

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

KAROLLYNE STÉFFANE CORREIA

**COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E À CORROSÃO
ENTRE FIXADORES CADMIADOS E FIXADORES REVESTIDOS
COM NÍQUEL-FÓSFORO**

CURITIBA

Julho - 2014

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

KAROLLYNE STÉFFANE CORREIA

**COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E À CORROSÃO
ENTRE FIXADORES CADMIADOS E FIXADORES REVESTIDOS
COM NÍQUEL-FÓSFORO**

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

Orientador: Prof. Ricardo Diego Torres, Ph. D

CURITIBA

Julho – 2014

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

C824c
2014

Correia, Karollyne Stéffane
Comparação da resistência mecânica e à corrosão entre fixadores
cadmiados e fixadores revestidos com níquel-fósforo / Karollyne Stéffane
Correia ; orientador, Ricardo Diego Torres. – 2014.
71 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Curitiba, 2014
Bibliografia: f. 69-71

1. Engenharia mecânica. 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Confiabilidade
(Engenharia). 4. Cádmiio. 5. Níquel. 6. Fósforo. I. Torres, Ricardo D., 1961-.
II. Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD 20. ed. – 620.1

Este trabalho é dedicado à Ciser, por acreditar que a ciência auxilia no desenvolvimento da indústria.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pois Ele me deu forças para seguir em frente.

Aos meus pais, Josué e Marli, por me amarem desde o primeiro instante e terem contribuído desde a educação básica e ao incentivo que continuam me dando.

Às minhas avós Renilda e Rosi (in memoriam) pelo carinho dedicado de toda uma vida.

À minha irmã, amigos e colegas de curso pelos bons momentos de descontração e compartilhamentos.

Meu agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Ricardo Diego Torres, na realização deste trabalho. Aos demais professores do curso, pelo conhecimento compartilhado.

À D. Jane, secretária do curso, pela disposição sempre presente.

À empresa Ciser, por acreditar e incentivar a realização deste trabalho.

Agradeço a todos que me incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”

(Albert Einstein)

RESUMO

Uma das principais dificuldades da extração de petróleo em águas profundas é o meio extremamente agressivo no qual os componentes, em sua maioria metálicos, estão submetidos. Para contornar esta situação é necessário revestir o aço com proteção contra à corrosão, e nesse cenário, a cadmiação é hoje uma das escolhas mais usadas pelo segmento de óleo e gás. Entretanto o cádmio é um elemento tóxico e cancerígeno e adicionalmente, o processo de eletrodeposição do cádmio pode causar a fragilização por hidrogênio no fixador, levando a uma falha com danos irreparáveis ao meio ambiente. Atualmente estão sendo estudados vários revestimentos e processos alternativos para substituição da eletrodeposição do cádmio e dentre eles está o níquel químico, revestimento que já é utilizado em equipamentos para extração de petróleo, porém ainda não para fixadores. Para melhorar a adesão do NiP é necessário um pós tratamento térmico de interdifusão, no qual é formada uma camada de Ni₃P entre o revestimento e o substrato. A temperatura de interdifusão é muito próxima a temperatura de revenimento e o alto tempo de exposição causa a diminuição da resistência mecânica do fixador que é temperado e revenido, por isto este trabalho propõe a substituição da têmpera e revenimento pela austêmpera, com objetivo de obter um fixador que combine alta resistência e tenacidade equivalente a classe L7 da norma ASTM A 320 revestido com NiP interdifundido. Os fixadores foram fabricados com SAE 4140, austemperados a 380 ° C durante 1 hora e revestidos com NiP e submetido ao tratamento térmico a interdifusão a 600 ° C durante 12 horas. Para verificar o resultado do tratamento térmico as amostras foram submetidas a testes de tração e impacto de (-101 ° C). Verificou-se também a microestrutura via metalografia óptica e eletrônica. Constatou-se que a austêmpera produz uma microestrutura bainítica a partir do núcleo para a superfície do material. No ensaio de tração a amostra austemperada mostrou resistência à tração satisfatória com boa ductilidade, entretanto o ensaio de Charpy revelou um comportamento frágil-dúctil da bainita em temperatura abaixo de zero. Portanto, a austêmpera não é o tratamento térmico ideal para produzir fixadores da classe L7, mas com pequenas mudanças no processo de têmpera e revenimento é possível obter fixadores da classe L7 ASTM A320 revestidos com NiP interdifundido.

Palavras chaves: níquel químico, cádmio e fixadores classe L7 ASTM A320.

ABSTRACT

It is known that one of the main difficulties of extracting oil from deep waters is extremely aggressive environment. The materials that can resist off shore operation are most metals. One can either use noble metals such duplex stainless steel or less noble metal coated with corrosion resistant coating. One of the coating used for corrosion protection is based on Cadmium passived with Cr^{6+} . Cadmium coatings provide a good protection for the metal but there are few challenges to overcome. Cadmium is deposited onto the metal surface by electroplating, consequently, it can provoke hydrogen embrittlement. Moreover, cadmium is carcinogenic. One of the alternatives for replacing cadmium is the Ni-P coating. The Ni-P coating provides barrier corrosion protection. One of the problems of Ni-P deposits is the interdiffusion heat treatment that must be make in order to creat metallurgical bonding between the coating and the steel substrate. This interdiffusion is performed at temperatures higher the steel tempering temperature. One approach to lessen this disadvantage is by doing austempering instead tempering prior to Ni-P deposition process. This work proposes to replace the quenching and tempering by austempering and substitution of cadmium for Ni-P coating to obtain fasteners with high mechanical resistance and high toughness meeting attending the requirements of the class L7 as standard ASTM A 320. The fasteners made with SAE 4140 are austempering at 380°C for 1 hour and covered with Ni-P and submitted interdiffusion heat treatment at 600°C for 12 hours. To check the result of the heat treatment the specimens were submitted to testing tensile and impact to (-101°C). It was also verified microestrutra via optical and eletronic metallography . It found that the austempering produce a bainitic microstructure from the core to the surface of the material. In the tensile test there was a decrease of the tensile in sample quenched and tempered coated with Ni-P, and this decrease was expected due to the heat treatment of interdiffusion. Austempering samples showed satisfactory tensile strength of 1020 MPa and elongation of 16%, indicating good ductility but show brittle-to-fragile behaviour at -101 °C. So, the asutempering is not the bet heattreat for attending class L7, but with few changes in the quench and tempering process is possible make fasterner with class l7 and covering with interdiffusion NiP.

Key Words: Electroless Nickel, Cadmium, fasternes L7 ASTM A320

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 CONTEXTUALIZAÇÃO	17
2.1 OBJETIVOS.....	18
2.1.1 Objetivo Geral	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 REVESTIMENTOS DE CÁDMIO E ALTERNATIVAS PARA A SUA SUBSTITUIÇÃO.....	19
3.2 REVESTIMENTOS DE NÍQUEL-FÓSFORO (NIP).....	22
3.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM FIXADORES.....	26
3.4 CARACTERÍSTICAS DA BAINITA.....	31
3.5 CARACTERÍSTICAS DA MARTENSITA.....	35
3.6 A NORMA ASTM A 320.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS.....	38
4.2 MÉTODOS.....	38
4.2.1 Têmpera e revenimento	40
4.2.2 Austêmpera	43
4.2.3 Revestimento de NiP	45
4.2.4 Eletrodeposição de Cádmio	45
4.2.5 Caracterização Microestrutural	46
4.2.6 Propriedades mecânicas	46
4.2.7 Ensaio de névoa salina	47
5 RESULTADOS	48
5.1 MICROESTRUTURA.....	48
5.1.1 Resultado do Tratamento Térmico	48
5.1.2 Resultado do Revestimento	50
5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	53
5.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO OU CHARPY.....	60
5.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO.....	64
6 CONCLUSÃO	67
REFERÊNCIAS	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma célula para deposição eletrolítica de cádmio em substrato de aço.....	20
Figura 2: Micrografia do revestimento de cádmio em parafuso de aço-carbono.....	21
Figura 3: Espectro de difração de raio-X para diferentes composições de NiP	24
Figura 4: Diagrama de fases metaestáveis de NiP	25
Figura 5: Gráfico que mostra o aumento da tensão de tração a medida que aumenta o tempo de exposição ao H ₂ em diferentes condições de tratamento térmico.	26
Figura 6: Diminuição da ductilidade a medida que aumenta o tempo de exposição ao Hidrogênio.....	27
Figura 7: Diagrama esquemático, mostrando a difusão de H em uma peça com substrato de aço com revestimento por proteção catódica de anôdo de sacrifício. ..	28
Figura 8: (a) Normalmente as falhas por fragilização ocorrem logo abaixo da cabeça do parafuso. Mas em outras ocasiões a falha pode ocorrer em outras regiões, sob condições específicas (b).....	29
Figura 9: Fratura transgranular com presença de partícula de segunda fase ocorrida em fixador de alta resistência.....	30
Figura 10: Fratura transgranular de um aço temperado e revenido submetido a presença de hidrogênio.....	31
Figura 11: Desenho ilustrativo das morfologias da bainita	33
Figura 12: Imagens de microestruturas de bainita superior, evidenciando o aspecto de “pena de ave”.	33
Figura 13: Imagem de microestrutura de uma bainita inferior através de microscopia eletrônica de transmissão.....	34
Figura 14: Fluxograma da matriz experimental.	40
Figura 15: Ciclo térmico de tempera e revenimento empregado no SAE 4140. O ciclo “1” é a normalização para homogeneização da microestrutura do material com objetivo de melhorar o resultado da têmpera. O ciclo “2” é a têmpera realizada em óleo e o ciclo “3” o revenimento.	42

Figura 16: gráfico TTT para o aço SAE 4140.....	42
Figura 17: Forno de Austêmpera para resfriamento em sal fundido.	43
Figura 18: Ciclo térmico de austêmpera empregado no SAE 4140. O ciclo “1” é a normalização para homogeneização da microestrutura do material com objetivo de melhor o resultado da têmpera. O ciclo “2” é a austêmpera com resfriamento em banho de sal fundido a 380°C durante 1 hora para difusão e formação da bainita...44	
Figura 19: Desenho do corpo de prova para ensaio de tração, conforme ASTM A370.	46
Figura 20: Corpos de prova para ensaio de Charpy com entalhe em V.....	47
Figura 21: Microestrutura do núcleo da amostra austêmpera. As setas indicam a presença de ferrita. Aumento 1000X.....	48
Figura 22: Microestrutura da amostra temperada e revenida com revestimento de NiP sem interdifusão. Aumento 1000X.....	49
Figura 23: Microestrutura da amostra temperada e revenida com revestimento de NiP com interdifusão a 600°C. Aumento 1000X.....	49
Figura 24: Microestrutura do núcleo da amostra temperada e revenida, revestida com cádmio. Aumento 1000X.	50
Figura 25: Detalhe do revestimento de NiP depositado sobre o filete do fixador. A camada depositada é uniforme e homogênea. Aumento 40x.	51
Figura 26: Espessura da camada de NiP com interdifusão a 600°C. Aumento de 500x.	51
Figura 27: Detalhe da camada de interdifusão para a amostra que recebeu o revestimento de NiP com interdifusão a 600°C. A camada média foi de 3,74 microns. Aumento de 1000x.	52
Figura 28: Detalhe da ausência de camada interdifundida para a amostra que recebeu NiP e não passou pelo pós-tratamento de interdifusão. Aumento de 1000x.	52
Figura 29: Detalhe da camada de cádmio. Aumento 500x.....	53
Figura 30: Resultado da tensão máxima para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.....	54

Figura 31: Resultado da tensão de escoamento para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.	54
Figura 32: Resultado do alongamento para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.	55
Figura 33: Resultado da redução de área para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.	55
Figura 34: Gráfico para ilustrar a diferença de energia de ativação entre a bainita, obtida por austêmpera, e a martensita, obtida por têmpera.	56
Figura 35: Resultado da tensão máxima para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.	57
Figura 36: Resultado da tensão de escoamento para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.	57
Figura 37: Resultado do alongamento para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.	57
Figura 38: Resultado da redução de área para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.	58
Figura 39: Fractografia da amostra austemperada. Aumento de 20x.	59
Figura 40: Fractografia da amostra temperada e revenida. Aumento de 20x.	59
Figura 41: Fractografia da região central da amostra austemperada. Aumento de 3000x.	60
Figura 42: Fractografia da região perimetral da amostra austemperada. Aumento de 5000x	60
Figura 43: Resultado do ensaio de Charpy.	61
Figura 44: Resultado do ensaio de Charpy em temperatura ambiente, mostra que a bainita apresenta maior tenacidade do que a martensita.	62
Figura 45: Amostra austemperada testada em temperatura ambiente. Lábios de cisalhamento bem definidos. Aumento de 20x.	62
Figura 46: Amostra austêmpera testada em temperatura ambiente. Detalhe da fratura dúctil conformação de <i>dimples</i> . Aumento de 2.000x.	62

Figura 47: Amostra austemperada testada em temperatura criogênica. Modo de fratura frágil e facetado. Aumento de 20x.	63
Figura 48: Amostra austemperada testada em temperatura criogênica. Modo de fratura frágil e facetado com detalhe da fratura transgranular. Aumento de 2.000x..	63
Figura 49: Parafuso temperado e revenido, revestido com cádmio. Antes do ensaio de névoa salina.	65
Figura 50: Parafuso temperado e revenido, revestido com cádmio. Após o ensaio de névoa salina	65
Figura 51: a) Parafuso revestido com NiP sem interdifusão. b) Parafuso revestido com NiP com interdifusão a 600 °C. Antes do ensaio de névoa salina.	65
Figura 52: a) Parafuso revestido com NiP sem interdifusão. b) Parafuso revestido com NiP com interdifusão a 600 °C. Após do ensaio de névoa salina.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de possíveis revestimentos para substituição do cádmio.	22
Tabela 2: Resumo dos requisitos da norma ASTM A320 – classe de resistência L7.	37
Tabela 3: Especificação de matéria prima para o grau de resistência L7 e especificação química do SAE 4140.	38
Tabela 4: composição química do banho de NiP.	45
Tabela 5: Parametros de processo utilizados na cadmiação.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
AlZn	Alumínio-Zinco
ASM	Society for Materials Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Carbono
°C	Celcius (unidade de medida de temperatura)
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
DRX	Difração de Raio-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Manganês
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
NiB	Níquel-Boro
NiCo	Níquel-Cobalto
NiP	Níquel-fósforo
NiW	Níquel-Tungstênio
P	Fósforo
PTFE	Politetrafluoretileno
S	Enxofre
SAE	Society of Automotive Engineers
Si	Silício
Sn	Estanho
TiN	Nitreto de Titânio
T+R	Têmpera e Revenimento
Zn	Zinco

1 INTRODUÇÃO

É conhecido que uma das principais dificuldades da extração de petróleo em águas profundas é o meio extremamente agressivo no qual os componentes, em sua maioria metálicos, são submetidos. Desta forma poucos revestimentos são capazes de oferecer uma proteção efetiva contra a corrosão acelerada. A proteção mais utilizada hoje pelo segmento de óleo e gás para fixadores é a cadmiação seguida de cromatização, que além de oferecer proteção contra corrosão ainda apresenta boa lubricidade. Porém, o cádmio é um elemento tóxico e cancerígeno e, adicionalmente, o processo de eletrodeposição do cádmio pode causar a fragilização por hidrogênio do fixador. Este problema pode trazer conseqüências graves e irreparáveis para o meio ambiente, caso ocorra a falha de um fixador em campo. Atualmente, estão sendo estudados vários revestimentos e processos alternativos para substituição da eletrodeposição do cádmio. O níquel químico é um revestimento que é utilizado em equipamentos para extração de petróleo, porém ainda não para fixadores e sua proteção contra corrosão do tipo barreira e para obter uma melhor aderência do revestimento ao substrato e conseqüentemente um aumento da resistência à corrosão é necessário realizar um pós tratamento térmico à 600°C por 12 horas, chamado de interdifusão, o qual pode causar a diminuição da resistência mecânica do fixador, visto que este é revenido em temperatura próxima a de interdifusão. Neste contexto, este trabalho propõe a substituição da têmpera e revenimento pela austêmpera, com objetivo de obter um fixador revestido com NiP interdifundido, que combine alta resistência mecânica e tenacidade conforme a norma ASTM A 320 classe de resistência L7. Para verificar o resultado do tratamento térmico de austêmpera foi realizado ensaio de análise microestrutural (microscopia ótica e eletrônica de varredura), tração e Charpy conforme requisitos da norma ASTM A 320 e a substituição da cadmiação por níquel químico será avaliada através do ensaio de névoa salina¹.

¹ É um ensaio de corrosão acelerada em meio salino (NaCl) com temperatura e densidade de névoa controlado conforme norma ASTM B 117. O ensaio permite de forma relativamente rápida validar ou comparar revestimentos ou materiais com resultado de resistência a corrosão em horas.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO

O revestimento de NiP pode ser descrito como uma solução sólida de fósforo em uma matriz de níquel e para melhorar a sua aderência ao metal base é necessário realizar um pós tratamento térmico, denominado de interdifusão.

Diversos autores mostram que a melhor camada interdifundida ocorre a 600°C durante 12 horas e para tornar possível este pós tratamento de interdifusão para um fixador fabricado com aço SAE 4140 temperado e revenido para uma dureza de 32 HR_C, sem afetar as propriedades mecânicas, é necessário que seja elaborada uma nova rota de tratamento térmico, visto que a temperatura empregada no tratamento de interdifusão é igual ou superior àquela utilizada no revenimento, realizado por volta de 600°C.

Diferentemente da cadmiação, o revestimento de NiP é depositado sem a aplicação de corrente elétrica, visto que a composição do banho é autocatalítica. O princípio da deposição será melhor detalhado no capítulo 2.2.

A principal vantagem do revestimento de cádmio é a excelente lubricidade e por este motivo ele é tão utilizado para juntas aparafusadas, justamente por evitar que ocorra o engripamento após a montagem do conjunto parafuso e porca. Em contrapartida, o processo de cadmiação pode ocasionar fragilização por hidrogênio, havendo a necessidade de um pós tratamento térmico de desfragilização, que se não for corretamente realizado, pode ocasionar o aumento de resistência mecânica do fixador, acarretando em uma fragilização por perda de ductilidade. Estima-se que a falha de componentes fragilizados, pode ocorrer com tensões 40% abaixo da tensão de tração (REDDY et. Al., 2001). Este ponto é tão importante para fixadores que foi dedicado um tópico para detalhar este mecanismo de falha no capítulo 2.3.

Além de excelente lubricidade, o revestimento de cádmio também apresenta excelente resistência à corrosão com mecanismo de *proteção catódica* por ânodos de sacrifício ². O revestimento de NiP também apresenta excelente propriedade de lubricidade e sua resistência à corrosão é equivalente ao revestimento de cádmio;

² Esta proteção baseia-se no fato de existir um metal que possui potencial de corrosão mais baixo e, como tal, ser corroído durante a reação.

entretanto sua vantagem é que seu mecanismo de proteção ocorre por formação de barreira³.

2.1 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma rota de tratamento térmico que permita a utilização do Níquel Químico (NiP) em substituição ao cádmio, atendendo a classe de resistência L7 da norma ASTM A 320.

Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Austemperar fixadores de aço SAE 4140.
- b) Avaliar a resistência mecânica dos fixadores com NiP austemperados e temperados e revenidos.
- c) Testar a resistência à corrosão do NiP e comparar com a resistência à corrosão de fixadores cadmiados.

³ Proteção no qual o filme depositado forma uma barreira que isola a superfície do aço das soluções ou eletrólitos. Sua composição química, normalmente, impede reações anódicas ou catódicas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 REVESTIMENTOS DE CÁDMIO E ALTERNATIVAS PARA A SUA SUBSTITUIÇÃO

Os primeiros registros da utilização de cádmio são para proteção à corrosão de peças da indústria aeronáutica. A escolha do cádmio se deu em função da sua excelente resistência à corrosão aliada ao baixo coeficiente de atrito, alta ductilidade e soldabilidade. Além da proteção contra a corrosão, a grande vantagem do revestimento de cádmio é a excelente lubricidade devido ao baixo coeficiente de atrito. Essas duas propriedades auxiliam na montabilidade de juntas aparafusadas.

Em meados dos anos 70, os pesquisadores descobriram que o cádmio é um elemento extremamente tóxico à biosfera, assim como ao homem; podendo causar anemia, deformações ósseas e alteração da composição do sangue, devido ao seu efeito cancerígeno. (ZHIRNOV et. al., 2003)

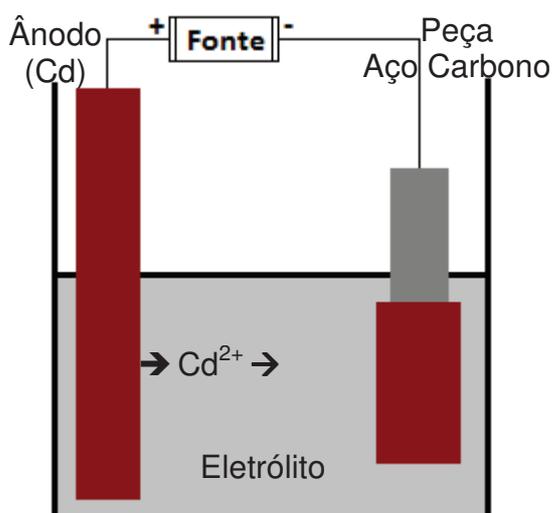
A cadmiação é um processo de eletrodeposição, ou seja, é uma reação eletroquímica que envolve uma interface entre um sólido e uma solução, onde ocorre transferência de cargas de origem elétrica. A transferência de cargas pode ser por um processo catódico, no qual uma espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo ou o processo anódico de transferência de carga, no qual uma espécie é oxidada pela remoção de elétrons para o eletrodo. (PONTE, 2008)

A solução eletrolítica para deposição do cádmio pode ter diferentes composições, mas normalmente as indústrias de galvanoplastia utilizam duas principais soluções: banhos eletrolíticos ácidos ou banhos eletrolíticos alcalinos à base de cianeto. Normalmente, os banhos a base de cianeto são os mais utilizados devido ao alto poder de penetração e alta qualidade dos depósitos obtidos. (MARDER, 2002)

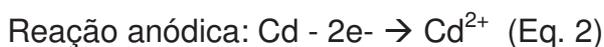
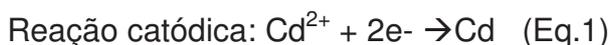
A figura 01 ilustra uma célula para deposição de Cd em um substrato de aço, onde os íons cádmio (Cd^{2+}) presentes no banho são reduzidos por meio de uma corrente elétrica e depositados na superfície metálica de uma peça ligada ao pólo negativo (anodo). (MAINIER et. al., 2006)

O cádmio é um revestimento de sacrifício, visto que seu potencial eletroquímico é mais negativo que o do aço, ou seja, ele é preferencialmente corroído em relação ao substrato, mesmo quando o revestimento é danificado e pequenas áreas do substrato são expostas.

Figura 1: Esquema de uma célula para deposição eletrolítica de cádmio em substrato de aço.

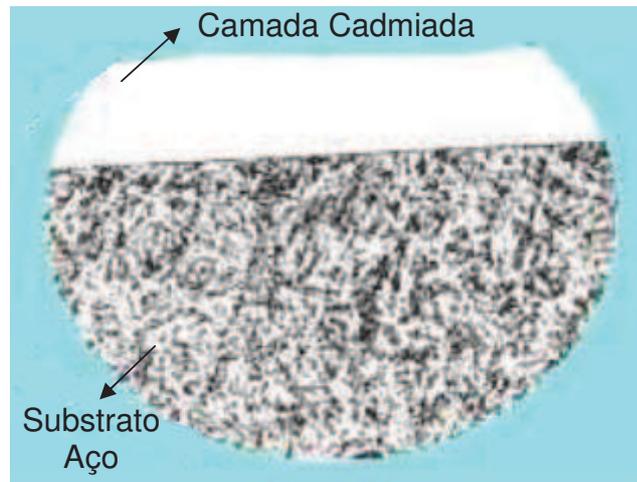


As reações catódicas e anódicas referentes à deposição de cádmio e à dissolução do anodo são apresentadas nas equações 1 e 2.



A espessura da camada de cádmio depositada sobre o substrato de aço (figura 2) e suas propriedades dependem dos parâmetros de processo: densidade de corrente, concentração de sais, temperatura do banho, distância entre os eletrodos, agitação, pH, natureza do metal base (cátodo) e dos aditivos usados como abrillantadores, etc.

Figura 2: Micrografia do revestimento de cádmio em parafuso de aço-carbono.



Fonte: Mainier et. al., 2006

Após o processo de deposição, a peça cadmiada passa por uma passivação, com soluções cromatizantes ou formulações passivadoras. A passivação tem por objetivo aumentar a proteção anticorrosiva da camada depositada através da presença do cromo hexavalente. (MARDER, 2002)

Existem muitos revestimentos que podem substituir o cádmio, porém a sua adequação irá depender de um estudo detalhado da peça a ser revestida para a escolha da melhor opção. Este estudo deverá levar em conta a complexidade da peça e sua precisão dimensional, já que o cádmio com uma fina camada (3 a 30 μm) promove elevada resistência à corrosão. Na tabela 01 é possível verificar algumas opções de revestimentos para substituição ao cádmio propostas por Brooman.

Tabela 1: Lista de possíveis revestimentos para substituição do cádmio.

Alternativas para substituição do Cádmio
Revestimentos organometálicos (com Al,Zn)
Al+Mg
NiP, NiB ou NiW (electroless)
Ni
NiCo + PTFE
Ligas de Sn
Ligas de Zn
TiN

Fonte: Brooman, 2000.

Os revestimentos de AlZn (organometálicos), assim como os de PTFE (Teflon) já são utilizados em fixadores, principalmente na indústria de óleo e gás. Entretanto o custo deste revestimento é mais elevado do que a cadmiação.

3.2 REVESTIMENTOS DE NÍQUEL-FÓSFORO (NiP)

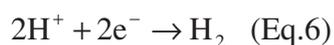
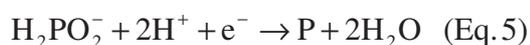
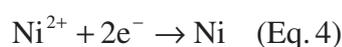
O revestimento de NiP é amplamente utilizado em várias cadeias produtivas. Na indústria automotiva é aplicado em componentes do freio devido a sua alta resistência ao desgaste. Atualmente tem sido aplicado em equipamentos e estruturas na exploração de petróleo devido à sua elevada resistência à corrosão, que pode durar mais de 20 anos.

O processo de revestimento é autocatalítico, em inglês é chamado de *electroless*. Assim como a eletrodeposição é uma reação de redução, entretanto sem a utilização de energia elétrica sendo a reação motivada por um agente redutor. (KRISHNAN et. al., 2006)

Os banhos para deposição de NiP são obtidos a partir de banhos de sais de sulfato de Ni e hipofosfito de sódio, sendo este último o agente redutor. (CARDOSO, 2006)

A limitação, ou desvantagem deste revestimento são as falhas prematuras que podem ocorrer decorrente de porosidade que possam existir na camada.

Conforme a norma ASTM B733 o nome mais adequado para este revestimento seria *autocatalytic nickel-phosphorus* ou em tradução livre, autocatalítico, visto que a reação ocorre sem aplicação de corrente elétrica externa, conforme equações de 3 a 6.

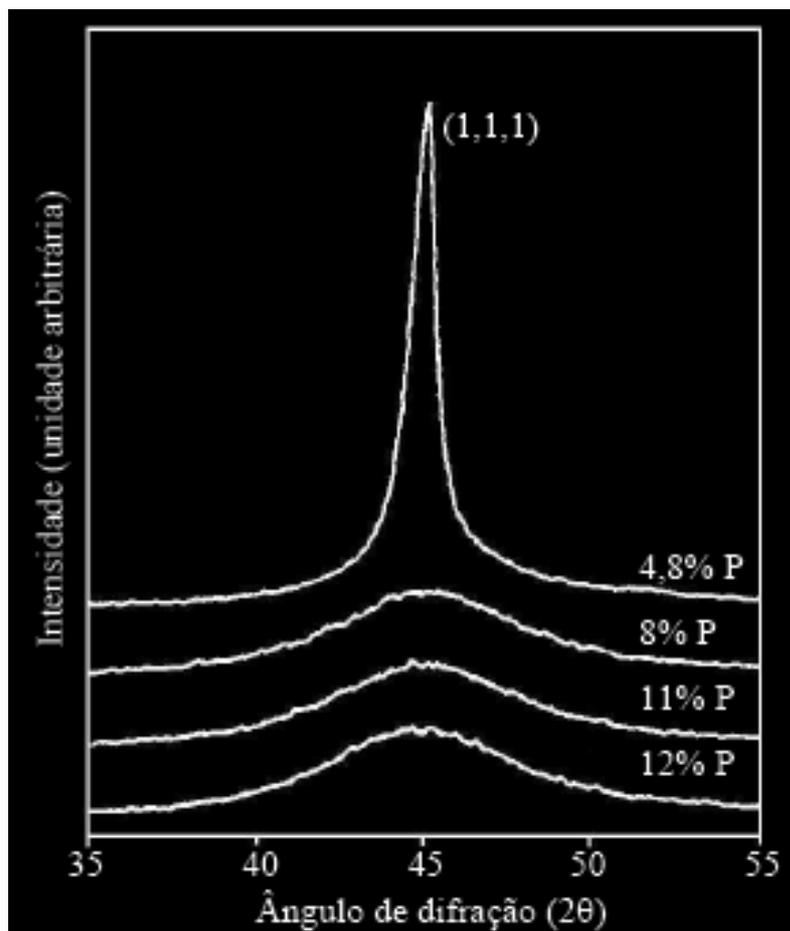


O revestimento de NiP pode ser descrito como uma solução sólida de fósforo numa matriz de níquel. Quando depositado, encontra-se em um estado metaestável, ora microcristalino, ora amorfo; de acordo com o percentual de P de sua composição química.

É quando está com a estrutura amorfa que se obtém a melhor resistência à corrosão, visto que a ausência de contornos de grão, que são regiões suscetíveis ao início de corrosão devido a segregação de impurezas e formação de descontinuidades superficiais. (CARDOSO, 2006)

Na figura 03, um espectro de DRX apresentado por Lo et. al., mostra que somente para teores baixos de P, com cerca de 4,8% em peso, é que se tem um pico de direção cristalina bem definido em (1,1,1). Para teores entre 8 e 12% em peso de P, o revestimento se mostrou com comportamento amorfo.

Figura 3: Espectro de difração de raio-X para diferentes composições de NiP .

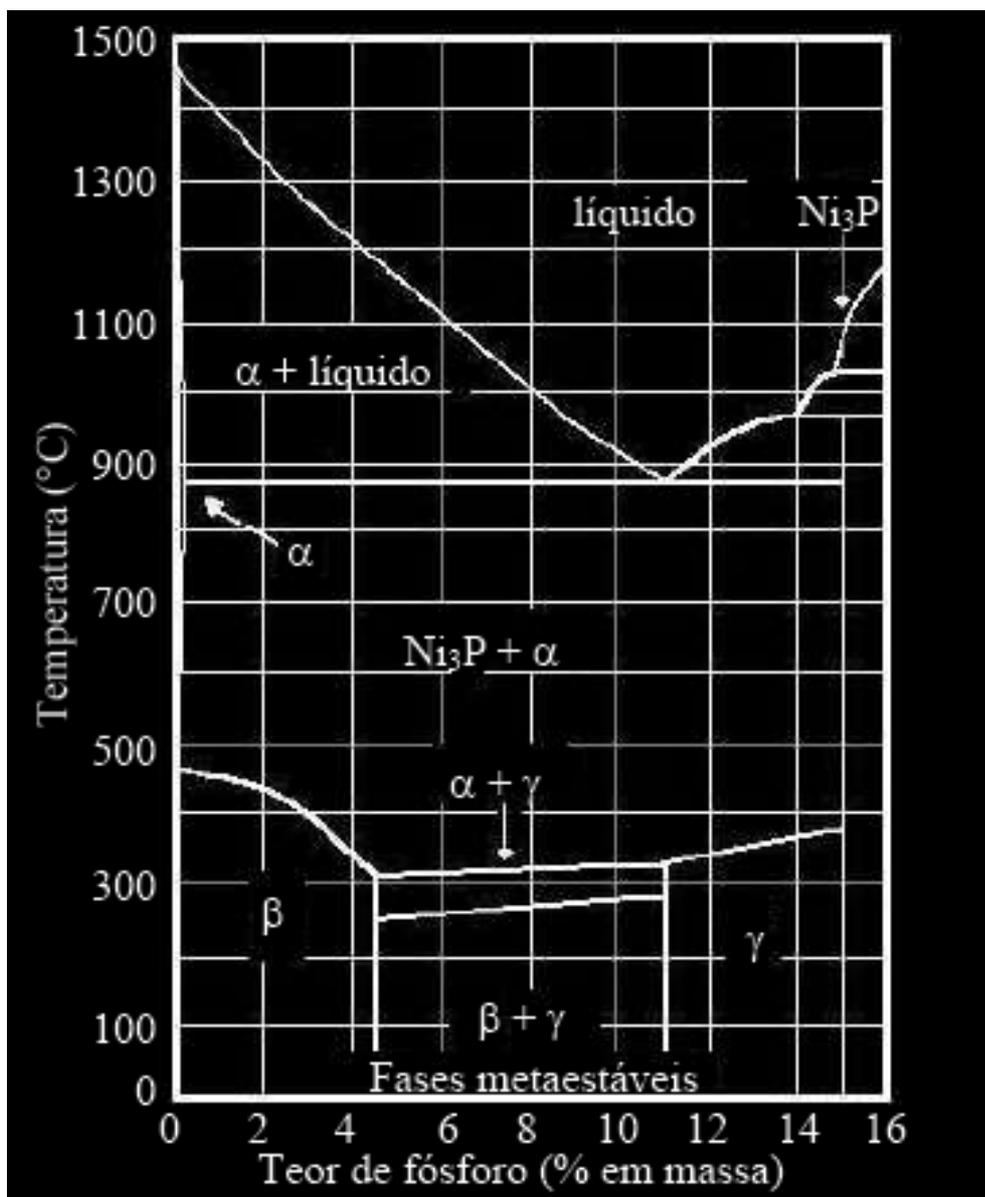


Fonte: Lo et. al,1994

Sabendo e entendendo que o NiP é uma estrutura metaestável foi construído um diagrama de fase metaestável, apresentado por Ducan, no qual é possível verificar a existência de 3 fases em temperatura ambiente, β , $\beta+\gamma$ e γ . Este diagrama pode ser visto na figura 4.

A fase beta é constituída por uma solução sólida cristalina com até 4,5% em peso de P na matriz de Níquel, enquanto que a fase gama, completamente amorfa, pode conter de 11 a 15% em peso de P e entre 4,5% e 11% em peso de P coexistem as fases beta e gama, no qual entre 250°C e 290°C, a fase beta se converte a alfa-Ni que se precipita na forma de finas partículas e acima de 330°C, as fases gama e beta remanescentes se convertem em alfa Ni e Ni₃P. (KEONG et. al., 2002)

Figura 4: Diagrama de fases metaestáveis de NiP .



Fonte: DUCAN, 1996.

O Ni_3P é a fase presente na camada interdifundida entre o revestimento e o substrato e formado, portanto, durante o processo térmico de interdifusão, no qual ocorre a migração de Ni para o substrato. A camada interdifundida melhora a resistência mecânica do revestimento, pois melhora a adesão dele ao substrato, além de apresentar alta resistência à corrosão, sendo uma proteção a mais para o substrato. A interdifusão ainda melhora a resistência à corrosão da camada de NiP,

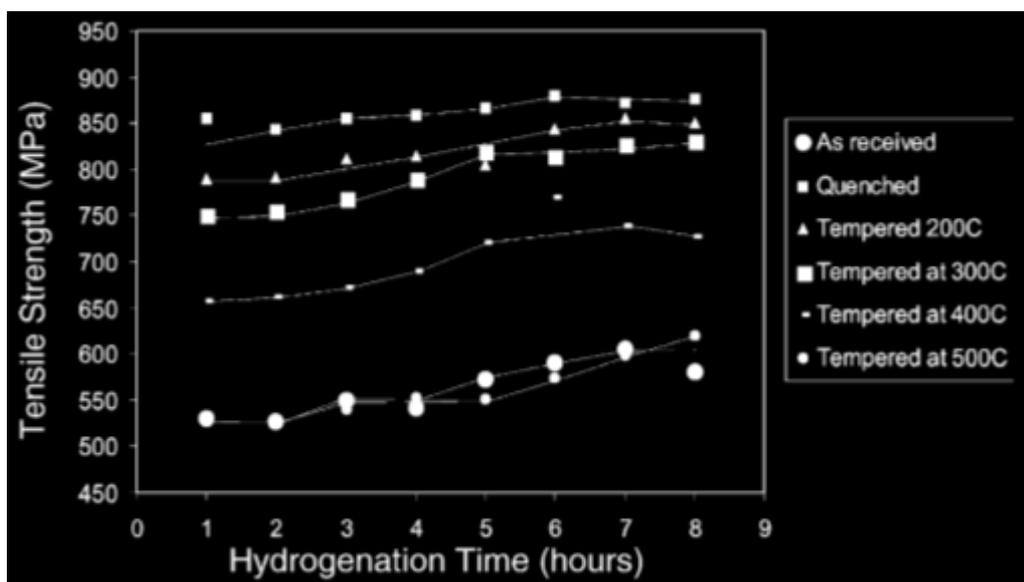
pois durante o processo térmico há formação de um filme protetor passivo composto de óxido de Ni, cuja finalidade é selar qualquer poro existente. (CARDOSO, 2006)

3.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM FIXADORES

A fragilização por hidrogênio pode causar a falha prematura do parafuso em tensões 40% menor do que o especificado, pois a presença deste elemento no aço aumenta a tensão de tração com grande perda de ductilidade, e quanto maior for o tempo de exposição do aço à este elemento, maior será o dano, conforme mostra os gráficos do estudo de Siddiqui, nas figuras 05 e 06.

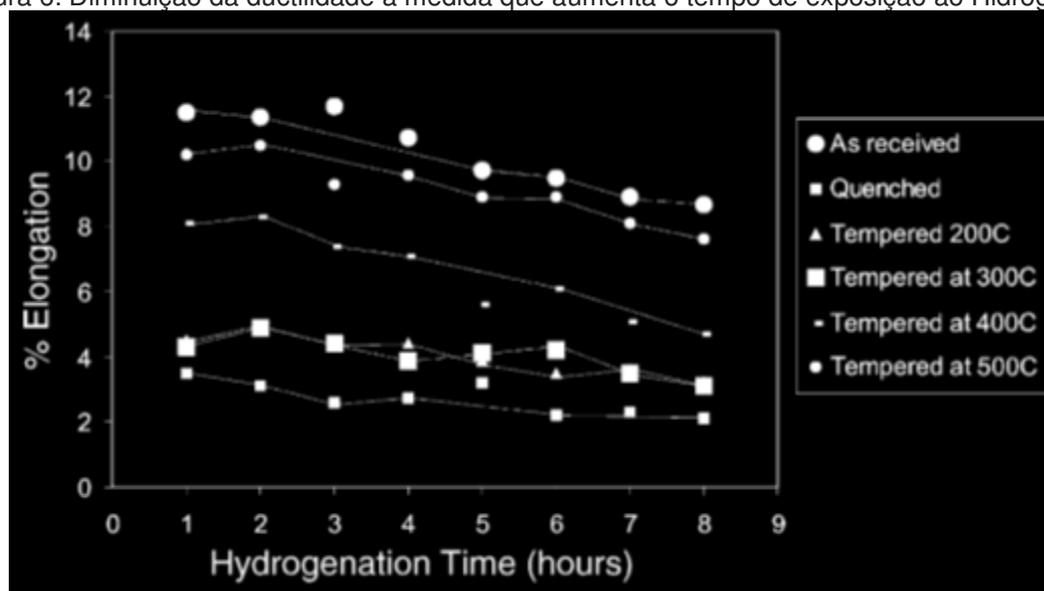
Na figura 05 é possível perceber que há um aumento da tensão de tração quanto maior é o tempo de exposição ao hidrogênio. Essa condição é mais sensível na amostra que foi revenida à 400°C. Esse aumento de resistência mecânica acarreta em perda de ductilidade conforme pode ser visto na figura 06. A exposição de 8 horas do aço ao hidrogênio acarreta em um decréscimo de 50% da ductilidade do aço.

Figura 5: Gráfico que mostra o aumento da tensão de tração a medida que aumenta o tempo de exposição ao H₂ em diferentes condições de tratamento térmico.



Fonte: Siddiqui et. al, 2005

Figura 6: Diminuição da ductilidade a medida que aumenta o tempo de exposição ao Hidrogênio.

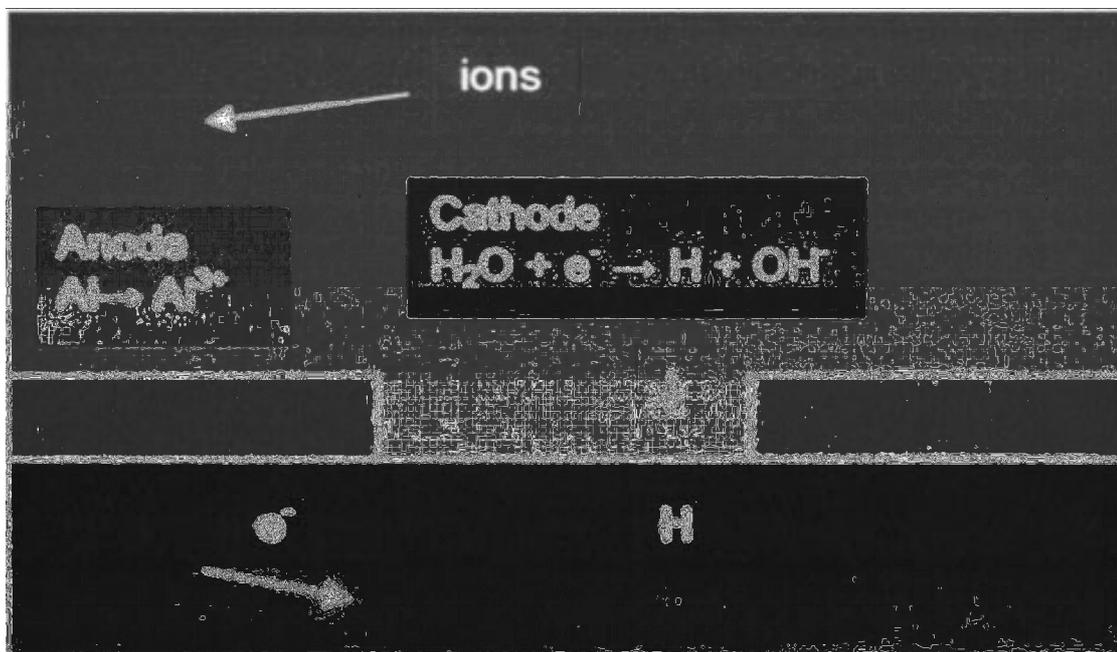


Fonte: Siddiqui et. al, 2005

A difusão de hidrogênio pelo substrato de aço ocorre normalmente durante o processo de eletrodeposição, por este motivo é utilizado o pós tratamento de alívio de tensões chamado de desidrogenação. Entretanto, revestimentos como o cádmio, que tem função de sacrifício e não de barreira, ainda podem sofrer um fenômeno chamado de “refragilização” devido a absorção de hidrogênio durante a corrosão do revestimento. Esse fenômeno é fortemente influenciado pelo potencial de corrosão do revestimento, assim como suas propriedades de barreira. (CHALAFTRIS et. al., 2005)

A “refragilização” ocorre porque há a absorção de H quando revestimentos de sacrifício estão em serviço, levando a fratura prematura da peça. Esse mecanismo de “refragilização” foi ilustrado na figura 7 e é extremamente crítica, visto que a peça passa a ser inutilizada. (CHALAFTRIS et. al., 2005)

Figura 7: Diagrama esquemático, mostrando a difusão de H em uma peça com substrato de aço com revestimento por proteção catódica de ânodo de sacrifício.

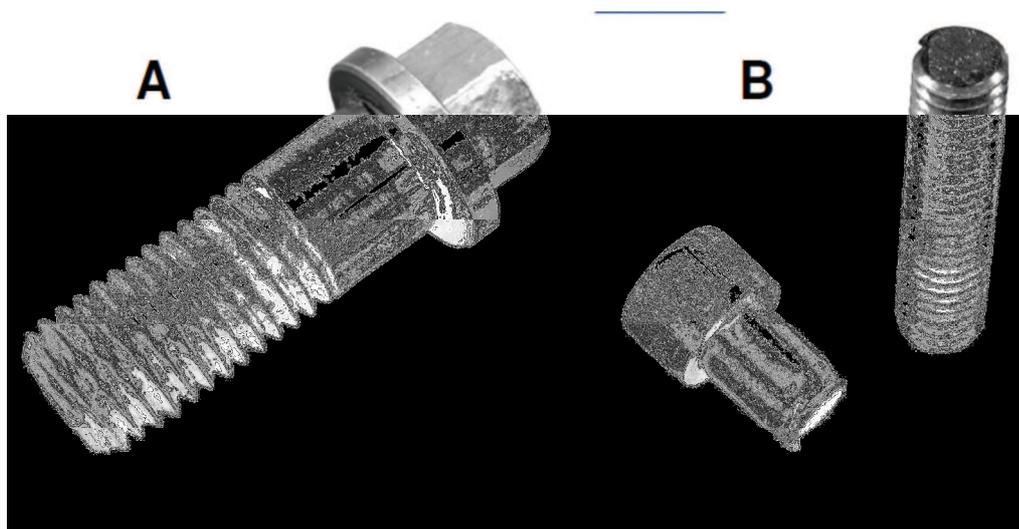


Fonte: Siddiqui et. al, 2005

Revestimento de cádmio é utilizado para facilitar o assentamento de juntas aparafusadas, pois apresentam boas características lubrificante além de excelente resistência a corrosão. Entretanto, tem sido observado a falha de componentes com tensões 40% abaixo da tensão de tração, causada pela absorção de hidrogênio. (REDDY et. al., 2001)

Ainda conforme Reddy, a falha do parafuso costuma ocorrer não somente pelo dano que os átomos de H causam na microestrutura, mas também por concentração de tensão proveniente de defeitos do processo de fabricação. As regiões mais propícias para defeitos em parafusos são o raio de transição entre o corpo do parafuso e a cabeça e também no raio do fundo do filetes, como exemplifica a figura 8.

Figura 8: (a) Normalmente as falhas por fragilização ocorrem logo abaixo da cabeça do parafuso. Mas em outras ocasiões a falha pode ocorrer em outras regiões, sob condições específicas (b).



Fonte: Fastenal Engineering & Desing Support

Muitas vezes, o alívio de tensões para desidrogenação, realizado em temperaturas por volta de 180°C a 200°C com tempos que variam de 5 a 12 horas, não é suficiente para remover todo hidrogênio oriundo do processo de deposição. Esta situação somada a outros defeitos de fabricação podem levar a falha prematura do componente, como é demonstrado na figura 8, que mesmo com o alívio de tensões, houve a combinação de defeitos de usinagem no fundo do filete somado à fragilização, evidenciada pela fratura transgranular, conforme mostrado na figura 09.

Figura 9: Fratura transgranular com presença de partícula de segunda fase ocorrida em fixador de alta resistência fabricado com aço maraging⁴.

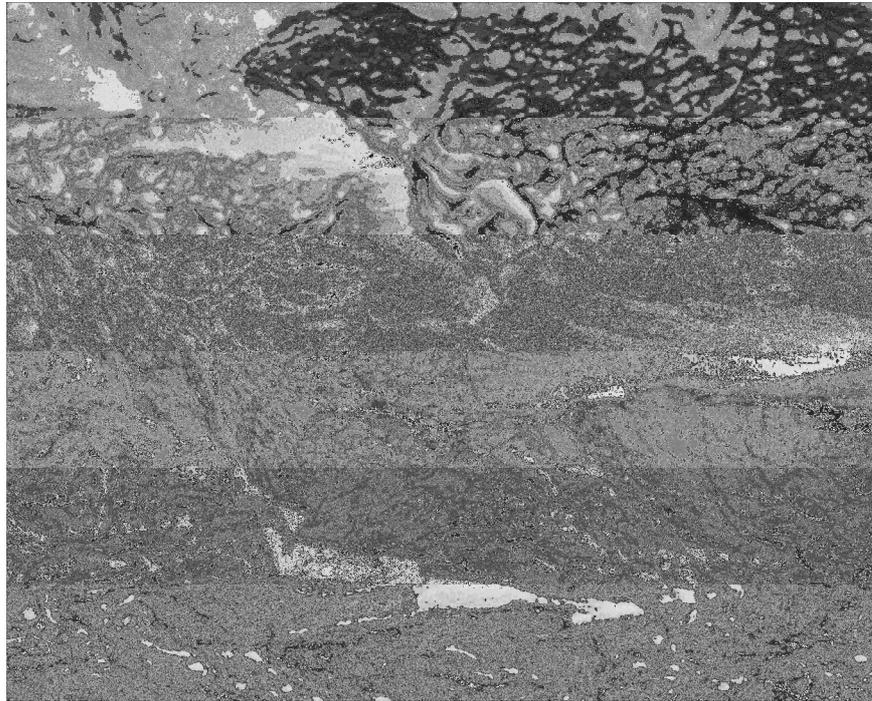


Fonte: Reddy et. al., 2001

A superfície de fratura em aços que sofreram fragilização por hidrogênio costumam apresentar um modo misto de fratura. O estudo de Siddiqui mostra que há facetas de clivagem misturadas com *dimples*, conforme figura 10. Segundo o autor o modo de fratura irá variar com o tempo de exposição ao hidrogênio, assim, como a quantidade de defeitos no material, inclusões são um exemplo.

⁴ Aço maraging é uma classe especial de aços com baixo carbono e alta resistência, isto porque seu endurecimento se dá por uma reação metalúrgica que não envolve a participação do carbono, mas sim a precipitação de compostos intermetálicos que ocorre em temperatura próxima a 480 °C. O nome Maraging vem do inglês, da junção das palavras *martensite* e *aging*. Comercialmente este tipo de aço pode alcançar tensão de escoamento entre 1030 a 2420 MPa. Seu principal elemento de liga é o Ni e ainda pode conter cobalto, molibdênio e titânio.

Figura 10: Fratura transgranular de um aço temperado e revenido submetido a presença de hidrogênio.



Fonte: Sidiqui et. al, 2005

3.4 CARACTERÍSTICAS DA BAINITA

Os estudos de Davenport e Bain identificaram pioneiramente uma estrutura que não era perlita e não era martensita. Em homenagem a Bain, esta estrutura foi nomeada bainita. A bainita nada mais é que agregados de ferrita e cementita (ou outros carbonetos no caso de aços ligados na forma não lamelar. (COLPAERT, 2008)

A transformação bainítica ocorre através do tratamento térmico de austêmpera. Esse processo tem início com a austenitização do aço, seguido por uma decomposição da austenita em ferrita e carbonetos e, conseqüente, formação de bainita.

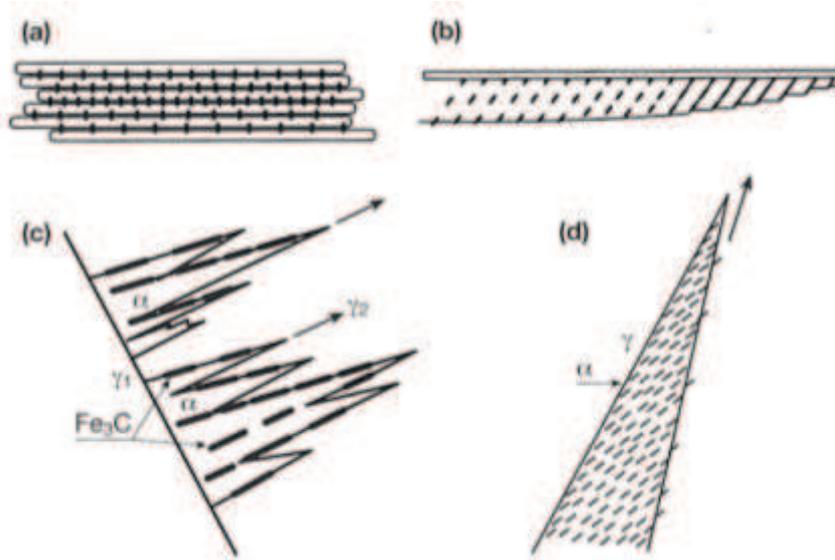
A bainita é uma microestrutura resultante da decomposição da austenita. Esta decomposição ocorre em temperatura superior à temperatura de transformação

martensítica e abaixo da transformação perlítica, por meio de resfriamento isotérmico. Sua formação é um processo concomitante que envolve difusão, assim como na formação da perlita, e forças de cisalhamento, como na formação de martensita. A bainita é um agregado não lamelar de ferrita e carbonetos com uma morfologia acicular ditada pela ferrita (COBOS et. al., 2007)

Da mesma forma, a bainita pode ser classificada em bainita superior e inferior, de acordo com a faixa de temperatura em que se forma e suas características microestruturais. A classificação é importante devido às diferenças em suas propriedades mecânicas, morfológicas e modo de formação. (COLPAERT, 2008)

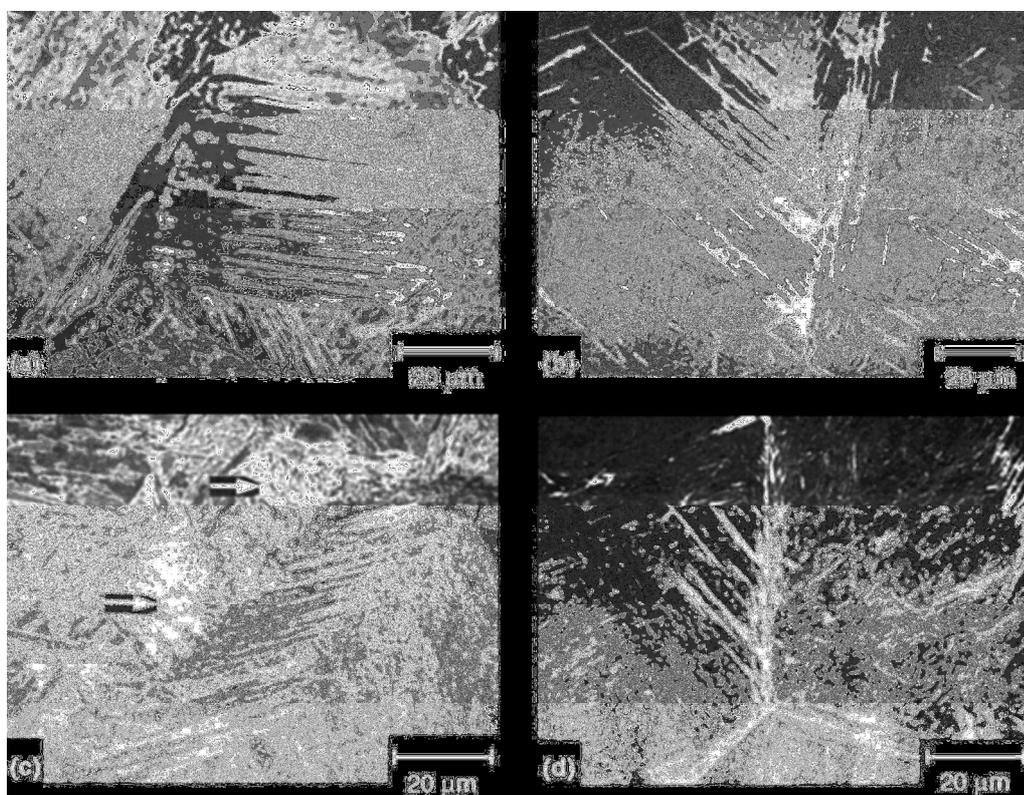
A bainita superior se forma logo abaixo na faixa de temperatura da transformação perlítica, e é caracterizada por acúmulos de cristais de ferrita, paralelos entre si que crescem através dos grãos da austenita. Nesse caso, os carbonetos estão presentes entre os cristais de ferrita. Isso se deve ao fato de a ferrita da bainita superior apresentar um teor de carbono inferior ao da austenita e, nessa faixa de temperatura, a difusividade do carbono é ainda suficiente para ocorrer passagem deste da região transformada em ferrita para a austenita remanescente, gerando a precipitação de carbonetos na interface da ferrita/austenita, esses carbonetos são maiores (figura 11a e 11c) se comparados aos da bainita inferior (figura 11b e 11d). Devido à alta rugosidade causada pelo ataque excessivo em volta da cementita, a bainita superior apresenta-se escura na microscopia ótica. Normalmente, tem um aspecto de penas de ave, conforme figura 12. (COLPAERT, 2008)

Figura 11: Desenho ilustrativo das morfologias da bainita



Fonte: Colpaert, 2008

Figura 12: Imagens de microestruturas de bainita superior, evidenciando o aspecto de “pena de ave”.

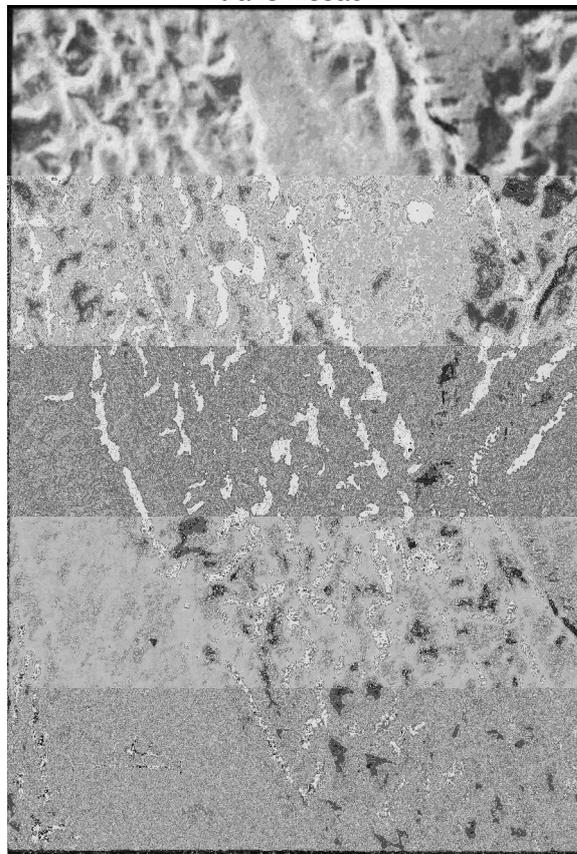


Fonte: ASM Metal Handbook. vol 9.,1992.

Na bainita inferior, a ferrita apresenta-se como placas longas, com aspecto acicular muito próximo ao da martensita - dificultando a diferenciação destas duas microestruturas. Geralmente, as lamelas de ferrita se formam nos contornos de grão de austenita, mas há casos em que a nucleação ocorre no interior do grão (nucleação intragranular) nos quais são observados lamelas secundárias formadas a partir de lamelas primárias longe dos limites do grão, como mostram as figura 11b e 11d. Após a transformação, os carbonetos precipitam-se dentro da ferrita, mas podem precipitar fora também. (COLPAERT, 2008)

Uma das maneiras de se identificar a bainita inferior é observar os carbonetos em forma de bastonete precipitados dentro das placas de ferrita. Dependendo da faixa de temperatura de transformação do aço, esses carbonetos podem ser cementita ou o carboneto- ϵ . No entanto, esta observação só é possível com o uso de microscopia eletrônica de transmissão, conforme figura 13.

Figura 13: Imagem de microestrutura de uma bainita inferior através de microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: SRINIVASAN et. al,1968.

3.5 CARACTERÍSTICAS DA MARTENSITA

A martensita é uma fase metaestável, do aço, composta por ferro supersaturado de carbono. É uma reação adifusional, no qual os átomos não executam nenhum movimento aleatório, nem saltam através da interface interfásica. Conseqüentemente, a fase transformada tem a mesma composição, ordem atômica e defeitos pontuais da fase anterior.

A morfologia da martensita é função da porcentagem de carbono dos aços, dos elementos de liga, da estrutura cristalina e de parâmetros de tratamento térmico. Duas morfologias são encontradas em liga ferro-carbono com pequena adição de elementos de liga: ripas e acicular ou agulhas. Outra forma de martensita é a hexagonal, que não será comentada nessa revisão, pois ela não é característica de aços para construção mecânicas.

A martensita em ripas ou pacotes justapostos em forma de placas, é típica de aços baixo carbono, é usualmente cúbica de corpo centrado (CCC), em aços com mais de 0,2% de carbono a estrutura é tetragonal de corpo centrado (TCC). Ela é caracterizada por ripas, com largura média de 250 nm, adjacentes e paralelas, e com o mesmo plano de hábito. Podem ser separadas por contornos de baixo e alto ângulo ou por austenita retida, formando pacote. Um único grão de austenita prévia pode conter muitos pacotes. Dentro de cada pacote podem ser encontrados muitos blocos de ripas com a mesma orientação, as ripas têm alta densidade de discordâncias arranjadas em células. Portanto, na relação entre propriedades mecânicas e microestrutura na martensita em ripas deve-se considerar a influência dos elementos microestruturais: o grão austenítico anterior, os pacotes, os blocos, as ripas.

3.6 A NORMA ASTM A 320

A norma ASTM A 320 é específica para parafusos de aço liga ou aço inoxidável utilizados em vasos de pressão, válvulas e flanges que trabalham em baixa temperatura.

Nesta norma é especificado o tipo de material e as propriedades mecânicas de várias classes de fixadores que podem ser utilizados em temperatura baixa. A escolha da classe de resistência irá depender do designer, condições de serviço, propriedades mecânicas e das características da baixa temperatura.

A classe de resistência L7 é uma das mais utilizadas no setor de óleo e gás, sendo uma das mais críticas, visto que sua resistência ao impacto se dá a -101°C . Todas as especificações da norma, relevantes para a realização deste trabalho, foram agrupadas na tabela 02.

Comercialmente o aço utilizado para fabricação de fixadores do grau de resistência L7, é o SAE 4140. Contudo, apesar de não especificado em norma, as usinas já adicionam até 0,8% de Ni para melhorar a resistência ao impacto deste aço.

Tabela 2: Resumo dos requisitos da norma ASTM A320 – classe de resistência L7.

Propriedade	Especificação ASTM A320 – classe de resistência L7	
Tratamento Térmico	Têmpera e Revenimento. Temperatura mínima de revenimento: 593 °C	
Tensão de Tração (MPa)	860 mín	
Tensão de Escoamento (MPa)	725 mín.	
Alongamento (%)	16 mín	
Redução de área (%)	50 mín	
Dureza (HR_C)	35 máx.	
Resistência ao Impacto (-101 °C) (J)	27 mín	
Composição Química (% em peso)	C	0,38 a 0,48
	Mn	0,75 a 1,00
	P	0,035 máx.
	S	0,040 máx.
	Si	0,15 a 0,35
	Ni	*
	Cr	0,80 a 1,10
	Mo	0,15 a 0,25
	B	*

Fonte: ASTM A 320, 2011.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O aço selecionado para a fabricação dos fixadores foi o SAE 4140, conforme é especificado na ASTM A320 para o grau de resistência L7.

Na tabela 03 foi resumida a especificação da norma ASTM A 320 e os requisitos para cada elemento deste aço.

Tabela 3: Especificação de matéria prima para o grau de resistência L7 e especificação química do SAE 4140.

Norma	% em peso	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo
ASTM A 320 Classe de resistência L7	Mín.	0,38	0,75	-	-	0,15	0,80	0,15
	máx	0,48	1,00	0,035	0,040	0,35	1,10	0,25
SAE 4140	Mín.	0,38	0,75			0,15	0,80	0,15
	máx	0,43	1,00	0,030	0,035	0,35	1,10	0,25

Conforme pode ser visto na tabela 03, o SAE 4140 é uma liga cromo/molibdênio e para o segmento de fixadores é adicionado até 0,80% de Ni para melhorar a resistência ao impacto em temperatura abaixo de zero.

4.2 MÉTODOS

Usinou-se amostras em aço SAE 4140 na bitola de 1" ou 25,4 mm que foram submetidos a dois distintos tratamentos térmicos para obtenção de fixadores com

propriedades de resistência mecânica que atendam as especificações da norma ASTM A 320 classe de resistência L7.

Os tratamentos térmicos que estão sendo comparados neste trabalho são: têmpera seguida de revenimento e austêmpera. Os parâmetros de processo serão discutidos no capítulo 3.2.1 e 3.2.2.

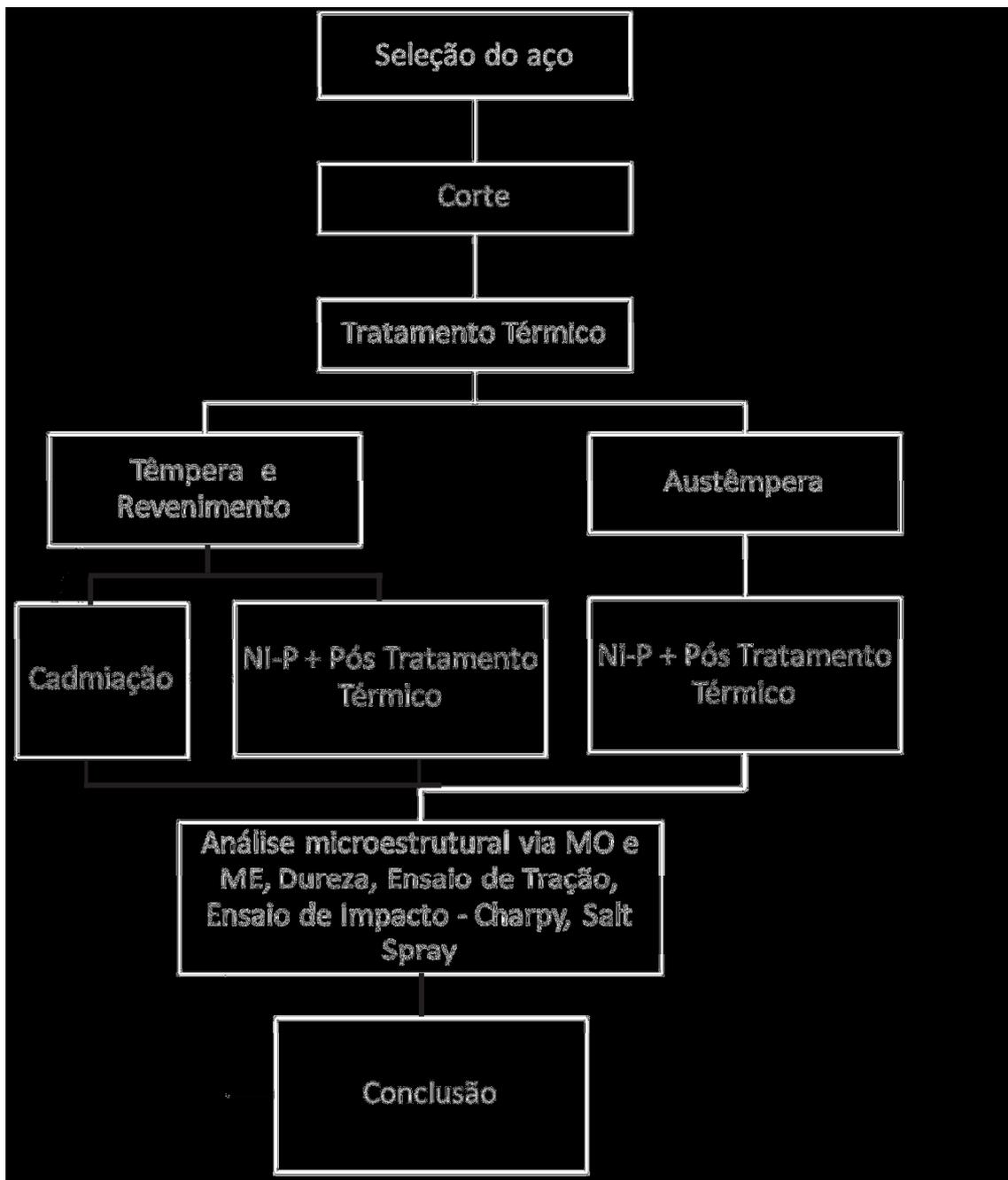
Após tratamento térmico as peças foram revestidas com NiP seguido do processo de interdifusão à 600°C por 12 horas. Assim como parte das amostras foram revestidas com cádmio para efeito comparativo da resistência à corrosão de cada revestimento.

Para verificar o resultado do tratamento térmico as peças foram submetidas à ensaios de tração e Charpy. Também foi verificado a microestrutura via metalografia ótica e eletrônica de varredura.

A resistência à corrosão dos dois revestimentos (cadmiado e NiP) foi comparada mediante ensaio de névoa salina.

Para realização do trabalho foi seguido o fluxograma da figura 14. Todos os ensaios foram conduzidos conforme a norma ASTM A370.

Figura 14: Fluxograma da matriz experimental.



4.2.1 Têmpera e revenimento

A têmpera tem por objetivo o aumento de resistência do aço através do aumento de dureza, isto porque o resfriamento brusco do aço, que está acima de sua temperatura crítica (austenitizado) resulta em uma microestrutura chamada martensita que é uma solução sólida supersaturada de carbono em ferro tetragonal

de corpo centrado (TCC), uma forma distorcida do ferro cúbico de corpo centrado (CCC). Acredita-se que a dureza da martensita é produzida pelas intensas deformações localizadas nas imediações dos átomos de carbono que ela aprisiona.

A martensita é frágil e metaestável, portanto para melhorar suas propriedades mecânicas é aplicado um pós tratamento térmico chamado de revenimento, no qual ocorre a precipitação do C na forma de carbonetos de ferro, diminuição da dureza e aumento da tenacidade, pois há redução das tensões produzidas durante a têmpera.

O ciclo de tratamento térmico da têmpera e revenimento foi seguido para obter uma dureza máxima de 35 HR_C, conforme é especificado na ASTM A 320 para o grau de resistência L7. Para alcançar esta dureza foi necessário consultar as informações para tratamento térmico do ASM Metals Handbook além de tomar o cuidado de respeitar a temperatura mínima de revenimento que a norma ASTM A320 determina: 593 °C.

A figura 15 ilustra cada ciclo térmico aplicado para produção das amostras temperadas e revenidas, baseado no entendimento retirado do gráfico de transformação do aço SAE 4140, conforme figura 16.

Seguindo a literatura acima, o material foi normalizado a 880 °C durante 90 minutos e resfriado em ar calmo (ciclo 1). A têmpera foi realizada com austenitização a 880 °C por 90 minutos e resfriamento em óleo com agitação e temperatura de 50 °C (ciclo 2). O revenimento teve patamar de 600 °C durante 120 minutos (ciclo 3). O resfriamento foi realizado em óleo com agitação e temperatura média de 50 °C.

Figura 15: Ciclo térmico de tempera e revenimento empregado no SAE 4140. O ciclo "1" é a normalização para homogeneização da microestrutura do material com objetivo de melhor o resultado da têmpera. O ciclo "2" é a têmpera realizada em óleo e o ciclo "3" o revenimento.

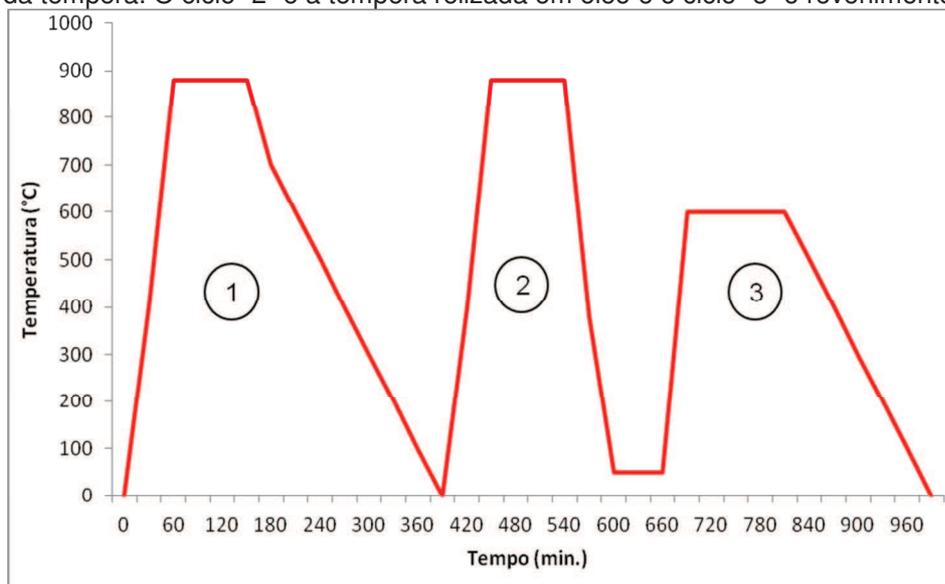
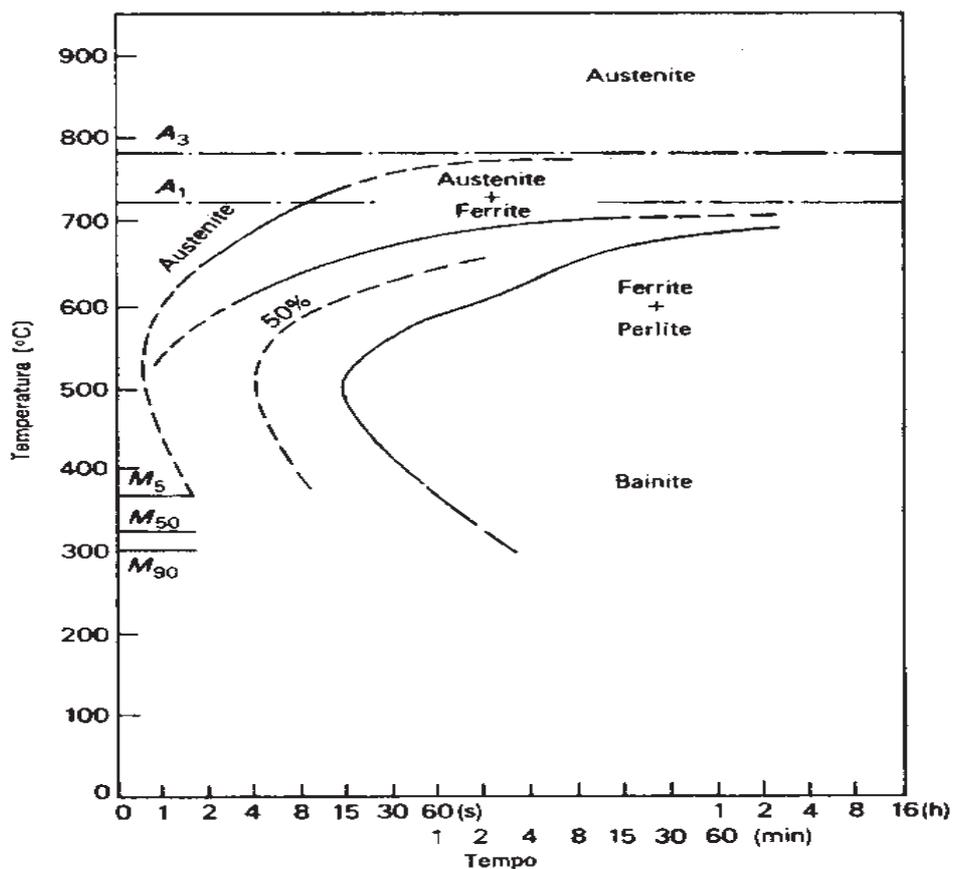


Figura 16: gráfico TTT para o aço SAE 4140.



Fonte: ASM - METALS HANDBOOK. Volume 4

4.2.2 Austêmpera

O tratamento térmico de austêmpera foi realizado em parceria com a empresa Tempaville, sediada em Joinville e com mais de 20 anos de experiência em tratamento térmico de ligas ferrosas e não ferrosas.

Este tratamento trata-se de uma transformação isotérmica para produção de estrutura bainítica. Este processo é realizado aquecendo o aço até a temperatura de austenitização, permanência nesta temperatura até completa equalização da temperatura em todo o volume da peça, seguido de um resfriamento rápido até a faixa de transformação da estrutura bainítica, permanecendo nesta temperatura até a completa transformação, seguido de resfriamento ao ar.

A microestrutura resultante, bainita é característica por ferrita com elevada densidade de discordâncias sob morfologia acicular. É essa elevada densidade de discordâncias, que mantem a dureza da bainita mais elevada do que a da ferrita. (COBOS et. al., 2007)

A figura 17, mostra um exemplo de forno para tratamento de austêmpera com resfriamento em banho de sal fundido.

Figura 17: Forno de Austêmpera para resfriamento em sal fundido.



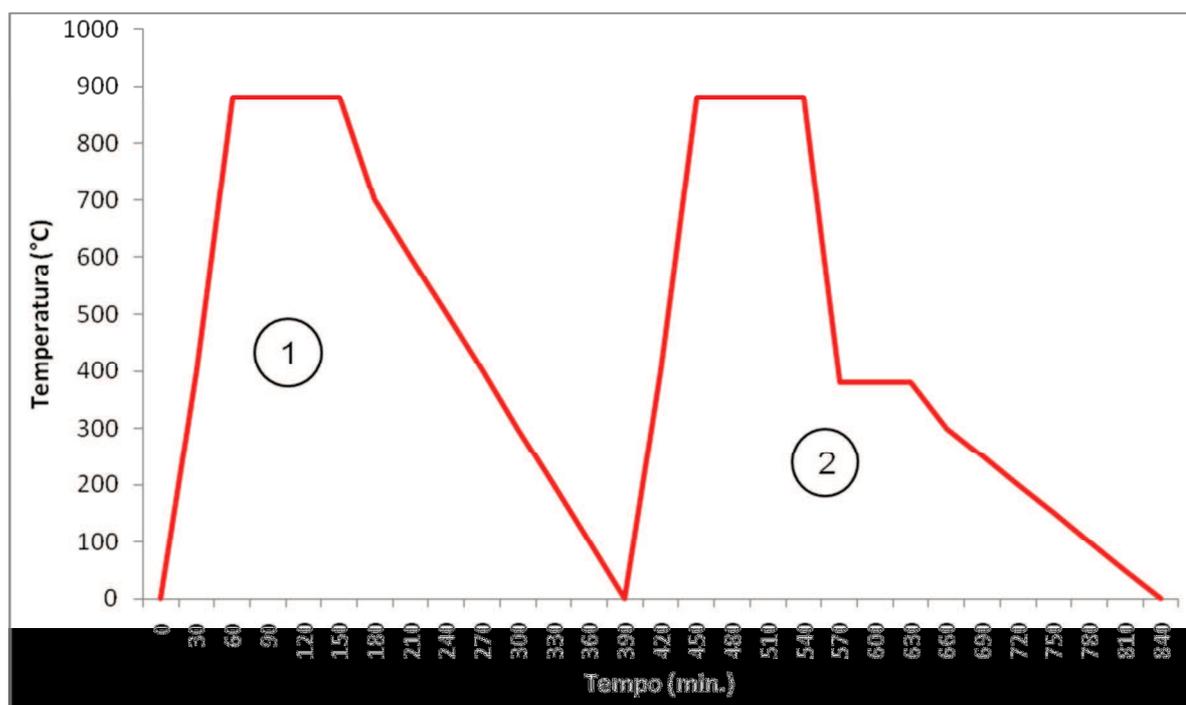
Fonte: www.grefortec.com.br, 2013

Aços austemperados tem, como principal característica, a associação de elevada dureza com uma maior tenacidade, quando comparados com os aços temperados e revenidos, por isto este tratamento é aplicado para componente no qual o principal requisito é a elevada tenacidade.

A figura 18 ilustra, em forma de gráfico, todos os ciclos térmicos empregados para a realização de austêmpera.

Para a obtenção das amostras, as peças foram previamente normalizadas na temperatura de 880°C durante 90 minutos e resfriadas em ar forçado (ciclo 1). Em seguida foram austenitizadas em temperatura de patamar de 880°C durante 90 minutos e resfriadas em sal fundido aquecido a 380°C durante 60 minutos (ciclo 2).

Figura 18: Ciclo térmico de austêmpera empregado no SAE 4140. O ciclo "1" é a normalização para homogeneização da microestrutura do material com objetivo de melhorar o resultado da têmpera. O ciclo "2" é a austêmpera com resfriamento em banho de sal fundido a 380°C durante 1 hora para difusão e formação da bainita.



4.2.3 Revestimento de NiP

A deposição do revestimento de NiP foi realizada nas empresas GP Isolamentos, sediada em São Paulo e especializada na aplicação de revestimentos utilizados no segmento de Óleo e Gás.

A composição química do banho foi conforme tabela 04 com tempo de deposição de 2 horas. Após a aplicação do revestimento as peças foram submetidas ao pós tratamento de interdifusão realizado a 600 °C durante 12 horas.

Tabela 4: composição química do banho de NiP.

Sulfato de Níquel	Hipofosfito de Sódio	Ácido Málico	Hidróxido de Amônia
35 g/L	30 g/L	30 g/L	5% vol

4.2.4 Eletrodeposição de Cádmi

Conforme já descrito anteriormente, o revestimento de cádmio foi obtido por eletrodeposição. Para o presente estudo foi utilizado banho alcalino de cianeto. Os parâmetros de processo utilizados são descritos na tabela 05.

Tabela 5: Parâmetros de processo utilizados na cadmiação.

Parâmetro	Faixa de utilização
Cádmio metálico	20 – 30 g/L
Cianeto de sódio total	90 – 200 g/L
Hidróxido de sódio	10 – 20 g/L
Relação NaCN/Cd	3,5:1
Temperatura	25 a 20 °C
Densidade de corrente catódica	1 – 5 A/dm ²
Potencial entre ânodo e cátodo	1 – 4 V

4.2.5 Caracterização Microestrutural

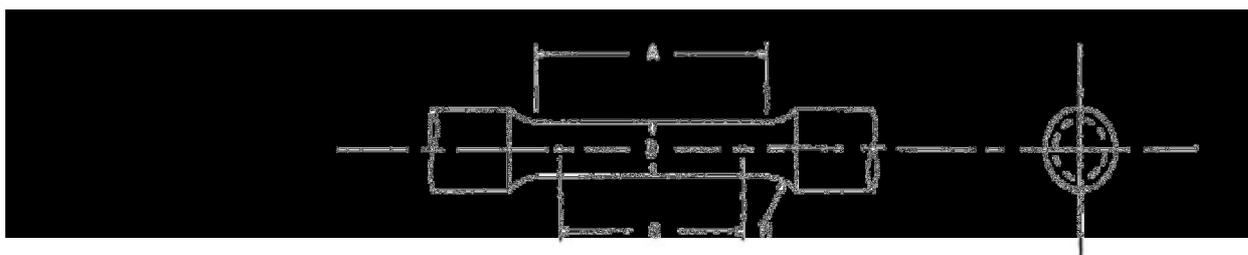
Para caracterização microestrutural as amostras foram preparadas com sequência de lixas de SiC #180, #220, #400, #600 e #1200. Depois foram polidas com alumina 0,3 μm e atacadas quimicamente com nital 3%.

Para análise óptica foi utilizado um microscópio Zeiss Axio Lab. 01 e para análise com microscopia eletônica de varredura o microscópio Tescan-Vega 3 da PUCPR.

4.2.6 Propriedades mecânicas

O ensaio de resistência à tração foi conduzido em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC modelo DL 100T com velocidade de ensaios de 3 mm/min. Para determinação das propriedades foi necessário usinar os corpos de prova conforme norma ASTM A 370. O diâmetro inicial foi de 12,5 mm e o comprimento inicial de 50 mm, conforme figura 19.

Figura 19: Desenho do corpo de prova para ensaio de tração, conforme ASTM A370.

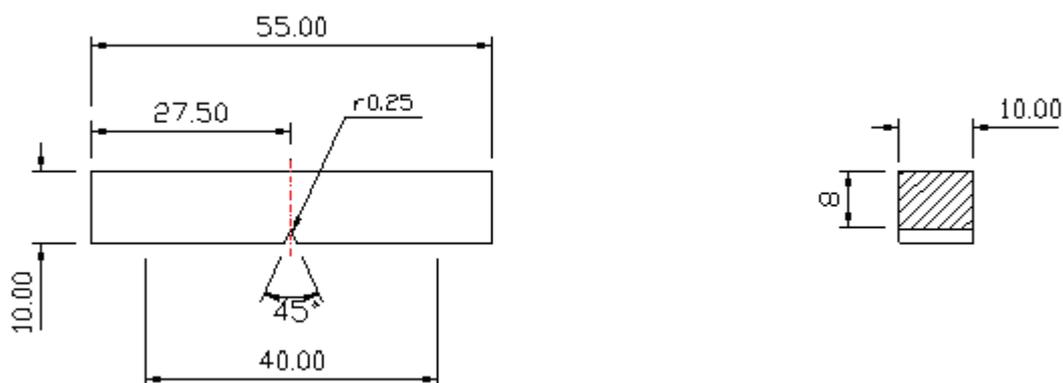


Nominal Diameter	DIMENSIONS							
	Standard Specimen				Small-Size Specimens Proportional to Standard			
	in.	mm	in.	mm	in.	mm	in.	mm
	0.500	12.5	0.350	8.75	0.250	6.25	0.160	4.00
<i>G</i> —Gauge length	2.00 ± 0.005	50.0 ± 0.10	1.400 ± 0.005	35.0 ± 0.10	1.000 ± 0.005	25.0 ± 0.10	0.640 ± 0.005	16.0 ± 0.10
<i>D</i> —Diameter (Note 1)	0.500 ± 0.010	12.5 ± 0.25	0.350 ± 0.007	8.75 ± 0.18	0.250 ± 0.005	6.25 ± 0.12	0.160 ± 0.003	4.00 ± 0.08
<i>R</i> —Radius of fillet, min	3/8	10	1/4	6	3/16	5	5/32	4
<i>A</i> —Length of reduced section, min (Note 2)	2 1/4	60	1 1/4	45	1 1/4	32	3/4	20

Fonte: ASTM A370, 2012.

A tenacidade ou resistência ao impacto foi medida com máquina de ensaio de impacto Charpy da marca Panambra modelo JBD 300. O pêndulo utilizado foi de 150 J. Os corpos de prova foram usinados utilizando a norma ASTM A 370, com dimensão de 10X10 mm e entalhe em V, conforme figura 20.

Figura 20: Corpos de prova para ensaio de Charpy com entalhe em V.



Fonte: ASTM A 370, 2012

4.2.7 Ensaio de névoa salina

O ensaio para determinação da resistência à corrosão foi feito em um equipamento da marca Equilam com capacidade para 600 L.

A metodologia do ensaio foi seguida conforme ASTM B 117 e para isto as peças testadas foram amarradas com fio de nylon. A atmosfera composta por uma solução de NaCl com temperatura de 40°C e pressão de pulverização de 0,85 kgf/cm².

A avaliação visual foi realizada a cada 100 horas para verificar a existência de corrosão.

5 RESULTADOS

5.1 MICROESTRUTURA

5.1.1 Resultado do Tratamento Térmico

A principal preocupação referente ao tratamento térmico de austêmpera, foi de que, por não se tratar de uma rota comum para o aço SAE 4140, que a transformação não ocorresse em todo o volume do material.

Na figura 21, a foto foi tirada do núcleo da amostra e encontramos uma microestrutura formada de bainita.

Figura 21: Microestrutura do núcleo da amostra austêmpera. As setas indicam a presença de ferrita. Aumento 1000X.



Na figura 22, temos a microestrutura resultante da amostra temperada e revenida. Na microscopia ótica, não foi evidenciada nenhuma diferença microestrutural entre as amostras que foram cadmiadas e aquelas que foram revestidas com NiP. Também não foi encontrada nenhuma diferença entre as amostras temperadas com e sem interdifusão, conforme pode ser visto nas figuras 22 a 24.

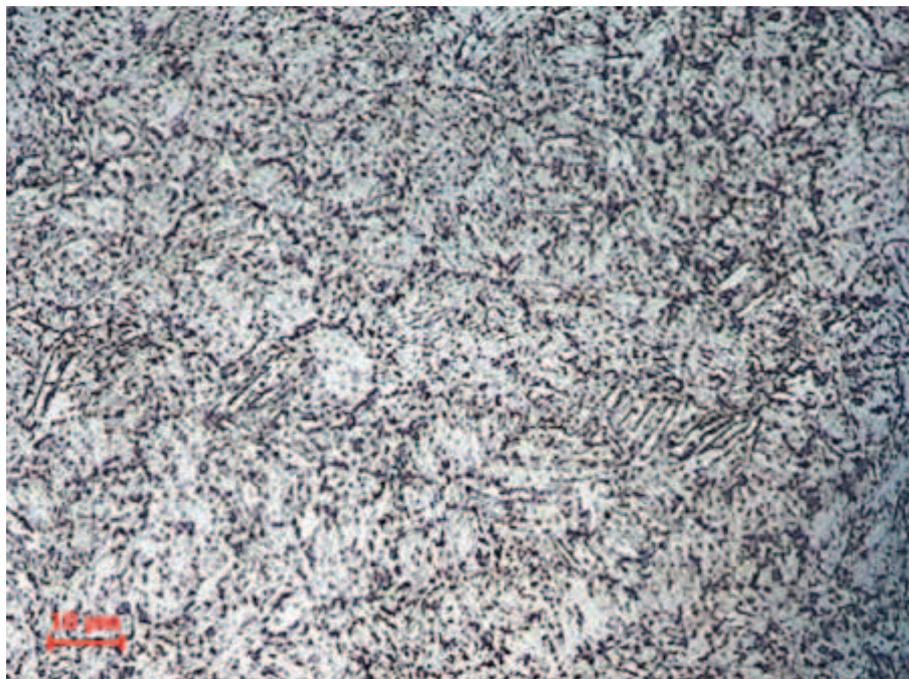
Figura 22: Microestrutura da amostra temperada e revenida com revestimento de NiP sem interdifusão. Aumento 1000X.



Figura 23: Microestrutura da amostra temperada e revenida com revestimento de NiP com interdifusão a 600°C. Aumento 1000X.



Figura 24: Microestrutura do núcleo da amostra temperada e revenida, revestida com cádmio. Aumento 1000X.



5.1.2 Resultado do Revestimento

A figura 25 mostra uma camada uniforme de NiP após tratamento térmico de interdifusão. Essa camada uniforme de NiP já era esperada, visto ser um comportamento típico deste tipo de revestimento. A camada resultante média foi de 57 μm , conforme pode ser visto na figura 26.

No detalhe da figura 27 é possível observar uma fina camada de interdifusão entre o revestimento e o substrato da peça, aço. Essa camada não é encontrada na amostra que recebeu o revestimento de NiP e não passou pelo processo de interdifusão, conforme figura 28.

A título ilustrativo e comparativo, a figura 29, mostra a camada de cádmio, com espessura por volta de 8 μm .

Figura 25: Detalhe do revestimento de NiP depositado sobre o filete do fixador. A camada depositada é uniforme e homogênea. Aumento 40x.



Figura 26: Espessura da camada de NiP com interdifusão a 600 °C. Aumento de 500x.

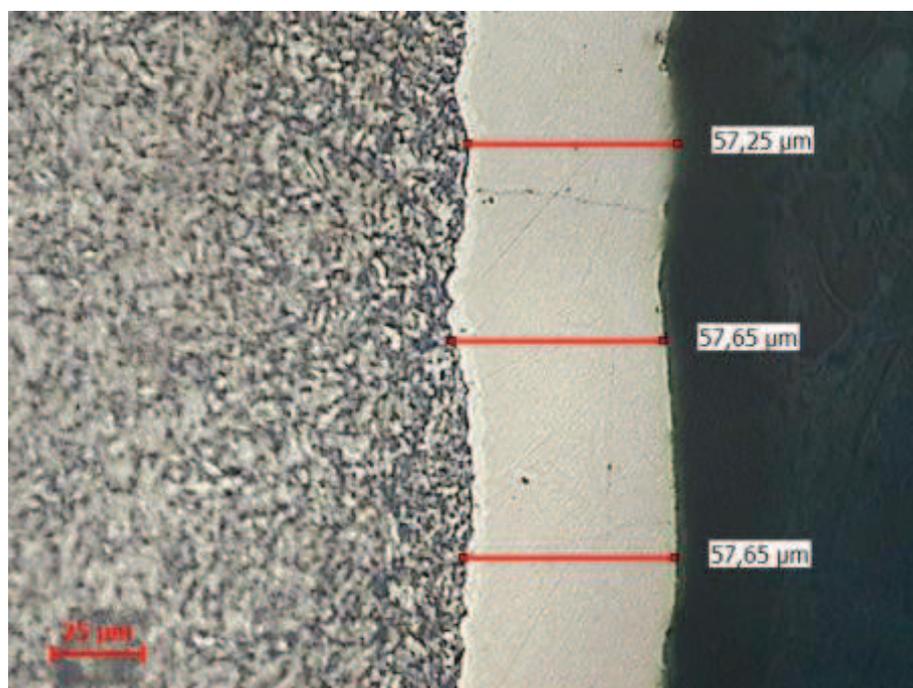


Figura 27: Detalhe da camada de interdifusão para a mostra que recebeu o revestimento de NiP com interdifusão a 600 °C. A camada média foi de 3,74 microns. Aumento de 1000x.

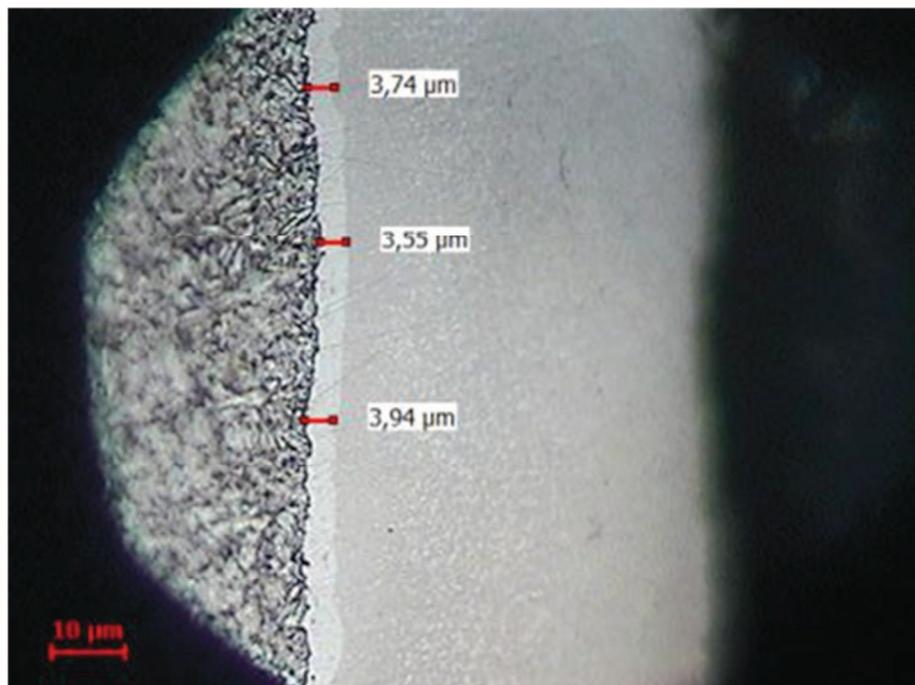


Figura 28: Detalhe da ausência de camada interdifundida para a amostra que recebeu NiP e não passou pelo pós-tratamento de interdifusão. Aumento de 1000x.

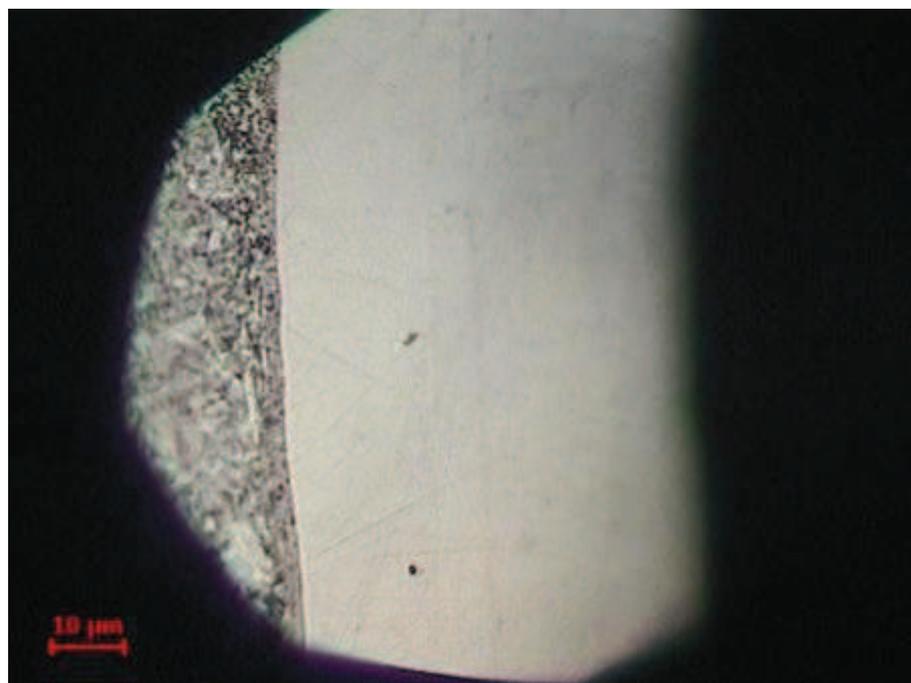
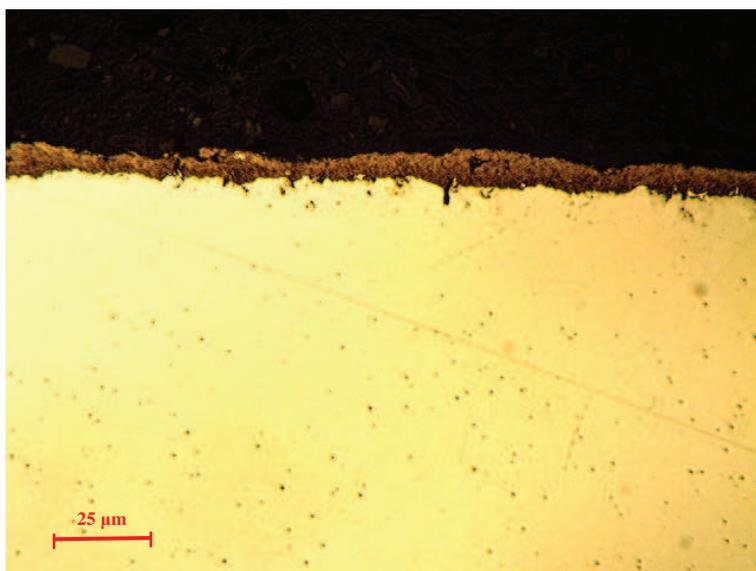


Figura 29: Detalhe da camada de cádmio. Aumento 500x.



5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Conforme já mencionado anteriormente, neste trabalho, o principal objetivo deste trabalho foi obter uma rota de tratamento térmico que viabilize a deposição do NiP em substituição ao cádmio atendendo os requisitos da norma ASTM A 320 grau de resistência L7.

As figuras de 30 a 33 mostram o comportamento da tensão máxima, tensão de escoamento, alongamento e estrição para as amostras que foram temperadas, revenidas (T+R) com e sem tratamento de interdifusão. Conforme pode ser visto nas figuras, o pós-tratamento térmico de interdifusão afeta negativamente as propriedades mecânicas do fixador que foi temperado e revenido a 600°C. Esta perda de resistência mecânica é ocasionada pelo elevado tempo de interdifusão (12 horas) em temperatura similar àquela utilizada no revenimento (600°C).

Com este resultado é possível comprovar que a interdifusão compromete a qualidade do produto, visto que o resultado do ensaio de tração evidenciou que as propriedades mecânicas do material ficam abaixo do especificado pela norma ASTM A320 grau de resistência L7. A queda da resistência mecânica, nas amostras que

passaram pelo processo de interdifusão, ocasionou aumento da ductilidade, conforme pode ser visto nas figuras 32 e 33.

Figura 30: Resultado da tensão máxima para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.

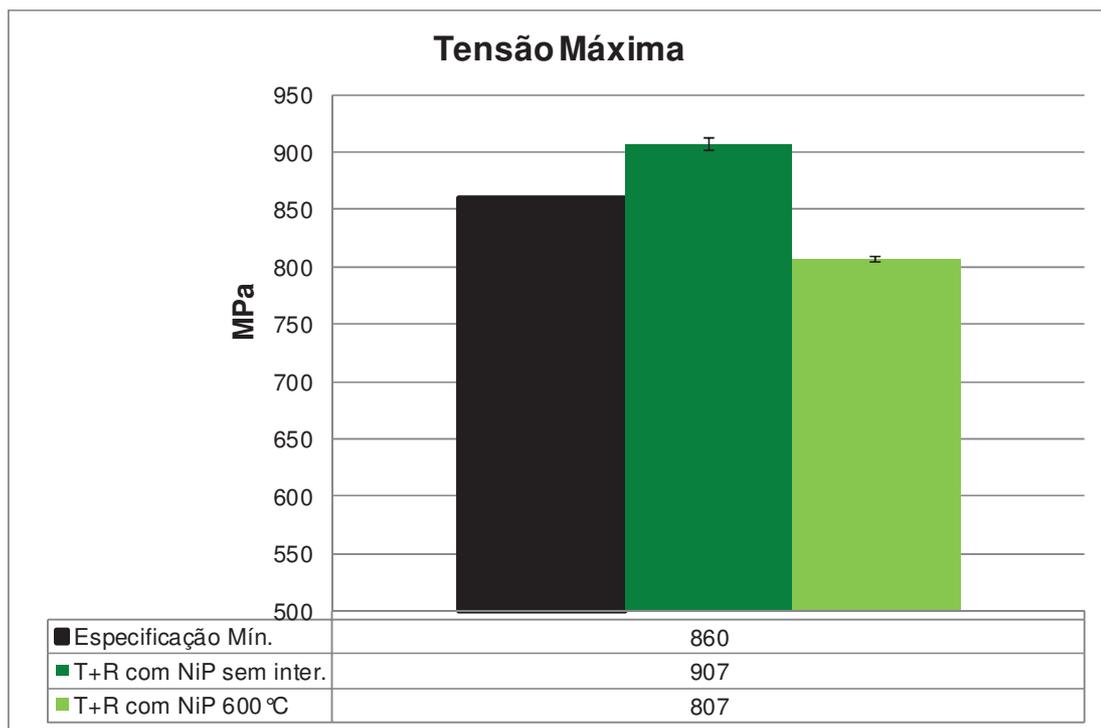


Figura 31: Resultado da tensão de escoamento para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.

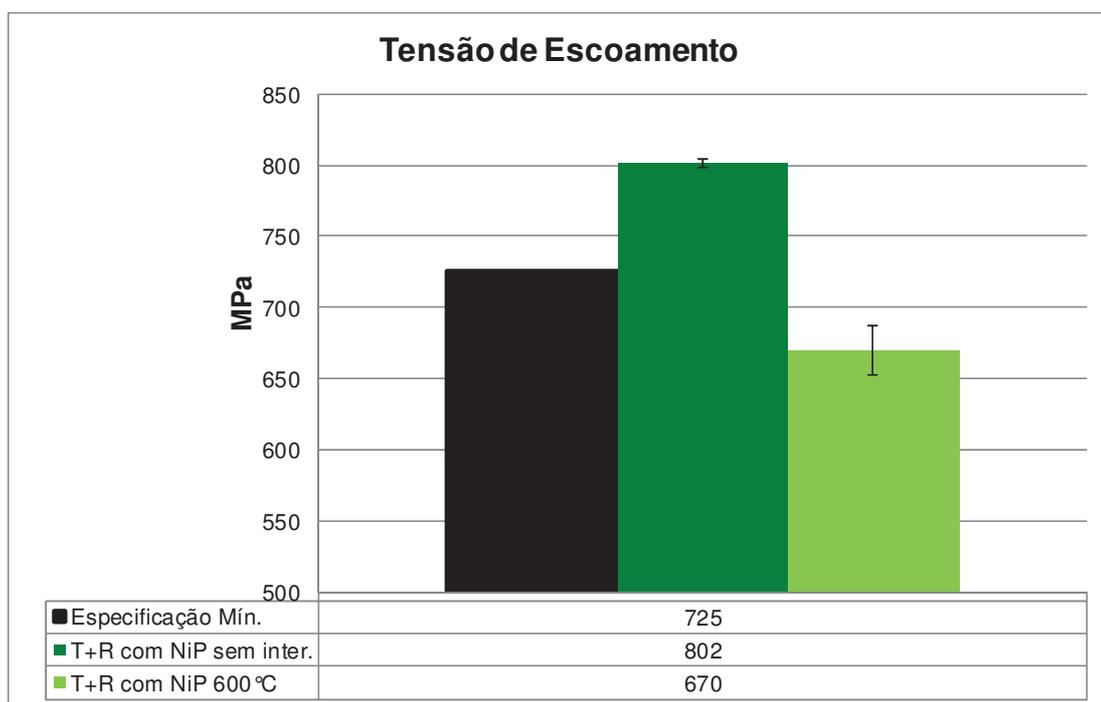


Figura 32: Resultado do alongamento para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.

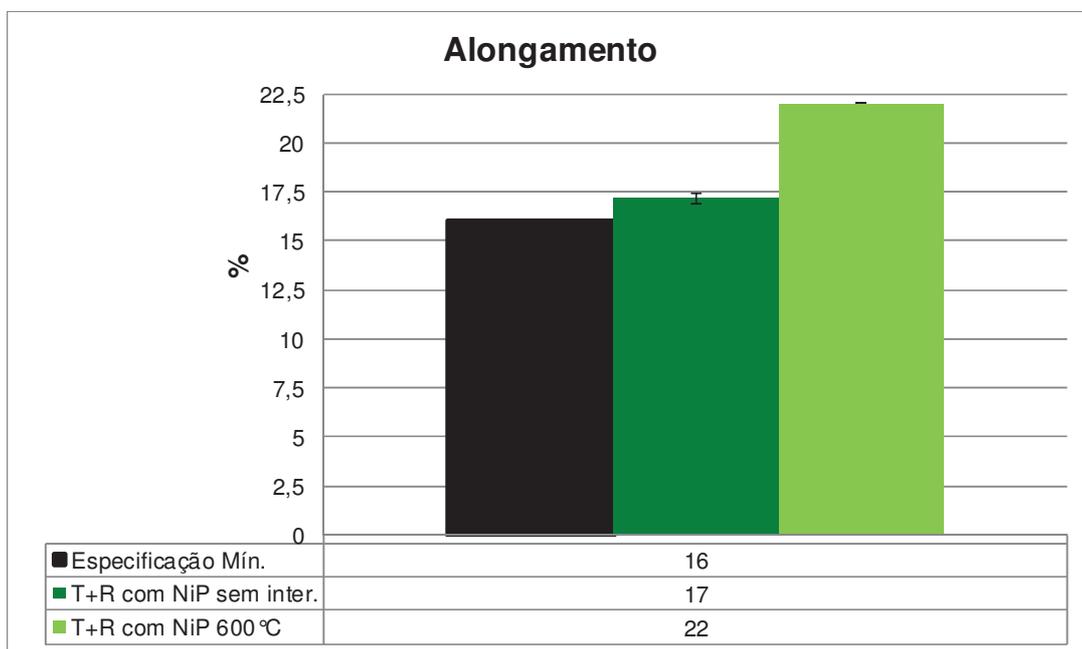
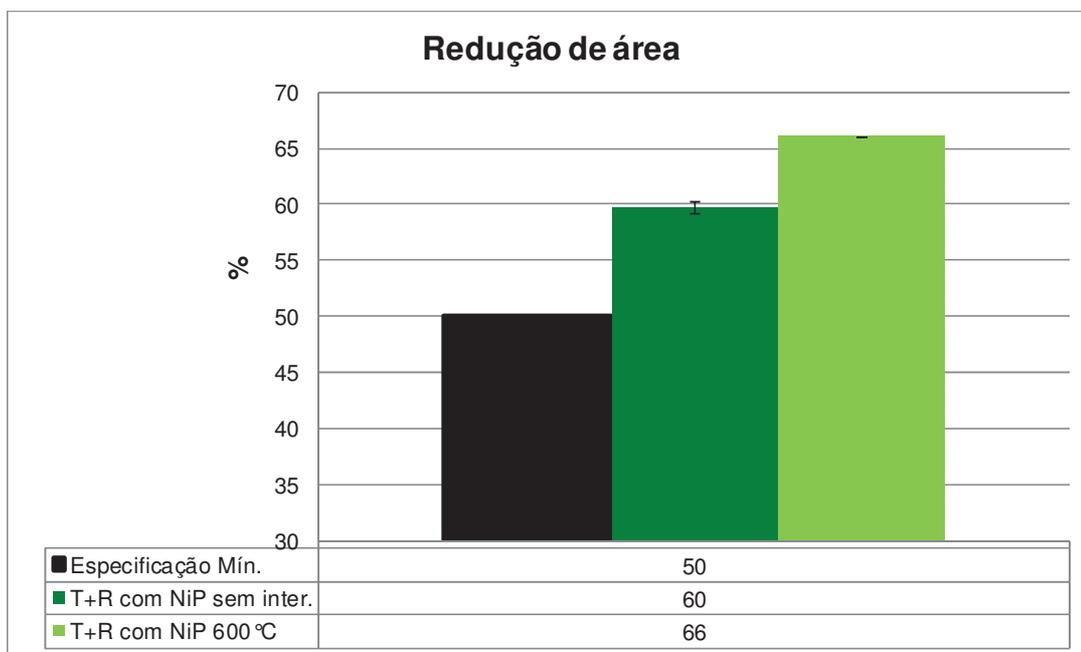


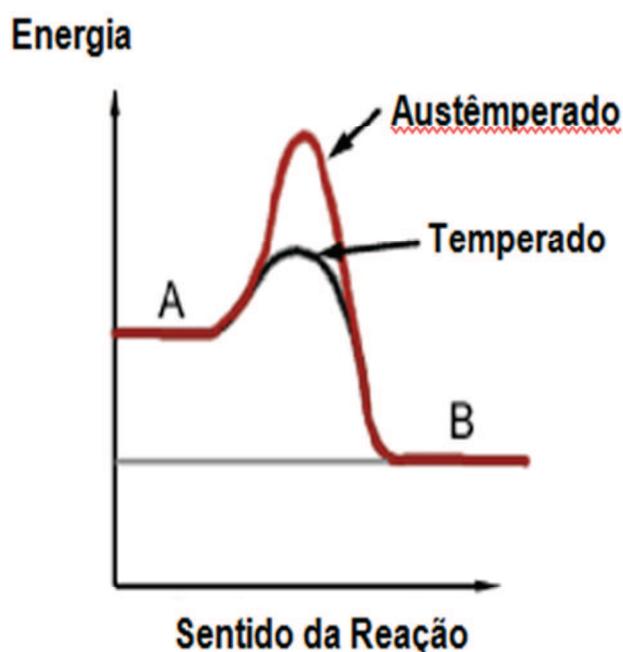
Figura 33: Resultado da redução de área para amostras temperadas e revenidas, com e sem tratamento térmico de interdifusão.



As figuras 35 a 38 mostram o comportamento da tensão máxima, tensão de escoamento, alongamento e estrição para as amostras que foram temperadas, revenidas (T+R) com e sem tratamento de interdifusão, comparadas com aquelas que foram austemperadas e que também receberam deposição de NiP com e sem tratamento de interdifusão.

Com este resultado é possível concluir que o tratamento térmico de interdifusão não afeta as propriedades mecânicas das amostras austemperadas, porque a microestrutura resultante, a bainita, é termicamente mais estável que a martensita. Isso porque a energia de ativação para provocar uma mudança na bainita é muito maior do que a energia necessária para alterar a martensita, visto que esta é uma estrutura metaestável resultante do acúmulo de tensões residuais do seu processo de transformação através do cisalhamento, conforme já descrito anteriormente. Para melhor entendimento, a figura 34 resume em formar de gráfico ilustrativo a diferença de energia de ativação para a bainita e para a martensita.

Figura 34: Gráfico para ilustrar a diferença de energia de ativação entre a bainita, obtida por austêmpera, e a martensita, obtida por têmpera.



O aço austemperado atendeu os requisitos de tração da norma ASTM A 320 classe de resistência L7,

Figura 35: Resultado da tensão máxima para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.

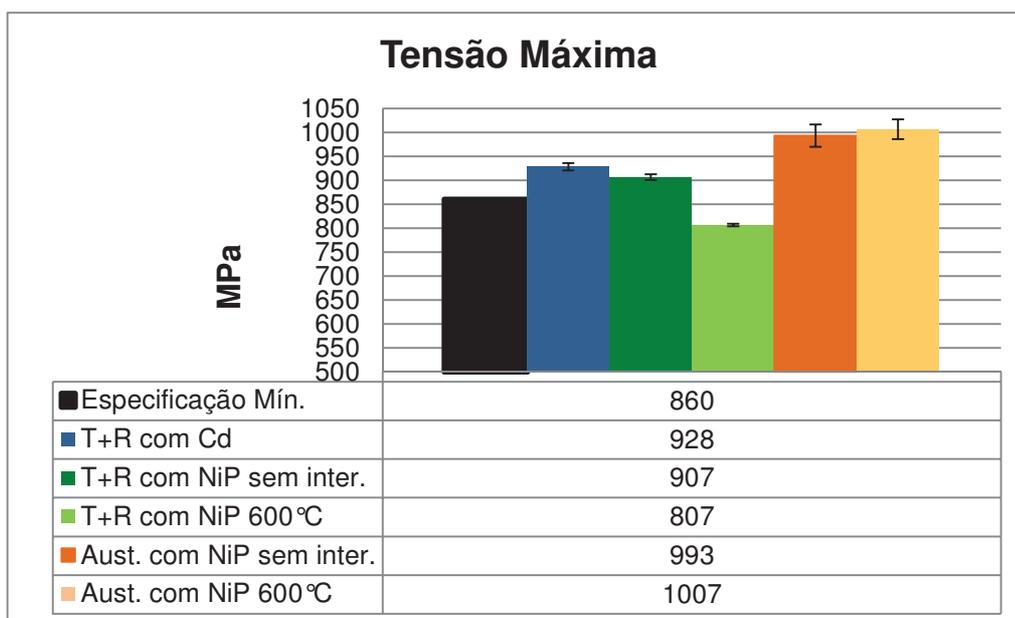


Figura 36: Resultado da tensão de escoamento para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.

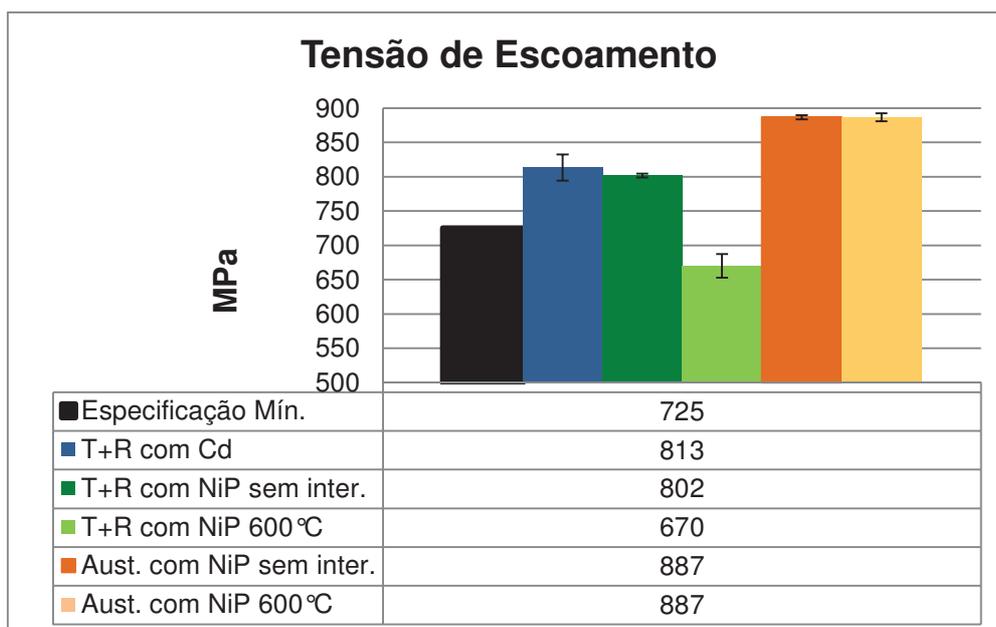


Figura 37: Resultado do alongamento para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.

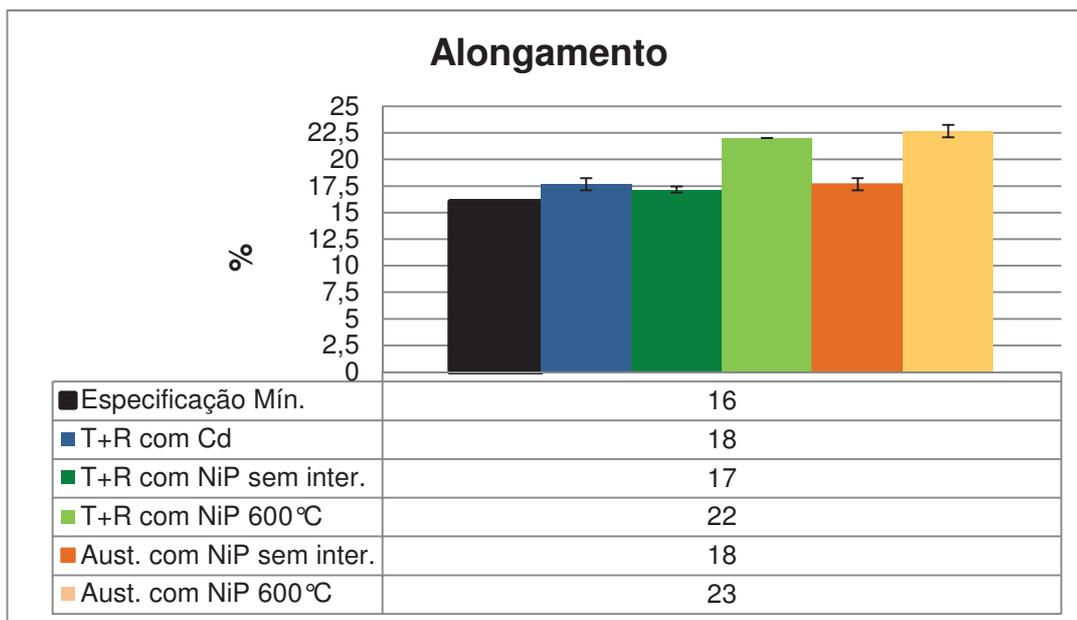
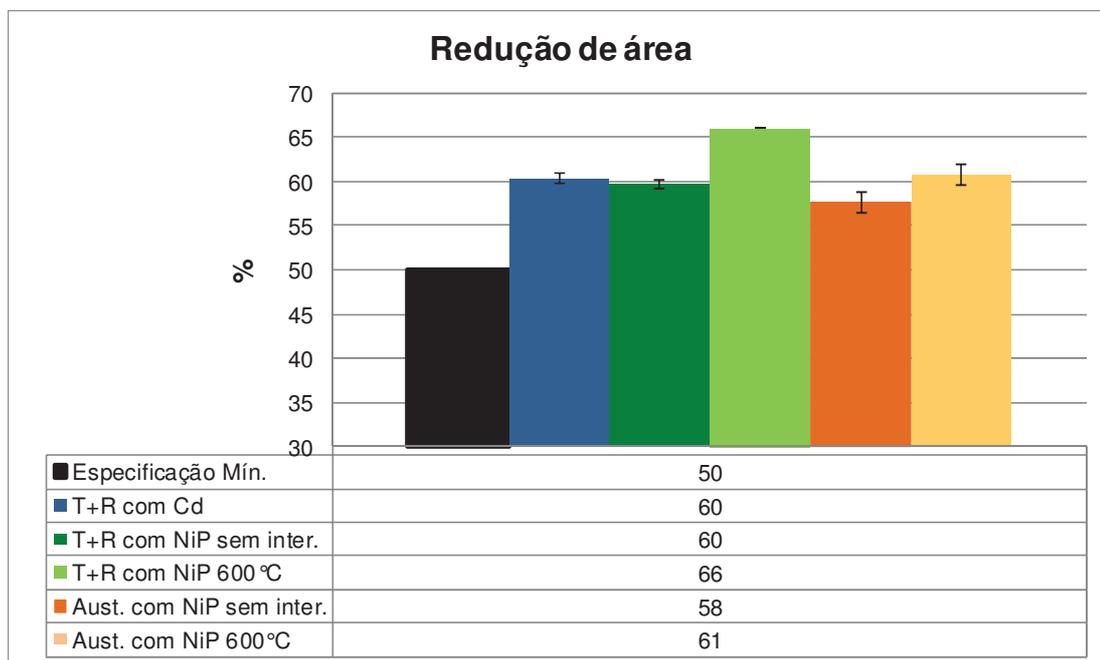


Figura 38: Resultado da redução de área para todas as condições testadas para o tratamento de têmpera e de austêmpera.



Analisando o resultado de tensão máxima obtido no ensaio de tração, é possível concluir que o tratamento térmico de austêmpera resulta em um material com excelente resistência mecânica, superior ao tratamento de têmpera e

revenimento. Entretanto há uma diminuição da ductilidade do material, que será melhor analisada com o resultado no ensaio de Charpy. A diminuição ductilidade não é suficiente para o não atendimento da norma, mas pode afetar os resultados de resistência ao impacto.

Após o ensaio de tração, os corpos de prova foram identificados para fazer uma análise da fratura com o auxílio microscopia eletrônica de varredura.

Nas figuras 39 e 40 é possível comparar a fratura do material austemperado com o temperado e revenido. Para o austemperado a fratura ficou melhor definida no tipo taça cone, evidenciado que o material, apesar da eleva resistência mecânicas também apresenta ductilidade.

Figura 39: Fractografia da amostra austemperada. Aumento de 20x.

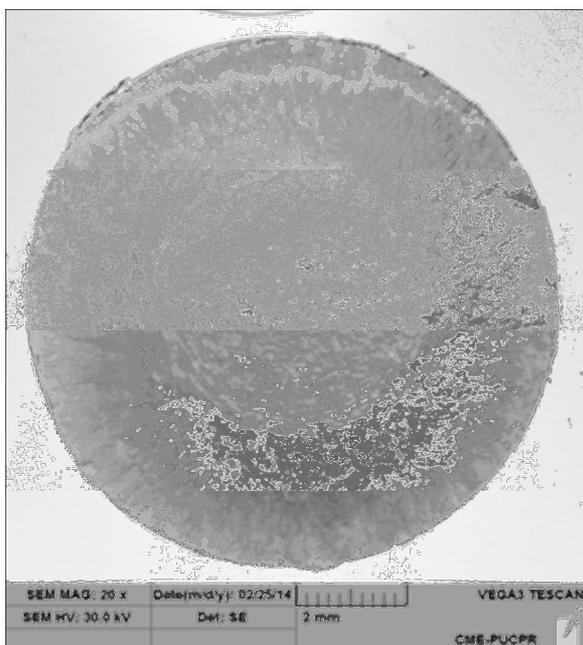
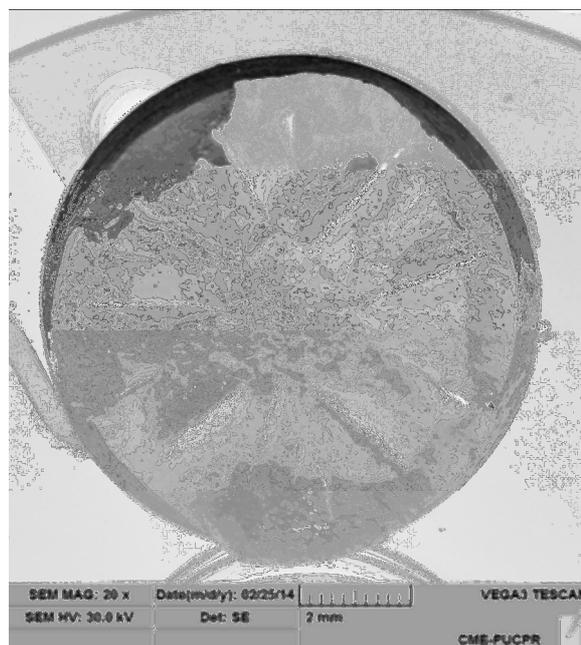


Figura 40: Fractografia da amostra temperada e revenida. Aumento de 20x.



Nas figuras 41 e 42 é possível verificar que o mecanismo de fratura para a amostra austemperada é dúctil, tanto na região central quanto na região mais próxima a superfície, devido à presença de *dimples*.

Figura 41: Fractografia da região central da amostra austemperada. Aumento de 3000x.

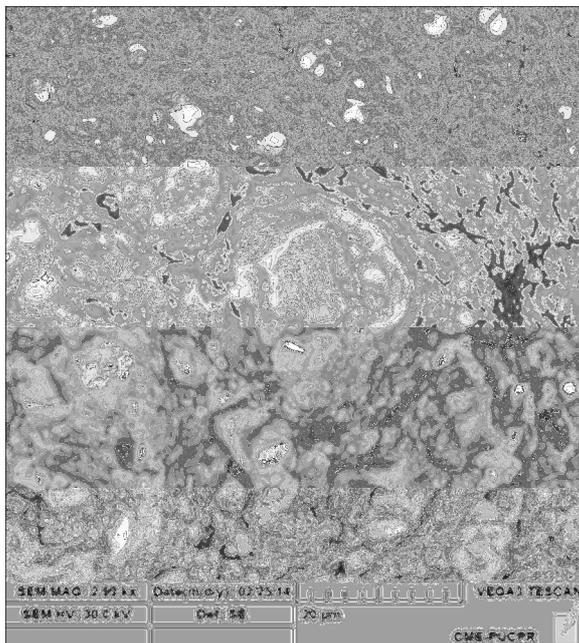
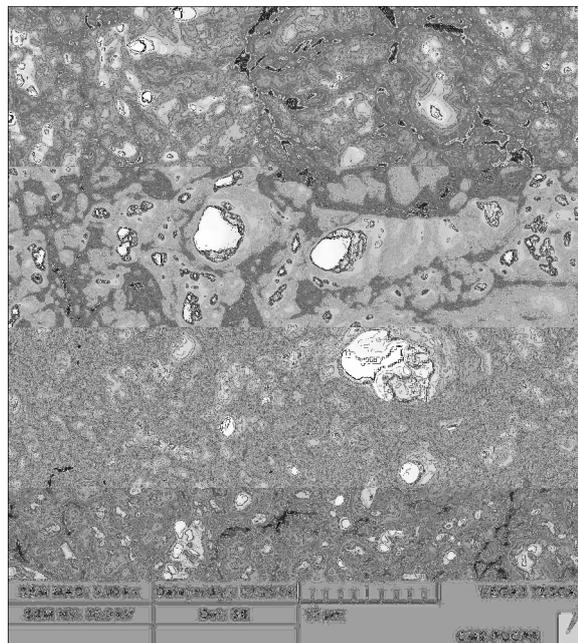


Figura 42: Fractografia da região perimetral da amostra austemperada. Aumento de 5000x



5.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO OU CHARPY

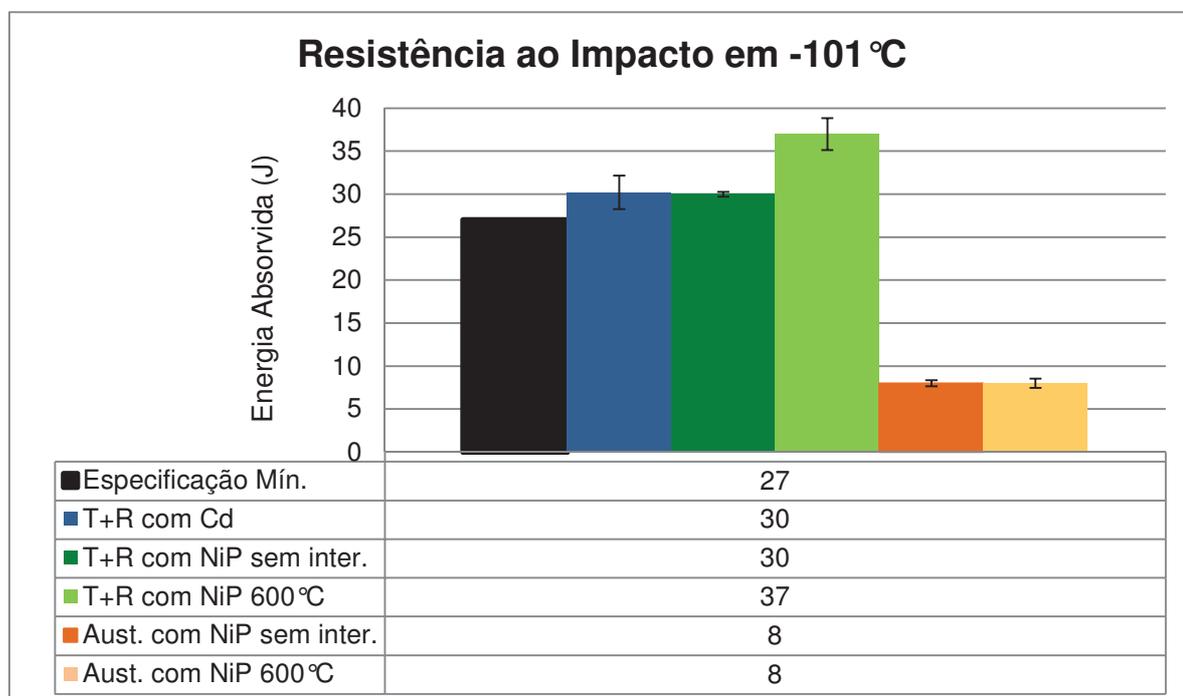
A resistência ao impacto ou Charpy é a característica mais crítica desta classe, pois o ensaio é conduzido a $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para os fixadores que foram temperados e revenidos conforme ciclo definido no capítulo 3.2.1, e que é hoje a rota de tratamento térmico utilizado pela indústria parafuseira, a resistência ao impacto encontrada em média é de 30 J.

Para melhor entendimento a sigla “Cd” significa cadmiado e a sigla “T+R” significa temperado e revenido. Enquanto que as abreviações, “Aust.” significa austemperado e “inter.” significa interdifusão. A temperatura de “ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ” é referente à temperatura de interdifusão.

As figuras 43 e 44 trazem o resultado do ensaio de Charpy, no qual, na primeira, o ensaio foi conduzido à temperatura abaixo de zero, conforme especificação da norma. Visto que o resultado de tenacidade para as amostras austemperadas foi muito abaixo do esperado, o ensaio foi repetido em temperatura ambiente para compreensão do comportamento do material austemperado. O resultado do ensaio de Charpy a temperatura ambiente pode ser visto na figura 43.

Figura 43: Resultado do ensaio de Charpy.



Para as amostras que são temperadas e revenidas já era esperado que o resultado de energia absorvida fosse acima dos 27J mínimos que a norma especifica e principalmente, para a amostra que foi temperada e revenida e ainda sofreu o efeito da interdifusão. A tenacidade da amostra com interdifusão é maior devido à perda de resistência mecânica resultante da exposição há 12 horas em temperatura equivalente à de revenimento.

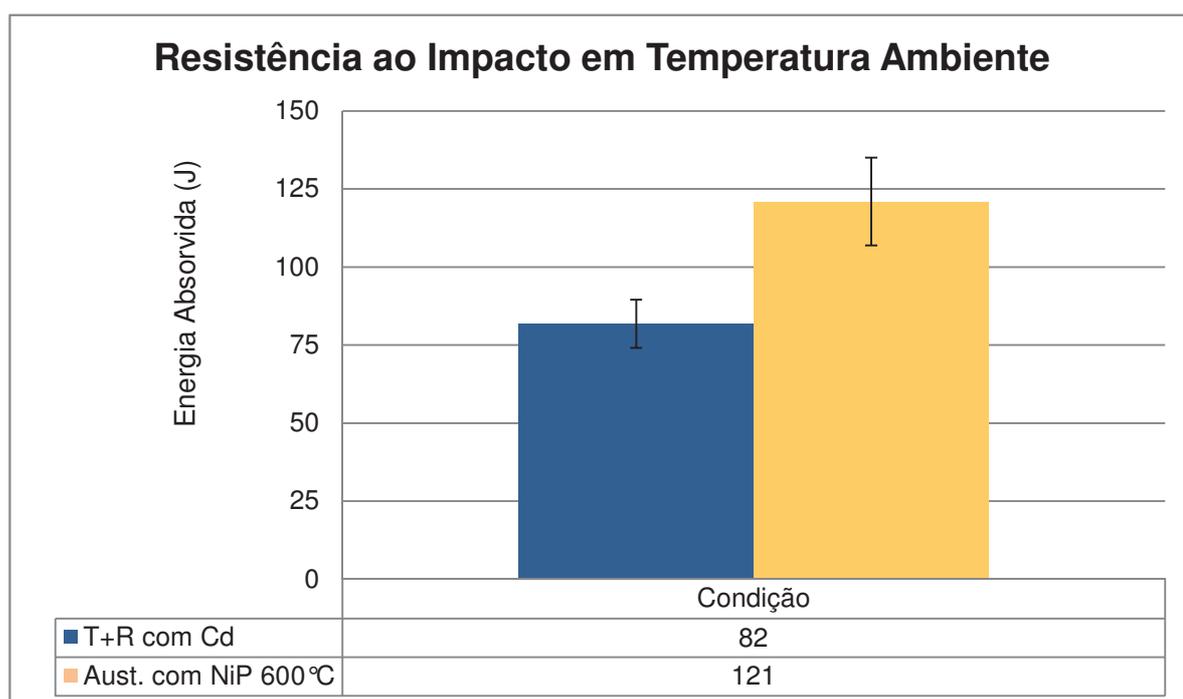
Infelizmente, para as amostras austemperadas, o resultado do ensaio de Charpy mostrou que o material apresenta baixa tenacidade em temperatura criogênica. Este resultado levou a ampliação do estudo para temperatura ambiente, no intuito de verificar se havia influência da ferrita presente na estrutura bainítica, conforme já mencionado anteriormente.

O estudo da tenacidade em temperatura ambiente, ficou concentrado somente nas amostras austemperadas e o resultado foi exposto na figura 43.

O resultado encontrado é aquele citado na literatura, cuja estrutura bainítica alia a alta resistência mecânica com elevada tenacidade, entretanto esta regra se mostra válida, para o aço 4140, somente na temperatura ambiente. Para temperatura

abaixo de zero, o material apresenta comportamento frágil, que remete ao comportamento de transição dúctil-frágil presente em aços ferríticos. Sabendo que a bainita é formada de ferrita com precipitação de Fe_3C , o comportamento frágil com baixa tenacidade em temperatura abaixo de zero é justificado.

Figura 44: Resultado do ensaio de Charpy em temperatura ambiente, mostra que a bainita apresenta maior tenacidade do que a martensita.

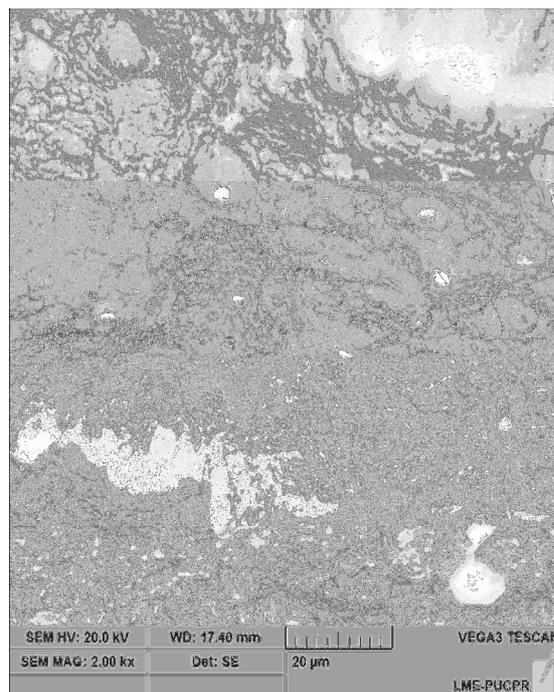
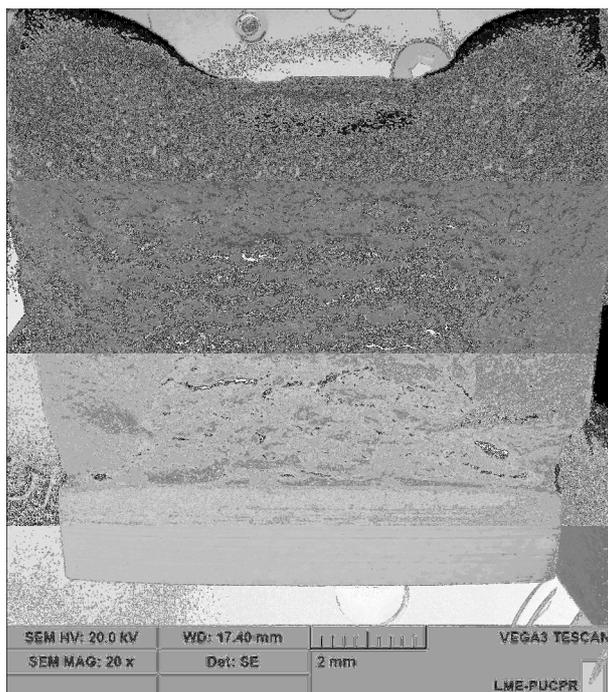


Com intuito de ilustrar a diferença de comportamento do material em temperatura criogênica e em temperatura ambiente, foi realizado fractografia em MEV das amostras que passaram pelo ensaio de Charpy.

As figuras 45 e 46 mostram as amostras austemperadas que foram ensaiadas em temperatura ambiente. Nelas é possível determinar um modo de fratura dúctil devido à extensa formação de *dimples*.

Figura 45: Amostra austemperada testada em temperatura ambiente. Lábios de cisalhamento bem definidos. Aumento de 20x.

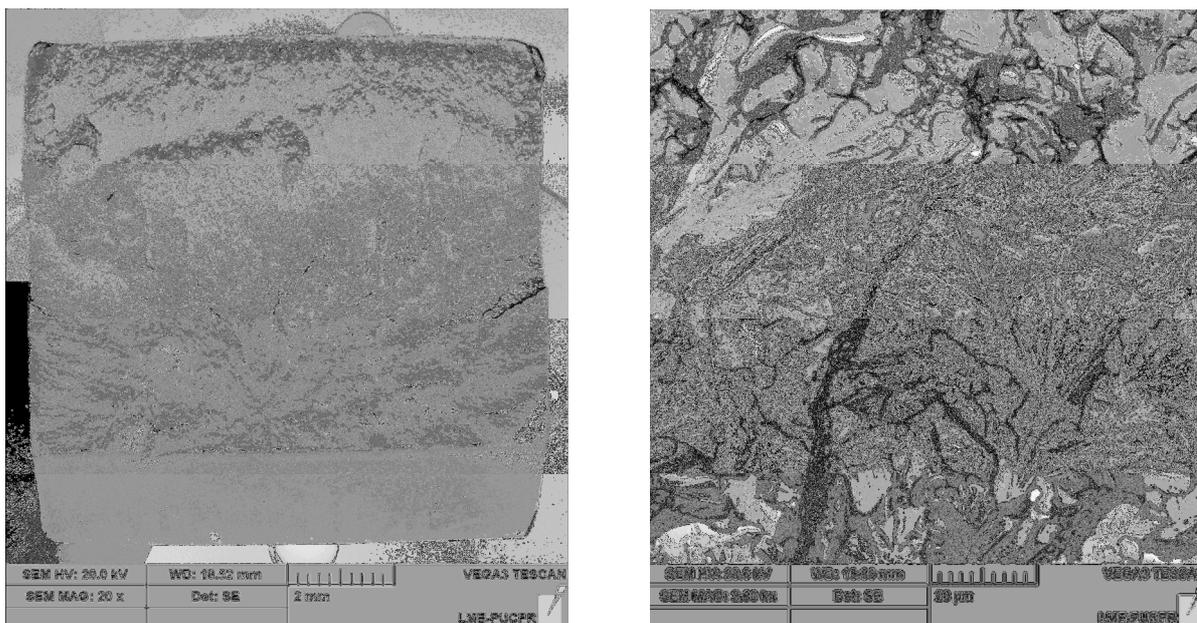
Figura 46: Amostra austêmpera testada em temperatura ambiente. Detalhe da fratura dúctil conformação de *dimples*. Aumento de 2.000x.



Nas figuras 47 e 48 foi mostrado a fratura do corpo de prova referente ao material que foi austemperado e testado em temperatura criogênica, mais especificamente em -101 °C. O comportamento da fratura é completamente diferente daquele mostrado na figura 45. Neste, o modo de fratura é frágil, mostrando claramente as facetas de uma fratura transgranular, condizente com a baixa tenacidade que o material apresentou no ensaio de Charpy, conforme mostrado na figura 43.

Figura 47: Amostra austemperada testada em temperatura criogênica. Modo de fratura frágil e facetado. Aumento de 20x.

Figura 48: Amostra austemperada testada em temperatura criogênica. Modo de fratura frágil e facetado com detalhe da fratura transgranular. Aumento de 2.000x.



5.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO

O ensaio de resistência à corrosão foi conduzido em teste de névoa salina, conforme já abordado no capítulo 3.2.7.

As amostras foram submetidas à atmosfera salina durante 1000 horas e conforme pode ser visto nas figuras 49 a 52, ambos os revestimentos atenderam ao especificado, evidenciando que o NiP é uma possível substituição à cadmiação.

Nas imagens também é possível perceber o “desbotamento” do revestimento a base de cádmio. Isso se deve ao seu mecanismos de proteção, que é do tipo sacrifício.

O resultado do ensaio de névoa salina mostra a importância da realização do pós-tratamento térmico de interdifusão no revestimento de NiP, pois as amostras que não passaram por este pós-tratamento apresentaram corrosão vermelha antes de completar 1000 horas. Já com pouco mais de 400 horas de ensaio a corrosão vermelha havia iniciado. Essa resistência à corrosão menor, em relação às amostras que passaram por interdifusão, pode ser justificada por dois fatores. O primeiro, é a possibilidade de existência de poros, estes são inexistentes em revestimentos com interdifusão, pois há difusão de material durante o pós-tratamento, fazendo o fechamento dos mesmos. O outro fator que diminui a resistência à corrosão do

revestimento de NiP sem interdifusão é a baixa aderência deste revestimento, por não apresentar a camada de interdifusão, conforme apresentado na figura 27.

Figura 49: Parafuso temperado e revenido, revestido com cádmio. Antes do ensaio de névoa salina.



Figura 50: Parafuso temperado e revenido, revestido com cádmio. Após o ensaio de névoa salina



Figura 51: a) Parafuso revestido com NiP sem interdifusão. b) Parafuso revestido com NiP com interdifusão a 600 °C. Antes do ensaio de névoa salina.

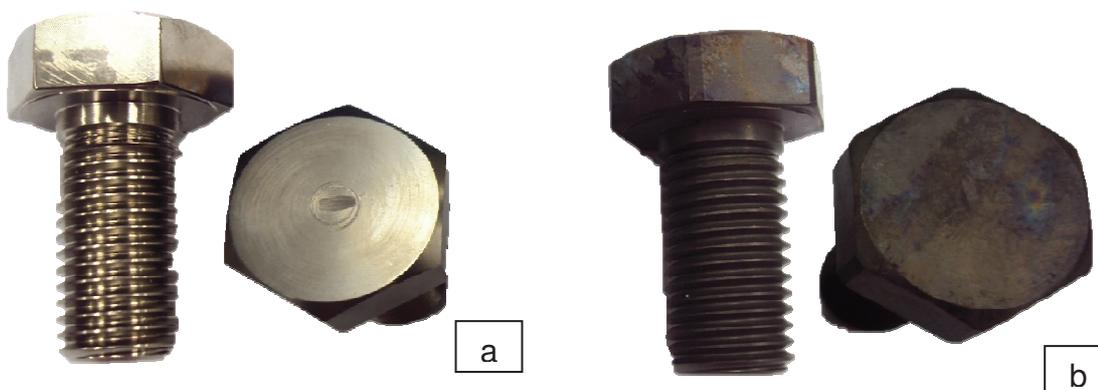


Figura 52: a) Parafuso revestido com NiP sem interdifusão. b) Parafuso revestido com NiP com interdifusão a 600°C. Após do ensaio de névoa salina.



a



b

6 CONCLUSÃO

Após a realização deste trabalho e com base nos resultados obtidos foi possível concluir que:

- É possível obter uma estrutura bainítica proveniente de austêmpera em aço SAE 4140. Essa microestrutura é homogênea e sua transformação, a partir da austenita, ocorre da superfície até o núcleo do fixador. Essa conclusão é baseada para fixadores com até 1" de diâmetro;
- O tratamento térmico de austêmpera confere ao fixador propriedades mecânicas equivalentes ao grau de resistência L7 exigido pela ASTM A 320, entretanto essas características ficam limitadas à temperatura ambiente. Em temperatura criogênica o fixador não apresenta tenacidade suficiente àquela especificada em norma, isto devido ao comportamento dúctil-frágil apresentado pela bainita. Na martensita, proveniente da têmpera e revenimento a 600°C, essa transição também ocorre, só que de forma mais branda.
- O revestimento de NiP pode substituir o revestimento de cádmio. Para a substituição da cadmiação é necessário que os fixadores revestidos com NiP sejam submetidos ao pós-tratamento de interdifusão, visto que a camada interdifundida aumenta a resistência mecânica do revestimento pela formação de Ni₃P.
- Durante o ensaio de névoa salina o comportamento de proteção catódica por anodo de sacrifício do revestimento de cádmio foi evidenciado, pois após 1000 horas de ensaio de névoa salina a coloração do revestimento desbotou evidenciando que a camada de cádmio foi "consumida" em preservação ao substrato de aço.

- Contudo, é possível afirmar que, apesar de a rota de tratamento térmico escolhida (austêmpera) não ter apresentado resultado satisfatório, devido à baixa tenacidade em temperatura abaixo de zero, é possível estudar uma rota de processamento de fixadores com grau de resistência L7 conforme norma ATM A320, no qual o tratamento de interdifusão seja empregado não só para obter uma camada de Ni₃P no NiP, mas também com intuito de obter martensita revenida.

REFERÊNCIAS

- ASM - METALS HANDBOOK. Volume 4 - Heat Treating 1991a.
- ASM - METALS HANDBOOK. Volume 9 - Metallography and Microstructure. 1992.
- ASM - METALS HANDBOOK. Volume 13 - Corrosion. 1991b.
- ASTM A 320 - **Alloy-Steel and Stainless Steel Bolting for Low-Temperature**, 2011.
- ASTM A 370 - **Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**, 2012.
- ASTM B 177 - **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**, 2011.
- ASTM B 733 - **Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal Service**, 2009.
- BROOMAN, E. W. **Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium coatings: Cadmium, Part I**. Metal Finishing. Columbus, Ohio.
- BROOMAN, E. W. **Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium coatings: Cadmium, Part II**. Metal Finishing. Columbus, Ohio.
- BROOMAN, E. W. **Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Nickel Coatings**. Metal Finishing. Columbus, Ohio.
- CARDOSO, CRISTIANO. **Revestimentos de Níquel Químico para Proteção contra Corrosão**. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2006.
- CHALAFTRIS, G.; ROBINSON, M. J. **Hydrogen re-embrittlement of high strength steel by corrosion of cadmium and aluminium based sacrificial coatings**. Corrosion Engineering, Science and Technology, v. 40, 2005
- COBOS, OSCAR F. H.; REYES, JOSÉ L.T.; GARCIA, LUIS C. F. **Transformación isotérmica en aceros**. Scientia Et Technica, v. XIII, número 36. Colombia, 2007.
- COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4. ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2008.
- DUCAN, R. N. **The Metallurgical structure of Electroless Nickel Deposits: Effect on Coatings Properties**. Plating and Surface Finishing, v. 83, Orlando, 1996
- FERREIRA, JORGE S. JR. **Obtenção e Caracterização dos Revestimentos de Níquel-Fósforo em Elementos de Fixação**. Dissertação de Mestrado, PUC-PR, Curitiba, 2013.
- KEONG, K. G.; SHA, W.. **Crystallization and Phase Transformation Behaviour of Electroless Ni-P deposits and their Engineering Surface Properties**. Surface Engineering, vol 8, 2002.

LEGG, K.O. **Overview of Chromium and Cadmium Alternative Technologies.** Surface Modification Technologies XV. Ohio, 2002.

LO, P. H.; TSAI, W.T.; LEE, J. T.; HUNG, M.P. **Role of Phosphorus In Electrochemical behavior of electroless Nickel NiP Alloys in 3,5% wt. % NaCl Solutions.** Surface and Coatings Technology, v. 67, Lausanne, 1994.

MALLORY, GLENN O.; HADJU, JUAN B. **Electroless Plating Fundamentals And Applications.** AESF. Flórida

KRISHANAN, K. HARI; JOHN, S.; SRINIVASAN, K.N.; PRAVEEN, J.; GANESAN, M.; KAVIMANI, P.M. **An Overall Aspect of Electroless Deposition – A Review Article.** Metallurgical and materials Transactions. Vol. 37A. Junho, 2006.

MAINIER, FERNANDO B.; SANTOS, FLAVIO B. **Os Revestimentos de Cádmi e as Contaminações Ambientais.** III Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Rio de Janeiro, 2006.

MAINIER, FERNANDO B; TAVARES, SÉRGIO S. M.; SANDRES, GISELE C. **Avaliação de Revestimentos de Níquel-Fósforo Aplicado em Equipamentos Utilizados na Produção de Petróleo.** 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cusco, 2007.

MARDER, L. **Emprego da Técnica de Eletrodialise no Tratamento de Soluções. Aquosas Contendo Cádmi e Cianeto.** Dissertação de Mestrado, UFRGS. Porto Alegre, 2002.

PONTE, H. DE ARAUJO. **Fundamentos da Eletrodeposição – Introdução.** UFPR, 2008.

REDDY, K. GANDADHARA; JAH, ABHAY K.; DIWAKAR, V. **Failure of cadmium plated maraging steel tension bolt.** Engineering Failure Analysis. v. 8, 2001.

SIDDIQUI, R.A; HUSSEIN, A; ABDULLAH, B. **Hydrogen embrittlement in 0.31% carbon steel used for petrochemical applications.** Journal of Materials Processing Technology, v.170, 430 -435. 2005.

SRINIVASAN, G. R; WAYMAN, C. M. **Transmission electron microscope study of the bainite transformation in iron-chromium-carbon alloys.** Acta Metallurgica, Estados Unidos, v. 16, 1968.

SOUZA, PETERSON R. **Avaliação das Propriedades Mecânicas do Aço SAE 4140 Após Tratamento Duplex.** Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, PUC – PR, Curitiba, 2011.

ZENG, L.; BROWN, C. J.; SMITH, M. W.; HAYLOCK, L.; GURROLA, R. H.; MONSERRAT, E.; YOUNGBLOOD, D. **Evaluation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Threaded Fastener Application.** California, USA. 2006

ZENG, L.; HAYLOCK, L.; GURROLA, R. H.; MONSERRAT, E.; YOUNGBLOOD, D. **Evaluation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Threaded Fastener Application (III).** California, USA. 2009

ZHIRNOV, A. D.; KARIMOVA, S. A.; OVSYANNIKOVA, L. V.; GUBENKO, O. A. **New Protective Coatings for replacing Cadmium Coatings on Steel Parts.** Metal Science and Heat Treatment. 2003.

Hydrogen Embrittlement. Informatido da Fastenal Engineering & Design Support, 2009.