temperatura do banho encontra-se acima de 55 °C. No ensaio realizado por Liu, Gao e Yang (2002) foram testadas temperaturas de 70 °C à 95 °C, variando esta temperatura de 5 em 5 °C. O resultado obtido mostrou que com o aumento da temperatura a taxa de deposição também aumenta. Quando realizado o ensaio com temperatura acima de 95 °C o observado foi uma instabilidade na solução da qual resulta numa camada mais rugosa e uma baixa resistência à corrosão. Em ensaios realizados a uma temperatura abaixo de 75°C o resultado encontrado mostrou uma taxa de deposição menor. Além disso, o intervalo de temperatura que apresentou melhor resultado, ou seja, o revestimento formado foi considerado o mais adequado, boa taxa de deposição e boa resistência a corrosão ficou entre 80 °C e 86 °C, sendo o pH da solução mantido constante em 4,7. Ao analisar a tabela 3, dois fatores foram levados em consideração para definir

a faixa de temperatura mais adequada: a taxa de deposição e a resistência a corrosão obtida ao mergulhar a amostra na solução de ácido clorídrico (HCl). O critério adotado para registrar o tempo de resistência foi o momento em que apareciam bolhas (LIU, GAO e YANG, 2002).

Tabela 3 - Resistência da camada depositada e a taxa de posição

Temperatura(°C)	70	75	80	85	90	95
Taxa de deposição (µm/h)	5,89	6,28	9,16	11,92	16,83	19,70
Tempo de mergulho no HCl (s)	364	360	358	326	299	241

Fonte: Liu, Gao e Yang, 2002

(JAPPES, RAMAMOORTHY e NAIR, 2005) também avaliaram a variação da eficiência da deposição do níquel com a temperatura do banho. Na figura 2, observa-se que a eficiência na recuperação do níquel, definido como sendo o percentual do total de níquel metálico recuperado no banho, num tempo definido, pela quantidade de níquel teórico determinada para o banho, é diretamente proporcional ao aumento da temperatura do banho e a melhor eficiência para deposição, definido como sendo o percentual de níquel aderente na superfície da peça, num tempo definido, pelo total de níquel metálico recuperado na solução do banho, encontra-se entre as temperaturas de 83 e 87°C, confirmando o que Liu, Gao e Yang já haviam encontrado.

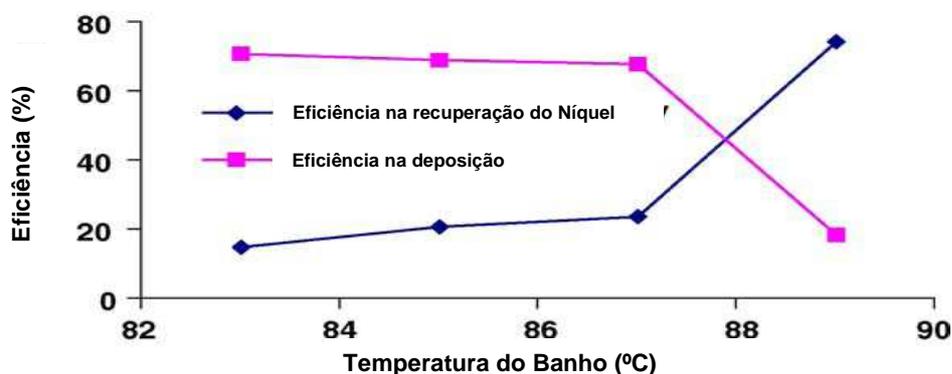


Figura 2 - Variação da eficiência com a temperatura do banho.

Fonte - JAPPES, RAMAMOORTHY e NAIR, 2005

Na figura 3 é possível verificar o comportamento da velocidade de deposição em relação a temperatura do banho. O resultado mostra uma velocidade baixa e praticamente constante até aproximadamente 68°C e crescendo de forma rápida a partir de 70°C (RIEDEL, 1991; MAINIER *et al.*, 2011).

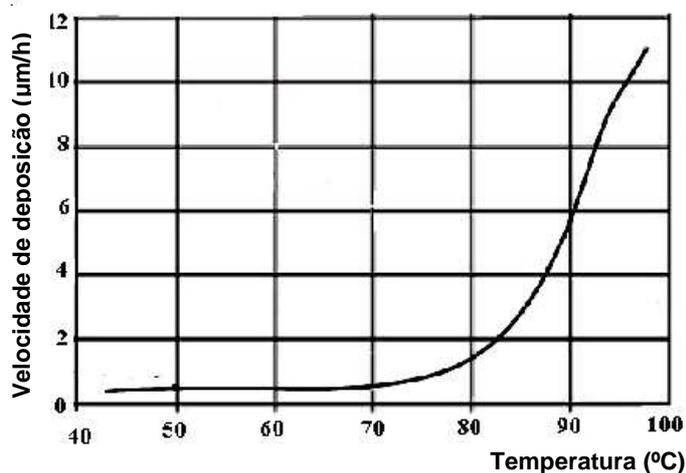


Figura 3 - Velocidade de deposição ($\mu\text{m/h}$) de Ni-P em função da temperatura. Fonte: RIEDEL, 1991; MAINIER *et al.*, 2011

(MALLORY, 1979) avaliou o efeito da temperatura na taxa de deposição e segundo figura 4 a taxa de deposição aumenta de forma exponencial com o aumento da temperatura.

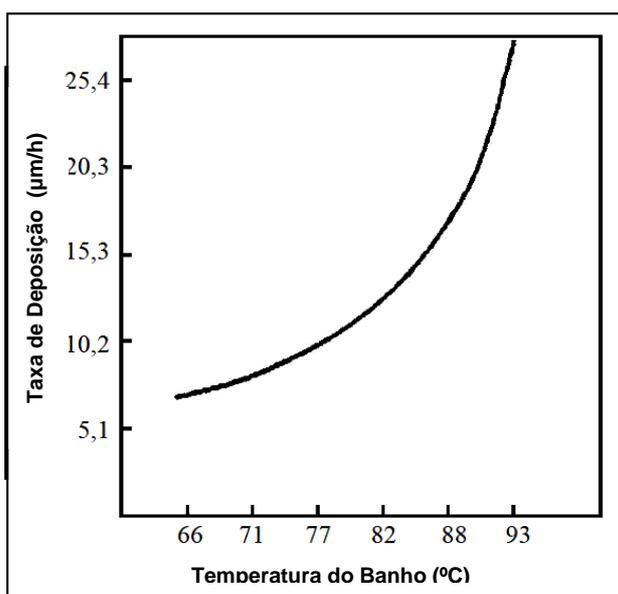


Figura 4 - Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição NiP. Fonte: MALLORY, 1979

3.2.1.2 Controle de pH

O processo de deposição pode utilizar em sua solução um pH ácido de 4 a 5,5 ou pH alcalino de 8 a 10. A utilização do banho ácido irá proporcionar uma maior deposição do fósforo (KEONG, SHA e MALINOV, 2002).

Liu, Gao e Yang (2002), para definir uma faixa de pH adequada avaliaram o efeito da concentração do reagente que controla o pH em relação à taxa de deposição e à estabilidade do banho. O resultado indicou que pH alto favorece muito a ocorrência da reação para deposição de níquel, o banho apresenta uma baixa estabilidade e a solução uma vida limitada. Porém, quando o pH é baixo observa-se uma redução na taxa de deposição, a quantidade de fósforo encontrada é maior e, conseqüentemente, a resistência à corrosão da espessura formada é maior. Com base na figura 5 é possível observar, também, a relação da taxa de deposição e o pH definido. Baseado nesse estudo, eles sugeriram que a faixa de pH a ser utilizada nos ensaios deva estar entre 4,4 e 4,8.

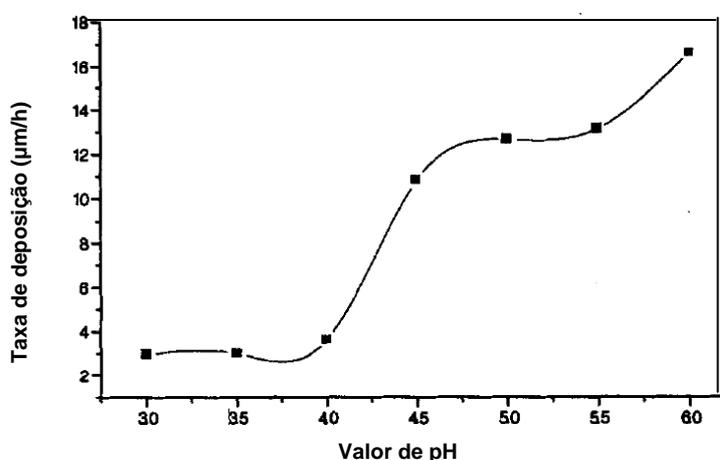


Figura 5 - Influência do pH na taxa de deposição de NiP

Fonte - Liu, Gao e Yang, 2002

(SONG e YU, 2002) em seu experimento mostraram que o pH influencia muito no percentual em massa de fósforo encontrado no revestimento depositado, ou seja, quanto maior for o pH menor será o percentual em massa de fósforo encontrado. Apesar de Liu, Gao e Yang (2002) terem definido que a faixa de pH a ser utilizada nos experimentos deva estar entre 4,4 e 4,8, o resultado obtido por

Song e Yu (2002), figura 6, mostra que a escolha dependerá diretamente da aplicação desejada.

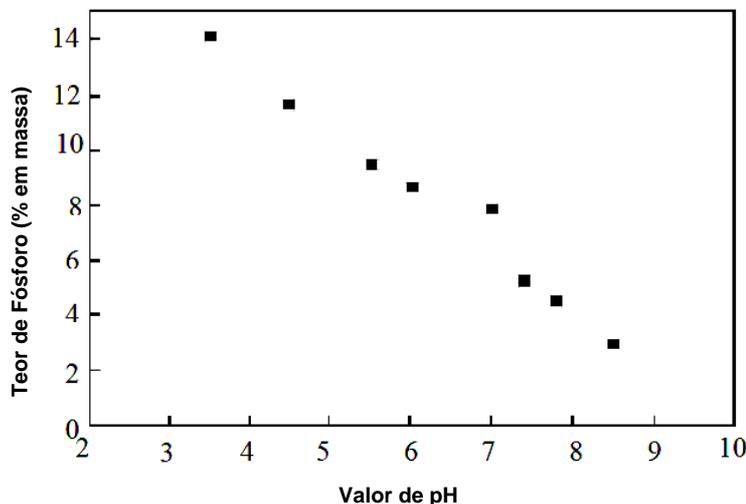


Figura 6 - Efeito do pH sobre o teor de fósforo no NiP

Fonte - Song e Yu, 2002

ISLAM e SHEHBAZ (2011) em seu estudo avaliaram o comportamento do pH do banho em relação ao tempo para as temperaturas de 80, 85 e 90°C e como resultado observaram a existência de uma redução no valor do pH após transcorrido algum tempo. Observando a figura 7 é possível identificar que o período de tempo compreendido entre 10 e 30 min apresentaram, nas temperaturas de 80 e 85°C, uma pequena diferença no valor do pH se comparada com a temperatura de 90°C. Em outro intervalo de tempo compreendido entre 30 e 55 min, para as temperaturas de 80 e 90°C, na figura 7 é observado um longo período de estabilidade do pH da solução, para então cair abruptamente. No experimento a taxa de deposição considerada ótima, em torno de 11µm/h, ocorreu quando o banho apresentou um pH entre 4,7 e 5,2, resultado este que reforça a sugestão dada por Liu, Gao e Yang (2002).

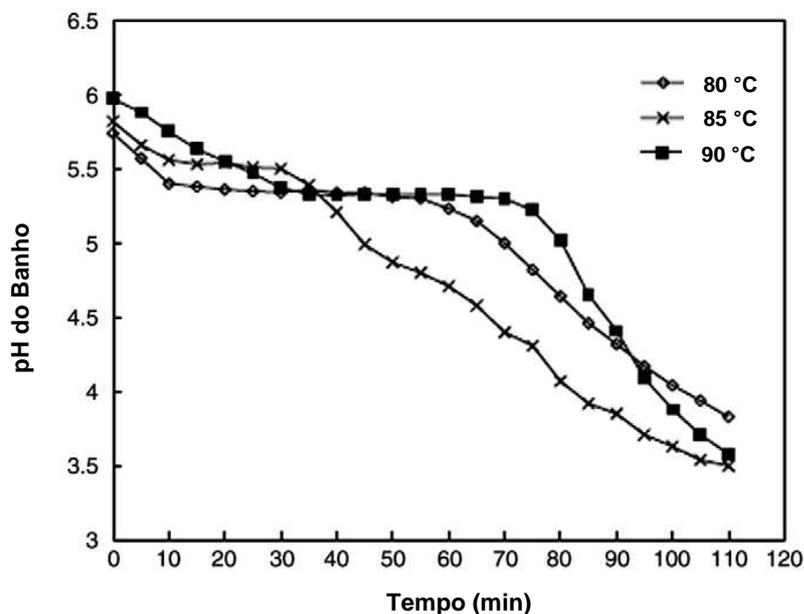


Figura 7 - Variação do pH do banho em relação ao tempo de deposição para as temperaturas de 80,85 e 90°C. Fonte: Islam e Shehbaz (2011)

3.2.1.3 Composição do Banho

3.2.1.3.a Agente Redutor

Tem como finalidade promover a reação reduzindo os íons metálicos presentes na solução e também regular a velocidade de deposição. A quantidade do agente redutor a ser utilizada na solução segue uma proporção de uma unidade do agente redutor para uma unidade da fonte de íons metálicos (HAMDY *et al.*, 2007; COVENTYA - STELA MATTANA, 2012).

3.2.1.3.b Agentes Complexantes

Possuem a finalidade de regular e estabilizar a quantidade de íons metálicos livres, a velocidade de deposição e também utilizado em soluções alcalinas a fim de manter o pH da solução. A adição de agentes complexantes evita que a solução de níquel químico se precipite de forma espontânea. A quantidade adequada para uma solução é de aproximadamente 50 g/L. Se a quantidade adicionada for inferior a 45

g/L o banho poderá tornar-se instável e apresentar uma deposição espontânea. Se utilizado uma quantidade superior a 55 g/L a taxa de deposição poderá cair (HAMDY *et al.*, 2007; COVENTYA - STELA MATTANA, 2012; GALVANO, 2012).

3.2.1.3.c Agente Estabilizador

O agente estabilizador tem como finalidade atuar no banho de forma a evitar que a deposição do NiP ocorra de forma descontrolada ou evitar o surgimento de precipitados de fosfito de níquel, o que comprometerá o banho e a obtenção do revestimento com elevada rugosidade e baixa resistência à corrosão.

O primeiro estudo com estabilizadores deu-se por intermédio de MINJER *et al.* (1960). Através do banho para deposição de Níquel – fósforo MINJER *et al.* (1960) realizaram um estudo comparativo com quatro diferentes agentes estabilizadores: tiouréia, ácido selênico, cloreto de cádmio e tiocianeto de potássio. A figura 8 mostra que a tiouréia apresentou a melhor taxa de deposição com o emprego de uma baixa concentração da solução, ou seja, uma diferença de até 50% na taxa de metal depositado se comparado com os outros agentes estabilizadores utilizados no estudo (MINJER *et al.*, 1960).

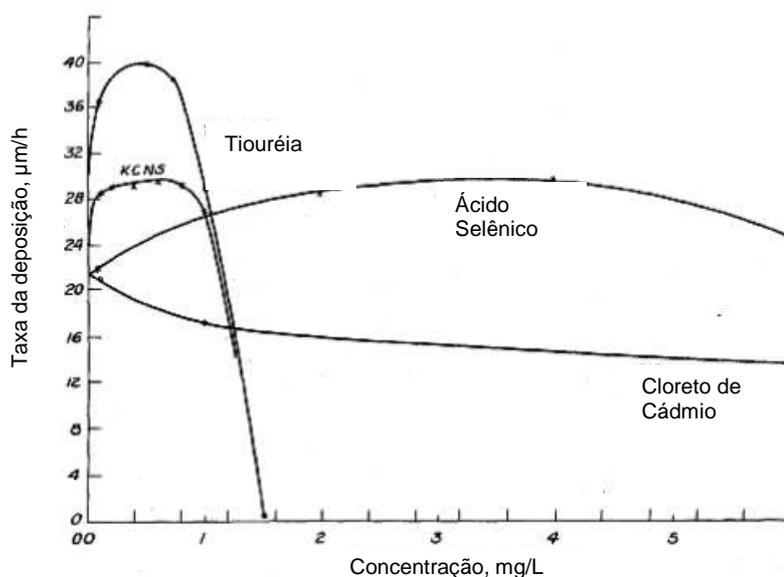


Figura 8 - Concentração da solução em relação a taxa de deposição. Fonte: MINJER, C. D. *et al.*, 1960

LIN e HWANG (2002) realizaram um estudo comparativo que avaliou o efeito da tiouréia e do acetato de chumbo na deposição do Ni-P. Baseado na figura 9 verifica-se que a tiouréia apresentou, para a concentração de 1 ppm, o melhor resultado na taxa de deposição do revestimento em NiP. A figura 10 mostra o resultado de 1 ppm, tanto para tiouréia como acetato de chumbo e da taxa de deposição em relação à variação do pH da solução. O resultado apresentado reafirma o que fora encontrado pelo Liu, Gao e Yang (2002) no item 3.2.2.2.

Dois outros estudos foram realizados por LIN e HWANG (2002); a figura 11 apresenta o resultado do estudo que levou em consideração o efeito da concentração dos estabilizadores, tiouréia e acetato de chumbo, em relação ao percentual de fósforo em massa. O resultado mostra que para concentração a partir de 0,5 ppm uma pequena variação no percentual de fósforo foi identificado sendo o valor encontrado para o acetato de chumbo em torno de 5% e para a tiouréia de aproximadamente 8%. No outro ensaio, figura 12, eles estudaram o efeito do pH em relação ao percentual de fósforo encontrado no revestimento depositado. Como resultado foi observado que a tiouréia apresenta-se mais estável nos valores de pH compreendidos entre 4,4 e 4,7 se comparado com o acetato de chumbo que apresenta um percentual de fósforo decrescente (LIN e HWANG, 2002).

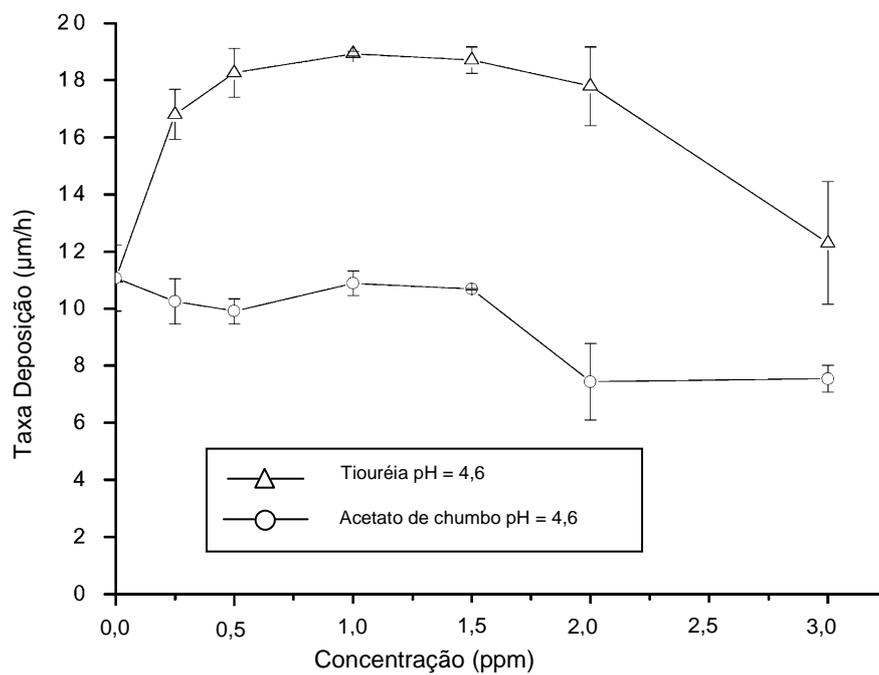


Figura 9 - Efeito da tiouréia e acetato de chumbo na taxa de deposição do NiP. Fonte: LIN e HWANG, 2002

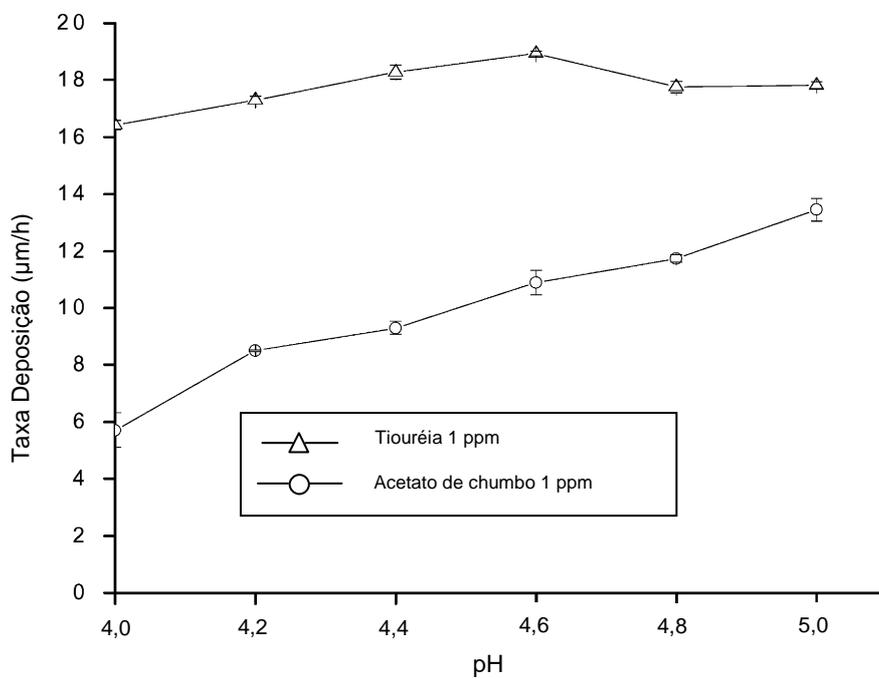


Figura 10 - Efeito do pH na taxa de deposição do NiP. Fonte: LIN e HWANG, 2002

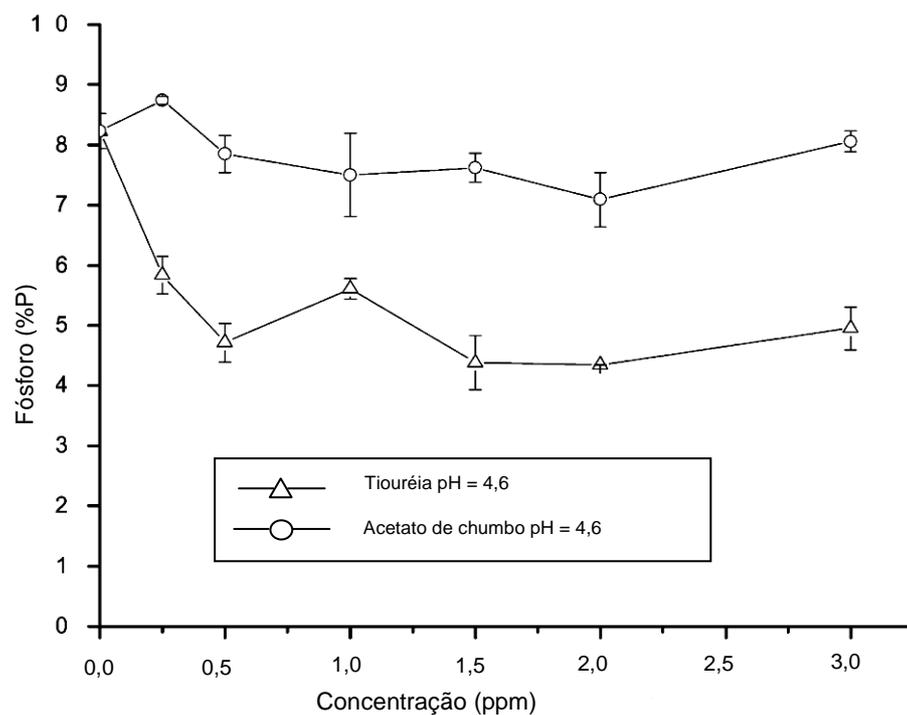


Figura 11 - Efeito da concentração dos estabilizadores, tiouréia e acetato de chumbo, em relação ao percentual de fósforo em massa. Fonte: LIN e HWANG, 2002

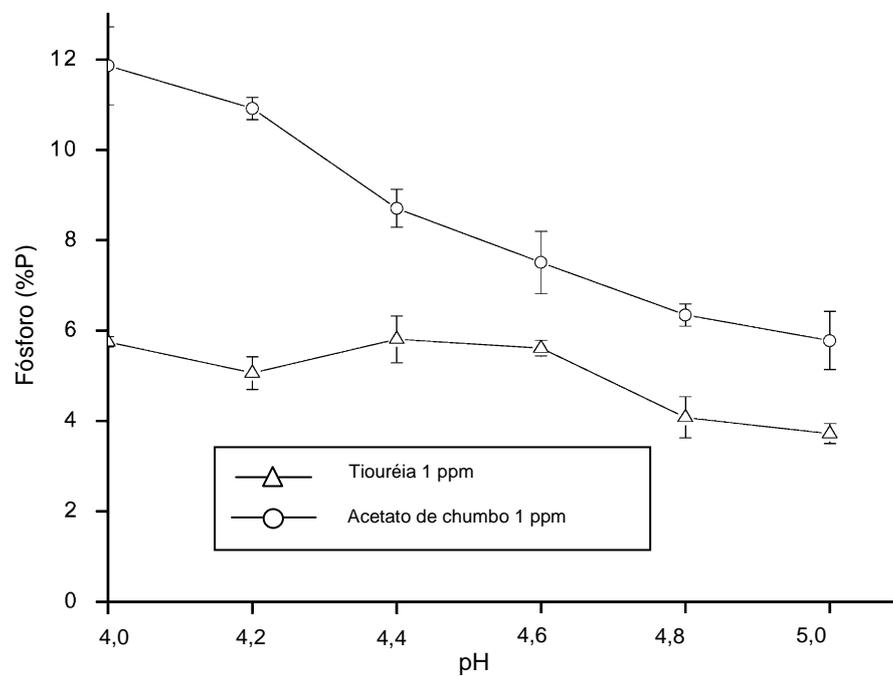


Figura 12 - Efeito do pH em relação ao percentual de fósforo encontrado no revestimento depositado. Fonte: LIN e HWANG, 2002

(BASKARAN, NARAYANAN e STEPHEN, 2006) estudaram a influência da adição de alguns estabilizadores e aceleradores na formação da camada do revestimento. No ensaio realizado eles procuraram avaliar e comparar a tiouréia, o acetato de chumbo e o ácido succínico. Ao longo do experimento o pH foi mantido constante em 4,5, a temperatura do banho em 90 ± 1 °C e o tempo do experimento foi de 60 minutos. Na figura 13, o ensaio A não teve a adição de nenhum dos três reagentes, no ensaio B foi adicionado 0,8 ppm de tiouréia, no ensaio C 12,0 g/L de ácido succínico e no ensaio D 1 ppm de acetato de chumbo. O resultado obtido demonstrou que com a adição de tiouréia e ácido succínico a espessura formada aumentou de forma crescente com o passar do tempo alcançando a tiouréia uma espessura da camada em torno de $25\mu\text{m}$ e para o ácido succínico em torno de $15\mu\text{m}$ para um tempo de experimento de 60 minutos. Outro ensaio realizado foi a análise comparativa da quantidade de reagente adicionado com a espessura da camada formada (figura 14). O resultado da adição no item (a), tiouréia (TU) a 0,8 ppm, e no item (b), ácido succínico (SA) a 12 g/L, apresentaram-se melhores quando observado a relação entre o tamanho da espessura da camada formada e o tempo do experimento.

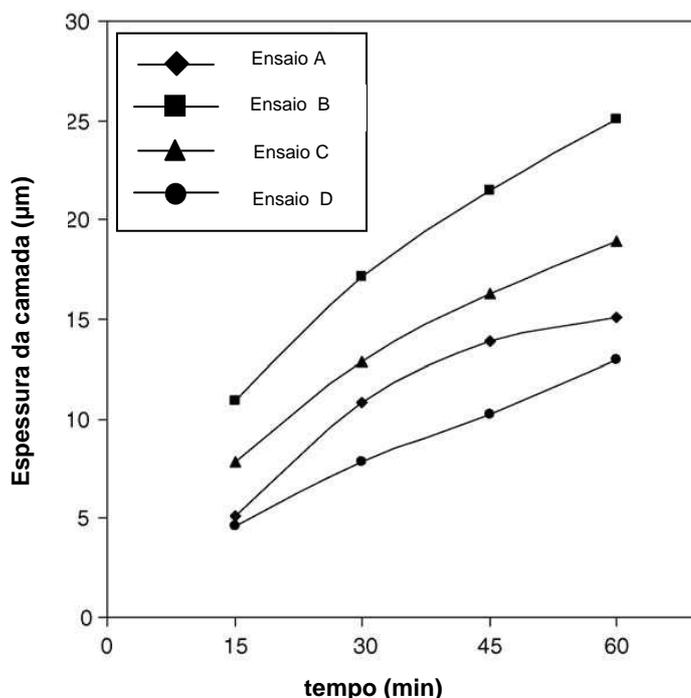


Figura 13 - Espessura da camada depositada nos ensaios A-D em função do tempo.

Fonte: BASKARAN, NARAYANAN e STEPHEN, 2006

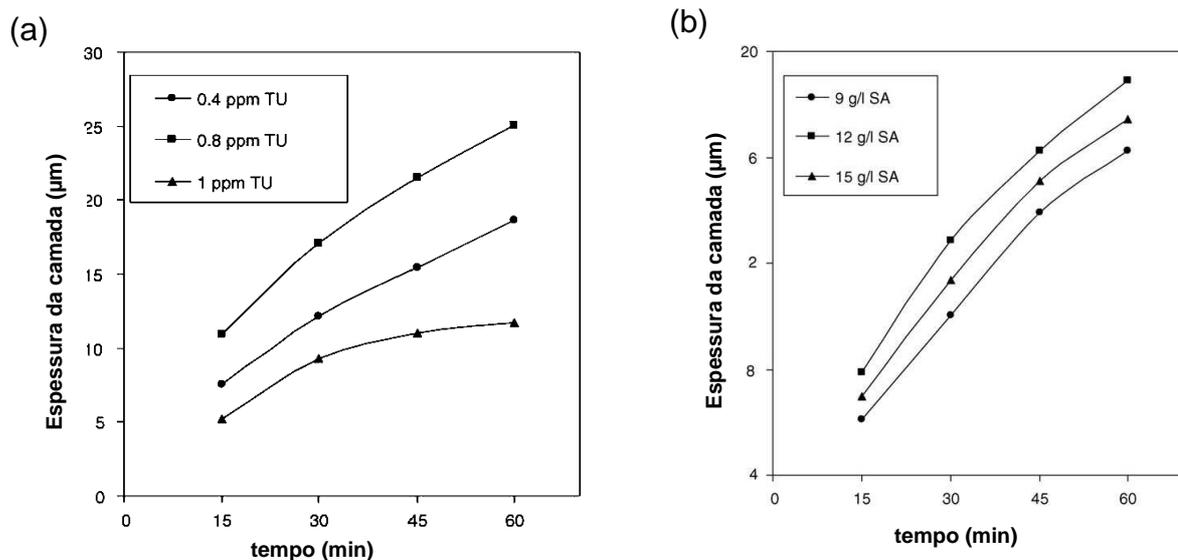


Figura 14 - Variação da espessura da camada formada com o tempo, (a) Tiouréia; (b) ácido succínico. Fonte: BASKARAN, NARAYANAN e STEPHEN, 2006

3.2.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico é um processo que ocorre após a deposição do Ni-P sobre a peça. Este processo tem como finalidade aumentar a dureza ou a resistência à abrasão, aumentar a aderência entre a camada depositada e o substrato, eliminar a fragilização por hidrogênio no substrato e aumentar a resistência à corrosão (KEONG e SHA, 2002). Para que esta etapa do processo de deposição possa ter sucesso, torna-se interessante a utilização da norma ASTM B733 ou ISO 4527 como referência, pois nela encontram-se orientações referentes à melhor temperatura a ser aplicada e o tempo de permanência no forno (ISO 4527, 2003; ASTM B733-04, 2009).

NEIVA, SILVA e W. SADE (2006) em seu estudo realizaram o tratamento de amostras nas temperaturas de 300, 400 e 650°C durante 1h. Os resultados encontrados apresentaram uma estrutura basicamente amorfa quando este não tratado termicamente. Para a temperatura de 300°C foi observado o início da cristalização dos precipitados de fosfitos de níquel (Ni_3P) em relação ao níquel puro. Com o aumento da temperatura o tamanho médio dos grãos precipitados de Ni_3P também aumentou, porém para temperaturas acima de 600°C o tamanho dos grãos começou a diminuir. Isto se deve ao fato de haver um super envelhecimento da

camada depositada provocando o coalescimento dos precipitados de fosfito de níquel.

(SADE *et al.*, 2006) verificaram que o percentual de fosfitos encontrado após a deposição de NiP é de 54% contudo após este passar por um tratamento térmico acima de 400 e 650°C, os percentuais encontrados foram, respectivamente, 61,5% e 71,8% o que demonstra o aumento de fosfito ao elevar a temperatura de tratamento (Figura 15).

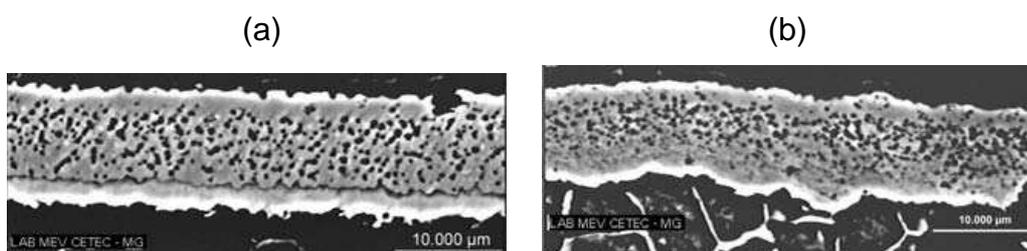


Figura 15 - Microestruturas Ni-8%P tratados: (a) 400°C, (b) 650°C.

Fonte: Sade et al., 2006

(SADE *et al.*, 2006) também avaliou o comportamento da dureza. Para temperaturas de tratamento até aproximadamente 400°C o verificado foi a elevação da dureza, porém se a temperatura do tratamento for superior a 400 °C o resultado encontrado apresenta uma diminuição deste valor (figura 16).

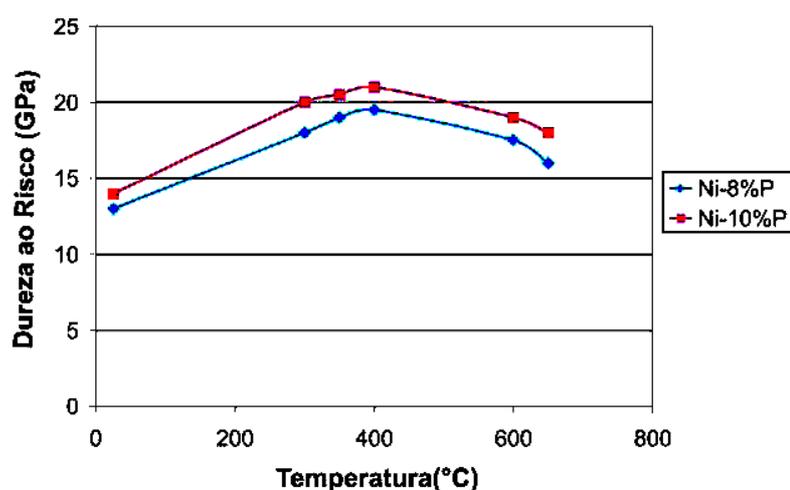


Figura 16 - Variação da carga crítica com a temperatura de tratamento térmico. - Fonte:

Sade et al., 2006

(IVANOV, 2001), através da deposição de níquel – boro – fósforo, analisou o efeito do tratamento térmico na dureza da camada depositada utilizando duas soluções distintas, sendo uma solução de boridreto de sódio ou dimetilamina – borano e ácido carbônico e a outra de borano e etilenodiamina. O resultado encontrado reforça o que já fora encontrado por (SADE *et al.*, 2006), ou seja, a amostra que contém níquel e boro ou níquel e fósforo, a partir da temperatura de 380°C e 420°C, apresentou uma queda significativa de sua dureza, porém a amostra que teve a adição do boro apresentou esta queda a partir de 500 °C figuras 17 e 18 (GAWNE e MA, 1987; IVANOV, 2001).

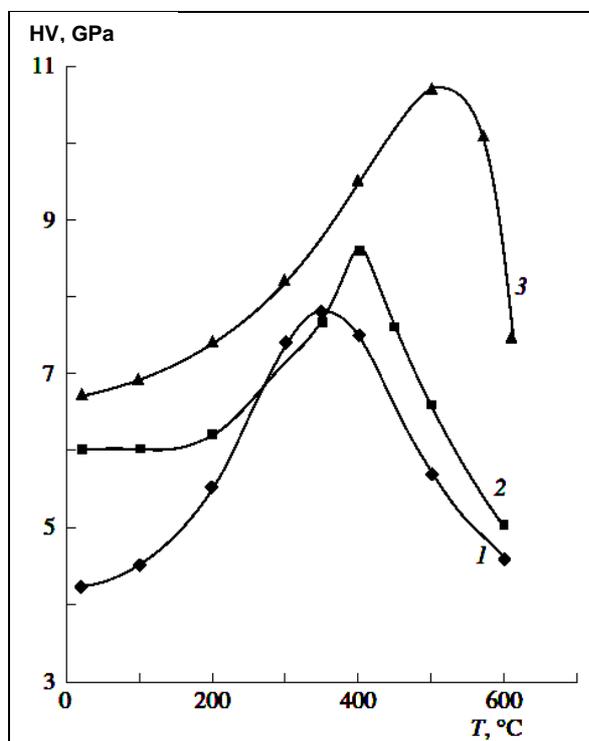


Figura 17 - Efeito do tratamento térmico na dureza do revestimento usando solução de dimetilamina – borano e ácido carbônico. % massa (1) Ni-7,1 P; (2) Ni-4,2 B e (3) Ni – 9,1 P – 1,0 B - Fonte: Ivanov, 2001

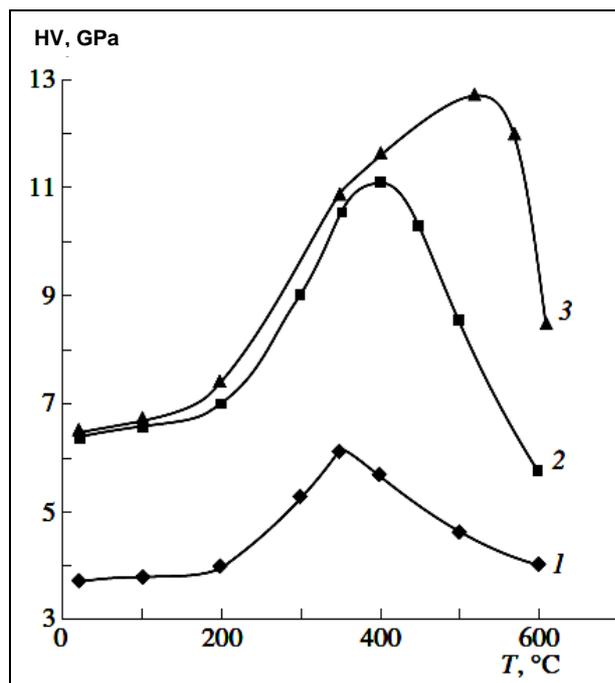


Figura 18 - Efeito do tratamento térmico na dureza do revestimento usando solução de borano e etilenodiamina. % massa (1) Ni-1,3 P; (2) Ni-5,2 B e (3) Ni – 1,3 P – 4,9 B. -

Fonte: Ivanov, 2001

(KEONG e SHA, 2002) estudaram a influência do tempo de tratamento de interdifusão na dureza do revestimento de NiP para diferentes concentrações de fósforo. O tratamento térmico foi realizado a uma temperatura de 600 °C e o resultado encontrado, para um depósito com o percentual de fósforo de 12,5%, mostrou uma pequena variação na dureza, em torno de 850HK, até alcançar o tempo de 2 horas, depois de transcorridos 20 horas a dureza encontrada decresceu e chegou aproximadamente em 750HK, figura 19. Para o percentual de 2,8 e 7,4%P, período de até 2 horas de tratamento térmico, o resultado mostra uma variação grande na dureza e sempre abaixo do valor médio encontrado para o percentual de 12,5%P.

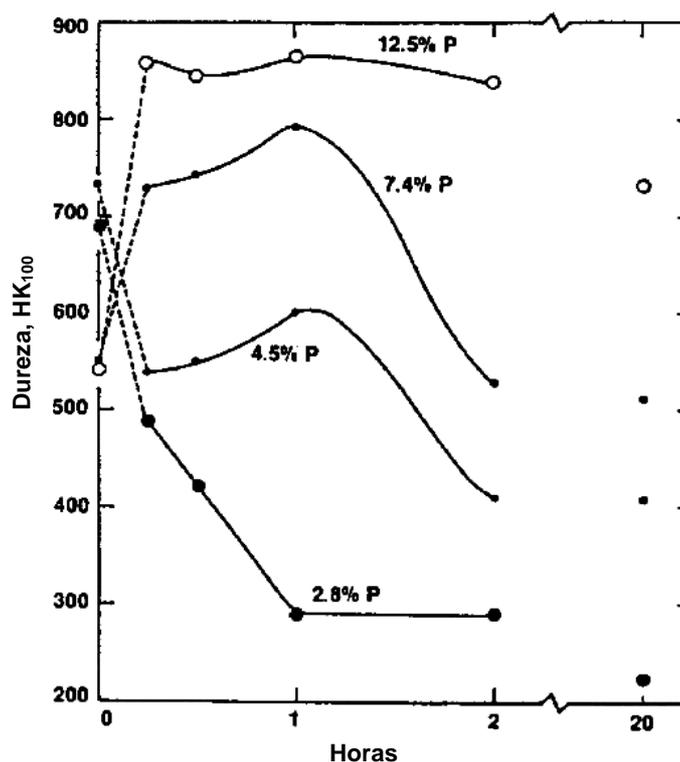


Figura 19 - Efeito da alta temperatura (600°C) de tratamento térmico na dureza da camada de Ni-P. - Fonte: Keong e Sha, 2002

Outro resultado interessante é apresentado na figura 20. Nela encontra-se a relação do volume de material removido no ensaio de desgaste em relação ao percentual de fósforo encontrado na camada, sendo a temperatura do tratamento variada. Nos resultados apresentados é possível identificar que o comportamento da amostra que foi tratada a 400°C apresenta uma redução grande do desgaste quando há o aumento da concentração do fósforo na camada (KEONG e SHA, 2002).

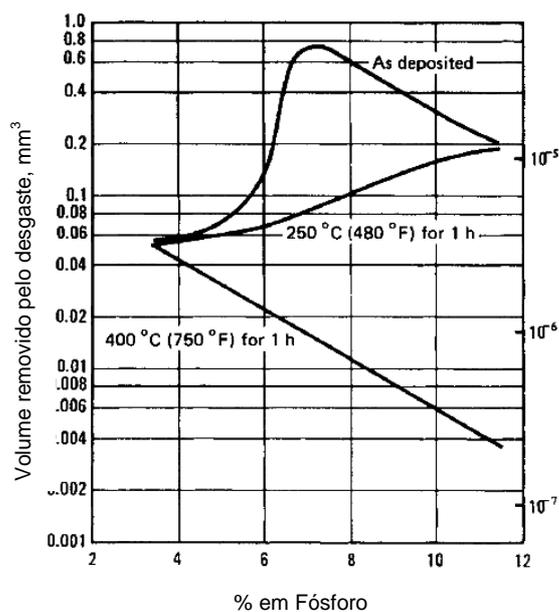


Figura 20 - Efeito do tratamento térmico e do percentual de fósforo na resistência ao desgaste por abrasão da camada depositada de Ni-P. - Fonte: Keong e Sha, 2002

3.2.3 Composição da Camada

Para um melhor entendimento no processo de formação da camada torna-se necessário entender e conhecer o diagrama de equilíbrio de fase Níquel – Fósforo (figura 21) (BAKER, 1992).

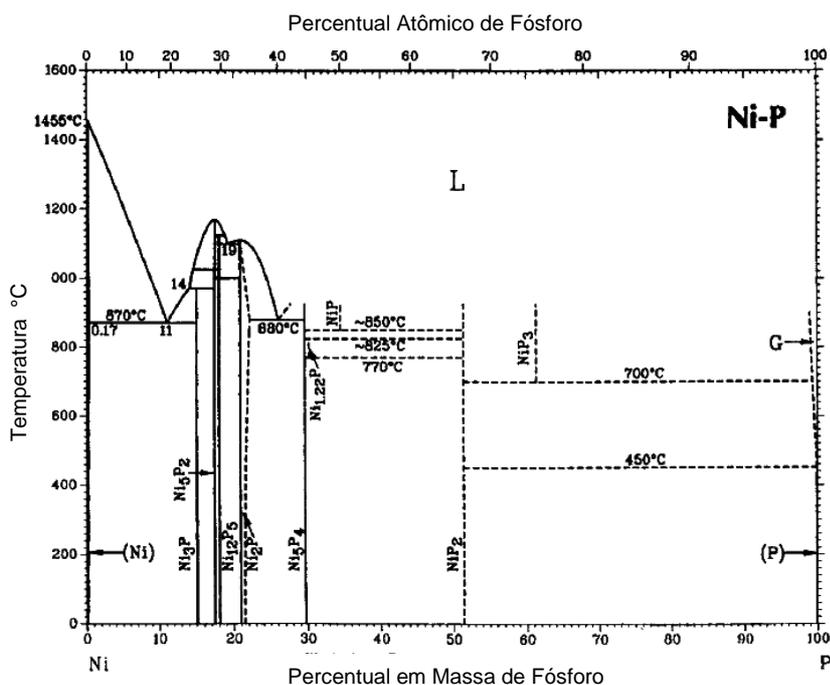


Figura 21 - Diagrama de Equilíbrio de fase do Ni – P – Fonte: Baker, 1992

A partir do diagrama é possível observar a existência do ponto eutético (aproximadamente 11% P). Segundo (KEONG e SHA, 2002), quando a deposição de fósforo ocorre abaixo de 11% (hipoeutético) observou-se que o processo de cristalização teve início com a formação de cristais de níquel e seguiu-se com a reação de cristalização do fósforo remanescente. Quando o percentual em massa de fósforo é superior a 11% (hipereutético) presenciou-se várias formações de fases metaestáveis. Na figura 22 é possível visualizar a influência que a temperatura de cristalização apresenta sobre o fósforo, ou seja, aumentando da temperatura de cristalização o percentual de fósforo em massa diminui significativamente (KEONG e SHA, 2002).

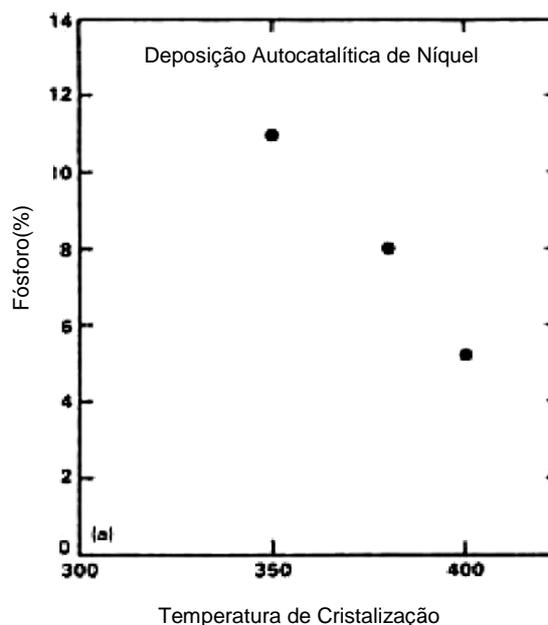


Figura 22 - Temperatura de cristalização em função da quantidade de fósforo Fonte: Keong e Sha, 2002

(KEONG, SHA e MALINOV, 2002) realizaram um experimento que continha 16% de fósforo em massa, chamado de amostra A, e compararam com outro ensaio que continha de 10 a 14%, denominado de amostra B. O foco deste estudo era conhecer através da análise por difração de Raios X a composição da camada formada sob diferentes temperaturas de tratamento (300, 350, 400, 500 e 800°C). Na tabela 4 e figura 23 é possível observar que até a temperatura de 300°C a camada apresentou uma fase totalmente amorfa. Nos processos entre 350 a 400°C

foi encontrado uma estrutura metaestável contendo Ni_2P e Ni_{12}P_5 . A fase estável contendo Ni_3P foi encontrada nas temperaturas entre 350 a 800°C.

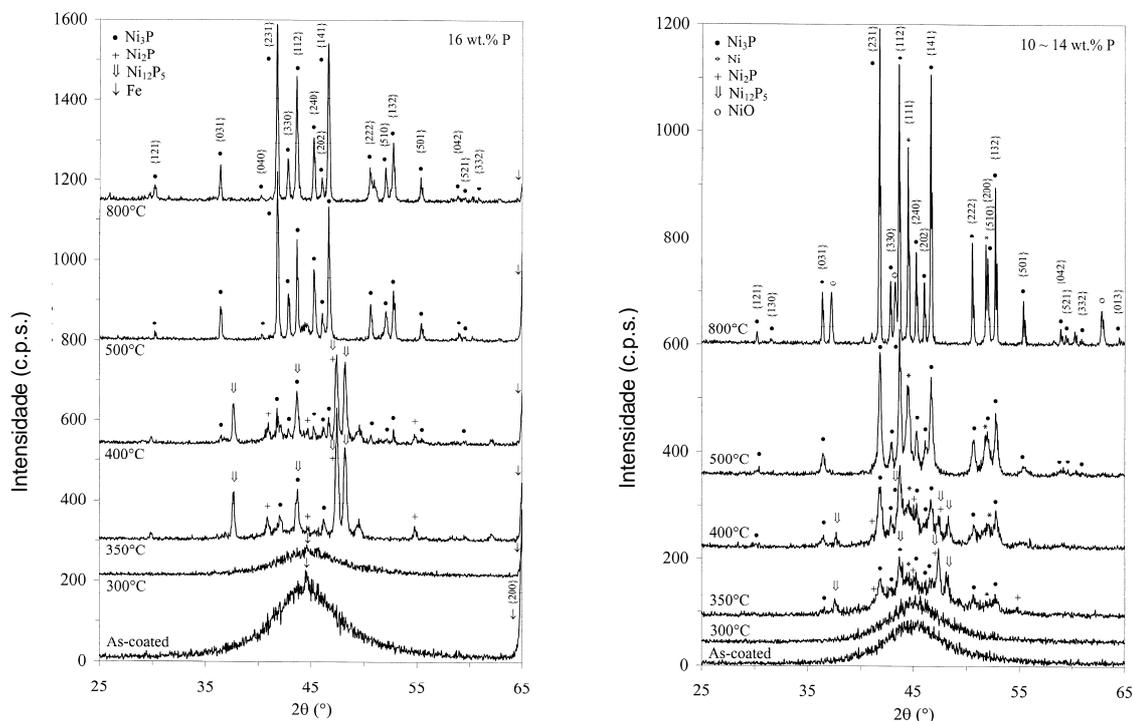


Figura 23 - Difração de Raio X amostra (A) – 16% em massa de fósforo e amostra (B) – 10 a 14% em massa de fósforo – Fonte: KEONG, SHA e MALINOV, 2002

Tabela 4 – Composição das fases nas amostras A e B para diferentes temperaturas de tratamento -
Fonte: KEONG, SHA e MALINOV, 2002

Temperatura (°C)	Amostra A (16% P)	Amostra B (10 a 14% P)
Como depositado	Amorfo	Amorfo
300	Amorfo	Amorfo
350	Amorfo+ Ni_2P + Ni_{12}P_5 + Ni_3P	Amorfo+ Ni_2P + Ni_{12}P_5 +Ni+ Ni_3P
400	Amorfo+ Ni_2P + Ni_{12}P_5 + Ni_3P	Amorfo+ Ni_2P + Ni_{12}P_5 +Ni+ Ni_3P
500	Amorfo+ Ni_3P	Amorfo+Ni+ Ni_3P
800	Ni_3P	NiO+Ni+ Ni_3P

3.2.4 Estudo das Tensões através do Ensaio de Tração

(PANAGOPOULOS, PAPACHRISTOS e SIGALAS, 1999) realizaram um estudo comparativo do comportamento da tensão limite de escoamento a 0,2% e da tensão de ruptura em amostras de aço com 0,07% de carbono sem deposição de

NiP, com apenas a deposição do NiP e com a deposição do NiP e posterior tratamento térmico de interdifusão. A faixa de temperatura de interdifusão estudada ficou entre 100 e 600°C, com variação de 100 °C. Com a temperatura do forno estabilizada, a amostra permaneceu dentro do forno por 1 hora e após foi resfriada com argônio. Os resultados da tensão de escoamento bem como da tensão de ruptura, figura 24, mostraram um variação insignificante ao comparar cada amostra entre si, porém quando tratadas a 600°C estas apresentaram uma leve diminuição no resultado da tensão, contudo não significativa. A conclusão obtida através dos resultados mostra que as propriedades de tensão das amostras não estão ligadas à camada depositada e sim às propriedades físicas e metalúrgicas do material (PANAGOPOULOS, PAPACHRISTOS e SIGALAS, 1999).

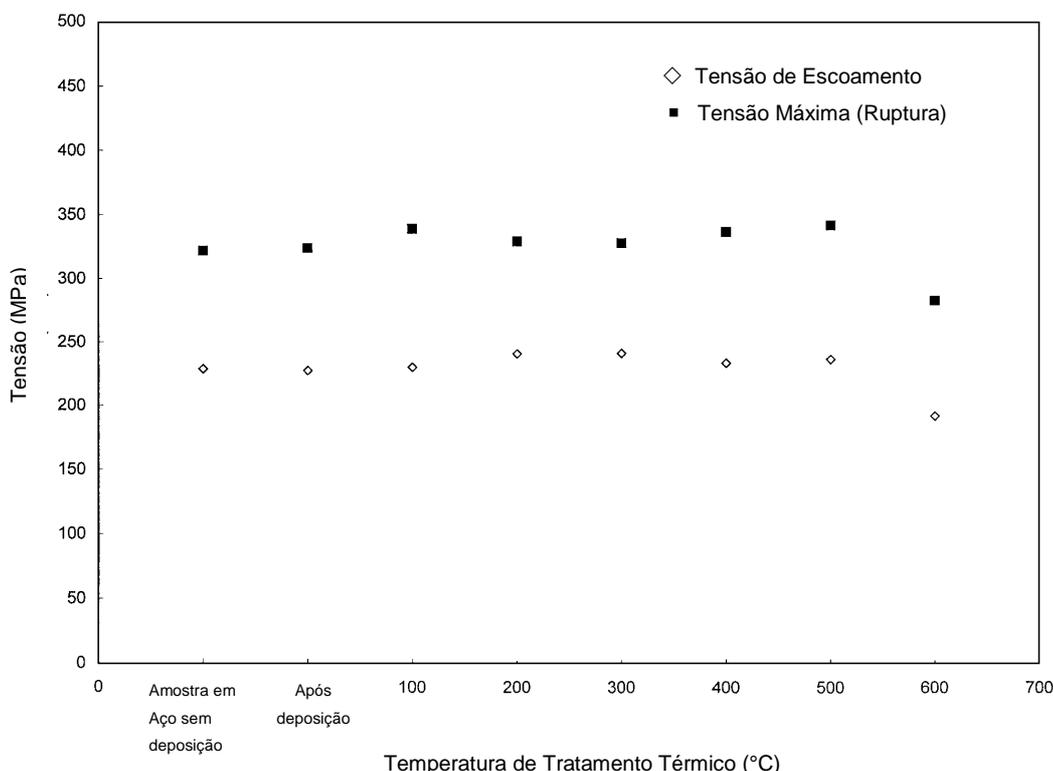


Figura 24 - Análise da Tensão de Escoamento e Ruptura com e sem deposição de NiP

Fonte: (PANAGOPOULOS, PAPACHRISTOS e SIGALAS, 1999)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O material empregado neste projeto foi o aço AISI 4140. Este é classificado, segundo a ASM, como sendo um aço com médio teor de carbono e baixo teor em ligas e, em geral, apresenta um teor de carbono que pode variar entre 0,38% a 0,41%. Outros elementos adicionados além do carbono são o cromo 0,80% a 1,10%, silício 0,20% a 0,35%, o manganês 0,75% a 1,00%, o molibdênio 0,15% a 0,25%, o enxofre máximo 0,04% e o fósforo máximo 0,03% (ASM - METALS HANDBOOK, 1991a).

Os parafusos empregados neste estudo apresentam as seguintes características: diâmetro de 3/4 de polegadas – 10 Fios Por Polegadas (FPP) – UNC -2A (rosca externa grossa com qualidade 2) apresentando dureza entre 26 e 32 HRC, todos fornecidos pela empresa Ciser.

Na deposição de Ni-P foram utilizados os seguintes reagentes: O sulfato de níquel (NiSO_4), o hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), o ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), o ácido málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$), a tiouréia ($\text{SH}_4\text{N}_2\text{O}$) e o hidróxido de amônia (NH_4OH), sendo todos estes diluídos em água deionizada, concentração conforme tabela 5 (CARDOSO, 2006).

Tabela 5 – Concentração dos reagentes utilizados nos experimentos

Reagente	Quantidade para 2 litros de água
Sulfato de níquel (NiSO_4),	68g
Hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2)	70g
Ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)	20g
Ácido málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)	70g
Tiouréia ($\text{SH}_4\text{N}_2\text{O}$)	0,002g
Hidróxido de amônia (NH_4OH)	100 mL

4.2 MÉTODO

Os estudos realizados foram divididos em quatro etapas distintas conforme descrito a seguir:

Na 1ª etapa realizou-se, utilizando um parafuso, o ensaio baseado nos conhecimentos adquiridos dentro do laboratório de Materiais da PUCPR em amostras com superfície plana.

Na 2ª etapa procurou-se avaliar a deposição do revestimento com a rosca na posição vertical e horizontal, figura 25, para o diâmetro maior, intermediário (primitivo) e menor, figura 26, para os tempos: 0,5 , 1, 2, 3, 4 e 5h.

Na 3ª etapa avaliou-se a camada difundida na posição vertical e horizontal, figura 25, no diâmetro maior, intermediário (primitivo) e menor, figura 26, com base nos tempos de 2, 4, 6, 8 e 10h de tratamento térmico de interdifusão.

Na 4ª etapa e última procurou-se depositar, baseado nos estudos realizados e nos resultados obtidos até a 3ª etapa, uma composição de NiP capaz de garantir um revestimento com espessura mínima de 75 μ m e o percentual em massa de fósforo de no mínimo 10%.

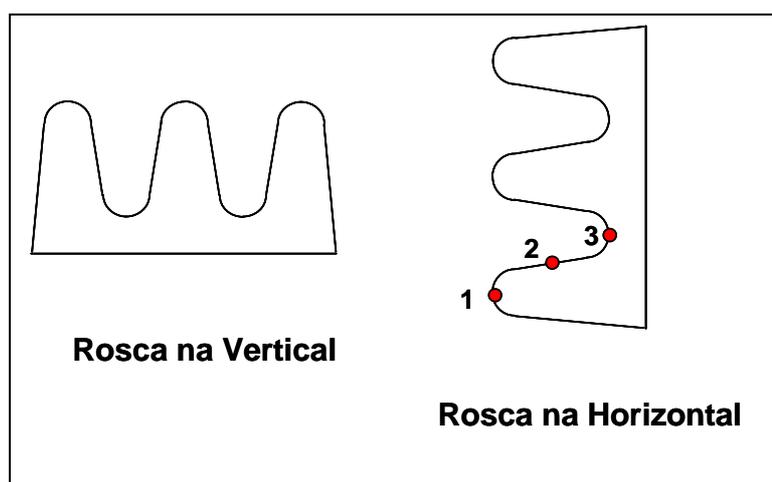


Figura 25 - Ilustração das roscas na posição vertical e horizontal

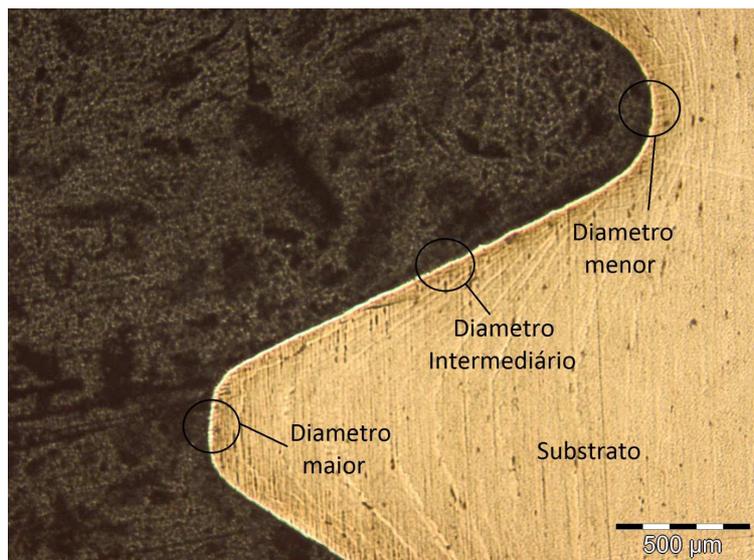


Figura 26 - Pontos de análise. Diâmetro Maior (1), Diâmetro Intermediário (2) e Diâmetro Menor(3)

4.2.1 1ª Etapa – Deposição NiP conforme estudos realizados na superfície plana

Na 1ª etapa foram realizados dois experimentos separados utilizando dois parafusos inteiros, sendo um no primeiro experimento e um no segundo experimento. Na preparação, os resíduos, óxidos e outras impurezas presentes na superfície dos parafusos foram removidos com uma escova de aço rotativa.

No 1º experimento utilizou-se a metade, em quantidade, dos reagentes e da água apresentados na tabela 5. Na preparação dos reagentes sólidos utilizou-se uma balança de precisão do fabricante Gehaka, modelo Ag 200 e acompanhando-a o selo de calibração n° 14512814-3; para os reagentes líquidos utilizou-se um copo Becker graduado. Após os reagentes, tabela 5, terem sido separados, foram misturados e diluídos em água de forma a não haver nenhum grão sólido presente na solução. A amostra foi colocada na solução e a solução em um equipamento de banho Maria do fabricante Tecnal, modelo TE054-MAG que manteve aquecida à temperatura em torno de 88 °C, sendo esta controlada por intermédio de um termômetro do fabricante Minipa, modelo MV361. O tempo de deposição foi de duas horas. Nesta etapa o pH não foi controlado.

No 2º experimento, a quantidade de água definida na tabela 5 foi mantida, porém a quantidade dos reagentes utilizados, neste experimento, foram dobrados.

Este experimento seguiu a sequência conforme o 1º experimento, contudo a amostra ficou quatro horas mergulhada na solução. Neste experimento, foi realizado o tratamento de interdifusão a uma temperatura de 600 °C durante um tempo de 10 horas.

4.2.2 2ª Etapa – Deposição NiP - Posição, Diâmetro e Tempo

Na preparação, os resíduos, óxidos e outras impurezas presentes na superfície dos parafusos foram removidos através de uma escova de aço rotativa. Posteriormente, o parafuso foi cortado ao meio e depois em seis partes iguais, somente na região da rosca. O corte ocorreu antes da deposição, porque a amostra não passará pelo tratamento térmico de interdifusão, tratamento esse que proporcionaria à adesão da camada a amostra. Se o corte vier a ser realizado depois da deposição, a camada poderá soltar-se da amostra durante o corte. A quantidade utilizada de reagentes e água seguiu o definido na tabela 5. Na separação dos reagentes sólidos foi utilizada uma balança de precisão e acompanhando-a o selo de calibração nº 14512814-3; para os reagentes líquidos utilizou-se um copo Becker graduado. Depois de separados estes foram misturados e diluídos em água de forma a não haver nenhum grão sólido presente na solução. As amostras foram colocadas dentro da solução, na posição horizontal e vertical, e a solução no equipamento de banho Maria que manteve aquecida à temperatura em torno de 82,3 °C. Neste ensaio, houve a agitação do banho do início ao fim do experimento. Para agitar utilizou-se um motor empregado no esguicho de água dos para-brisas veiculares e também uma fonte regulável de 0 – 30 V do fabricante ICEL Manaus, modelo PS5100. O pH do banho foi controlado e mantido constante ao longo do experimento em 4,75 , sendo este controle realizado pelo pHmetro do fabricante Tecnal, modelo TEC2. Os tempos em que as amostras, na posição horizontal e vertical, foram retiradas ocorreram em 0,5 , 1, 2, 3, 4 e 5h.

Na figura 27 é apresentada a configuração que foi adotada no experimento realizado:

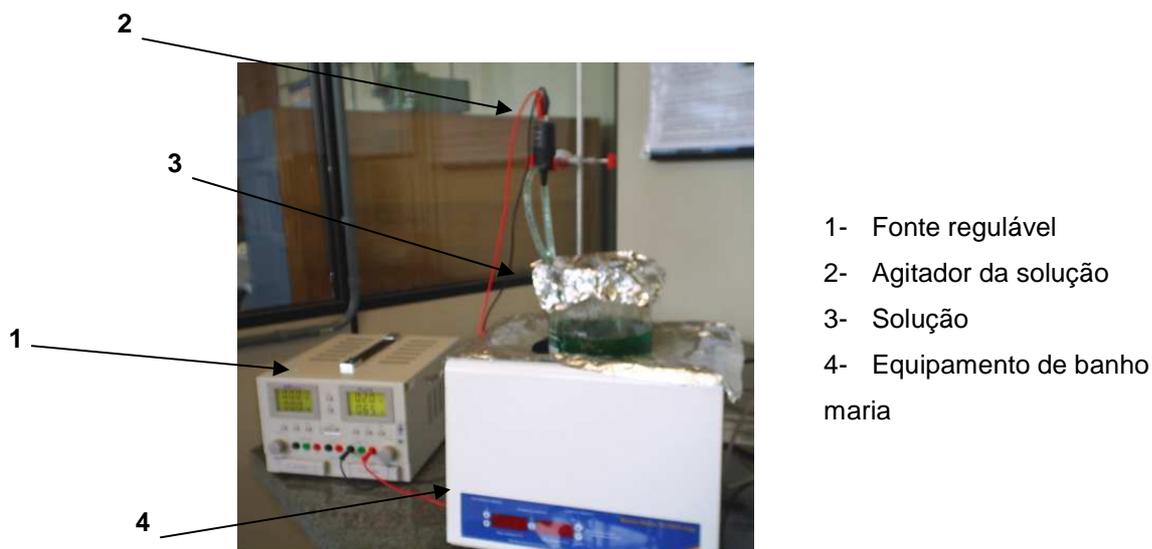


Figura 27 - Configuração do experimento e conjunto

4.2.3 3ª Etapa – Tratamento térmico (interdifusão) posição, diâmetro e tempo

Os parafusos, no início, tiveram o mesmo processamento das amostras da 2ª etapa, preparação e corte. A deposição do revestimento em NiP foi realizada pela empresa terceira denominada Nova Era que manteve em sigilo alguns parâmetros utilizados ao longo do processo. As informações cedidas pela empresa foram a temperatura do banho, que variou entre 75 e 82°C e o pH que esteve entre os valores de 4,5 a 5,5.

Após a deposição, as amostras passaram pelo tratamento térmico de interdifusão, dentro do laboratório de materiais da PUCPR, sendo o forno aquecido até 610°C. Depois de atingida a temperatura deu-se início a retirada das amostras nos tempos conforme apresentado na tabela 6. As amostras depois de retiradas do forno ficaram ao ar livre até seu resfriamento completo.

Tabela 6 - Especificação do Tratamento Térmico - Interdifusão

Amostra	Tempo de tratamento (h)	Temperatura (°C)
1	Sem tratamento	0
2	2	610
3	4	610
4	6	610
5	8	610
6	10	610

4.2.4 4ª Etapa – Deposição final no parafuso

A preparação das amostras e a separação dos reagentes seguiram conforme descrito nos ensaios anteriores.

4.2.4.1 1ª Tentativa

A quantidade utilizada de reagentes e água seguiram baseados nos resultados dos experimentos anteriormente realizados e também no que fora levantado na revisão bibliográfica. No banho foi depositada apenas uma amostra, parafuso inteiro. O banho esteve em agitação contínua do início até o final do processo de deposição. A temperatura do banho foi mantida constante em 85°C, o tempo de deposição foi de 5 horas e o pH do banho teve seu controle realizado e mantido constante ao longo do experimento em 4,7, sendo este controle realizado pelo pHmetro do fabricante Tecnal, modelo TEC2. O tratamento térmico de interdifusão foi a temperatura de 600°C durante 6 horas após estabilizada a temperatura.

4.2.4.2 2ª Tentativa

A quantidade utilizada de reagentes e água seguiram baseados nos resultados dos experimentos anteriormente realizados e também no que fora levantado na revisão bibliográfica. A diferença em relação a 1ª tentativa foi a utilização da solução em duas partes, ou seja, na 1ª parte manteve-se a amostra mergulhada na solução durante duas horas e meia e depois passou-se esta amostra para uma outra nova solução pelo mesmo período que a 1ª parte. O banho esteve em agitação contínua do início até o final do processo de deposição. Na 1ª parte a temperatura média do banho foi de 84°C e o pH do banho médio foi de 4,7. Na 2ª parte a temperatura média do banho foi de 81°C e o pH do banho médio foi de 6,0, sendo este controle realizado pelo pHmetro do fabricante Tecnal, modelo TEC2. O tratamento térmico de interdifusão foi a temperatura de 600°C durante 6 horas após estabilizada a temperatura.

4.2.4.3 3ª Tentativa

Nas soluções preparadas anteriormente foram adicionados dois tipos de agentes complexantes, porém nesta tentativa foi adicionado somente um deles na proporção adequada. Os demais reagentes não sofreram alteração. A quantidade utilizada de reagentes foi proporcional ao volume da solução que foi utilizada para 4 litros. No banho foi depositada apenas uma amostra, parafuso inteiro. O banho esteve em agitação contínua do início até o final do processo de deposição com a filtragem deste. A temperatura média do banho foi mantida em 86°C, o tempo de deposição foi de 5 horas e o pH médio do banho foi de 4,7, sendo este controle realizado pelo pHmetro do fabricante Tecnal, modelo TEC2. O tratamento térmico de interdifusão foi a temperatura de 400°C durante 2 horas depois de estabilizada a temperatura.

4.2.4.4 Estudo Comparativo

Baseado no ensaio realizado anteriormente um estudo comparativo através do ensaio de tração entre quinze amostras (parafusos), foram realizados, sendo cinco amostras sem a deposição do Ni-P e as dez amostras restantes com deposição, conforme descrito no item 4.2.4.3. Das dez amostras cinco passaram pelo tratamento de interdifusão a 400°C durante 2 horas e as amostras restantes, cinco, passaram também pelo tratamento de interdifusão, porém a uma temperatura de 600°C durante 2 horas. O ensaio de tração nas amostras foi realizado na máquina universal de ensaios mecânicos do fabricante Heckert, modelo EDZ-20 na empresa Ciser.

4.2.5 Preparação das amostras após deposição e/ou tratamento térmico

As amostras foram embutidas no equipamento Multifast Black da Struers, no equipamento LaboPress-1 (Struers), durante um tempo de 6 minutos a 15kN de força e temperatura de 180°C e depois resfriado por 4 minutos. Na sequência, as amostras foram lixadas por lixas a base de carbeto de silício (SiC), da mais áspera à menos áspera (P320, P600, P800, P1000 e P1200) todas realizadas no

equipamento LaboPol -21. O polimento, das amostras, foi realizado no equipamento LaboPol – 5 na qual utilizou-se um pasta de diamante de uma micra, álcool etílico 99,5% e feltro. Depois de polidas as amostras foram atacadas com ácido Nital de 2% durante aproximadamente 5 segundos.

4.2.6 Análise da amostra

A caracterização da superfície foi realizada no microscópio óptico Olympus BX60 com auxílio do software AnalySIS. Nesta análise procurou-se avaliar a espessura da camada depositada e também da camada difundida formada.

Para o estudo da propriedade mecânica, dureza Vickers ou Knoop, utilizou-se um durômetro do fabricante Shimadzu, modelo HVM-2, sendo a força aplicada na primeira etapa de 98,07 mN ($HV_{0,01}$), em 5 pontos distantes; na segunda etapa avaliou-se a dureza Vickers com carga de 980,7 mN ($HV_{0,1}$). Foram realizadas cinco indentações em cada região, diâmetro maior, diâmetro intermediário e diâmetro menor, sendo o resultado uma média das amostras que permaneceram no banho durante quatro e cinco horas. A terceira etapa foi avaliada a dureza Knoop cuja carga aplicada foi de 245,2 mN e um tempo de aplicação desta carga de 10 segundos. Foram efetuadas cinco indentações em cada região, diâmetro maior, diâmetro intermediário e diâmetro menor conforme figura 25 e 26. A referência para realizar o ensaio de dureza foi a norma ASTM E384 (ASTM E384, 2011).

Outro estudo realizado procurou identificar as fases presentes na amostra através do equipamento de difração de Raios X do fabricante Shimadzu, modelo DRX-7000, tensão de 40kV, corrente de 20mA, teta – 2 teta de 10° à 80° com variação de 1° por minuto, estando este localizado no LORXI – Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação da UFPR e da quantidade de fósforo presente na camada por intermédio do EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva do fabricante JEOL, modelo JSM 6360LV, também de propriedade da UFPR.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 1ª ETAPA – DEPOSIÇÃO NiP CONFORME ESTUDOS REALIZADOS NA SUPERFÍCIE PLANA

No 1º experimento a deposição apresentou uma camada homogênea ao longo do parafuso sendo a espessura encontrada de 27 e 33 μm , conforme figura 28. No 2º experimento a deposição apresentou-se de forma bem irregular, com porosidade e ramificações diversas. Na região em que a camada apresentava-se homogênea, a espessura da camada formada apresentou uma variação dimensional grande, a qual variou entre 47 e 76 μm (figura 29).

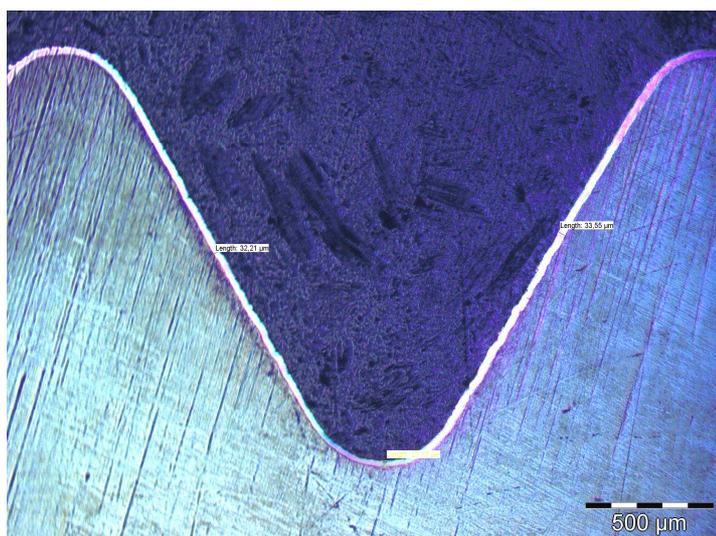


Figura 28 - Imagem parcial do parafuso - toto NiP – ataque nital 2%. Espessura da camada de 27 a 33 μm

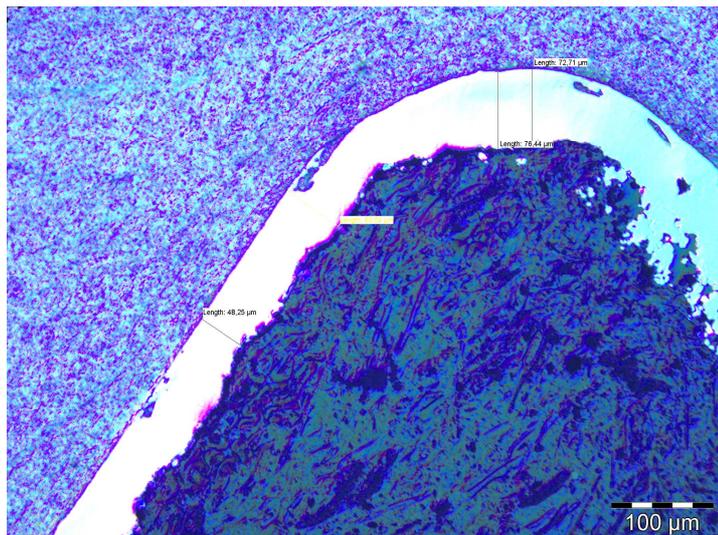


Figura 29 - Imagem parcial do parafuso - toto NiP – ataque nital 2%. Espessura da camada de 48 a 76 μm

Baseado na figura 29 é possível observar uma formação irregular da camada do revestimento, o que leva a concluir que ao elevar a quantidade dos reagentes, para o dobro, mantendo o volume constante resultado encontrado não se apresenta aceitável. Mesmo não tendo sido avaliado o pH da solução, no início e ao longo do experimento, é possível identificar uma provável fonte para o problema identificado. Os resultados obtidos por Liu, Gao e Yang levaram a concluir que o pH sendo alto gera uma instabilidade da solução além disso facilita em muito a reação para a deposição do níquel. Ao observar a figura 29 é possível admitir que o resultado alcançado tenha sido em função do pH elevado, agente redutor elevado e baixa concentração do agente estabilizador. Na figura 30 e 31 é apresentada a imagem da camada após esta ter passado pelo processo de difusão e como resultado foi encontrado uma camada de difusão de aproximadamente 5,7 e 7,5 μm e sendo a camada total de 47 μm .

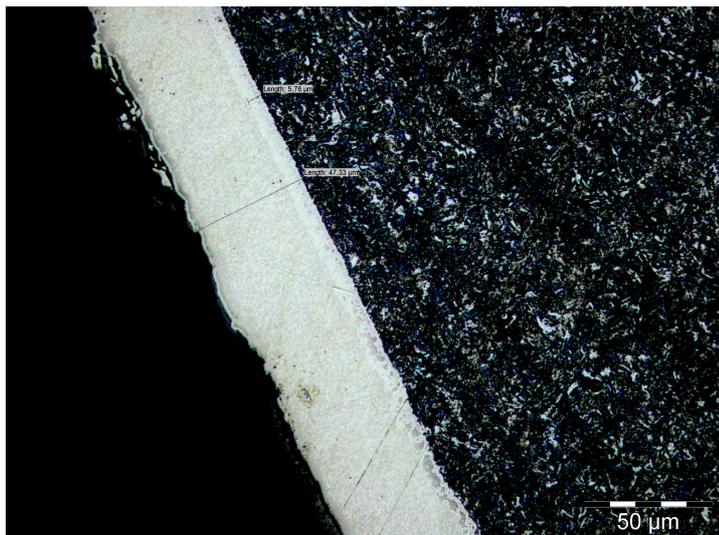


Figura 30 - Imagem parcial do Parafuso – Processo de difusão. Ataque Nital 2%.
Espessura total da camada de 47 μm e difundida 5,76 μm

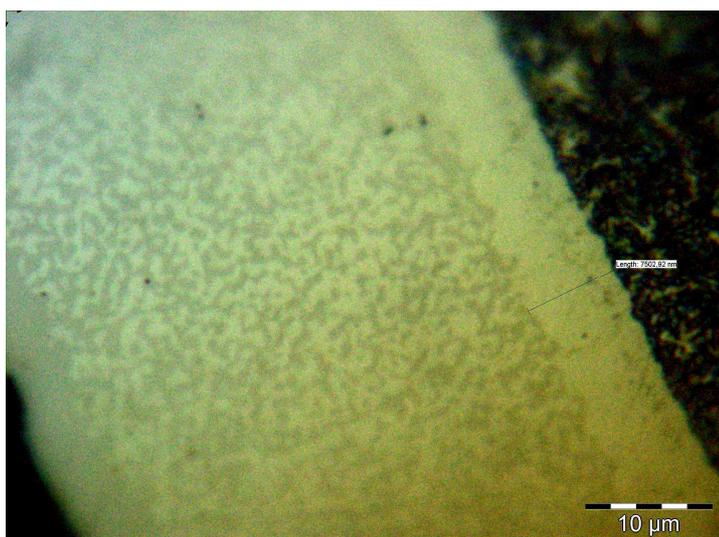


Figura 31 - Imagem parcial do Parafuso – Processo de difusão. Ataque Nital 2%.
Espessura difundida da camada 7,5 μm

Na figura 33 é possível observar o comportamento da dureza ao longo da peça. O resultado mostra uma dureza elevada próxima à superfície externa no revestimento com decréscimo, deste, em direção ao núcleo da peça.

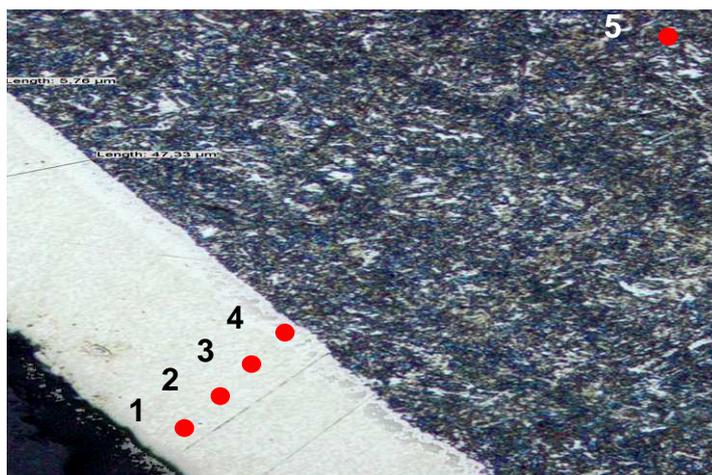


Figura 32 - Imagem ilustrativa para apresentar a posição dos pontos do estudo de dureza

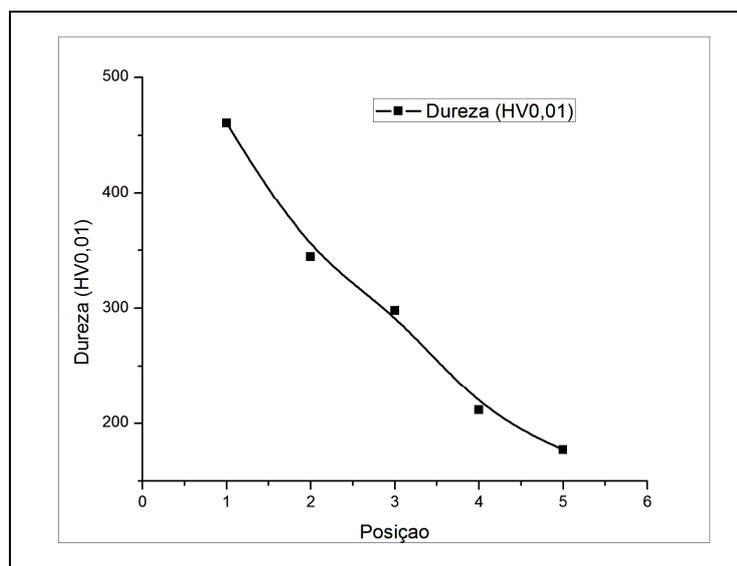


Figura 33 - Gráfico da dureza ao longo do revestimento até o núcleo baseado na figura 32

5.2 2ª ETAPA – DEPOSIÇÃO NiP - POSIÇÃO, DIÂMETRO E TEMPO

Na figura 34 é possível observar o comportamento da espessura da camada, tanto para a rosca na posição vertical como na posição horizontal, em relação ao tempo de permanência da amostra na solução. O resultado observado demonstra que o aumento da espessura do revestimento é crescente e diretamente proporcional ao tempo no qual as amostras são mantidas dentro da solução, independente da posição em que a rosca encontra-se, porém um fato muito relevante e que deve ser levado em consideração é a quantidade de reagentes

presentes na solução após 5 horas de banho, avaliação essa que não foi realizada e pode comprometer a deposição para um tempo maior.

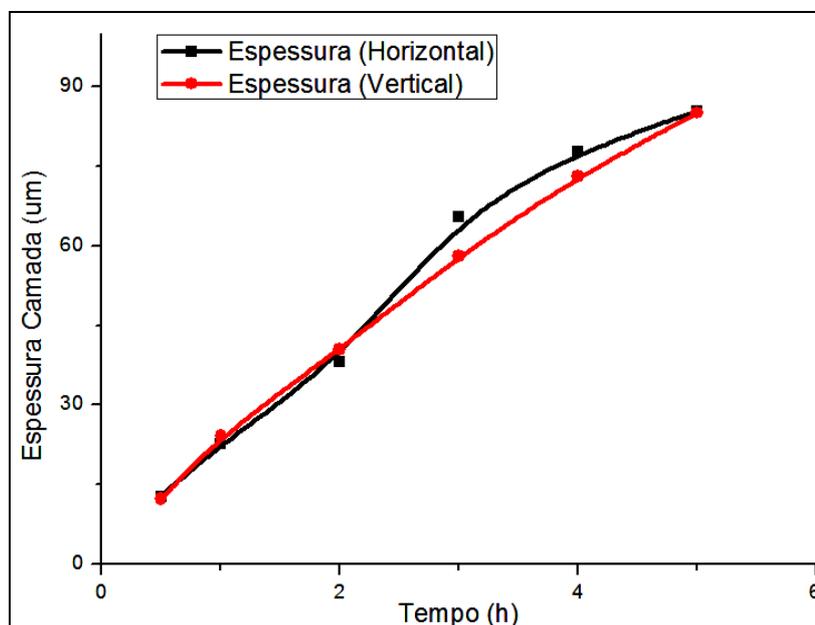


Figura 34 - Gráfico Comprimento da camada pelo Tempo

Analisando o resultado da figura 35 (A), observa-se que a variação da dureza das amostras na posição horizontal para um tempo de 4h e 5h não é significativa, ou seja, é possível realizar a deposição do Ni-P tanto em 4h como em 5h que o valor da dureza encontrado estará dentro da mesma faixa de dispersão. Já a amostra posicionada na vertical, figura 35 (B), apresenta um comportamento da dureza melhor quando realizada a deposição em 4h do que em 5h. Ao analisar os dois gráficos conclui-se que para obter uma dureza mais elevada o tempo de deposição de Ni-P melhor é de 4h.

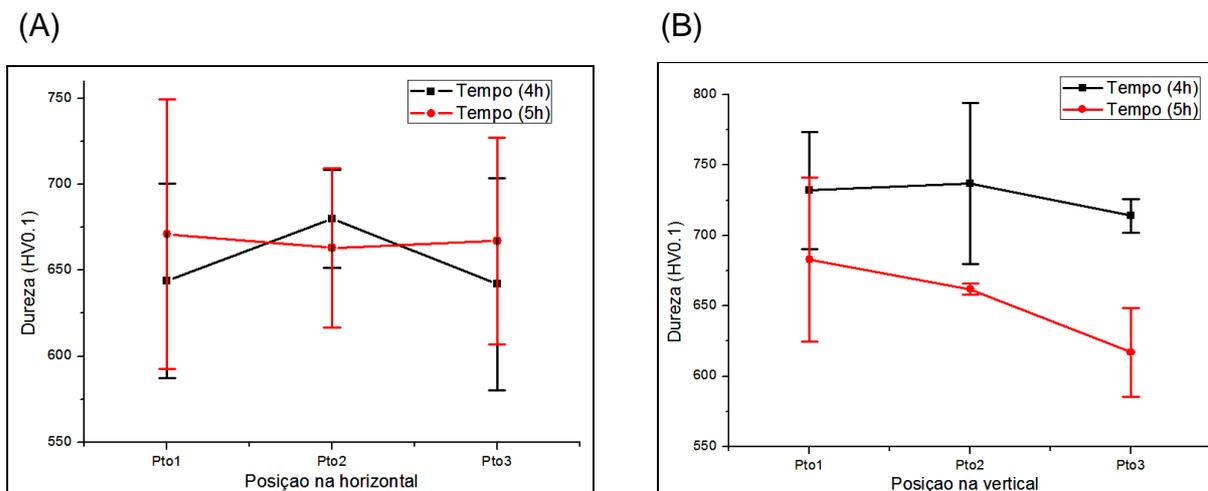


Figura 35 - Gráficos (a) microdureza pela posição das amostras na horizontal (b) microdureza pela posição das amostras na vertical, para tempos de permanência no banho de 4 e 5h

5.3 3ª ETAPA – TRATAMENTO TÉRMICO (INTERDIFUSÃO) POSIÇÃO, DIÂMETRO E TEMPO

Através da figura 36 e figura 37 foi possível analisar os dados obtidos após o tratamento de interdifusão da qual as amostras passaram. Os resultados encontrados ao longo das indentações mostram um valor de microdureza com pequeníssimas variações a partir de 2 horas, excluindo-se as amostras para o tempo de 4 horas que apresentaram uma variação maior. Outro fato bem evidente é a redução da dureza, inicial de 750 a 950 para 500 a 600, a qual ocorreu depois de transcorrido 2h de tratamento e mantendo-se estável ao longo dos tempos seguintes.

Outro resultado importante mostra a influência na formação da espessura da camada difundida com o tempo de permanência das amostras no forno. Baseado na figura 37 foi possível identificar que a espessura da camada difundida na parte externa da rosca, diâmetro maior, apresentou uma espessura maior, ao longo de todos os tempos, do que na parte da rosca diâmetro menor. Esta variação pode ter como origem a aproximação do diâmetro maior com a fonte de irradiação de calor do forno.

Ao analisar a figura 36 conclui-se que para obter uma dureza mais elevada o tempo de tratamento de interdifusão mais adequado será de 4h, porém a variação encontrada na dureza para os tempos de 6 à 10h quando comparado com o tempo de 4h não apresentam grandes diferenças nos valores obtidos. Já o resultado para a camada difundida formada, figura 37, mostra uma espessura crescendo de forma proporcional ao aumento do tempo de tratamento.

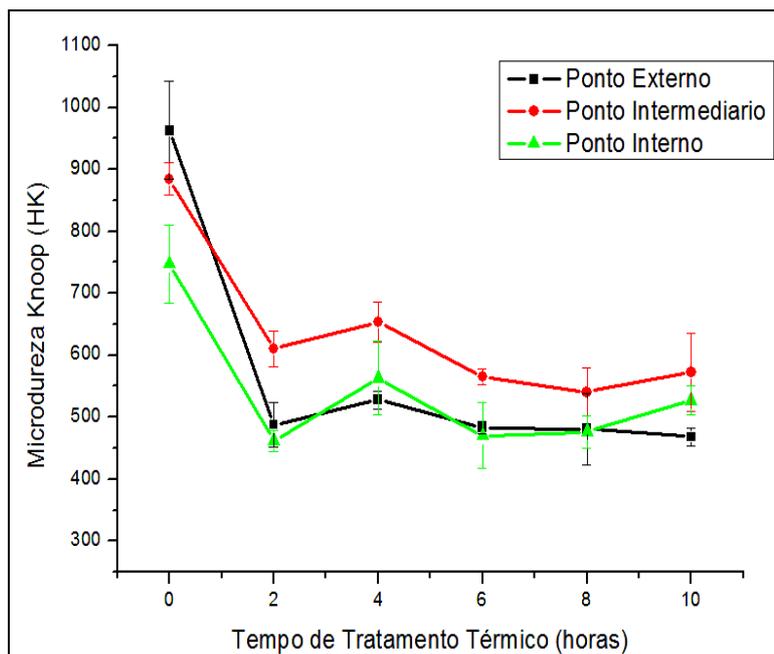


Figura 36 - Microdureza versus Tempo de Tratamento de difusão

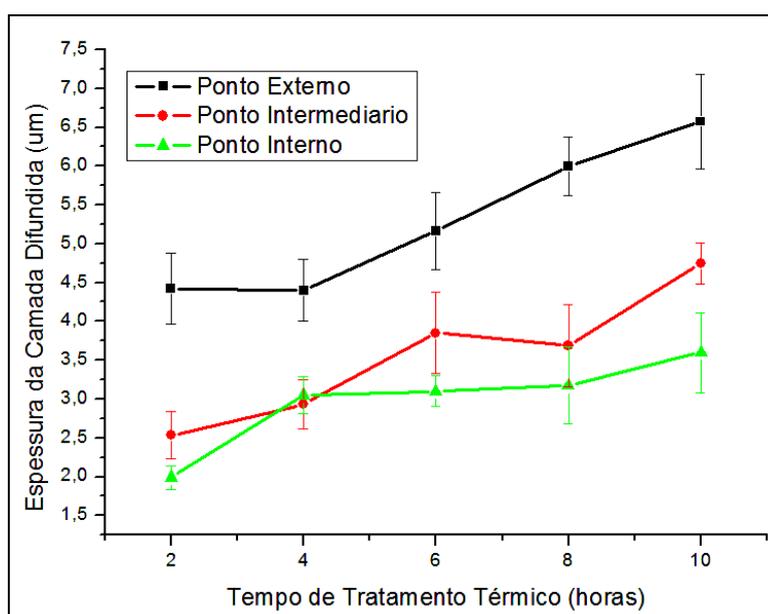


Figura 37 - Espessura da Camada versus Tempo de Tratamento de difusão

5.4 4ª ETAPA – DEPOSIÇÃO NO ELEMENTO DE FIXAÇÃO PARA APLICAR NO PRÉ-SAL

5.4.1 1ª Tentativa

O resultado obtido neste experimento não alcançou a espessura mínima de 75 μm do revestimento conforme exigência para aplicação desejada. Os valores médios encontrados foram para o diâmetro maior de 52 μm , diâmetro intermediário 47 μm e para o diâmetro menor de 38 μm . Um fato muito interessante que fora presenciado ao final do experimento foi a formação de uma camada de níquel no fundo do Becker. Segundo Hamdy et. al., este problema tem origem na baixa concentração do agente estabilizador (tiouréia) utilizado na solução (HAMDY *et al.*, 2008).

5.4.2 2ª Tentativa

O resultado obtido nesta etapa alcançou em parte as exigências da norma ASTM B733. A espessura da camada encontrada foi em média de 96,6 μm . Contudo ao analisar a figura 38 observa-se a formação de três camadas distintas. Para conhecer melhor as três camadas formadas foi necessário realizar uma análise através do EDS.

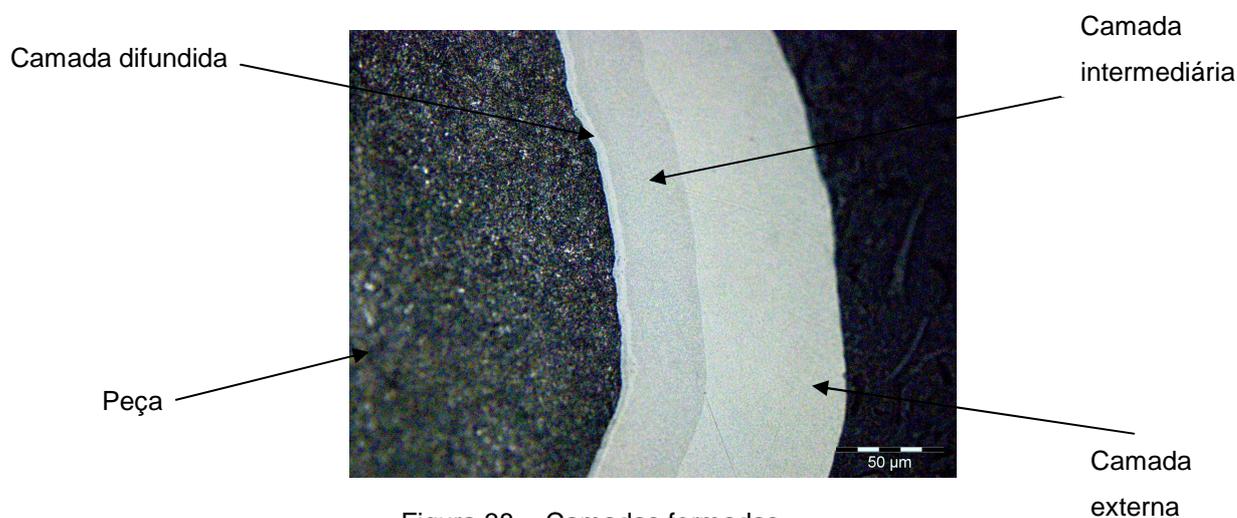


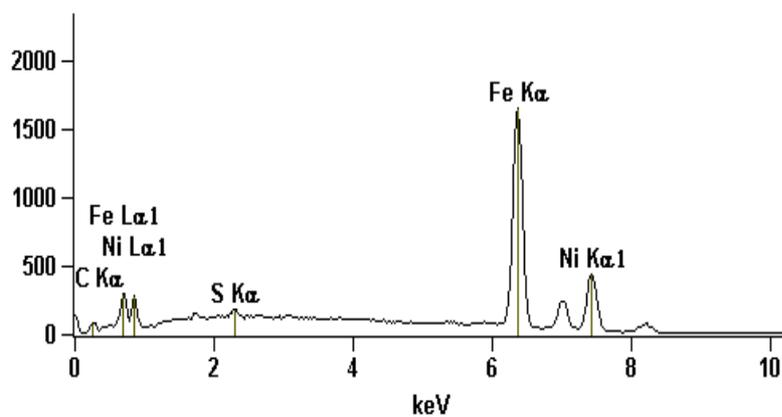
Figura 38 - Camadas formadas

O resultado obtido por EDS figura 37-A mostrou, na camada difundida, a presença de ferro(Fe), carbono(C) e níquel(Ni). Na camada intermediária, figura 37-B, o observado foi a presença de níquel, fósforo e carbono. Na camada externa, figura 37-B, identificou-se a presença de fósforo, níquel e carbono. Na tabela 7 é apresentada o percentual em massa de cada elemento bem como o percentual atômico. Conforme Keong e Sha, 2002, figura 22, a baixa quantidade de fósforo encontrada pode ser ocasionada pela alta temperatura de tratamento de interdifusão e também pelo longo período a que este foi mantido. A tonalidade mais branca da camada em relação à camada intermediária se deve à diferença na quantidade de fósforo presente. Segundo a norma, a quantidade de fósforo presente deveria ser maior que 10% o que não foi alcançado. Na figura 40 é observado o resultado do difratograma de raios-X e tendo sido identificado uma grande presença de NiP, uma pequeníssima quantidade de níquel e também de Ni₃P.

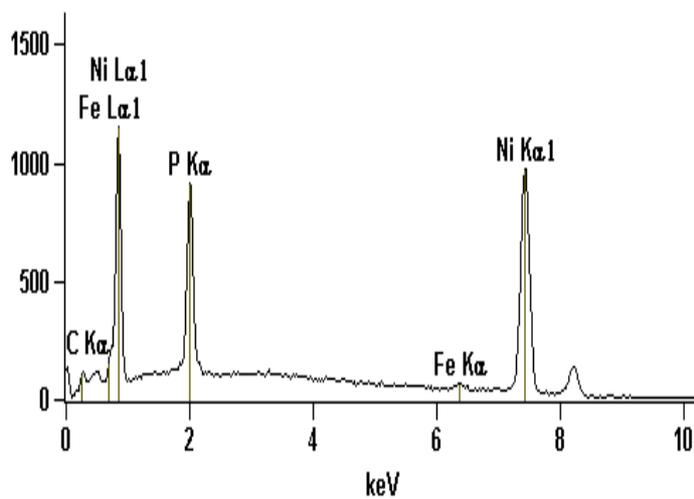
Tabela 7 – Percentual em peso e de átomos presente nas camadas

	Camada Difundida	Camada Intermediária	Camada Externa
% Massa	77,7% Fe 14,2% Ni 8,1% C	8% P 85,7% Ni 6,3% C	4,3% P 89% Ni 6,7% C
% Atômico	61,1% Fe 10,9% Ni 28% C	10,6% P 62,9% Ni 26,5% C	5,3% P 60,1% Ni 34,6% C

(A) Camada difundida



(B) Camada intermediária



(C) Camada externa

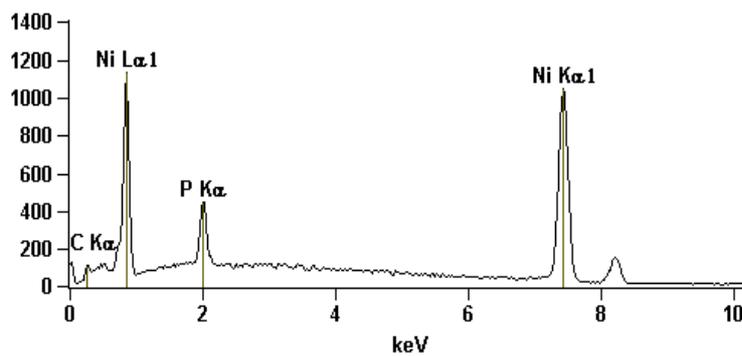


Figura 39 - EDS – (a) camada difundida, (b) camada intermediária e (c) camada externa

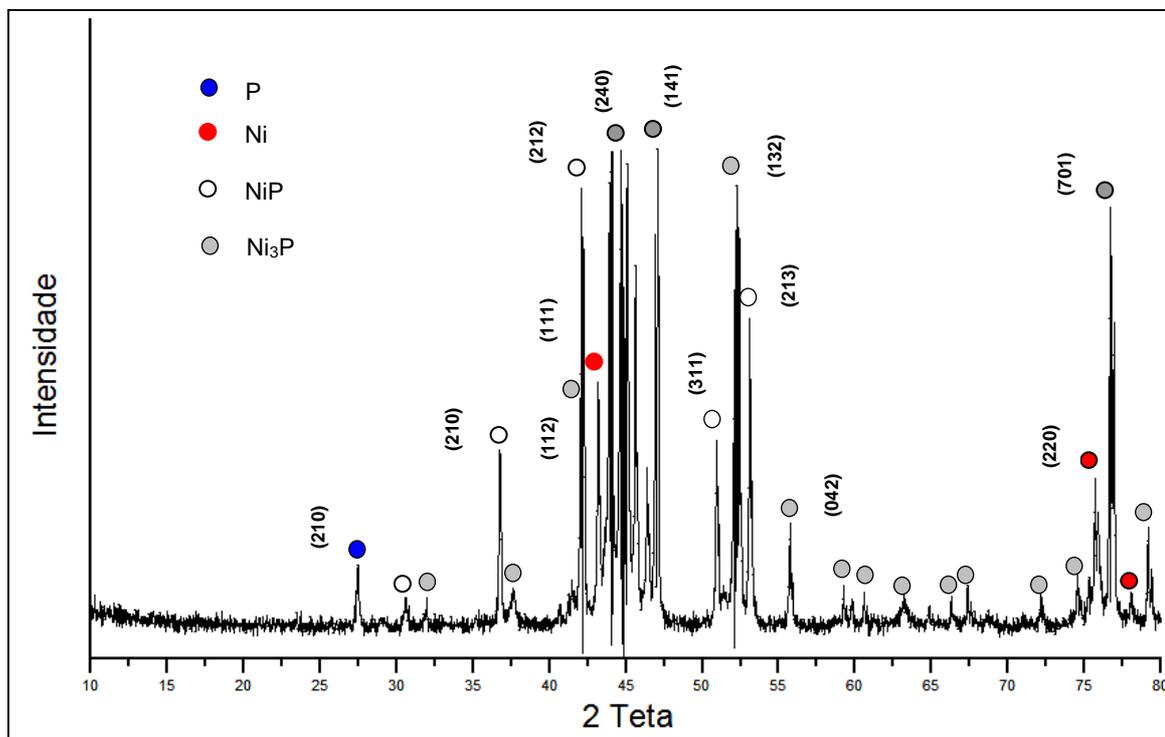


Figura 40 - Difratoograma da amostra

Na figura 41 observa-se a formação uniforme da camada obtida na deposição de Ni-P.



Figura 41 - Imagem da camada uniforme formada de Ni-P

Ao final do processo de deposição da camada de NiP observou-se o aspecto rugoso encontrado na superfície da amostra. Este resultado, segundo Hamdy et. al., se deve a dois reagentes presentes na solução, sendo um deles o agente complexante que em baixas concentrações torna o banho instável e o outro é o agente estabilizador que em baixas concentrações pode ocasionar este problema (HAMDY *et al.*, 2008). Outro fator, conforme norma ASTM B733, é a importância da utilização de um elemento filtrante ao longo do processo de deposição, situação esta não utilizada. Ao analisar todo o processo de deposição alguns fatores podem ter influenciado no aspecto rugoso encontrado na superfície do parafuso. Um fato que pode ter contribuído foi o pH médio de 6 encontrado no banho da 2ª parte do processo de deposição. Outro fato possível foi a utilização de uma nova etapa com a mesma concentração de reagentes da 1ª etapa o que poderia ter ocasionado uma deposição excedente de alguns elementos presentes na solução bem como ocasionado uma reação dos reagentes com a amostra de forma inadequada.

5.4.3 3ª Tentativa

Foi avaliado nesta etapa através do equipamento EDS o percentual em massa de fósforo e também o percentual atômico dos elementos encontrados (tabela 8). Os pontos do estudo estão indicados na figura 42. O resultado apresentado na tabela 8 mostrou que o ensaio alcançou uma quantidade em massa de fósforo bem abaixo dos 10% desejados e também a espessura formada foi inferior a 75µm. A camada de difusão, conforme imagem da figura 42, não foi encontrada. O não controle da quantidade de reagentes presentes na solução durante o processo de deposição pode ter originado a baixa quantidade de fósforo depositada e também a espessura da camada de NiP encontrada foi menor que o pretendido.

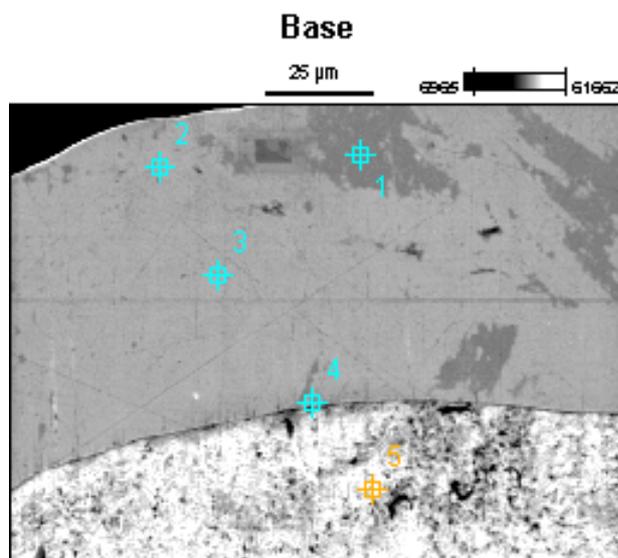


Figura 42 - Ponto de estudo do EDS

Tabela 8 – Percentual em massa e de átomos presente na camada 3ª tentativa

	Pontos de estudo	Carbono	Níquel	Fósforo
% Massa	1	10,8%	83,5%	5,7%
	2	18,2%	76,0%	5,8%
	3	16,4%	79,1%	4,2%
	4	14,0%	79,5%	3,3%
	5	10,7%	-----	-----
% Atômico	1	36,0%	56,7%	7,3%
	2	50,6%	43,2%	6,2%
	3	47,9%	47,2%	4,8%
	4	43,5%	50,4%	4,0%
	5	34,0%	-----	-----

5.4.4 Estudo Comparativo

O resultado do estudo comparativo, figura 43, mostra o que PANAGOPOULOS, PAPACHRISTOS e SIGALAS (1999) já haviam obtido em seu estudo, ou seja, o valor da tensão, seja ela de escoamento ou máxima, não depende

da camada de NiP formada na amostra e sim depende das características físicas e metalúrgicas do material da qual a amostra foi fabricada.

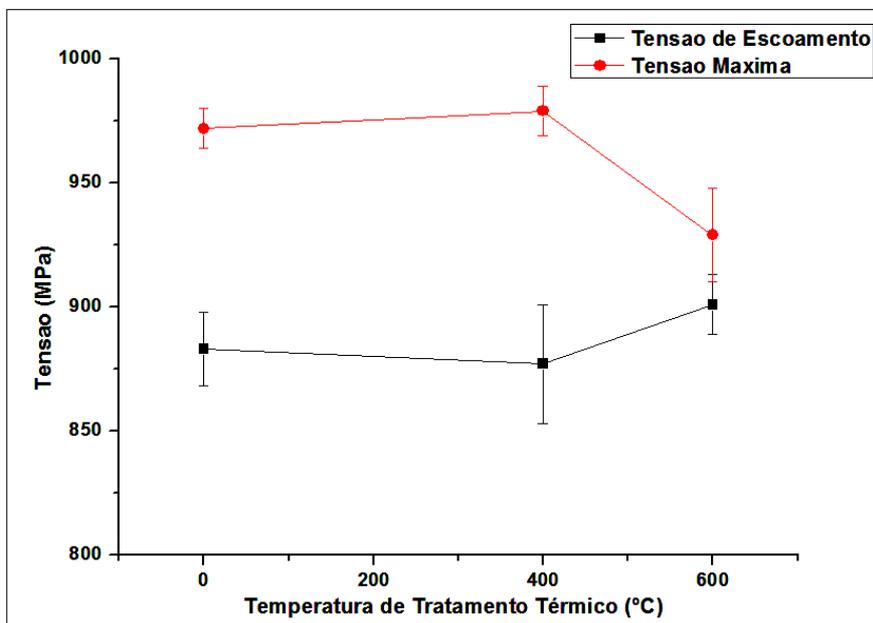


Figura 43 - Comportamento das Tensões de Escoamento e Máxima para as diversas Temperaturas de Tratamento de Interdifusão

6 CONCLUSÃO

O trabalho teve como foco determinar uma sistemática que possibilitasse obter um revestimento uniforme em Ni-P no parafuso que apresentasse um percentual em massa de no mínimo 10% em fósforo e no mínimo 75 μm de espessura.

O resultado do estudo do tempo na deposição do revestimento mostrou que o crescimento da camada depositada é diretamente proporcional ao aumento do tempo em que a amostra permanece mergulhada na solução, porém este não deve ultrapassar 5h porque o banho, neste momento, não apresenta mais reagentes que possibilitem a continuidade da deposição do NiP. No mesmo estudo foi observado que o tempo de deposição do revestimento que proporcionou uma maior dureza da camada depositada foi o tempo de 4h.

A análise do tempo no processo de tratamento térmico de interdifusão na formação da camada difundida mostrou uma variação muito pequena da dureza ao longo dos tempos estudados depois de transcorrido 2h, porém ao analisar o resultado da relação do tempo de tratamento com a espessura da camada difundida encontrada concluiu-se que o crescimento da espessura é diretamente proporcional ao tempo de tratamento ao qual a amostra foi submetida, ou seja, para um tempo de 2h de tratamento a faixa da espessura encontrada foi de 2,0 a 4,5 μm e para um tempo de 10h a espessura obtida foi de 3,5 a 6,5 μm .

Para o estudo comparativo do parafuso sem deposição de NiP, com a deposição e com deposição e posterior tratamento de interdifusão, o resultado mostrou que o valor da tensão obtida não teve influencia da camada depositada e sim das características físicas e metalúrgicas do material da amostra.

No estudo realizado o objetivo principal foi alcançado parcialmente, sendo desejado um percentual em massa de fósforo de 10%, porém o obtido foi de 8%. A espessura deveria ser de no mínimo 75 μm e o valor encontrado foi de 96,6 μm . Para alcançar estes resultados alguns fatores relevantes no processo de deposição deverão ser levados em consideração tais como a temperatura da solução entre 83 e 87°C, o pH da solução mantido em torno de 4,7 e a realização do ensaio em duas etapas com um tempo de permanência da amostra por banho de no máximo 2,5h.

7 BIBLIOGRAFIA

AGARWALA, R.; AGARWALA, V. Electroless alloy/composite coatings: A review. **Sadhana**, v. 28, n. 3, p. 475-493, 2003.

ASM - METALS HANDBOOK. **Volume 4 - Heat Treating** 1991a.

ASM - METALS HANDBOOK. **Volume 13 - Corrosion**. 1991b.

ASTM B733-04. **Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal**. 2009.

ASTM E384. **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**. 2011.

BAKER, H. **Vol. 3 - Alloy phase diagrams**. ed. ASM International, 1992.

BASKARAN, I.; NARAYANAN, T. S. N. S.; STEPHEN, A. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 117-126, 2006.

CARDOSO, C. **Revestimentos de níquel químico para proteção contra corrosão**. 2006. 308 f. (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, São Paulo, 2006.

CEPA. A Origem do Petróleo. 2013. Disponível em: < <http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/historia.html> >. Acesso em: 22.01.2013.

CHOW, Y. M.; LAU, W. M.; KARIM, Z. S. Surface properties and solderability behaviour of nickel-phosphorus and nickel-boron deposited by electroless plating. **Surface and Interface Analysis**, v. 31, n. 4, p. 321-327, 2001.

COVENTYA - STELA MATTANA. Níquel Químico - Características Gerais do Processo. 2012. Disponível em: < <http://www.coventya.com/assets/Technical-Information/Functional/Portuguese/ptniquelquimico.pdf> >. Acesso em: 06.05.2012.

GALVANO. A Niquelação Química no Brasil. 2012. Disponível em: < <http://www.galvano.com.br/cromoduro/cromoduro.htm#8> >. Acesso em: 06.05.2012.

GAWNE, D. T.; MA, U. Structure and wear of electroless nickel coatings. **Materials Science and Technology**, v. 3, n. 3, p. 228-238, 1987.

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

HAMDY, A. S. *et al.* Corrosion behavior of electroless Ni–P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 1, p. 162-171, 2007.

ISO 4527. **Metallic coatings -- Autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings -- Specification and test methods.** 2003.

IVANOV, M. V. Electroless Nickel–Boron–Phosphorus Coatings: Protective and Functional Properties. **Protection of Metals**, v. 37, n. 6, p. 592-596, 2001.

JAPPES, J. T. W.; RAMAMOORTHY, B.; NAIR, P. K. A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni–P deposits. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 169, n. 2, p. 308-313, 2005.

KEONG, K. G.; SHA, W. Crystallisation and Phase Transformation Behaviour of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits and Their Engineering Properties. **Surface Engineering**, v. 18, n. 5, p. 329-343, 2002.

KEONG, K. G.; SHA, W.; MALINOV, S. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 334, n. 1–2, p. 192-199, 2002.

KRISHNAN, K. H. *et al.* An overall aspect of electroless Ni-P depositions—A review article. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 6, p. 1917-1926, 2006.

LIN, K.-L.; HWANG, J.-W. Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of electroless nickel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 76, n. 2, p. 204-211, 2002.

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

MAINIER, F. B. *et al.* COF11-0148 - A Qualidade dos Revestimentos de Ni-P (Níquel-Fósforo) Aplicados em Equipamentos de Produção de Petróleo com Alta Salinidade. 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2011, Caxias do Sul - RS. ABCM- Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas.

MALLORY, G. O. The Electroless Nickel Plating Bath. Electroless Nickel Conference, 1979, Cincinnati. Gardner Publications Inc, May, 1979. p.20.

OFFICE, U. S. P., MINJER *et al.* **Electroless Deposition of Nickel.** n. PI 2.929.742, Mar 22, 1960.

NEIVA, E. G.; SILVA, C. W. M. E.; W. SADE, J. R. T. B. **Avaliação da Resistência à Microabrasão de Recobrimentos Químicos de Ni-P e Ni-P/Al₂O₃.** 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. In: Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006. p. 4986 - 4997.

PANAGOPOULOS, C. N.; PAPACHRISTOS, V. D.; SIGALAS, C. Tensile behaviour of as deposited and heat-treated electroless Ni-P deposits. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 11, p. 2587-2600, 1999.

PETROBRAS-ANM. Árvore de Natal Molhada (ANM). Disponível em: < <http://memoria.petrobras.com.br/curiosidades/petroles/arvore-de-natal-molhada#.UStjVnkvkpM> >. Acesso em: 25.02.2013.

PETROBRAS. Atuação no Pré-Sal. 2012. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/tecnologia-e-pesquisa/atuacao-no-presal/> >. Acesso em: 22.02.2012.

PETROLEOETC. Árvore de Natal Molhada (ANM). 2010. Disponível em: < <http://www.petroleoetc.com.br/fique-sabendo/arvore-de-natal-molhada-anm/> >. Acesso em: 25.02.2013.

PETUKHOV, I. V. Of the mechanism governing the growth of electrolessly deposited nickel-phosphorus coatings. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 43, n. 1, p. 34-41, 2007.

RIEDEL, W. Electroless nickel plating. p. 311, 1991.

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

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

SAVINAR, M. A Vida após o Fim do Petróleo (Life After The Oil Crash). 2005. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/destaques/2005/crise-petroleo-peak-oil.htm> >. Acesso em: 22.02.2012.

SONG, J. Y.; YU, J. Residual Stress Measurements in Electroless Nickel Plated NiP Films. v. 415, p. 167 - 172, Aug. 2002.