

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

RODRIGO FERNANDO VIDAL DO COUTO

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM UM REVESTIMENTO DE
NiP DEPOSITADO SOBRE UMA SUPERFÍCIE RETIFICADA DE AÇO
SAE/AISI 4140**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

RODRIGO FERNANDO VIDAL DO COUTO

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM UM REVESTIMENTO DE
NiP DEPOSITADO SOBRE UMA SUPERFÍCIE RETIFICADA DE AÇO
SAE/AISI 4140**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica, do Departamento Acadêmico de Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares

PONTA GROSSA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM UM REVESTIMENTO DE NiP
DEPOSITADO SOBRE UMA SUPERFÍCIE RETIFICADA DE AÇO AISI/SAE 4140**

por

RODRIGO FERNANDO VIDAL DO COUTO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 7 de dezembro de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares
Orientador

Profa. Ma. Heliety Rodrigues Borges Barreto
Membro Titular

Profa. Ma. Sandra Mara Kaminski Tramontin
Membro Titular

Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares
Responsável pelos TCC

**Prof. Dr. Marcelo Vasconcelos de
Carvalho**
Coordenador do Curso

AGRADECIMENTOS

Dentre tantas experiências incríveis que passei durante a minha graduação, fica difícil escolher apenas algumas para que sirvam de inspiração para esse agradecimento.

Gostaria de começar com a experiência mais espetacular que passei em minha vida, que foi a participação no programa Ciência Sem Fronteiras, que possibilitou que o sonho de conhecer um novo país, novas culturas e pessoas, fosse realizado. Portanto, agradeço à UTFPR que, em conjunto com o governo brasileiro, permitiu que minha graduação fosse diferenciada e que meus horizontes fossem expandidos.

Meu agradecimento se estende à meus pais e minha irmã, que sempre foram minha principal fonte de apoio e incentivo, e que tornaram tudo isso possível.

Por último, mas não menos importante, o meu “muito obrigado” vai para todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram nessa caminhada, seja com uma palavra de apoio, com uma ajuda nas matérias, com um conselho sobre os mais diversos assuntos, ou como uma fonte de distração nos momentos em que a mente precisa de um descanso.

It is our choices that show what we truly
are, far more than our abilities.
(DUMBLEDORE, Albus, 1993)

São as nossas escolhas que revelam o
que realmente somos, muito mais do que
as nossas habilidades.
(DUMBLEDORE, Albus, 1993)

RESUMO

DO COUTO, Rodrigo Fernando Vidal. **Efeito do Tratamento Térmico em um Revestimento de NiP Depositado Sobre uma Superfície Retificada de Aço SAE/AISI 4140**. 2018. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

A proteção de equipamentos expostos à ambientes agressivos quanto à corrosão e desgaste abrasivo tem se tornado algo cada vez mais atrativo para diversas indústrias. O revestimento de NiP oferece uma proteção com propriedades interessantes para as mais diversas situações, visto que possui alta resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão. A melhoria desse tipo de revestimento faz com que ele seja cada vez mais procurado pelas indústrias como alternativa na proteção de peças. O presente trabalho comparou e avaliou a proteção contra o desgaste abrasivo e corrosivo em revestimentos de NiP e NiP/Al₂O₃ depositados sobre uma superfície retificada de aço SAE/AISI 4140, tratados termicamente à diferentes temperaturas. Através da utilização de ensaios de adesão sob a norma DIN VDI 3198, de corrosão utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e polarização linear, e de desgaste abrasivo utilizando-se a técnica de microabrasão por esfera livre, foi possível avaliar as melhores condições de tratamento térmico em que os revestimentos propostos apresentaram os maiores resultados de resistência. Foi constatado que, quanto à resistência ao desgaste abrasivo, a melhor temperatura de tratamento para o revestimento de NiP é a de 400°C devido à alta dureza e níveis aceitáveis de adesão atingidos pela camada quando tratada à essa temperatura serem responsáveis pelo baixo valor de volume desgastado obtido. Em relação à resistência à corrosão, a melhor temperatura de tratamento para o revestimento de NiP é a de 610°C devido à formação de camadas de interdifusão e óxido, que dificultam o processo corrosivo. Além disso, foi possível constatar que a inclusão de Al₂O₃ na matriz do revestimento é extremamente maléfica à qualidade da deposição sob os parâmetros utilizados.

Palavras chave: NiP, Al₂O₃, Abrasão, Corrosão, Adesão, Tratamento Térmico.

ABSTRACT

DO COUTO, Rodrigo Fernando Vidal. **Effect of the Heat Treatment in a NiP Coating Deposited on a Grinded Surface of SAE/AISI 4140 Steel**. 2018. 61 p. End of Course Assignment (Bachelor's Degree in Mechanical Engineering) – Federal University of Technology - Paraná, Ponta Grossa, 2018.

The protection of equipments exposed to aggressive environments regarding corrosion and abrasive wear is becoming something more and more attractive to many industries. The NiP coating offers protection with interesting properties to many diverse situations, since it have high resistance to abrasive wear and corrosion. The improvement of this coating makes it increasingly pursued by the industry as a solution in parts protection. The present work compared and evaluated the protection against abrasive wear and corrosion in NiP and NiP/Al₂O₃ coatings deposited on a grinded surface of SAE/AISI 4140 steel, heat trated at diferente temperatures. Through the use of adhesion test under the DIN VDI 3198 norm, corrosion test using cyclic voltammetry and linear polarization techniques, and wear test using free sphere microabrasion technic, it was possible to evaluate the best heat treatment conditions where the proposed coatings showed the best resistance results. It was found that, concerning abrasive wear resistance, the best heat treatment temperature for the NiP coating is 400°C due to the high value of hardness and the acceptable level of adhesion achieved by the coating when heat treated in this temperature being responsible for the low value of worn volume obtained. In relation to corrosion resistance, the best heat treatment temperature for the NiP coating is 610°C due to the generation of interdiffusion and oxid layers, what makes difficult the corrosion process. Furthermore, it was possible to verify that the inclusion of Al₂O₃ in the coating matrix is extremely bad to the deposition quality under the used parameters.

Key words: NiP, Al₂O₃, Abrasion, Corrosion, Adhesion, Heat Treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Micrografia do desgaste em um revestimento de NiP tratado termicamente à 200°C	18
Figura 2 - Microdureza de um revestimento de NiP tratado termicamente em diferentes temperaturas	19
Figura 3 - Efeito do tratamento térmico na dureza de revestimentos de NiP e NiP/Al ₂ O ₃	20
Figura 4 - Comparação da resistência ao desgaste abrasivo entre camadas de (a) NiP e (b) NiP/Al ₂ O ₃	21
Figura 5 - Tipos de poros existentes em uma liga de NiP	22
Figura 6 - Influência do teor de fósforo na resistência à corrosão em uma camada de NiP	23
Figura 7 - Relação entre tempo de falha e diferentes concentrações de fósforo em um revestimento de NiP	24
Figura 8 - Comparação de dureza antes e após tratamento térmico de quatro tipos de revestimentos de NiP	25
Figura 9 - Variação da quantidade de fósforo depositado com relação à concentração de alumina no banho	27
Figura 10 - Variação da taxa de deposição em função da concentração de alumina no banho	28
Figura 11 - Linearidade entre potencial e corrente.....	29
Figura 12 - Deposição do revestimento de NiP	34
Figura 13 - Normas do teste DIN VDI 3198.....	36
Figura 14 - Esquema do ensaio de corrosão.....	37
Figura 15 - Ensaio de Microabrasão	39
Figura 16 - Ensaio de adesão em amostras revestidas com NiP e tratadas termicamente a (a) 200°C, (b) 400°C e (c) 610°C	40
Figura 17 - Ensaio de adesão em amostras revestidas com NiP/Al ₂ O ₃ e tratadas termicamente a (a) 200°C, (b) 400°C e (c) 610°C	42
Figura 18 - Composição dos revestimentos tratados termicamente à 610°C compostos por (a) NiP e (b) NiP/Al ₂ O ₃	43

Figura 19 - Mapeamento de níquel e fósforo no revestimento de NiP/Al ₂ O ₃ na amostra tratada termicamente à 610°C.....	44
Figura 20 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP tratado termicamente à 200°C	45
Figura 21 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP tratado termicamente à 400°C	46
Figura 22 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP tratado termicamente à 610°C	47
Figura 23 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP/Al ₂ O ₃ tratado termicamente à 200°C	48
Figura 24 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP/Al ₂ O ₃ tratado termicamente à 400°C	49
Figura 25 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP/Al ₂ O ₃ tratado termicamente à 610°C	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do banho para deposição da camada protetora	33
Tabela 2 - Resultados do ensaio de corrosão	50
Tabela 3 - Resultados do ensaio de microabrasão	52

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

LISTA DE SÍMBOLOS

NiP	Níquel-Fósforo
NiCuP	Níquel-Cobre-Fósforo
NiWCuP	Níquel-Tungstênio-Cobre-Fósforo
Fe ₃ O ₄	Tetróxido de Triferro
Al ₂ O ₃	Alumina
SiC	Carbeto de silício
H ₂ PO ₂	Hipofosfito
Ni ₃ P	Fosfeto de Níquel
HCl	Ácido Clorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
B ₄ C	Carbeto de Boro
Si ₃ N ₄	Nitreto de Silício
CeO ₂	Óxido de Cério (IV)
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Ni ²⁺	Cátion de níquel
NaOH	Hidróxido de sódio

LISTA DE SIGLAS

PTFE	Politetrafluoretileno
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>

LISTA DE ACRÔNIMOS

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS.....	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos.....	14
1.2 JUSTIFICATIVA.....	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 REVESTIMENTO NÃO ELETROLÍTICO DE NiP	16
2.1.1 Resistência ao Desgaste Abrasivo em Revestimentos de NiP	17
2.1.2 Resistência à Corrosão em Revestimentos de NiP	22
2.2 INCLUSÃO DE PARTÍCULAS DURAS NO REVESTIMENTO DE NiP.....	25
2.3 TÉCNICAS DE ENSAIO	28
2.3.1 Resistência à Polarização Linear.....	29
2.3.2 Microabrasão	30
3 METODOLOGIA	32
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
3.2 DEPOSIÇÃO DE NIP/AL ₂ O ₃	33
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO	35
3.4 ENSAIOS.....	35
3.4.1 Ensaio de Adesão.....	36
3.4.2 Ensaio de Corrosão	37
3.4.3 Ensaio de Microabrasão	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 ADESÃO.....	40
4.2 CORROSÃO	45
4.3 DESGASTE ABRASIVO	51
5 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos superficiais de NiP com a finalidade de proteção contra o desgaste abrasivo, encontrado em várias situações, têm se mostrado uma alternativa bastante eficaz em relação às outras técnicas de modificação superficial devido às suas características de elevada dureza e boa resistência à corrosão e ao desgaste (LEE et al., 2011). A deposição não-eletrolítica da camada protetora de NiP aumenta ainda mais a sua procura para aplicações em superfícies submetidas a ambientes abrasivos, visto que ela garante uma deposição mais uniforme da proteção (WU et al., 2011), além de possuir a habilidade de ser possível a deposição no interior de peças como válvulas e canos, e em uma ampla variedade de materiais, como metais, cerâmicas, plásticos, etc. (WANG; CHEN; CHEN, 2011).

O revestimento da camada de NiP feita de maneira não-eletrolítica consiste na redução química de íons de níquel em uma solução aquosa. Essa redução resulta em uma camada depositada na superfície do metal receptor imerso na solução. O agente redutor encontrado na solução aquosa mais usada hoje em dia para revestimento não-eletrolítico é o hipofosfito de sódio, que acaba sendo o responsável pela adição de partículas de fósforo no revestimento (WANG; CHEN; CHEN, 2011).

Tendo como objetivo a melhoria das propriedades encontradas nos revestimentos de NiP, revestimentos não-eletrolíticos ternários e quaternários tem sido desenvolvidos, tais como NiCuP e NiWCuP. Além desse tipo de melhoria ao revestimento, a adição de compósitos ao revestimento de NiP, tais como Fe_3O_4 e Al_2O_3 , se mostra bastante vantajosa devido ao acréscimo de dureza na camada (WANG; WEN; WU, 2011).

Além da característica de elevada dureza como principal influência na resistência ao desgaste abrasivo, outra característica muito importante em revestimentos de NiP é a resistência à corrosão. Suas aplicações em, por exemplo, indústrias petrolíferas, que usam o NiP como proteção para seus equipamentos desde 1960 (DUNCAN, 1983), requerem que a resistência à corrosão seja elevada, visto que o ambiente aonde essas indústrias exercem suas atividades é extremamente agressivo e podem diminuir em muito tempo a vida útil dos materiais usados para extração de petróleo.

Dentre os principais equipamentos revestidos por camadas protetoras de NiP na extração de petróleo, encontram-se os conectores de linhas flexíveis (CARDOSO, 2006). Esses conectores são expostos a dois tipos de ambientes corrosivos: o ambiente externo e o ambiente interno. O ambiente externo apresenta como agente corrosivo a água do mar, que contém elementos altamente corrosivos, como cloretos de sódio, cálcio, bário, sulfato de sódio, entre outros. O ambiente interno apresenta como agente corrosivo o petróleo, que contém elementos como a própria água do mar além de elementos encontrados no petróleo, como o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio, além da alta temperatura, pressão e velocidade do fluido, que podem acelerar o processo de corrosão (DUNCAN, 1981).

Este trabalho tem como objetivo comparar as propriedades encontradas em um revestimento de NiP com as de um revestimento quaternário de NiP/Al₂O₃ em metal base utilizado em tubulações de transporte de petróleo e gás, além de verificar a influência de diferentes condições de tratamento térmico.

1.1 OBJETIVOS

Os itens a seguir irão esclarecer os objetivos gerais e específicos do presente trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar e comparar propriedades de resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão de revestimentos de NiP e NiP/Al₂O₃, submetidos à diferentes condições de tratamento térmico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparação das amostras e realização da deposição das camadas de NiP e NiP/Al₂O₃ em metal base de tubulações de transporte de petróleo e gás;

- Realização de ensaios e comparação dos valores de resistência tanto à corrosão quanto ao desgaste abrasivo obtidos nos revestimentos de NiP e NiP/Al₂O₃ tratados termicamente com parâmetros diferentes.

1.2 JUSTIFICATIVA

Em sua grande maioria, tubulações de petróleo e gás encontram-se em ambientes altamente agressivos do ponto de vista de desgaste, como por exemplo o fundo do mar, onde o metal base utilizado pode sofrer corrosão severa devido à água do mar e alto desgaste abrasivo devido à partículas encontradas na água, como a areia.

Além da corrosão e desgaste abrasivo causados pelo ambiente marítimo, tanto na parte externa quanto interna das tubulações, outro agente altamente degradante é o próprio petróleo que é extraído, visto que ele é composto de substâncias altamente nocivas à microestrutura das conexões que fazem parte da tubulação.

Em ambientes como esse, corrosão e desgaste abrasivo devem ser tratados com a mesma importância, pois não existe nenhum momento aonde um ocorra sem a ação do outro.

Deste modo faz-se necessário o estudo da melhoria da propriedade de resistência ao desgaste abrasivo de revestimentos de NiP, aliando assim sua boa resistência à corrosão com o aumento da dureza obtido através da inserção de Al₂O₃ na camada protetora e da utilização de parâmetros adequados de tratamento térmico.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O presente capítulo busca apresentar informações sobre a correlação entre as propriedades dos revestimentos de NiP e a resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão, e também sobre a inserção de partículas duras no revestimento com o intuito de melhoria das propriedades inerentes à sua aplicação na indústria petrolífera.

Também serão reunidas informações à respeito da deposição da camada para posterior consulta e validação dos dados obtidos nos ensaios de adesão, corrosão e desgaste abrasivo.

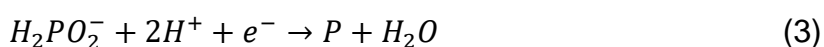
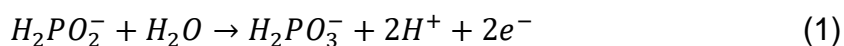
2.1 REVESTIMENTO NÃO ELETROLÍTICO DE NiP

O primeiro estudo sobre deposição não eletrolítica de uma camada de NiP com o objetivo de proteger superfícies contra a corrosão surgiu com Brenner e Riddel (RIEDEL, 1991). As excelentes características de resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo apresentadas por essa camada, além da capacidade que este processo tem de produzir camadas com superfícies altamente uniformes (RAHIMI; MODARRES; ABDOUSS, 2009), despertaram o interesse das mais diversas áreas, como a indústria automotiva, aeroespacial, de manufatura, química, petrolífera, entre outras (AGARWALA; AGARWALA; 2003). Outros dois pontos positivos a respeito desse processo é a sua facilidade de aplicação e o baixo custo (LI; AN; WU, 2006).

As propriedades de resistência, taxa de deposição, composição e microestrutura da camada (tamanho e forma dos grãos), são características extremamente importantes e que dependem de diversos fatores (HAMID; ELKHAIR, 2002). Dentre esses fatores, os mais relevantes e fáceis de serem controlados são a temperatura e o pH do banho, além da concentração do agente redutor e do estabilizador escolhidos (RIEDEL, 1991).

A deposição não eletrolítica, também chamada de autocatalítica, de uma camada de NiP consiste na imersão do substrato em um banho onde ocorrerá uma reação de oxi-redução que usa um condutor elétrico para a troca de elétrons. O níquel atua como agente oxidante e recebe elétrons do agente redutor utilizado, que no caso

da deposição de uma camada de NiP é o hipofostito de sódio (CARDOSO, 2006). Banhos com pH ácido (entre 4,5 e 5) são amplamente utilizados, pois apresentam vantagens se comparados aos banhos alcalinos, como, por exemplo, uma maior taxa de deposição e um maior teor de fósforo depositado no revestimento (MALLORY, 1979). As equações que envolvem o processo de deposição podem ser encontradas a seguir.

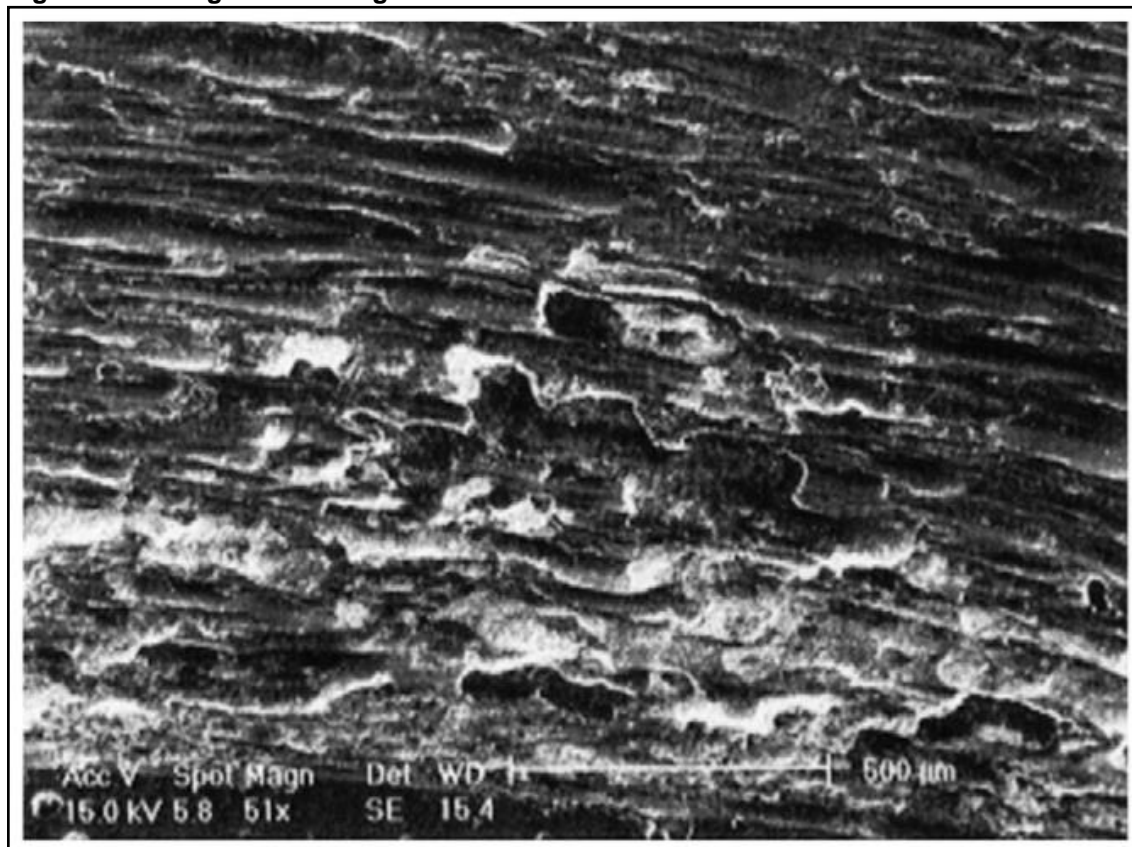


Devido ao uso do hipofostito de sódio como agente redutor, uma quantidade de fósforo, que pode ser baixa (abaixo de 7% da massa do revestimento), média (entre 7% e 10% da massa do revestimento) ou alta (acima de 10% da massa do revestimento), acaba por compor a camada depositada no substrato (SHIPLEY, 1984; PARKER, 1981; JAPPES, RAMAMOORTHY; NAIR, 2005). Esse acréscimo de fósforo na camada acaba por aumentar a sua resistência à corrosão, onde quanto mais fósforo, maior a resistência à corrosão (LIU et al., 2008).

2.1.1 Resistência ao Desgaste Abrasivo em Revestimentos de NiP

Diversos estudos a respeito de revestimentos de NiP provaram que o principal mecanismo de desgaste nesse tipo de camada é a abrasão (BOZZINI et al., 2001), e que devido a esse fato, a principal propriedade a ser modificada para que o valor de resistência ao desgaste desejado possa ser atingido, é a dureza. A figura 1 mostra uma micrografia do desgaste de um revestimento de NiP tratado termicamente à 200°C.

Figura 1 - Micrografia do desgaste em um revestimento de NiP tratado termicamente à 200°C



Fonte: Alirezai et al. (2007)

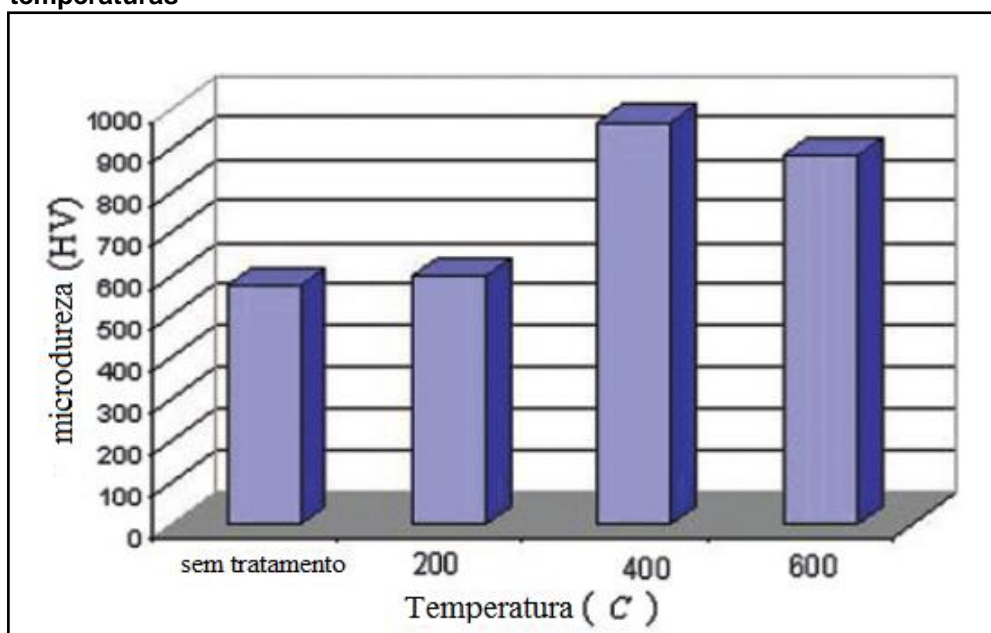
As pistas paralelas evidenciadas na figura 1 confirmam que o tipo de desgaste predominante em revestimentos de NiP é o desgaste abrasivo, assim como dito por Bozzini et al., 2001.

Duas maneiras utilizadas para o aumento da resistência ao desgaste abrasivo da camada depositada é a adição de compósitos (ALIREZAEI et al., 2007), que será abordada no item 2.2, e a alteração da microestrutura da camada através de tratamento térmico (CHEN et al., 2012). Essa alteração da microestrutura ocorre a 250°C, que é quando a matriz de NiP começa a ir da fase amorfa para a fase cristalina (APACHITEI et al., 2002). Deve-se ressaltar, porém, que o tratamento térmico da camada em determinadas temperaturas diminui sua resistência à corrosão, visto que uma estrutura amorfa possui menos superfícies ativas, o que dificulta o início do processo de corrosão (STREMSDOERFER et al., 2008), além do fato de que o tratamento térmico pode provocar microfaturas na camada, o que reduz a eficácia da proteção contra a corrosão, visto que elas expõem o substrato ao ambiente e se tornam locais onde a corrosão ocorre mais facilmente (AHMADKHANIHA et al., 2018).

Outro fator importante de ser avaliado é a possibilidade de algumas temperaturas de tratamento térmico diminuírem a adesão da camada ao substrato, como revelado por Novák, Vojtěch e Vítů em um estudo feito em 2010, onde suas amostras tratadas termicamente à 450°C e 550°C sofreram decréscimo de capacidade adesiva com o substrato. Essas temperaturas podem ser responsáveis pela formação de uma camada de interdifusão entre a superfície do substrato e o revestimento, o que acaba por diminuir sua capacidade adesiva (NOVÁK; VOJTĚCH; VÍTŮ, 2010). Além dessa camada de interdifusão interferindo na adesão, o aumento da fragilidade do revestimento associada ao aumento da dureza também pode influenciar no quão aderente ele será com relação ao substrato.

A figura 2 a seguir mostra o acréscimo de dureza de um revestimento de Ni-P depois de tratado termicamente em diferentes temperaturas.

Figura 2 - Microdureza de um revestimento de NiP tratado termicamente em diferentes temperaturas

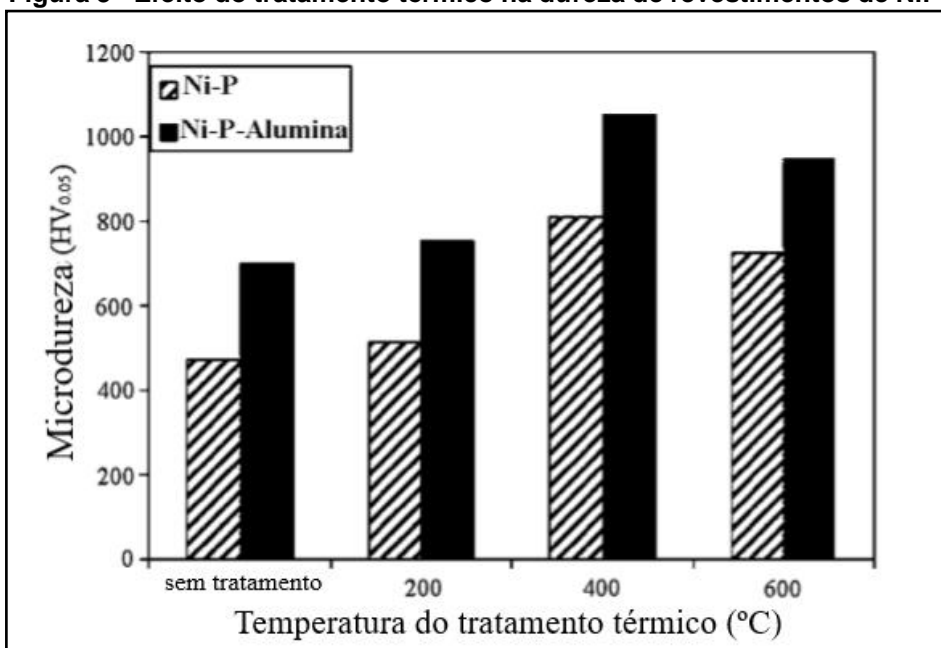


Fonte: Rahimi; Modarres; Abdouss (2009)

Na figura 2 observa-se o nítido aumento da dureza do revestimento com o tratamento térmico. A primeira barra mostra a dureza do revestimento sem nenhum tipo de tratamento térmico, enquanto a segunda, terceira e quarta barra mostram o valor de dureza do revestimento depois de tratados termicamente à 200°C, 400°C e 600°C respectivamente. Os valores são 573, 596, 967 e 886 HV, na devida ordem.

As figuras 3 e 4 mostram resultados de um estudo feito por Alirezai et al. (2007) com o intuito de relacionar o comportamento de desgaste com o aumento de dureza de camadas protetoras de NiP e NiP/Al₂O₃ depositadas em amostras de aço AISI 1045. Neste experimento, as amostras foram preparadas usando lixa de SiC com granulometria grau 600, e pré-tratadas em banho alcalino e acetona. O banho utilizado para a deposição da camada de NiP continha uma concentração de 7 g/l de níquel e 30 g/l de H₂PO₂, além das quantidades necessárias de aditivos e estabilizantes. Para a deposição da camada de NiP/Al₂O₃, além das concentrações supracitadas, partículas de alumina no tamanho entre 5 e 15 µm foram adicionadas sob uma concentração de 15 g/l. Ambas as deposições foram efetuadas em um recipiente de vidro contendo 600 ml de solução por 90 minutos, à uma temperatura de 88°C e pH de 4,6.

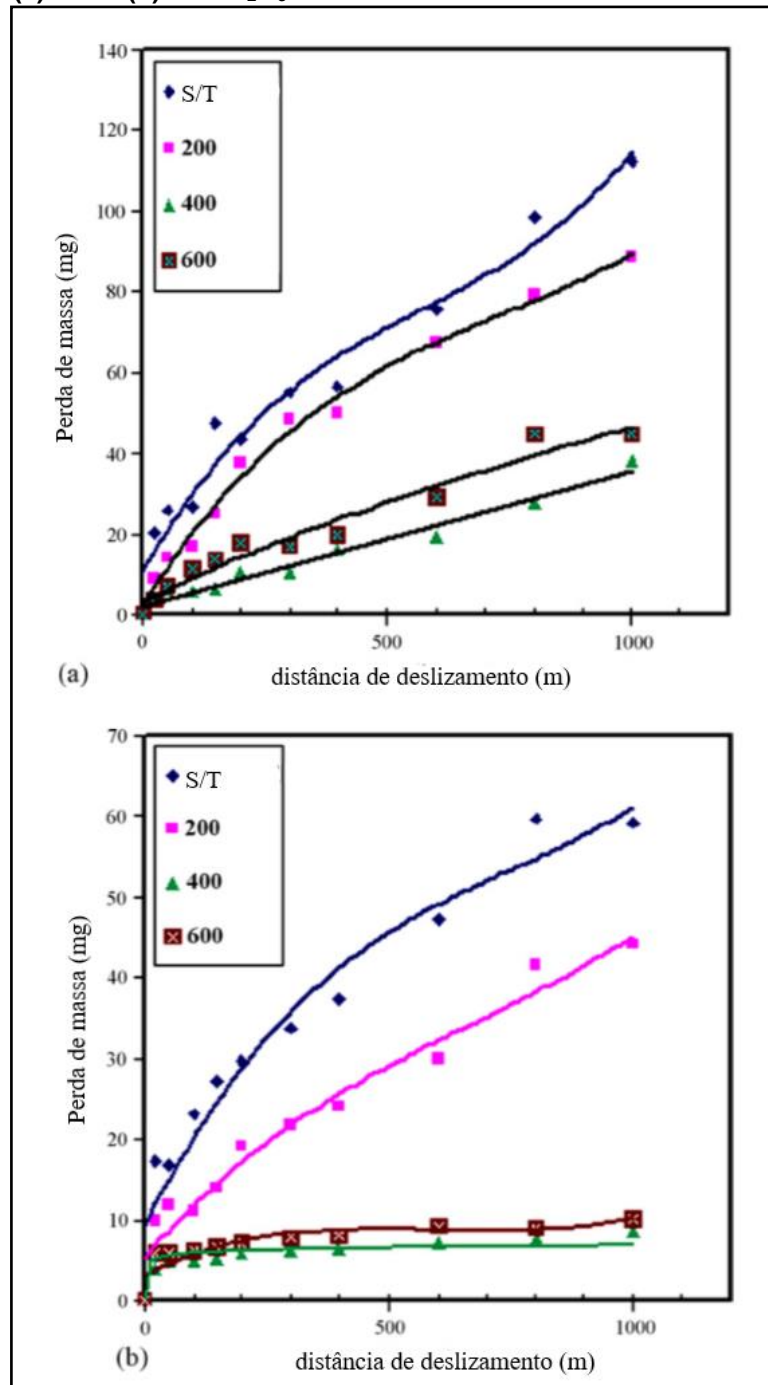
Figura 3 - Efeito do tratamento térmico na dureza de revestimentos de NiP e NiP/Al₂O₃



Fonte: Alirezai et. al (2007)

Como é possível observar na figura 3, a inserção de partículas duras associada com o tratamento térmico aumenta consideravelmente a dureza, que apresenta um valor aproximado de 490 HV em uma camada de NiP sem tratamento térmico, para um valor de aproximadamente 1050 HV para uma camada de NiP/Al₂O₃ tratada termicamente à 400°C.

Figura 4 - Comparação da resistência ao desgaste abrasivo entre camadas de (a) NiP e (b) NiP/Al₂O₃



Fonte: Alirezai et. al (2007)

A figura 4 mostra o resultado de um teste de desgaste abrasivo feito nas mesmas amostras da figura 3. A primeira observação que pode ser feita é a de que a resistência ao desgaste abrasivo é diretamente proporcional ao aumento da dureza. Em ambas as camadas, os valores de perda de massa decrescem com o aumento da dureza.

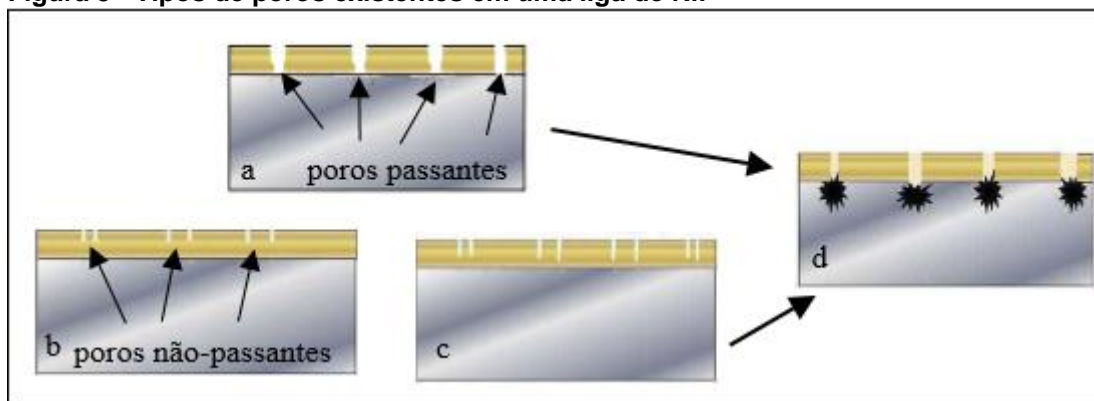
Outra análise importante é a grande diferença de perda de massa obtida nas camadas de NiP/Al₂O₃. Se compararmos com os revestimentos de NiP, é possível perceber que nas amostras sem tratamento (S/T) e nas tratadas à 200°C, os valores obtidos para perda de massa à uma distância de deslizamento de 1000 metros caem aproximadamente pela metade. Essa diferença é ainda mais acentuada nas camadas tratadas à 400°C (aproximadamente seis vezes menor) e 600°C (aproximadamente quatro vezes menor).

O decréscimo de dureza encontrado nas camadas tratadas à 600°C se comparadas com as tratadas à 400°C pode ser explicado pelo fato de que as fases semi-coerentes de Ni₃P formadas à 400°C sofrem uma alteração quando a temperatura atinge 600°C, transformando-se em não-coerentes (ALIREZAEI et. al, 2007).

2.1.2 Resistência à Corrosão em Revestimentos de NiP

A resistência à corrosão de um revestimento é função da quantidade e profundidade dos poros encontrados nessa camada, visto que independentemente do método de deposição da camada, poros sempre serão encontrados. Existem dois tipos de poros que podem ser encontrados: poros passantes e poros não passantes (CARDOSO, 2006). A figura 5 a seguir ilustra a diferença entre esses dois tipos de poro.

Figura 5 - Tipos de poros existentes em uma liga de NiP

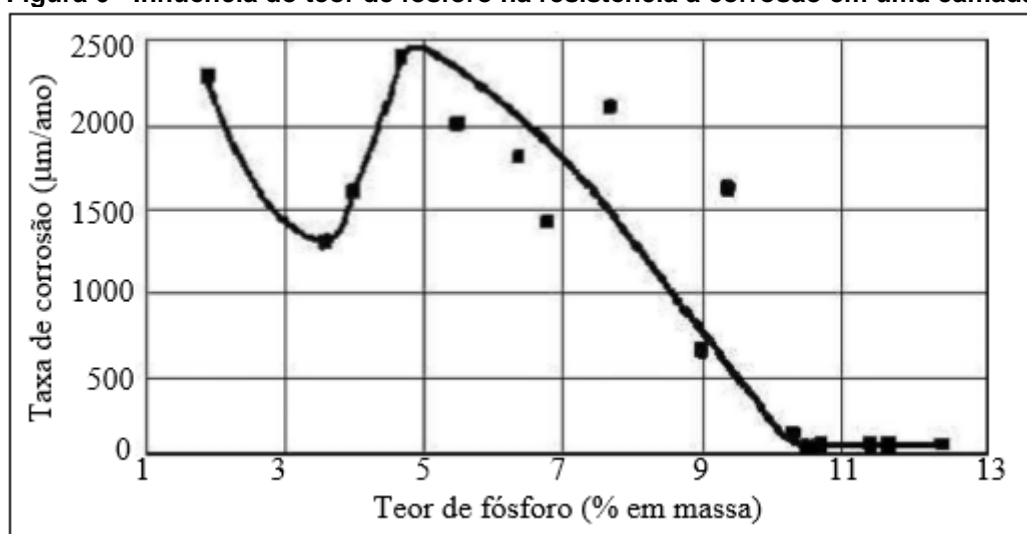


Fonte: Cardoso (2006)

Os poros passantes, como pode ser observado na figura 5, expõem o substrato ao ambiente, ou seja, permitem que o agente corrosivo aja diretamente no substrato. Já os poros não-passantes oferecem uma proteção mais duradoura ao substrato, visto que o agente corrosivo terá de corroer a camada até entrar em contato com o substrato.

Como citado anteriormente, segundo Liu et al., a resistência à corrosão aumenta com a adição de fósforo na camada protetora. Isso se deve ao fato de que quanto mais fósforo na composição da camada, mais amorfa será sua microestrutura, e portanto, mais resistente à corrosão será o revestimento, visto que esta propriedade está relacionada à microestrutura (SCHENZEL; KREYE; 1990). Para que a microestrutura atinja um estado totalmente amorfo, o teor de fósforo presente deve ser superior a 11% (DUNCAN, 1996). A figura 6 mostra a influência do teor de fósforo na resistência à corrosão em um revestimento de Ni-P.

Figura 6 - Influência do teor de fósforo na resistência à corrosão em uma camada de NiP



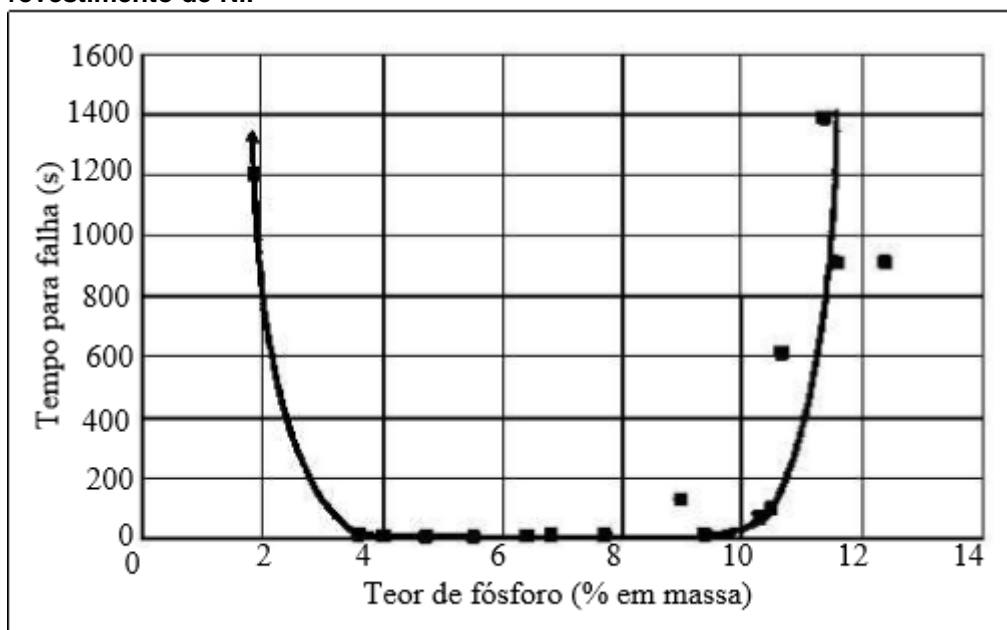
Fonte: Duncan (1996)

Na figura 6 observa-se que apesar de um aumento na taxa de corrosão nos teores de fósforo entre aproximadamente 4% e 5%, em um modo geral a resistência à corrosão aumenta com o aumento da porcentagem de fósforo presente no revestimento. Também é possível observar que próximo de 11% de teor de fósforo, a taxa de corrosão se mantém estável e muito baixa, o que confirma o que foi dito pelo próprio Duncan sobre a estrutura da camada se tornar completamente amorfa a partir dessa quantidade de fósforo, apresentando assim menos superfícies ativas para a

ação da corrosão. Para a obtenção destes dados, as amostras não sofreram tratamento térmico e foram submetidas à corrosão em uma solução de HCl 10%. Nenhum outro tipo de dado foi fornecido.

Duncan também executou um teste aonde as amostras foram submetidas à corrosão em HNO₃. Novamente nenhum outro tipo de dado foi fornecido e o resultado deste experimento pode ser visto na figura 7.

Figura 7 - Relação entre tempo de falha e diferentes concentrações de fósforo em um revestimento de NiP



Fonte: Duncan (1996)

Como é possível observar, entre 2% e 3,5% de teor de fósforo presente no revestimento, o tempo de falha tem uma queda brusca, que fica estável e muito baixo entre 3,5% e 9,5%, e volta a subir a partir de 9,5%, mostrando mais uma vez que revestimentos com teores de fósforo acima de 11% são extremamente vantajosos.

Os baixos valores de tempo de falha para teores entre 3,5% e 9,5% de fósforo no revestimento encontrados neste ensaio podem ser explicados pela formação de células de corrosão causados pela presença de fases β e γ na microestrutura (DUNCAN, 1996).

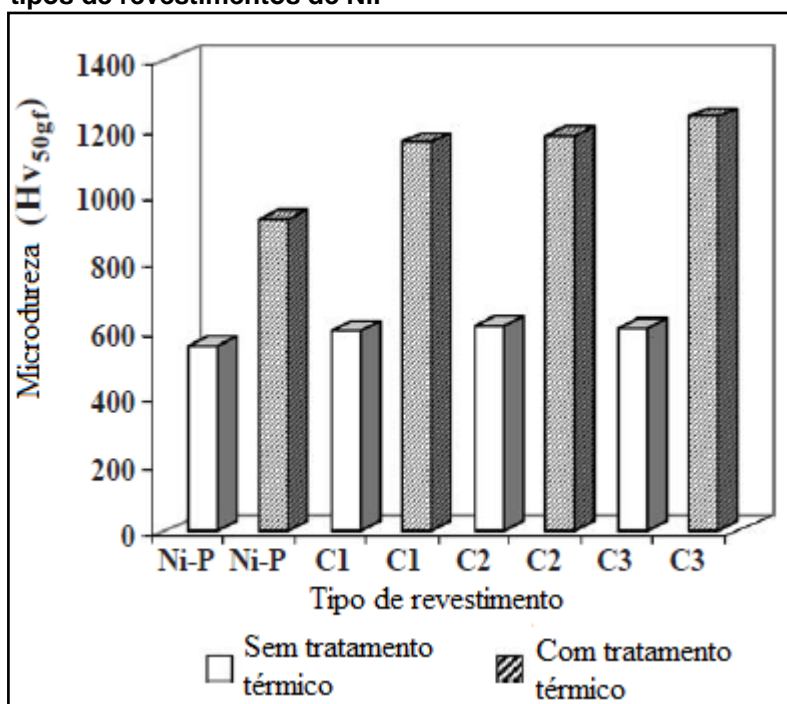
2.2 INCLUSÃO DE PARTÍCULAS DURAS NO REVESTIMENTO DE NiP

Os primeiros a estudar a adição de partículas duras às camadas depositadas de maneira não eletrolítica foram Agarwala e Balaraju et al. (ALIREZAEI et al., 2007). Essa adição consiste em co-depositar partículas desejadas junto com o metal para a obtenção de melhorias em algumas propriedades do revestimento (SONG; SHAN; HAN, 2008). Dentre as partículas testadas na matriz de níquel, as que obtiveram resultados interessantes para aplicações posteriores foram SiC, B₄C, Si₃N₄, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ e PTFE (BALAJARU; KALAVATI; RAJAM, 2006).

As partículas de Al₂O₃ (alumina) mostraram-se eficazes na adição de dureza à camada protetora, que, como observado por Alirezaei et al. (2007), é uma propriedade diretamente relacionada à resistência ao desgaste abrasivo.

A figura 8 mostra a diferença de dureza em quatro tipos de revestimentos com características diferentes antes e depois do tratamento térmico.

Figura 8 - Comparação de dureza antes e após tratamento térmico de quatro tipos de revestimentos de NiP



Fonte: Balajaru; Kalavati; Rajam (2006)

Na figura 8, o que difere os revestimentos C1, C2 e C3 são os tamanhos das partículas do composto inserido na matriz de NiP. O composto é alumina (Al₂O₃) e

no revestimento C1 as partículas tem tamanho médio igual a 50 nm, 0,3 µm no revestimento C2 e 1µm no revestimento C3.

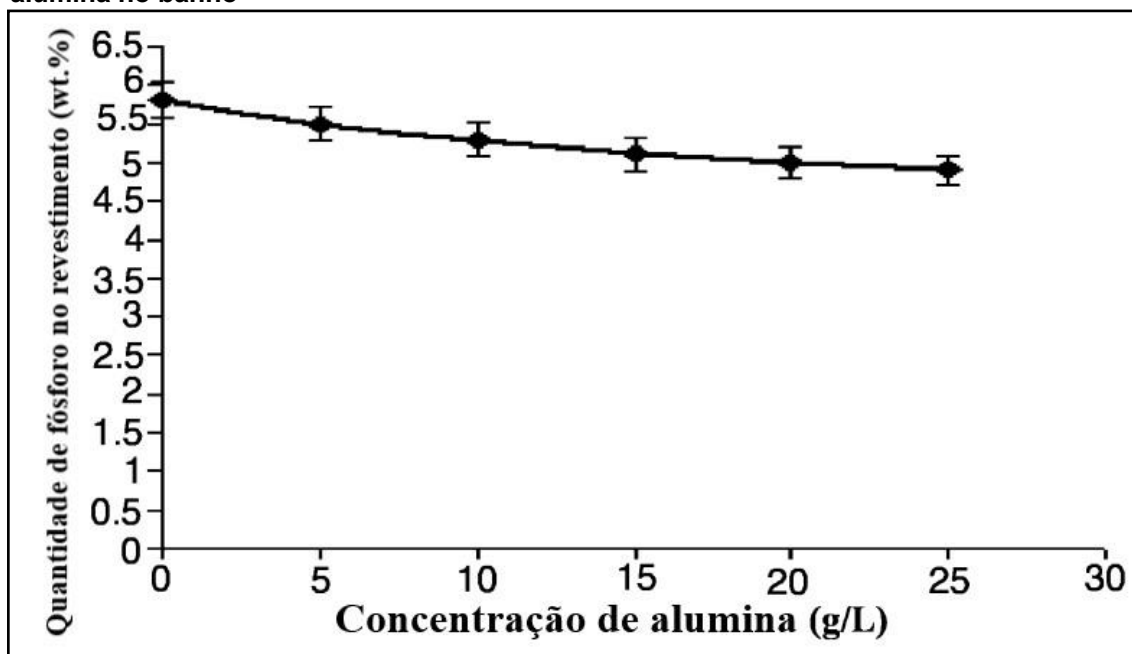
Pode ser notado que apenas a adição de partículas duras no revestimento não traz grandes alterações na dureza do revestimento, porém percebe-se que quando aliado ao tratamento térmico, o acréscimo da alumina na camada protetora é bastante vantajoso com relação ao aumento da dureza, e conseqüentemente à resistência ao desgaste abrasivo.

Porém é importante salientar que, segundo estudo realizado por Karthikeyan e Vijayaraghavan (2016), a adição de Al_2O_3 na camada de NiP pode ser responsável por uma diminuição de sua adesão sobre o substrato. Desse modo, é interessante que se busque uma condição ideal para cada aplicação, onde a alumina não interfira de maneira negativa na proteção.

Outro ponto importante sobre a adição de partículas duras em revestimentos de NiP, em especial a alumina, é o fato de que essa inclusão pode atrapalhar na taxa de deposição do revestimento, fazendo com que a espessura da camada depositada seja menor do que o esperado (ALIREZAEI et al., 2007).

Essa diminuição na taxa de deposição é mostrada por Alirezaei et al. (2004), onde em seu trabalho pôde ser constatado que com a adição da alumina no banho para sua inserção na camada de NiP, a quantidade de fósforo depositada no revestimento cai. Tal fato pode ser constatado na figura 9.

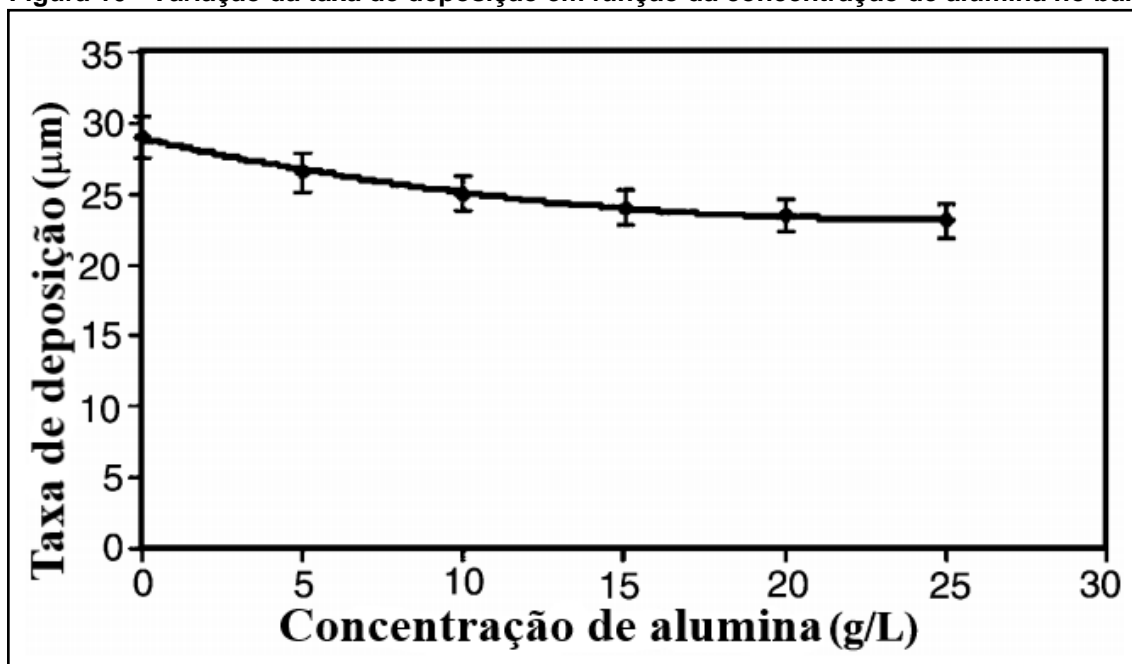
Figura 9 - Variação da quantidade de fósforo depositado com relação à concentração de alumina no banho



Fonte: Alirezai et al. (2004)

A queda da quantidade de fósforo depositada no revestimento com o aumento da alumina na concentração do banho observada na figura 8, é causada por propriedades físicas da alumina, que acabam por atrair íons de H_2PO_2^- (ALIREZAEI et al., 2004), inibindo a deposição de fósforo no revestimento.

Em seu experimento, Alirezai et al. (2004) pôde constatar que em um banho sem a presença de alumina, a porcentagem em peso de fósforo depositado foi de aproximadamente 5,75%, enquanto em um banho contendo uma concentração de 25 g/L de alumina, essa porcentagem em peso caiu para aproximadamente 5%. A falta de elétrons disponibilizados pelo hipofosfito para a redução do Ni^{2+} , acaba por influenciar na taxa de deposição do revestimento. Tal fenômeno pode ser observado na figura 10.

Figura 10 - Variação da taxa de deposição em função da concentração de alumina no banho

Fonte: Alirezai et al. (2004)

Como é possível observar na figura 10, a taxa de deposição cai consideravelmente com a adição de partículas de alumina no banho de deposição do revestimento, indo de um valor de aproximadamente 29 μm de espessura da camada em um banho sem a inserção de alumina, para cerca de 24 μm em um banho contendo uma concentração de 25 g/L de alumina em sua composição, o que representa uma queda de quase 18% na espessura do revestimento.

2.3 TÉCNICAS DE ENSAIO

De modo que seja possível a obtenção das propriedades relevantes à avaliação da resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão do revestimento, é necessário que se faça o uso de técnicas de ensaio devidamente estabelecidas. Os itens a seguir irão descrever técnicas utilizadas para obtenção de tais propriedades.

2.3.1 Resistência à Polarização Linear

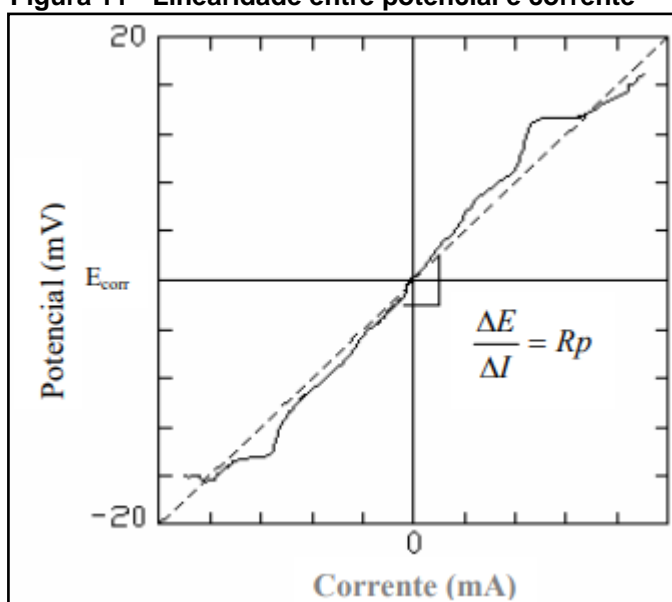
A técnica de resistência à polarização linear tem por objetivo a determinação da resistência que um material oferece à oxidação quando exposto à um meio corrosivo. Para tal, variações de potencial são aplicadas em torno do potencial de corrosão do material e as correntes obtidas são registradas para que se possa, por meio da equação 5, determinar o valor da resistência à polarização linear em grandeza de $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (NUÑEZ, 2006).

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

Na equação 5, ΔE é o potencial aplicado, Δi_{app} é a corrente associada ao potencial aplicado, R_p é a resistência à polarização, i_{corr} é a corrente de corrosão e β_a e β_c são os coeficientes de Tafel, que, segundo Nuñez (2006), através de procedimentos experimentais constatou-se que β_a pode variar entre 60 e 120 mV e β_c entre 60 mV e o infinito.

A figura 11 mostra que enquanto a relação entre potencial e corrente for linear, o valor da resistência à polarização será aproximadamente o mesmo.

Figura 11 - Linearidade entre potencial e corrente



Fonte: Nuñez (2006)

Visto que é de conhecimento os valores que os coeficientes de Tafel podem assumir, a equação 5 pode ser reescrita pela equação 6.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (6)$$

Onde B é representado pela equação 7.

$$B = \frac{1}{2,3 \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right)} \quad (7)$$

Nuñez (2006) admite para B valores relacionados aos intervalos que os coeficientes de Tafel podem assumir. São esses valores 13 mV quando $\beta_a = \beta_c = 60$ mV, 52 mV quando $\beta_a = 120$ mV e $\beta_c = \text{infinito}$, e 26 mV quando $\beta_a = \beta_c = 120$ mV.

2.3.2 Microabrasão

O ensaio de microabrasão foi apresentado na década de 1990 e consiste na avaliação da formação de uma calota esférica formada pelo desgaste abrasivo entre uma esfera girante de raio conhecido e a superfície da amostra na qual se deseja avaliar a resistência ao desgaste abrasivo (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996). Esse ensaio pode ser efetuado em dois tipos de configuração: esfera livre, onde a força exercida entre a esfera e a superfície da amostra é apenas a força normal; esfera fixa, onde é possível variar a carga exercida pela esfera na amostra (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999). Os valores de volume desgastado podem ser calculados pelas equações 8 e 9 a seguir.

$$V \approx \frac{\pi b^2}{64R} \quad (8)$$

$$V \approx \pi h^2 R \quad (9)$$

A equação 8 é utilizada quando a profundidade da calota formada pelo desgaste abrasivo é muito menor do que o raio da esfera utilizada no ensaio, enquanto a equação 9 é utilizada quando o diâmetro da calota formada pelo desgaste é muito menor que o raio da esfera utilizada no ensaio. Nas equações 8 e 9, V é o volume desgastado, b é o diâmetro da calota formada pelo desgaste, R é o raio da esfera e h é a profundidade da calota (SANTOS, 2018).

3 METODOLOGIA

Para a comparação das propriedades inerentes à resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão encontradas em camadas de NiP e NiP/Al₂O₃ tratadas termicamente com diferentes condições, um procedimento experimental de quatro passos foi utilizado. Esses passos foram: preparação da amostra, deposição da camada, tratamento térmico e ensaios.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material do substrato escolhido foi o aço 4140 por mais se assemelhar ao material utilizado nas tubulações de indústrias petrolíferas.

Para cobrir todos os ensaios executados, 18 amostras foram preparadas para que os ensaios pudessem ser feitos individualmente em cada amostra e não tivessem nenhuma influência nos resultados dos outros. A preparação dessas amostras consistiu no corte de uma barra cilíndrica em pedaços de aproximadamente 2 cm de comprimento e na retífica de uma das superfícies da amostra para que essa pudesse receber a deposição do revestimento protetor. A submissão à retífica garante que a superfície fique livre de riscos demasiadamente profundos, o que pode diminuir a qualidade do revestimento.

Após a preparação da superfície das amostras, o próximo passo foi a limpeza da superfície retificada aonde a camada de NiP/Al₂O₃ foi depositada. Para essa limpeza, o seguinte método foi utilizado:

- Lavagem da superfície da amostra com água corrente;
- Desengraxe da superfície com acetona;
- Novamente feita a lavagem com água corrente da superfície da amostra;
- Aplicação de álcool etílico absoluto 99,8%;
- Após seco, ativação da superfície com uma solução de 10% de HCl por 10 segundos.

Após essa preparação, as amostras estavam preparadas para receber a deposição do revestimento.

3.2 DEPOSIÇÃO DE NIP/AL₂O₃

Para a deposição da camada protetora, alguns parâmetros foram previamente estabelecidos. Estes parâmetros são as características do banho, como sua composição, pH, temperatura e concentração de Al₂O₃, além do tempo de banho necessário para atingir uma espessura de camada de aproximadamente 30 µm, que foi a espessura escolhida para que seja possível obter bons resultados nos ensaios.

A tabela a seguir mostra a composição da solução preparada para o banho da deposição da camada protetora.

Tabela 1 - Composição do banho para deposição da camada protetora

COMPOSTO	FUNÇÃO	TEOR NO BANHO
Sulfato de Níquel	Fonte de Níquel	34 g/L
Hipofosfito de Sódio	Fonte de Fósforo	35 g/L
Ácido Málico	Acelerador	35 g/L
Ácido Succínico	Acelerador	10 g/L
Tiouréia	Estabilizador	5ppm

Fonte: Adaptado de Soares; Torres; Soares Junior (2016)

O banho foi realizado em um béquer imerso em um recipiente com água (banho-maria) aonde a temperatura foi monitorada durante toda a deposição, como ilustra a figura 12. Para cada deposição, 3 amostras foram mergulhadas em 250 mL de solução.

Figura 12 - Deposição do revestimento de NiP

Fonte: Autoria própria

O pH do banho foi mantido entre 4 e 5 através da adição de NaOH, visto que com o passar do tempo, a solução que compõe o banho começa a ter queda de pH.

A temperatura do banho foi mantida entre 80°C e 85°C, onde, através de verificação de trabalhos anteriores, foi constatada melhor taxa de deposição, e o tempo de banho definido foi de 2 horas.

Para a deposição da camada de NiP/Al₂O₃, uma concentração de 50 g/L de alumina com partículas de tamanho 0,3 µm foi adicionada à composição do banho.

Vale ser ressaltado que na deposição da camada de NiP, a solução foi agitada a cada aproximadamente 3 minutos para que as bolhas de gás que se formavam na superfície pudessem se desprender, garantindo assim uma deposição mais

homogênea da camada. Na deposição da camada de NiP/Al₂O₃, a agitação foi mantida constante para que a alumina ficasse em suspensão na solução do banho e não decantasse sobre a superfície da amostra, o que atrapalha a deposição do revestimento.

Após realizada a deposição, as amostras foram limpas com água corrente e submetidas à tratamento térmico, como elaborado a seguir.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Como abordado no item 2.1, uma das maneiras de aumentar a resistência ao desgaste abrasivo da camada de NiP é o aumento da dureza por meio de alteração da microestrutura através do tratamento térmico. Deste modo, as amostras foram divididas e submetidas a três condições de tratamento térmico: 200°C por 1 hora, 400°C por 1 hora e 610°C por 1 hora. O tempo de espera garante que toda a superfície da camada de NiP seja atingida pela mudança na microestrutura.

As amostras foram inseridas dentro de um forno tipo mufla da marca JUNG na temperatura ambiente, e o tempo de tratamento foi contado a partir do momento que a temperatura de ensaio foi atingida. Após passado 1 hora, as amostras foram retiradas e resfriadas à temperatura ambiente apoiadas sobre um tijolo refratário.

Com a deposição do revestimento e o tratamento térmico feito em todas as amostras, a análise de suas propriedades puderam ser feitas como descrito no item 3.4.

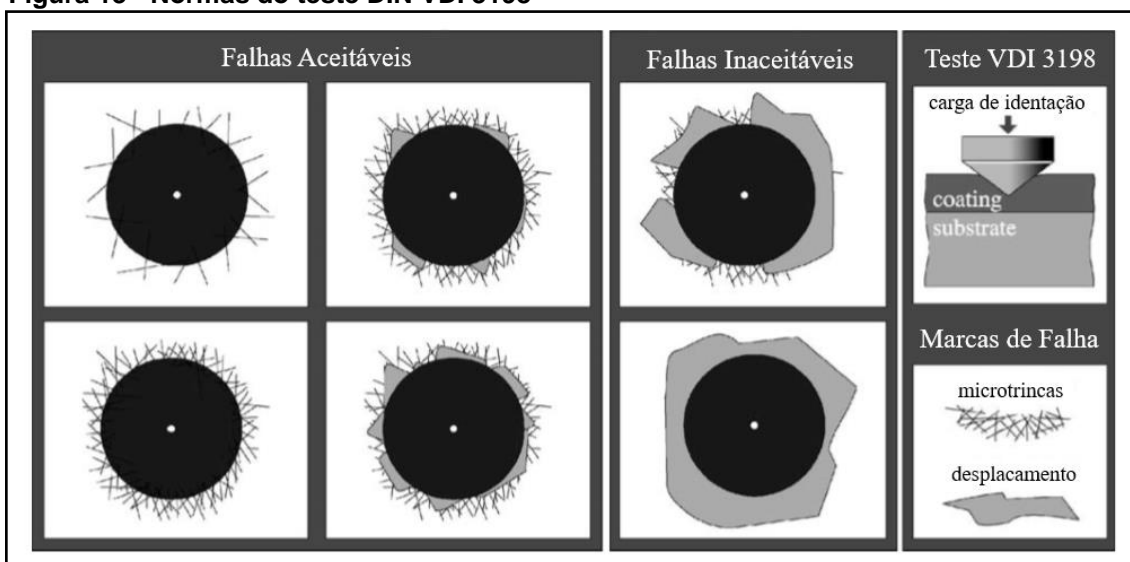
3.4 ENSAIOS

Três tipos de ensaios foram realizados nos revestimentos depositados nas amostras, e cada um deles será explicado a seguir.

3.4.1 Ensaio de Adesão

Para a determinação da adesão do revestimento ao substrato após a deposição da camada de NiP, a amostra foi submetida a um ensaio de adesão utilizando-se um durômetro para ensaio de dureza Rockwell. O indentador cônico utilizado nesse ensaio é ideal para que seja medido o deslocamento da cobertura quando exposta à deformação plástica de acordo com a norma DIN VDI 3198, que pode ser observada na figura 13.

Figura 13 - Normas do teste DIN VDI 3198



Fonte: Vidakis et al. (2003)

As microtrincas e eventuais deslocamentos mostrados na figura 13 são resultados da diferença de dureza entre o substrato e o revestimento. Quando o conjunto é submetido à deformação plástica localizada conduzida pelo indentador do durômetro, o grau de deformação do substrato é, geralmente, maior que o do revestimento, causando trincas em sua superfície adjacente ao local deformado e, dependendo da capacidade adesiva da camada, até o seu desprendimento.

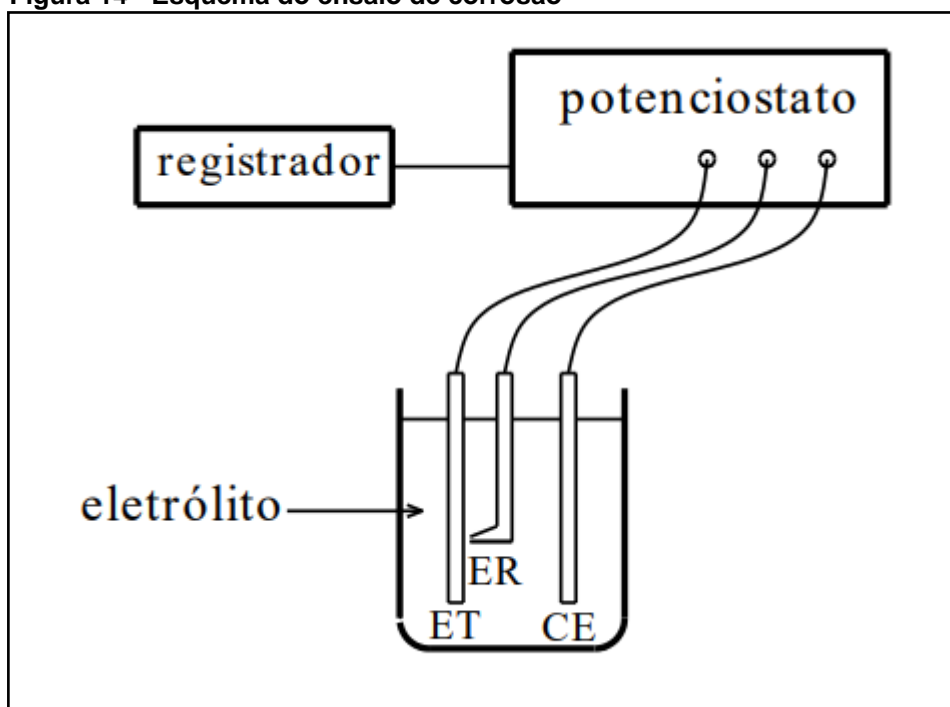
Para obtenção dos resultados, o ensaio foi realizado em durômetro para ensaio Rockwell comum, onde uma pré-carga de 10 kg e uma carga de 150 kg foram utilizadas para realização de marcações feitas em cada uma das seis amostras de características diferentes. Em seguida, um microscópio óptico foi utilizado para

verificar o grau de deslocamento das amostras para que fosse possível a comparação dos resultados obtidos com a norma DIN VDI 3198 da figura 13.

3.4.2 Ensaio de Corrosão

Com a ajuda de um potenciostato, o potencial de circuito aberto do revestimento pôde ser medido, utilizando-se uma solução de NaCl 3,5%wt como eletrólito, um eletrodo de referência (ER) de calomel HI5412 da marca Hanna Instruments, um contra eletrodo (CE) de platina da marca Metrohm e a própria amostra como eletrodo de trabalho (ET). Para a aquisição dos dados, foi utilizado um potenciostato/galvanostato modular e o software Nova, ambos da Metrohm Autolab. O figura 14 ilustra o ensaio de corrosão.

Figura 14 - Esquema do ensaio de corrosão



Fonte: Woly nec (2003)

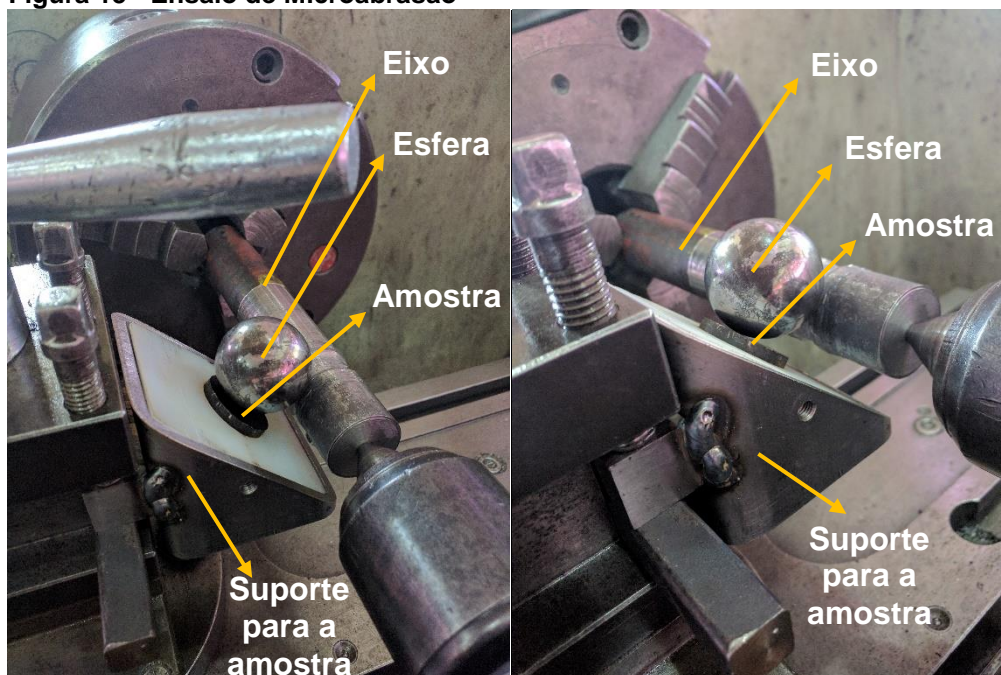
Para a realização do ensaio, a peça foi imersa em álcool etílico para limpeza com ultrassom por 5 minutos, e então garantiu-se que uma área de 23,76 mm² da face revestida ficasse em contato com o eletrólito. O tempo total de exposição do revestimento ao eletrólito foi de 720 segundos.

A determinação do potencial de circuito aberto do revestimento é necessária para que, com a utilização do mesmo setup, o comportamento da corrosão sofrida pelo revestimento possa ser observado através do levantamento das curvas de polarização com a utilização da técnica de voltametria cíclica. Para tal, logo após a sua determinação, um intervalo de potencial entre -0,3 V até 0,3 V com relação ao potencial de circuito aberto encontrado foi induzido no sistema com uma velocidade de varredura de 1 mV/s para que, mediante o registro da corrente obtida nesse intervalo, o potencial de corrosão do revestimento possa ser obtido. É válido ressaltar que a técnica de voltametria cíclica consiste em aplicar o intervalo de potencial estabelecido em ambas as direções. Nesse caso, em um primeiro momento aplicou-se potencial de -0,3 V até 0,3 V, e em um segundo momento aplicou-se um potencial de 0,3 V até -0,3 V.

Em um último passo, através do uso do software Nova, realizou-se o cálculo da resistência à polarização, da corrente de corrosão e da taxa de corrosão. Para esses cálculos, considerou-se que o revestimento possui densidade no valor de 8,908 g/cm³, peso equivalente no valor de 29,846 g/mol, e os valores para o coeficiente de Tafel utilizados foram de 120 mV.

3.4.3 Ensaio de Microabrasão

Para avaliação da resistência ao desgaste abrasivo do revestimento, a técnica de microabrasão por esfera livre foi escolhida. Para tal, decidiu-se que um torno mecânico seria utilizado como fonte de rotação e que duas peças deveriam ser confeccionadas: um eixo para transferir o movimento do torno para a esfera e um suporte para prender a amostra. O eixo foi fabricado em aço 4140 e o suporte foi fabricado em aço 4140 e nylon. A figura 15 mostra o esquema em que o ensaio de microabrasão foi efetuado.

Figura 15 - Ensaio de Microabrasão

Fonte: Autoria própria

Para manter a esfera no mesmo lugar durante todo o curso do ensaio, de modo que a região em que o desgaste abrasivo foi induzido formasse uma calota, uma canaleta foi usinada no eixo que transfere o movimento do torno mecânico para a esfera e silicone foi aplicado nessa canaleta a fim de impedir deslizamentos entre a esfera e o eixo.

Através da utilização de um microscópio óptico, o diâmetro da calota formada pelo desgaste foi medido, para que, através da equação 8, o volume desgastado da amostra pudesse ser calculado.

O material da esfera utilizada é o aço 5120 e seu raio é de 25,4 mm. A velocidade escolhida para o ensaio foi de 50 rpm e o tempo total de duração foi de 15 minutos. Também é importante ressaltar que a fim de garantir que a transferência de movimento do torno mecânico para o eixo ocorra sem nenhum tipo de interferência, a ponta suspensa do eixo foi presa em um contraponto rotativo.

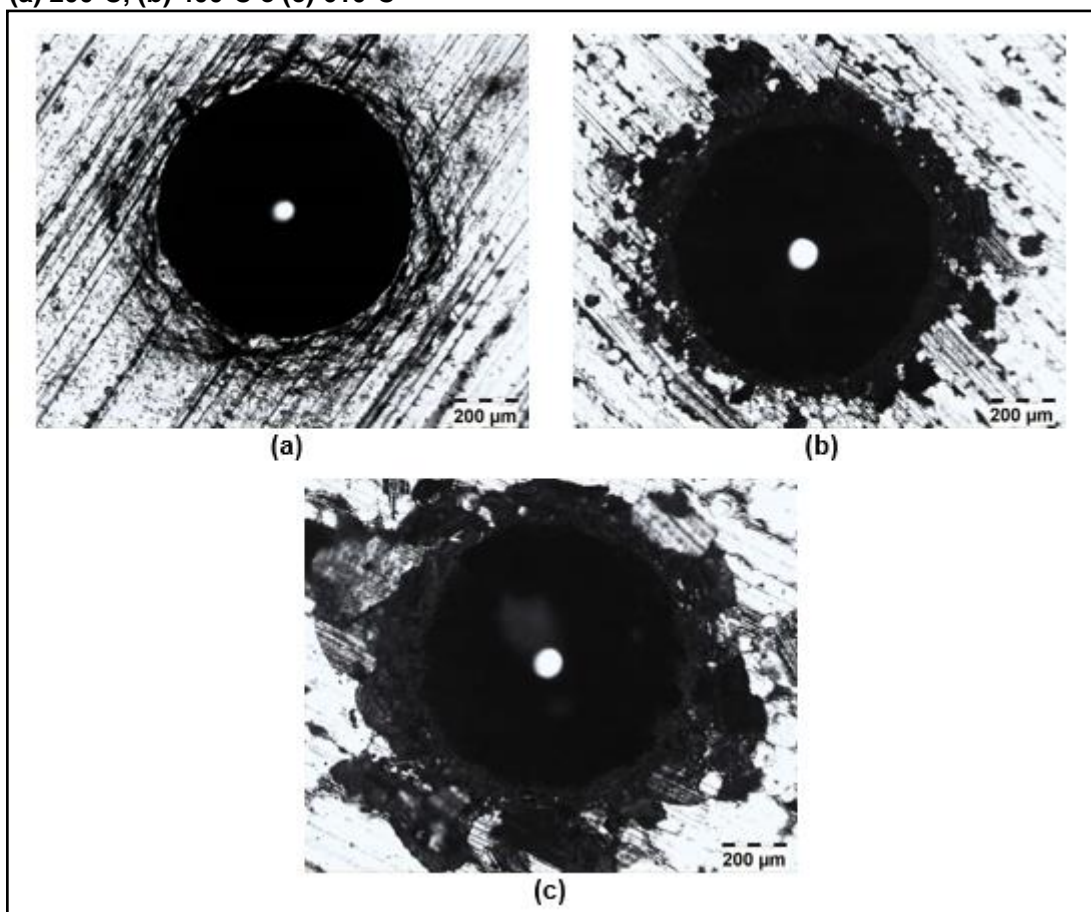
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo tem como objetivo a apresentação e discussão dos resultados obtidos através dos ensaios realizados conforme descritos no item 3.

4.1 ADESÃO

Após realização do ensaio descrito no item 3.4.1, os resultados mostrados na figura 16 a seguir foram obtidos.

Figura 16 - Ensaio de adesão em amostras revestidas com NiP e tratadas termicamente a (a) 200°C, (b) 400°C e (c) 610°C



Fonte: Autoria própria

Através de análise da figura 16 (a), é possível observar que a amostra tratada a 200°C apresentou boa adesão do revestimento ao substrato, apresentando falha aceitável segundo a norma DIN VDI 3198, visto que ocorreram apenas microtrincas, sem o deslocamento da camada após a aplicação da carga perpendicular para provocação de deformação plástica.

A amostra submetida ao tratamento térmico de 400°C (figura 16 (b)) mostrou uma ligeira perda de adesão se comparada com a amostra tratada à 200°C, pois houve deslocamento de revestimento além das microtrincas. Porém o deslocamento apresentado não é o suficiente para que possa ser caracterizado como falha inaceitável, fazendo com que o revestimento seja admitido como aceitável segundo a norma DIN VDI 3198.

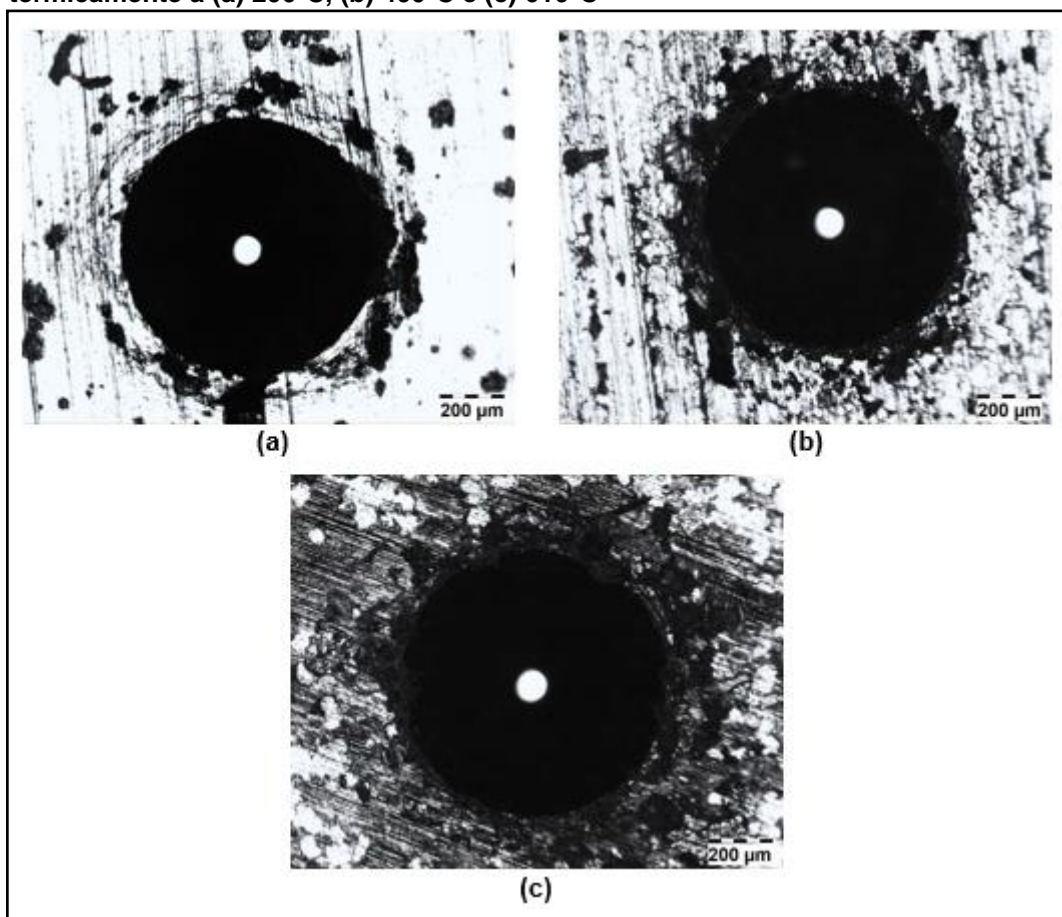
Já a figura 16 (c) exibe a amostra que foi tratada termicamente a 610°C e é a que mais apresentou deslocamento do revestimento de NiP dentre as três temperaturas de tratamento. A falha da camada acompanha toda a extensão da borda da marcação e se estende em direção oposta à indentação, caracterizando o revestimento como inaceitável de acordo com a norma DIN VDI 3198.

A perda de adesão das amostras tratadas a 400°C e 610°C demonstra que, assim como aconteceu na pesquisa de Novák, Vojtěch e Vítů (2010), a camada de interdifusão formada entre o revestimento e o substrato foi prejudicial à sua capacidade adesiva, provocando maior dano à camada protetora quando exposta à deformação plástica se comparada ao revestimento tratado à 200°C.

Além disso, o aumento de dureza do revestimento provocado pelo tratamento térmico pode ter sido responsável pelo aumento de sua fragilidade, provocando assim maiores danos quando submetido à deformação plástica, aliado com a diferença de dureza entre a camada e o substrato.

A figura 17 mostra os resultados do ensaio de adesão nas amostras revestidas com NiP/Al₂O₃.

Figura 17 - Ensaio de adesão em amostras revestidas com NiP/Al₂O₃ e tratadas termicamente a (a) 200°C, (b) 400°C e (c) 610°C



Fonte: Autoria própria

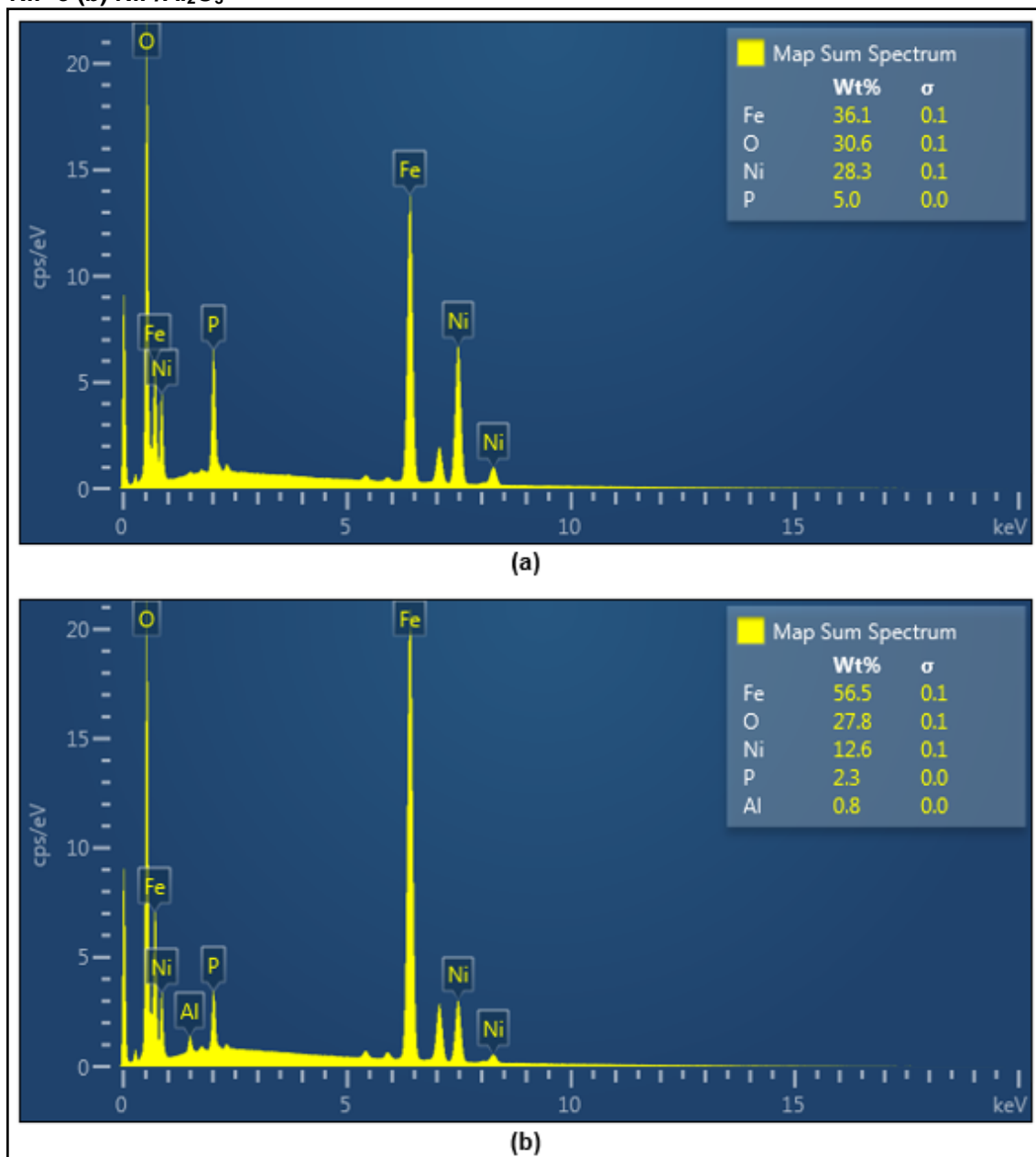
Novamente é possível perceber a perda de adesão do revestimento ao substrato quando submetidos a tratamento térmico em temperaturas próximas a 400°C e 600°C, assim como observado por Novák, Vojtěch e Vítů (2010). Porém, também é possível notar que mesmo com a perda de adesão, todas as amostras onde a alumina foi depositada em conjunto com o NiP, obtiveram resultados aceitáveis de acordo com a norma DIN VDI 3198, visto que o deslocamento do revestimento foi mínimo.

Contudo, como levantado por Karthikeyan e Vijayaraghavan (2016), a adesão do revestimento ao substrato cai com a adição de alumina, o que vai de encontro com os resultados obtidos pelo ensaio de adesão e evidenciados na figura 17.

Visto que Alirazei et al. (2004) afirma que a taxa de deposição do revestimento diminui com a adição de alumina no banho, viu-se necessário a utilização de espectrometria para avaliar a composição da camada depositada para que fosse

possível entender melhor os resultados. A figura 18 mostra uma espectrometria feita através de utilização de MEV/EDS na região da superfície dos revestimentos de NiP e NiP/Al₂O₃ tratados termicamente à 610°C onde o ensaio de adesão foi realizado.

Figura 18 - Composição dos revestimentos tratados termicamente à 610°C compostos por (a) NiP e (b) NiP/Al₂O₃

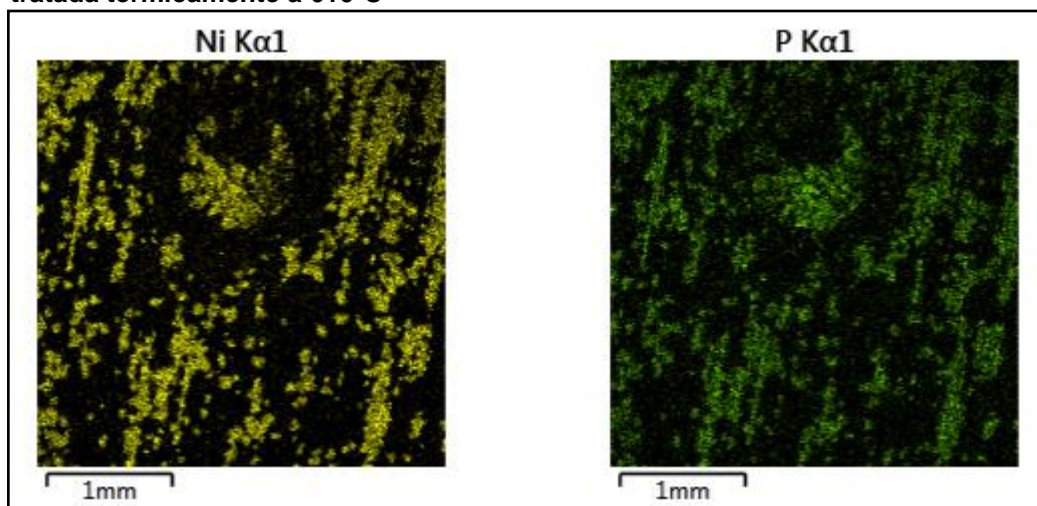


Fonte: Autoria própria

Através de análise da figura 18 (a) e (b), é possível perceber que na amostra onde a deposição foi efetuada sem o acréscimo de alumina no banho, a quantidade de NiP que compõe a superfície da região analisada é de 33,3% em peso (28,3wt%

níquel e 5wt% fósforo), enquanto na amostra onde a alumina foi co-depositada com o revestimento de NiP, essa porcentagem cai para 14,9% em peso (12,6wt% níquel e 2,3wt% fósforo). A figura 19 mostra o mapeamento de níquel e de fósforo no revestimento de NiP/Al₂O₃.

Figura 19 - Mapeamento de níquel e fósforo no revestimento de NiP/Al₂O₃ na amostra tratada termicamente à 610°C



Fonte: Autoria própria

Pode ser observado na figura 19 que em alguns pontos da superfície, a alumina inibiu completamente a aderência do níquel e do fósforo à superfície, prejudicando completamente a deposição, o que corrobora a afirmação de Alirezaei et al. (2004). Outro agravante foi que mesmo com a agitação constante do banho, a posição na qual as amostras se mantiveram dentro do béquer (face que iria receber o revestimento voltada para cima), além de seu acabamento superficial com alta rugosidade, colaborou para que quantidades razoáveis de alumina decantassem sobre a amostra, impedindo o contato da superfície da amostra com a solução, impossibilitando a deposição do revestimento. Tal fenômeno pode ser observado pelo mapeamento evidenciado na figura 19, onde o níquel e o fósforo depositados seguem os riscos impressos na superfície pela retífica.

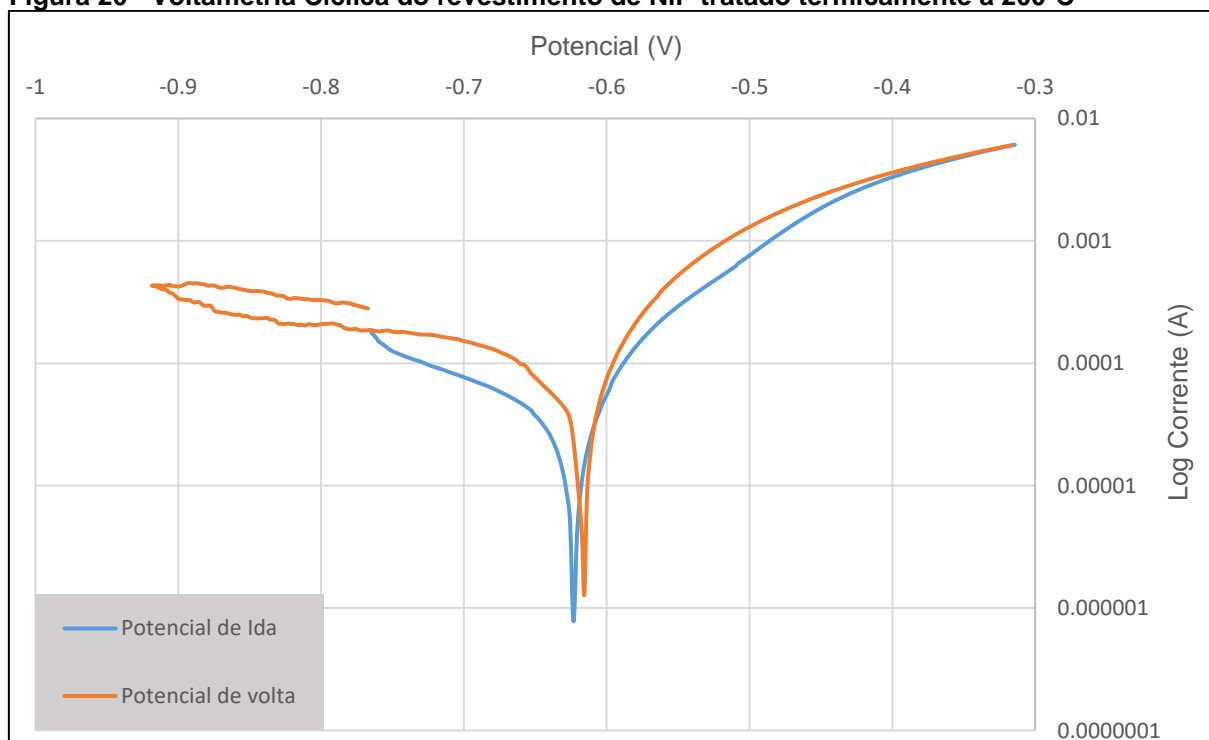
A deposição heterogênea e a queda de 55,2wt% de NiP depositado mostra que a taxa de deposição do revestimento foi demasiadamente baixa, fazendo com que a espessura da camada depositada não atingisse os 30 µm propostos além de deixar grandes porções do substrato expostas, prejudicando a análise da capacidade adesiva do revestimento através do ensaio de adesão, visto que o que é possível ser

observado na figura 17 é na verdade a indentação sobre o substrato, e não sobre o revestimento.

4.2 CORROSÃO

O comportamento da corrosão sofrida pelos revestimentos quando expostos ao ensaio de corrosão descrito no item 3.4.2 pode ser analisado através dos gráficos de voltametria cíclica evidenciados pelas figuras 20, 21, 22, 23, 24 e 25. Nas figuras, assim como mostrado pela legenda, a curva azul chamada de Potencial de Ida, representa a primeira parte do ensaio, onde o intervalo de potencial aplicado foi de -0,3 V até 0,3 V, enquanto a curva laranja chamada de Potencial de Volta, representa a segunda parte do ensaio, onde o intervalo de potencial aplicado foi de 0,3 V até -0,3 V, ambos em relação ao valor de potencial de circuito aberto definido pelo primeiro passo do ensaio de corrosão.

Figura 20 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP tratado termicamente à 200°C



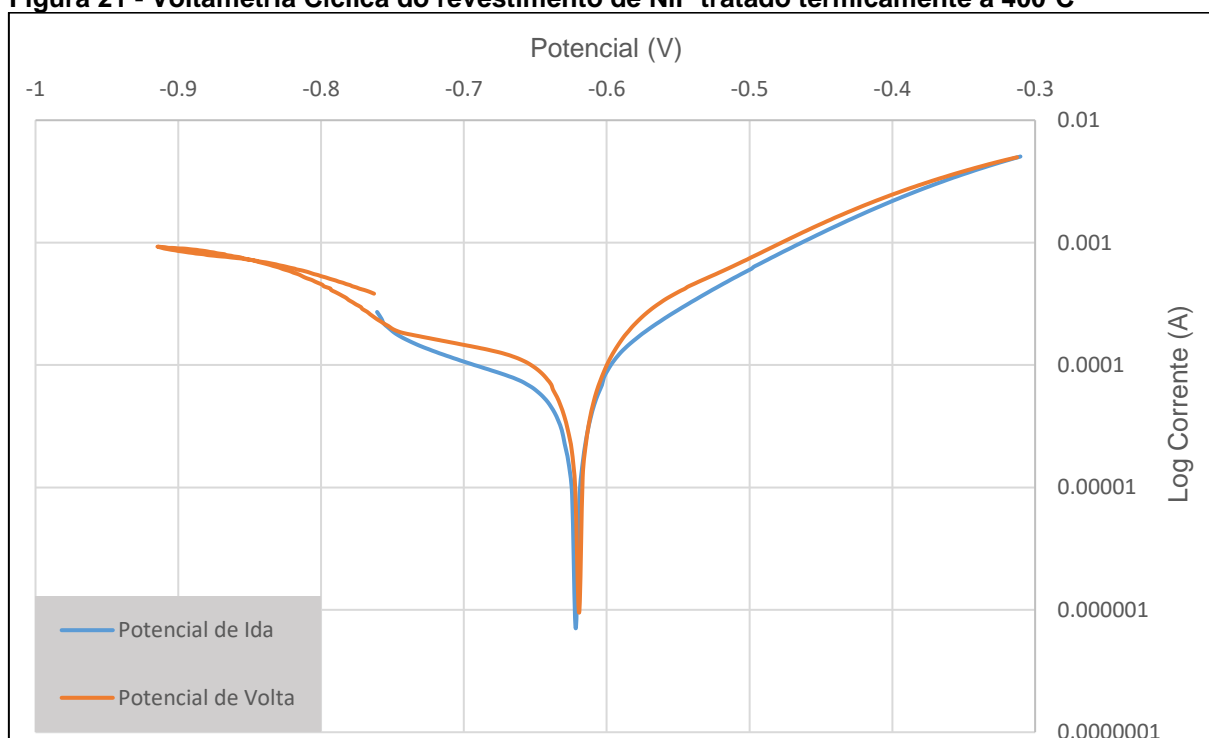
Fonte: Aatoria própria

O gráfico de voltametria cíclica permite que o comportamento do revestimento quando exposto à um ambiente corrosivo possa ser analisado. Através dele, é possível determinar o potencial de corrosão do revestimento, que nada mais é que o valor atingido no vale da curva de Potencial de Ida.

O material resultante da corrosão do revestimento, pode ser maléfico ou benéfico à resistência à corrosão, visto que seu potencial de corrosão pode ser maior ou menor que o do revestimento. A técnica de voltametria cíclica ajuda a definir a influência do resultado da corrosão na resistência à corrosão, visto que a curva de Potencial de Volta nos mostra seu potencial de corrosão.

Através de análise da figura 20, é possível perceber que o potencial de corrosão do material formado após corrosão do revestimento é ligeiramente maior que o potencial de corrosão do próprio revestimento. Isso significa que o material resultante da corrosão do revestimento é benéfico à resistência à corrosão.

Figura 21 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP tratado termicamente à 400°C

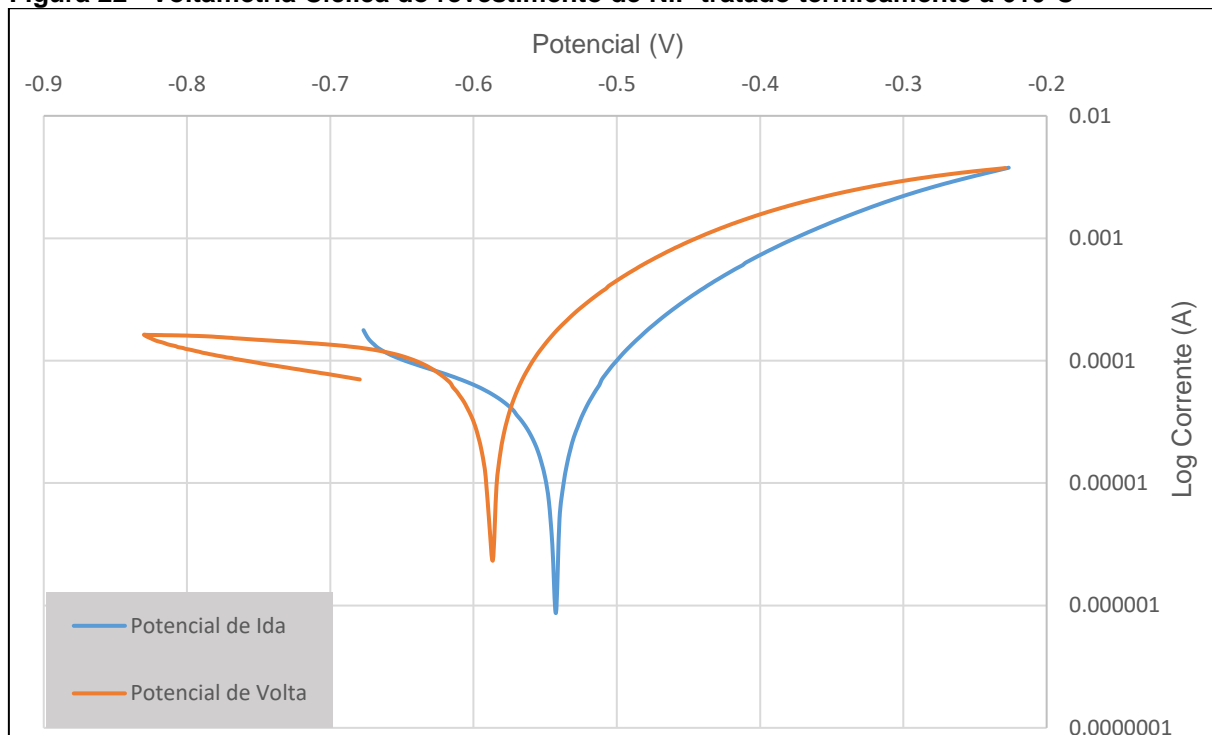


Fonte: Autoria própria

O comportamento da corrosão sofrida pelo revestimento de NiP tratado termicamente à 400°C pode ser observado através da figura 21. O material proveniente da corrosão do revestimento possui potencial de corrosão

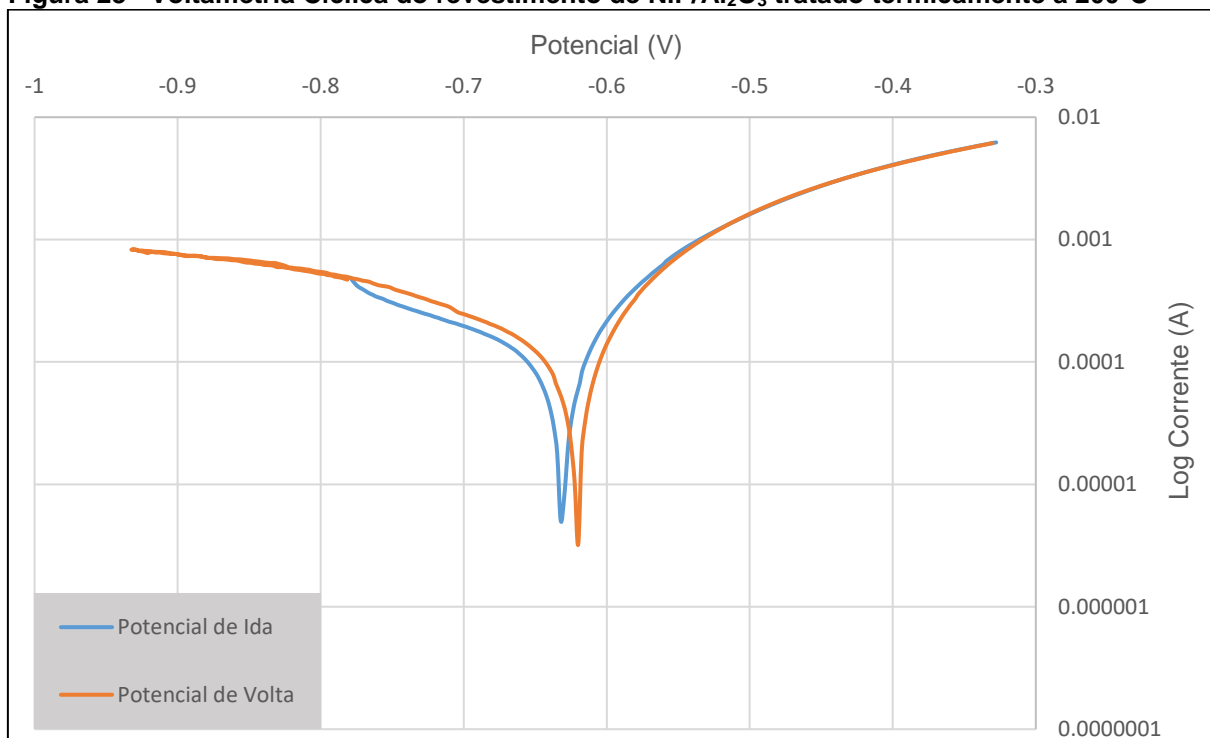
aproximadamente igual ao potencial de corrosão do revestimento, visto que as curvas de Potencial de Ida e Potencial de Volta estão praticamente sobrepostas.

Figura 22 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP tratado termicamente à 610°C



Fonte: Autoria própria

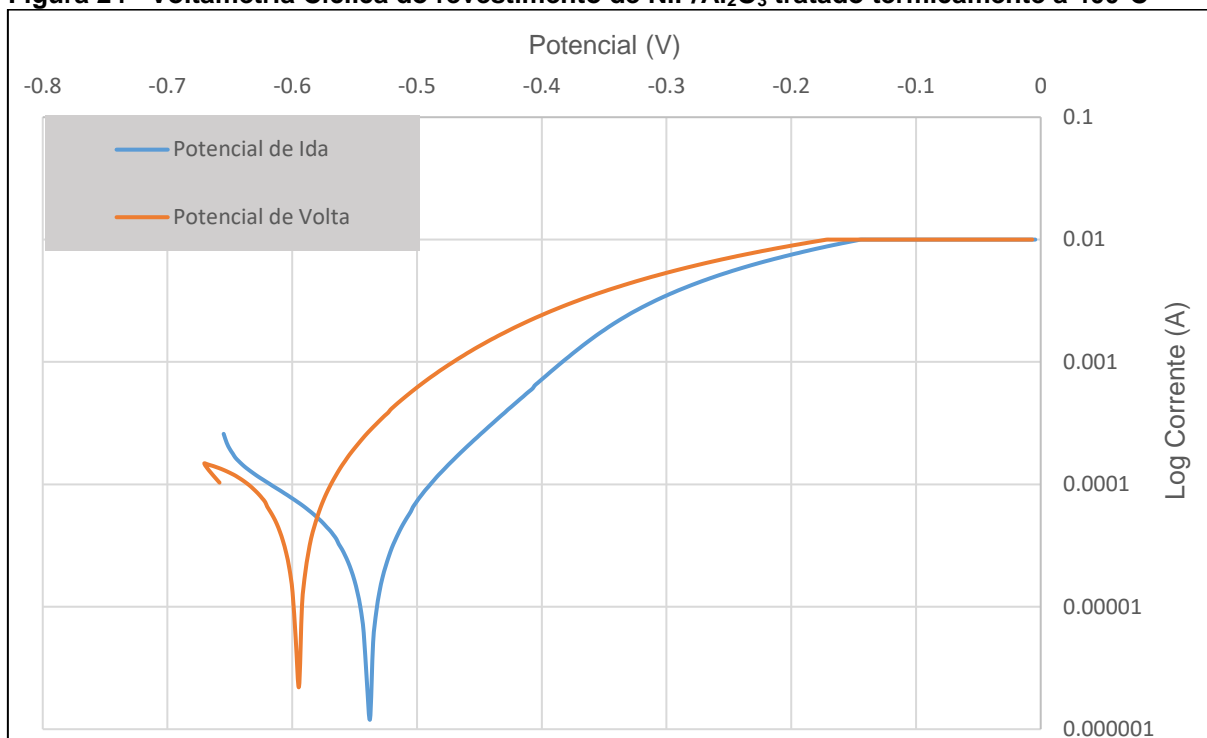
Através de análise da figura 22, observa-se que o potencial de corrosão do revestimento de NiP tratado termicamente à 610°C é maior que o potencial de corrosão do mesmo revestimento tratado a 200°C e a 400°C. Isso se deve ao fato de que nessa temperatura dois fenômenos foram observados: uma camada de interdifusão se formou entre o revestimento e o substrato, como constatado por Novák, Vojtěch, Vítů (2010); uma camada de óxido se formou sobre a superfície o revestimento. Ambas as camadas agem de forma a dificultar o processo de corrosão, assim aumentando seu potencial de corrosão, melhorando sua resistência ao desgaste corrosivo.

Figura 23 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP/Al₂O₃ tratado termicamente à 200°C

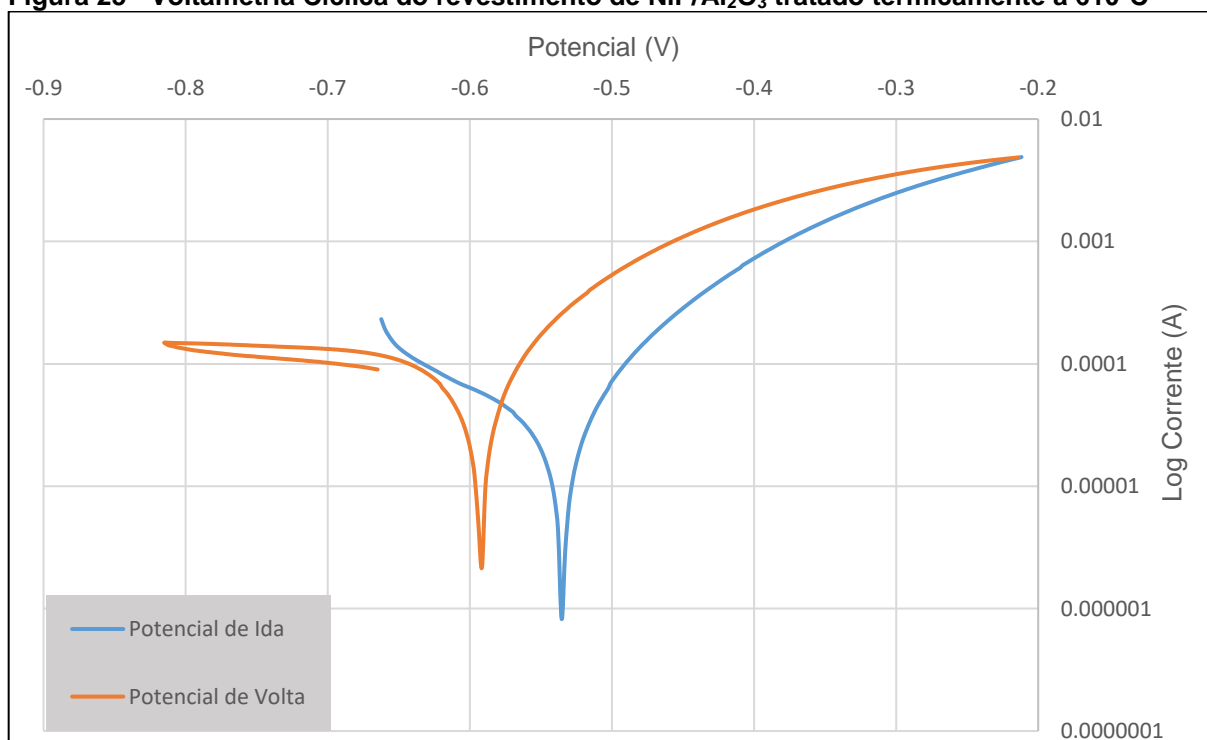
Fonte: Autoria própria

Novamente é possível perceber, através da análise da figura 23, que a temperatura de tratamento de 200°C faz com que o material resultante do processo corrosivo do revestimento seja benéfico na resistência ao desgaste corrosivo, visto que seu potencial de corrosão é maior que o potencial de corrosão do próprio revestimento.

O comportamento da corrosão sofrida pelas amostras de NiP/Al₂O₃ tratadas termicamente à 400°C e 610°C pode ser analisado através de observação das figuras 24 e 25.

Figura 24 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP/Al₂O₃ tratado termicamente à 400°C

Fonte: Aatoria própria

Figura 25 - Voltametria Cíclica do revestimento de NiP/Al₂O₃ tratado termicamente à 610°C

Fonte: Aatoria própria

Os revestimentos de NiP/Al₂O₃ tratados termicamente à 400°C e à 610°C foram os que obtiveram menores valores de potencial de corrosão, como pode ser

observado nas figuras 24 e 25. Porém é importante lembrar que os revestimentos que contém alumina foram os que tiveram deposição heterogênea, o que diminui os créditos dados aos resultados do ensaio de corrosão. A tabela 2 a seguir mostra os valores de todos os resultados obtidos através do ensaio de corrosão.

Tabela 2 - Resultados do ensaio de corrosão

Revestimento (Temperatura de tratamento)	Potencial de Corrosão (V)	Corrente de corrosão (A)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Resistência à Polarização (Ω)
NiP (200°C)	-0,62354	5,0046E-05	2,3081	520,68
NiP (400°C)	-0,6219	8,8514E-05	4,0823	294,39
NiP (610°C)	-0,54344	4,4034E-05	2,0309	591,76
NiP/Al ₂ O ₃ (200°C)	-0,63154	1,4118E-04	6,5111	184,58
NiP/Al ₂ O ₃ (400°C)	-0,53929	4,0163E-05	1,8523	648,8
NiP/Al ₂ O ₃ (610°C)	-0,5349	3,9818E-05	1,8364	654,42

Fonte: Autoria própria

Devido à heterogeneidade dos revestimentos de NiP/Al₂O₃, os resultados obtidos para esse revestimento foram prejudicados, visto que a região escolhida para o ensaio pode ter sido uma região em que o revestimento foi melhor depositado e portanto teve melhores resultados para a taxa de corrosão, como é possível observar nos revestimentos tratados termicamente à 400°C e 610°C que apresentaram valores de 1,8523 mm/ano e 1,8364 mm/ano respectivamente, ou pode ter sido uma região em que o revestimento teve baixa ou nenhuma deposição, como pode ser observado no revestimento tratado termicamente à 200°C, que apresentou valor de 6,5111 mm/ano para a taxa de corrosão.

Outro ponto que inviabiliza a análise da resistência à corrosão das amostras revestidas por NiP/Al₂O₃, é a afirmação de Duncan (1996) de que a resistência à corrosão de um revestimento de NiP está diretamente relacionada com a quantidade de fósforo contido na camada, a qual, de acordo com Alirezai et al. (2004), é prejudicada pelo acréscimo da alumina. Desta forma, os valores para taxa de corrosão apresentados pelos revestimentos de NiP/Al₂O₃ não deveriam ter sido maiores que os valores apresentados pelos revestimentos de NiP. Essa observação ratifica o fato de que a região escolhida para o ensaio de corrosão nas amostras de NiP/Al₂O₃ pode ter sido uma em que a deposição do revestimento foi mais concentrada.

Para os revestimentos de NiP, é possível observar que a taxa de corrosão do revestimento tratado termicamente à 400°C teve um aumento de aproximadamente 77% quando do com o revestimento tratado termicamente à 200°C. Essa queda na resistência à corrosão do revestimento, sugere que a afirmação de Stremstoerfer et al. (2008) é correta e que a estrutura cristalina do revestimento sofreu cristalização à 400°C, deixando de ser amorfa e apresentando mais superfícies ativas para o início do processo corrosivo.

O valor de taxa de corrosão obtido para o revestimento de NiP tratado termicamente à 610°C (2,0309 mm/ano) foi o menor dentre as três camadas de NiP analisadas, sendo ele aproximadamente 12% menor do que a taxa de corrosão da camada de NiP tratada termicamente à 200°C e aproximadamente 50% menor do que a taxa de corrosão da camada de NiP tratada termicamente à 400°C. Esse fato já era esperado devido a comparação das imagens 18, 19 e 20, visto que a imagem 20 que mostra o gráfico de voltametria cíclica desse revestimento, indica que o valor do potencial de corrosão é o maior dentre os três revestimentos de NiP. Esse fenômeno, assim como já observado, pode ser explicado pelo surgimento das camadas de interdifusão entre o revestimento e o substrato e óxido sobre o revestimento, que dificultam a corrosão do substrato, diminuindo sua taxa de corrosão, novamente confirmando o que foi dito por Novák, Vojtěch, Vítů (2010).

Outra importante correlação a se fazer através da análise da tabela 2 é a relação direta entre resistência à polarização, corrente de corrosão e a taxa de corrosão, visto que com o seu aumento, observa-se uma queda na corrente de corrosão, e conseqüentemente um aumento na resistência à corrosão através da queda da taxa de corrosão.

4.3 DESGASTE ABRASIVO

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos no ensaio de microabrasão descrito no item 3.4.3.

Tabela 3 - Resultados do ensaio de microabrasão

Revestimento	Diâmetro da calota (mm)	Volume Desgastado (mm³)
NiP tratado a 200°C	1.22	1.85
NiP tratado a 400°C	1.05	1.37
NiP tratado a 610°C	1.43	2.55
NiP/Al ₂ O ₃ tratado a 200°C	1.34	2.24
NiP/Al ₂ O ₃ tratado a 400°C	1.57	3.07
NiP/Al ₂ O ₃ tratado a 610°C	1.48	2.73

Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados expostos na tabela 3, novamente é possível perceber que a taxa de deposição nos revestimentos em que a alumina foi incorporada foi muito baixa.

Como observado na figura 3 e na figura 8, a inclusão de alumina no revestimento tem a função de aumentar a sua dureza, e por consequência, segundo Alirezaei et al. (2007), aumentar a sua resistência ao desgaste abrasivo, como é evidenciado na figura 4. Porém, como mostrado na tabela 3, os revestimentos que contem alumina em sua composição, obtiveram volume desgastado maior do que os revestimentos sem alumina, com exceção do revestimento de NiP/Al₂O₃ tratado termicamente a 200°C que obteve valor de desgaste menor que o revestimento de NiP tratado termicamente a 610°C.

A baixa taxa de deposição constatada pela análise da figura 18, aliado à deposição heterogênea do revestimento, como evidenciado na figura 19, foram extremamente prejudiciais à resistência ao desgaste abrasivo do revestimento, visto que a camada depositada foi demasiadamente fina e não cobriu toda a extensão da superfície da amostra, impossibilitando a reunião de resultados coerentes para posterior análise.

Em uma segunda análise, constata-se que o aumento da dureza, e consequentemente o aumento da resistência ao desgaste abrasivo e diminuição do volume desgastado, é observada no revestimento de NiP tratado termicamente a 400°C quando comparado com o revestimento de NiP tratado termicamente a 200°C, visto que o volume desgastado diminui de 1,85 mm³ para 1,37 mm³, uma queda que representa cerca de 26%.

Essa flutuação na resistência ao desgaste abrasivo também é observado quando o revestimento de NiP tratado termicamente a 400°C é comparada ao revestimento tratado termicamente a 610°C, visto que o volume desgastado aumenta de 1,37 mm³ para 2,55 mm³. Esse aumento de cerca de 86% no volume desgastado demonstra uma queda na dureza do revestimento quando tratado à temperaturas próximas a 600°C, como constatado por Alirezai et al. (2007) e evidenciado na figura 2 de Rahimi, Modarres e Abdouss (2009), e na figura 3 do próprio Alirezai et al. (2007). Outro ponto que pode ter colaborado com a queda na resistência ao desgaste abrasivo do revestimento de NiP tratado termicamente à 610°C, é a baixa adesão apresentada e evidenciada pela figura 16 (c). A alta suscetibilidade de deslocamento da camada, leva a crer que o valor do diâmetro da calota obtido foi causado pelo desprendimento do revestimento com relação ao substrato.

5 CONCLUSÃO

Mediante às análises efetuadas no item 4, algumas conclusões podem ser tomadas com relação à viabilidade do tratamento térmico e da inclusão de partículas de alumina em revestimentos de NiP, depositados sobre a superfície retificada de substratos de aço AISI/SAE 4140. Estas conclusões foram separadas em itens, de modo a apontar a influência que cada parâmetro evidenciado no item 3 gera sobre os resultados obtidos no item 4.

- Visto que uma das principais propriedades para a avaliação da resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão de um revestimento é a qualidade de sua deposição, faz-se necessário um parecer sobre tal. Utilizando-se as concentrações de banho especificadas na tabela 1, e empregando um acabamento superficial feito por retífica na superfície em que se deseja adicionar a camada protetora, a inclusão de partículas duras, especificamente a alumina com tamanho de $0,3 \mu\text{m}$, é prejudicial à sua realização. A rugosidade superficial atingida pela retífica da superfície é demasiadamente alta para que a deposição da alumina, juntamente com o NiP, se forme de maneira homogênea, visto que a alumina se acumula e decanta facilmente nos sulcos provocados pelo rebolo da retífica. Esse fenômeno, aliado à perda de capacidade adesiva afirmada por Karthikeyan e Vijayaraghavan (2016) e à baixa taxa de deposição evidenciada por Alirezai et al. (2004), torna ineficaz a metodologia utilizada para deposição de um revestimento de NiP/ Al_2O_3 ;
- Com relação à resistência à corrosão do revestimento de NiP depositado, de acordo com os parâmetros descrito no tem 3.2 nas amostras preparadas conforme descrito no item 3.1, conclui-se que a temperatura de tratamento que apresenta melhores resultados na modificação da resistência à corrosão é a de 610°C . Apesar do revés apresentado por Stremdoerfer et al. (2008) sobre a mudança da estrutura da superfície de amorfa para cristalina ser prejudicial do ponto de vista de resistência à corrosão do revestimento, a camada de interdifusão e a camada de óxido formadas pelo tratamento térmico à uma temperatura de 610°C não só

anulam essa perda de resistência como são responsáveis pelo aumento na proteção contra a corrosão, visto que o revestimento de NiP tratado termicamente à 610°C foi o que apresentou menor valor na taxa de corrosão. Já com relação aos revestimentos de NiP/Al₂O₃, a deposição heterogênea da camada causada pela adição de alumina ao banho de deposição descrito na tabela 1, leva à conclusão de que, num ponto de vista em que um revestimento que possui boas características de resistência à corrosão é aquele que é depositado de forma homogênea sobre a superfície a qual se deseja proteger, oferecendo mesma proteção durante toda a superfície, a inclusão de partículas de Al₂O₃ da ordem de 0,3 µm em um revestimento de NiP depositado de maneira não-eletrolítica é prejudicial à resistência à corrosão da camada como um todo;

- No que concerne à resistência ao desgaste abrasivo de revestimentos de NiP, assim como esperado devido ao estudo do referencial bibliográfico apresentado no item 2.1.1, o tratamento térmico das amostras foi responsável pelo aumento da dureza do revestimento e consequentemente na melhoria da proteção contra o desgaste abrasivo na camada tratada termicamente à 400°C, visto que foi a que apresentou menor valor de volume desgastado segundo a tabela 3. Embora fosse previsto que o revestimento de NiP tratado termicamente à 610°C obtivesse melhor resistência ao desgaste abrasivo do que o revestimento de NiP tratado termicamente à 200°C, a figura 16 (c) mostra que a adesão da camada ao substrato é de crucial importância na proteção que o revestimento oferece ao substrato. Dessa forma, conclui-se que a melhor temperatura de tratamento para o aumento da resistência ao desgaste abrasivo é a de 400°C. No que diz respeito às amostras revestidas por NiP/Al₂O₃, o esperado era que os valores de volume desgastado evidenciados pela tabela 3 fossem menores que os valores obtidos nas amostras revestidas por NiP, visto que a adição de partículas duras, como a alumina, aumenta a dureza do revestimento (ALIREZAEI et al., 2007). Porém, os altos valores de desgaste obtidos nos revestimentos constituintes de NiP e alumina, levam novamente à conclusão da ineficácia da metodologia utilizada para a sua deposição.

REFERÊNCIAS

AGARWALA, R. C.; AGARWALA, Vijaya. Electroless alloy/composite coatings: A review. **Sadhana**, [s.l.], v. 28, n. 3-4, p.475-493, jun. 2003. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02706445>.

AHMADKHANIHA, D. et al. Effect of SiC particle size and heat-treatment on microhardness and corrosion resistance of NiP electrodeposited coatings. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 769, p.1080-1087, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.013>.

ALIREZAEI, S. et al. Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al₂O₃ (alpha) electroless composite coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 184, p. 170 – 175, 2004.

ALIREZAEI, S. et al. Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings. **Wear**, [s.l.], v. 262, n. 7-8, p.978-985, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.10.013>.

APACHITEI, I.; TICHELAAR, F. D.; DUSZCZY, J.; KATGERMAN, L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings. **Surf. Coat. Technol.**, 2002, 149, (2-3), 263-278.

BALARAJU, J. N.; KALAVATI; RAJAM, K. S. Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 200, n. 12-13, p.3933-3941, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.007>.

BOZZINI, B.; BONIARDI, M.; FANIGLIULO, A.; BOGANI, F. Tribological properties of electroless NiP/diamond composite films. **Mater. Res. Bull.** 36 (2001) 1889-1902

CARDOSO, Cristiano. **Revestimento de Níquel Químico Para Proteção Contra Corrosão**. 2006. 276 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CHEN, M-a et al. Improvement to corrosion resistance of Ni–P coating on MAO magnesium alloy by BTESPT. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 28, n. 7, p.491-497, ago. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/1743294412y.0000000015>.

DUNCAN, R. N. Corrosion resistance of electroless nickel for petroleum applications. In: **ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE**, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 27 p.

DUNCAN, R. N. Performance of electroless nickel coated steel in oil field environments. **Materials Performance**, Houston, v. 70, n. 1, p. 28-34, Jan. 1983.

DUNCAN, R. N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 83, n. 11, p. 65-69, Nov. 1996.

HAMID, Z. Abdel; ELKHAIR, M. T. Abou. Development of electroless nickel–phosphorous composite deposits for wear resistance of 6061 aluminum alloy. **Materials Letters**, [s.l.], v. 57, n. 3, p.720-726, dez. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)00860-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-577x(02)00860-1).

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. **J. Mater. Process. Technol.**, 2005, 169, 2, 308–313.

KARTHIKEYAN, S.; VIJAYARAGHAVAN, L. Influence of Nano Al₂O₃ Particles on the Adhesion, Hardness and Wear Resistance of Electroless NiP Coatings. **International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing**, Vol. 4, No. 2, 2016.

LEE, H.B. et al., Synergy between corrosion and wear of electrodeposited Ni–P coating in NaCl solution. **Tribology International**, [s.l.], v. 44, n. 12, p.1603-1609, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2011.04.011>.

LI, Libo; AN, Maozhong; WU, Gaohui. A new electroless nickel deposition technique to metallise SiCp/Al composites. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 200, n. 16-17, p.5102-5112, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.031>.

LIU, H. P.; LI, N.; BI, S.-F.; LI, D. Y.; ZOU, Z. L. Effect of organic additives on the corrosion resistance properties of electroless nickel deposits. **Thin Solid Films**, 2008, 516, 8, 1883–1889.

MALLORY, G. O. The electroless nickel plating bath. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 1., May 1979, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1979. 20 p.

Milagros Mabel Guillén Núñez. **Avaliação do Comportamento em Corrosão dos Aços API 5L X70 e API 5L X80 em Meio Contendo CO2 por Técnicas de Análises Superficiais e Eletroquímicas**. Rio de Janeiro, 2006. 102p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

NOVÁK, M.; VOJTĚCH, D.; VÍTŮ, T. (2010). Influence of heat treatment on tribological properties of electroless Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ coatings on Al–Si casting alloy. **Applied Surface Science**, 256(9), 2956–2960. doi:10.1016/j.apsusc.2009.11.057

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

RAHIMI, A. R.; MODARRES, H.; ABDOUSS, M.. Study on morphology and corrosion resistance of electroless Ni–P coatings. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 25, n. 5, p.367-371, jul. 2009. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/174329409x379273>.

RIEDEL, W. Electroless Nickel Plating. **Berlin: Finishing Publication Ltd.**, 1991. 320 p.

RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface & Coatings Technology**, v. 79, n. 1-3, p. 231-239, Feb 1996. ISSN 0257-8972.

SANTOS, R.P.G., **Microabrasão Corrosão de Revestimentos de Inconel 625 depositados por Plasma Pó (PTAP)**, 2018. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SCHENZEL, H. G.; KREYE, H. Improved corrosion resistance of electroless nickel-phosphorus coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 77, n. 10, p. 50-54, Oct. 1990.

SHIPLEY, J. C. R. Historical highlights of electroless plating. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 71, n. 7, p. 92-99, June 1984.

SOARES, Marcos Eduardo; TORRES, Ricardo D.; SOARES JUNIOR, Paulo César. **Avaliação do comportamento mecânico, tribológico e tribocorrosivo do aço AISI/SAE 4340 com revestimento a base de Ni-P e AlCrN**. 2016. 232 f. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2016.

SONG, Y. W.; SHAN, D. Y.; HAN, E. H.. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 53, n. 5, p.2135-2143, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.026>.

STREMSDOERFER, G.; OMIDVAR, H.; ROUX, P.; MEAS, Y.; ORTEGABORGES, R. Deposition of thin films of Ni-P and Ni-B-P by dynamic chemical plating. **J. Alloys Compd**, 2008, 466, (1-2), 391-397.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225, p. 205-214, Apr 1999. ISSN 0043-1648.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 143–144, pp. 481-485, 2003.

WANG, C. Y.; WEN, G. W.; WU, G. H., Improving corrosion resistance of aluminium metal matrix composites using cerium sealed electroless Ni–P coatings. **Corrosion Engineering, Science And Technology**, [s.l.], v. 46, n. 4, p.471-476, jun. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/147842209x12489567719509>.

WANG, L. L.; CHEN, H. J.; CHEN, Z. L., Study on post-treatments for electroless Ni–P coating. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.57-60, fev. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/026708410x12550773058108>.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, vol. 49, 166 f, 2003, EdUSP, Universidade de São Paulo.

WU, Y. H. et al., Corrosion characteristics of electroless Ni–P coating in dichloropropanol (DCP) solution. **Corrosion Engineering, Science And Technology**, [s.l.], v. 46, n. 3, p.245-248, maio 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/147842209x12476568584214>.