

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SABRINA BARBOSA ROSINI

**COMPORTAMENTO TRIBOCORROSIVO DE REVESTIMENTO DE
NiP-Al₂O₃ SOBRE O AÇO AISI/SAE 1045**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

SABRINA BARBOSA ROSINI

**COMPORTAMENTO TRIBOCORROSIVO DE REVESTIMENTO DE
NiP-Al₂O₃ SOBRE O AÇO AISI/SAE 1045**

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

Orientador: Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares.

PONTA GROSSA

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa



Departamento Acadêmico de Engenharia Química

TERMO DE APROVAÇÃO

Comportamento tribocorrosivo de revestimento de NiP-Al₂O₃ sobre o aço AISI/SAE 1045

por

Sabrina Barbosa Rosini

Monografia apresentada no dia 13 de novembro de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Ms. Dannilo Eduardo Munhoz Ferreira
(UTFPR)

Prof. Ms. Heliety Rodrigues Borges Barreto
(UTFPR)

Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Dedico este trabalho aos meus pais, que
lutaram e lutam para que eu conseguisse
chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me criou e permitiu que eu conseguisse chegar até este momento, que nos momentos mais difíceis não me deixou desistir e me deu forças para continuar firme na caminhada. Agradeço a Ele pela família que me deu, eu não poderia atingir meus objetivos sem eles.

Agradeço ao meu pai Otávio que enquanto eu dormia, estava dirigindo de madrugada para que eu tivesse condições de estudar e não precisar trabalhar. Pelo carinho, pelo amor e pelo cuidado que tem comigo e meus irmãos.

À mãe Iliane, que todos os dias me incentiva e me serviu e continua servindo como inspiração para correr atrás dos meus objetivos. Os meus pais são os exemplos que sigo, os admiro muito.

Agradeço aos meus irmãos Bárbara e Jonathan pela paciência comigo quando muitas das vezes eu chegava em casa irritada e estressada e eles me suportaram.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof Dr. Marcos Eduardo Soares pelo suporte que me deu durante todo o trabalho, todas as vezes que precisei, ele esteve à disposição. Pela confiança em acreditar que eu era capaz de desenvolver esta pesquisa e pela gentileza tanto nas correções como nas reuniões. Muito obrigada.

Aos meus colegas Maira e Felipe, que conseguiram tornar esse período mais leve e mais alegre, amigos que estiveram sempre nos momentos que mais precisei. Tornaram meu crescimento pessoal e profissional melhor.

Agradeço ao Elimar Jr, que de todos foi o que mais me viu preocupada, estressada, alegre e feliz pelas etapas vencidas e fez parte dessas etapas, muitas vezes dando suporte emocional, e muitas vezes me ajudando e colocando a mão na massa.

Não poderia deixar de agradecer a Prof^a Heliety, ao Eriel pelo auxílio do material necessário para as pesquisas, e pela UTFPR – PG tornando possível a realização desse trabalho.

RESUMO

ROSINI, S. B. **Comportamento tribocorrosivo de revestimento de NiP-Al₂O₃ sobre o aço AISI/SAE 1045**. 2018. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

A exploração do petróleo tem grande importância econômica, social e tecnológica, e tudo que possa influenciar deve ser levado em conta. Um dos fatores analisados são os equipamentos usados em águas profundas, que estão constantemente em contato com ambiente agressivo sofrendo a ação da corrosão combinada com o desgaste por meio do sal presente na água e da fricção que os equipamentos passam ao perfurarem rochas. Esta associação é denominada de tribocorrosão, e uma forma de evitar que os equipamentos tenham sua vida útil comprometida por este fenômeno, é a utilização de revestimentos nobres, como é o caso do Níquel-Fósforo (NiP). Os benefícios que este revestimento apresenta são a homogeneidade da deposição, bem como boa resistência à corrosão e ao desgaste. Porém a deposição química do NiP nem sempre acontece como o esperado, dando origem a um revestimento poroso. Duas formas para tentar contornar esse problema são a adição de partículas duras no revestimento, e tratar termicamente. Adicionando como partícula dura a Al₂O₃ que é incorporada durante a deposição, devido a dureza melhora as propriedades de resistência ao desgaste. E tratando termicamente o revestimento do NiP a 600°C forma-se fases de Ni e Ni₃P, por meio da camada de interdifusão que objetiva eliminar os poros e não permitir que o substrato seja corroído na presença de um meio agressivo. A proposta é avaliar a deposição química do NiP – Al₂O₃ variando o tamanho da partícula com duas condições: 0,3 µm e 1 µm e em seguida realizar tratamento térmico por 8 horas a 600°C, para avaliar o comportamento tribocorrosivo, acompanhando a evolução do potencial de circuito aberto e realizar o ensaio de voltametria cíclica. Obtiveram-se os depósitos químicos de NiP em diferentes condições a fim de comparar a influência do tratamento térmico e os tamanhos das partículas de alumina variada. A caracterização morfológica do revestimento foi feita por meio de imagens MEV e imagens EDS para saber a composição bem como o mapeamento da região estudada. A caracterização eletroquímica foi feita pelas técnicas de Potencial de Circuito Aberto e Curvas Potenciodinâmicas. Observou-se que a presença da alumina afeta significativamente a espessura do revestimento comparado com o NiP como depositado e que o tratamento térmico realizado em uma amostra com alumina e fina espessura, cria passagens para que o substrato atinja a camada superior do revestimento, observou-se também que a quantidade de alumina é inversamente proporcional à quantidade de fósforo depositado no revestimento.

Palavras-chave: NiP, Al₂O₃, Tribocorrosão, Corrosão, Tratamento térmico.

ABSTRACT

ROSINI, S. B. **Behavior tribocorrosive of coating of NiP-Al₂O₃ over the steel AISI/SAE 1045.** 2018. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

The petroleum's exploration has been huge importance economic, social, technological, and everthing that can influence should be verified. One of the fator that must be analyzed are the equipment used in deep waters, that had been every moment in contact with aggressive environment suffering corrosion's action combined whit the wear. This association is called of tribocorrosion, and a way for avoid who the equipment has its lifespan affected for this phenomenon, is a use of noble coating how is the case about nickel – phosphorus (NiP). The benefits that these coatings shows are deposition's homogeneity, and with good corrosion resistance and wear, Although, the chemical deposition of NiP neither always happen as expected, giving rise to a porous coating. Two ways to try avoid this problem are the addition of hard particles in the coatings, like the case of alumina who is incorporated during the deposition, because alumina's rightness improvement the properties of wear resistancve. The second way is to apply heat treatment the coating of NiP at 600°C formin phases os Ni and Ni₃P, through the interdiffusion layer that have goal eliminate pores and does not allow the substrate to be corroded in the presence of an aggressive environment. The purpose of this study was to evaluate the chemical deposition of NiP - Al₂O₃ by changing the particle size in two conditions: 0.3 µm and 1 µm and then to perform a 8 hour heat treatment at 600 °C to evaluate the tribocorrosive behavior, of the open circuit potential and perform the cyclic voltammetry test. The NiP chemical deposits were obtained under different conditions in order to compare the influence of the heat treatment and the diferentes sizes of the alumina particles. The morphological characterization of the coating was done through MEV analysis and EDS analysis to know the composition and the mapping of the studied region. The electrochemical characterization was performed by Open Circuit Potential and Potenciodynamic Curves. It was observed that the presence of the alumina significantly affects the thickness of the coating compared to the NiP as plated and that the heat treatment performed on a thin alumina sample creates passages so that the substrate reaches the top layer of the coating, it is also understood that the amount of alumina is inversely proportional to the amount of phosphor deposited in the coating.

Keywords: NiP, Al₂O₃, Tribocorrosion, Corrosion, Heat treatment.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | OBJETIVOS | 12 |
| 2.1 | GERAL | 12 |
| 2.2 | ESPECÍFICOS | 12 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 3.1 | REVESTIMENTOS DE NIP | 13 |
| 3.2 | NIP/ COMPÓSITOS | 17 |
| 3.3 | CORROSÃO | 20 |
| 3.4 | TRIBOCORROSÃO | 23 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 4.1 | DEPOSIÇÃO DO NIP/ AL_2O_3 | 29 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS | 31 |
| 4.3 | ENSAIOS DE CORROSÃO | 32 |
| 4.4 | ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO | 33 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1 | NIP | 35 |
| 5.2 | NIP TRATADO TERMICAMENTE | 39 |
| 5.3 | NIP- AL_2O_3 0,3 μM | 43 |
| 5.4 | NIP- AL_2O_3 0,3 μM TRATADO TERMICAMENTE | 47 |
| 5.5 | NIP- AL_2O_3 1 μM | 51 |
| 5.6 | NIP- AL_2O_3 1 μM TRATADO TÉRMICAMENTE | 54 |
| 5.7 | RESULTADOS GERAIS | 58 |
| 6 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES | 60 |
| | REFERÊNCIAS | 61 |

ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ | Alumina |
| B ₄ C | Carboneto de Boro |
| BSE | <i>Backscattering Elétrons</i> – Elétrons Retroespalhados |
| E _b | Região passiva |
| E _{CORR} | Potencial de corrosão |
| EDS | Espectroscopia de Dispersão em Energia |
| E _{OCP} | Potencial em circuito aberto |
| E _{pp} | Potencial de passivação primário |
| Fe | Ferro |
| HCl | Ácido clorídrico |
| i | Corrente |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| NaCl | Cloreto de sódio |
| Ni ₃ P | Fosfeto de níquel |
| NiP | Níquel - Fósforo |
| OCP | <i>Open Circuit Potential</i> – Potencial de circuito aberto |
| PHT | <i>Post heat treatment</i> – Pós tratamento térmico |
| s | Segundos |
| SE | <i>SecondaryElétrons</i> – Elétrons Secundários |
| SiC | Carboneto de Silício |

1 INTRODUÇÃO

O petróleo torna-se estratégico num determinado país quando ele é escasso e vital para o desenvolvimento do capitalismo e das necessidades econômicas nacionais (SENHORAS; NETO,2009). No Brasil, a produção de petróleo vem aumentando para suprir a demanda crescente de energia. Acompanhando esse quadro de desenvolvimento, a tecnologia precisa evoluir simultaneamente, pois as atividades de perfuração necessitam atingir cada vez mais profundidade já que a maior parte das reservas de petróleo estão em águas profundas (PETROBRÁS, 2017).

A exploração do petróleo em campo marítimo tem importância tecnológica, social e econômica, e qualquer fator que prejudique esses eixos merece atenção, como é o caso da deterioração dos equipamentos. Estes estão diretamente em contato com um ambiente agressivo e isso diminui sua capacidade de uso. Sendo assim, é necessário proteger e prolongar a vida útil contra agentes que inviabilizem o seu emprego (CARDOSO,2006).

A tribocorrosão, definida como a combinação da ação corrosiva com o desgaste, é um dos fenômenos que ocorrem na superfície dos equipamentos e leva a diminuição da durabilidade destes, fazendo com que seja necessário conhecer as causas e maneiras de contorná-las (VON DER OHE et al., 2010).

Com o passar dos anos, aumentou-se a necessidade do estudo de técnicas e alternativas para o combate à tribocorrosão em diversas áreas como automotiva, aeroespacial, microeletrônica e em indústria química e de petróleo (RAHIMI et al., 2011). Uma das formas encontradas se dá por meio da deposição química de revestimentos com acréscimo de partículas duras, porque tem mostrado melhorias nas propriedades mecânicas, tribológicas e eletroquímica dos revestimentos (KUMAR et al., 2011).

Associando a utilização de uma camada de NiP impregnado com partículas duras de Al_2O_3 sobre o aço AISI/SAE1045 objetiva-se melhorar a resistência ao desgaste e a corrosão. A escolha se deu porque a liga NiP gera um revestimento uniforme, e excelente resistência à corrosão e ao desgaste (GU et al., 2004). A adição de alumina como partícula dura na matriz do NiP é justificada pelo aumento da resistência tribológica do compósito, se comparado com o NiP individualmente (RAHIMI et al.,2011).

Sendo assim, foi investigado o revestimento multicamadas do NiP-Al₂O₃ para a obtenção de um revestimento com maior resistência tribológica e corrosiva. A consequente melhoria, permite a utilização destes revestimentos em componentes e acessórios expostos à fricção constante e ambientes agressivos, protegendo de forma mais eficiente o substrato do que o revestimento por si só (LIN et al.,2017).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar o comportamento tribocorrosivo do NiP-Al₂O₃ depositado sobre o substrato de aço AISI/SAE1045.

2.2 ESPECÍFICOS

- Revestir o aço AISI/SAE1045 com NiP-Al₂O₃ por deposição química e tratar termicamente este revestimento;
- Caracterizar a microestrutura obtida por meio das técnicas de MEV/EDS;
- Verificar o comportamento tribocorrosivo deste revestimento, acompanhando a evolução do potencial de circuito aberto e realizar o ensaio de voltametria cíclica.

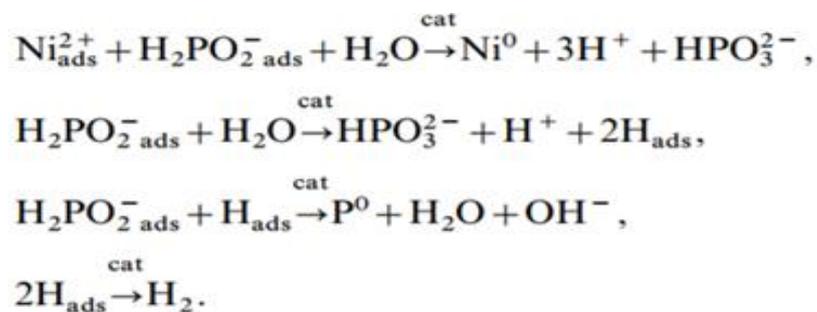
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REVESTIMENTOS DE NiP

Os revestimentos de NiP (níquel-fósforo), são obtidos por meio de um processo autocatalítico onde ocorre a redução dos íons de níquel utilizando o hipofosfito de sódio como agente redutor (SHEN et al., 2010).

Diversos mecanismos propõem o processo de deposição química do NiP autocatalítico, um dos mecanismos mais aceitos propõe o uso de um banho ácido, utilizando o ácido acético como agente acelerador, e o hipofosfito atua como agente redutor, considerando que os íons de níquel, hipofosfito, hidrogênio atômico e a molécula de ácido acético, são adsorvidos na superfície do substrato. A figura1, descreve o mecanismo proposto (MALECKI; ILNICKA, 2000).

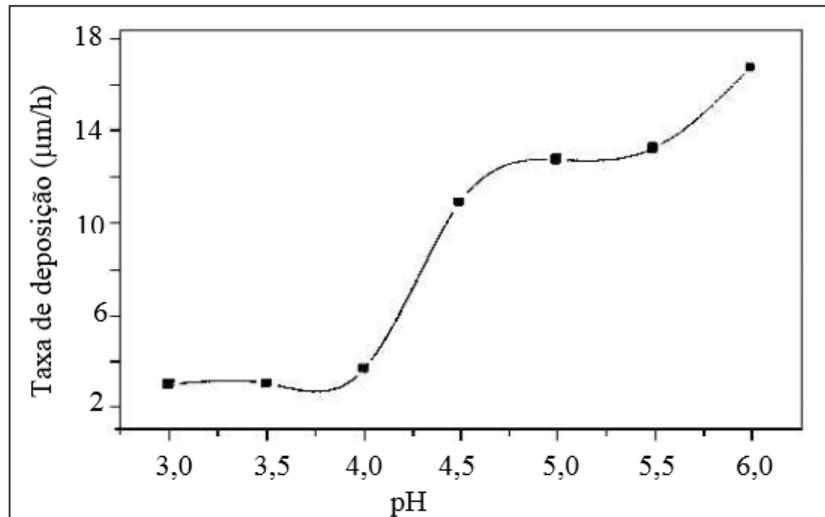
Figura 1- Mecanismo proposto para obtenção do NiP



Fonte: Malecki; Ilnicka (2000).

Nesse mecanismo o pH e a temperatura interferem diretamente no teor de deposição do NiP. Aumentando o pH, favorece o fornecimento de elétrons utilizados na redução do níquel. No entanto elevando o pH desfavorece o sentido da redução do fósforo. Uma faixa que satisfaça a deposição de fósforo no níquel, seria entre 4 e 5 (CARDOSO, 2010) Figura 2.

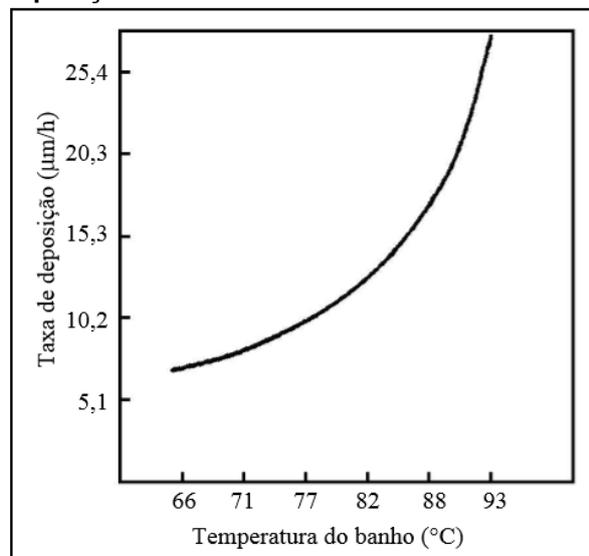
Figura 2 - Efeito do pH sobre a taxa de deposição de NiP.



Fonte: Cardoso, (2006).

Como a temperatura é um fator influenciável, acima de 55°C, a reação de deposição ocorre na superfície catalítica. Diminuindo a temperatura, a taxa de deposição também diminui e elevando a temperatura acima de 95°C, os revestimentos obtidos são mais porosos comprometendo sua resistência a corrosão. A faixa de 80°C a 90°C mostra-se como a mais apropriada, porque leva em conta a taxa de deposição e a qualidade do revestimento, como pode ser observado na Figura 3 (LIU; GAO; YANG, 2002).

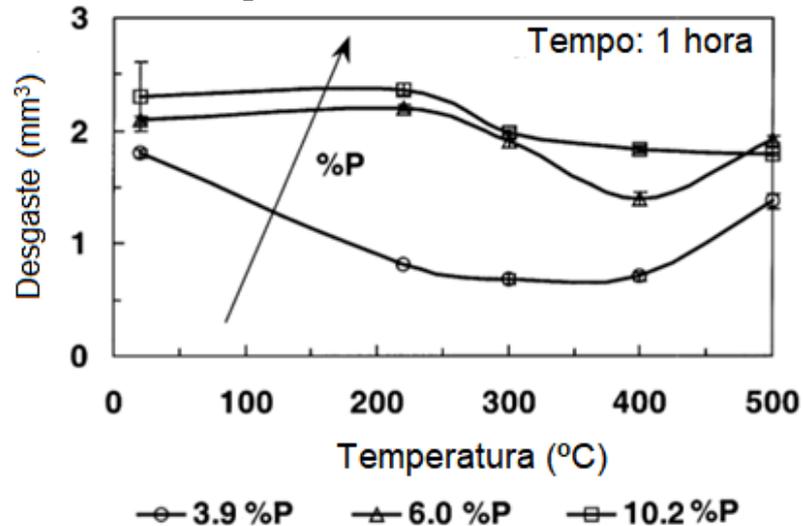
Figura 3: Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição NiP.



Fonte: Cardoso, (2006).

Outros dois elementos que influenciam significativamente o comportamento mecânico do revestimento são a temperatura do tratamento térmico e o teor de fósforo. O desgaste é menor nos revestimentos de baixo teor de fósforo, como mostra a Figura 4 (APACHITEI et al., 2002):

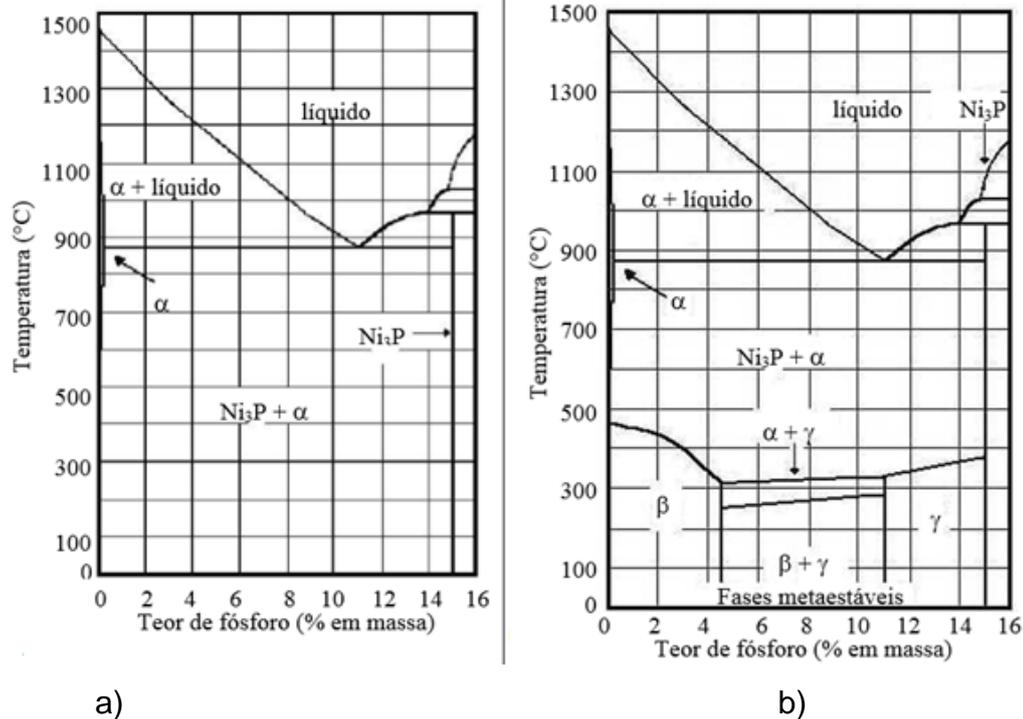
Figura 4- Relação entre a temperatura do tratamento térmico e a resistência ao desgaste com diferentes teores de fósforo



Fonte: Apachitei et al. (2002).

Para entender melhor as propriedades do NiP quanto a temperatura do tratamento térmico e a quantidade de fósforo, vale analisar o diagrama de fases do Ni-P (Figura 2a). O Ni-P como depositado não está em equilíbrio, logo o diagrama de fases estáveis não é suficiente para a compreensão das propriedades. Deve-se considerar as fases metaestáveis, (Figura 2b) (CARDOSO, 2006).

Figura 5 - a) Diagrama de fases do NiP, b) Diagrama de fases metaestáveis do NiP.



Fonte: Cardoso, (2006).

No diagrama de fases metaestáveis aparecem duas novas fases, são as fases β e γ , na primeira fase (β) a solução é sólida cristalina, parecida com a fase α -Ni, e pode conter até 4,5% de P. Na fase γ , contém de 11 a 15% de fósforo, a fase se encontra completamente amorfa, resultando em boa resistência a corrosão e ao desgaste. Entre 4,5 a 11% de P, as duas fases coexistem (CARDOSO, 2006; SHEN et al., 2010).

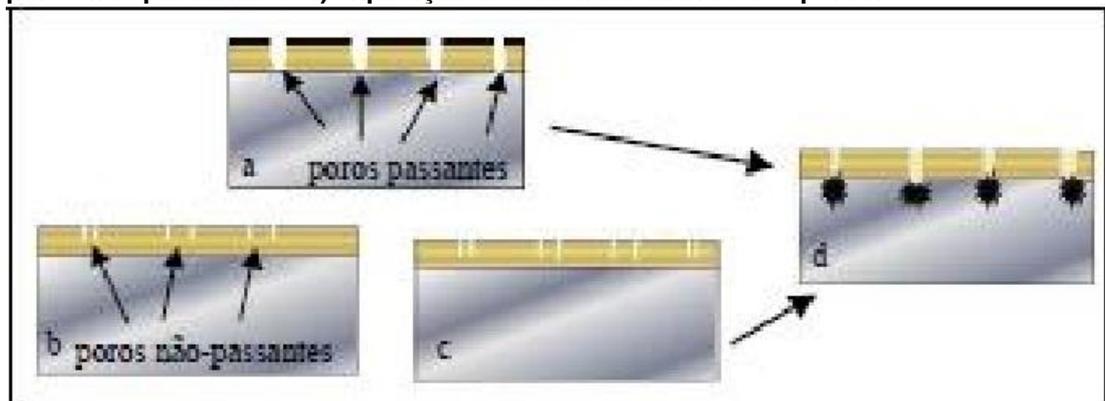
Quando o NiP com alto teor de fósforo passa por tratamento térmico, sua estrutura passa de amorfo para cristalina, devido a precipitação do fosfeto de níquel (Ni_3P). Como consequência há o aumento da dureza e resistência ao desgaste devido a formação da camada de interdifusão (GOETTEMS; FERREIRA, 2017). O revestimento sem tratamento térmico, apresenta estrutura amorfa, aumentando a temperatura para 400°C, a resistência ao desgaste dos revestimentos de baixo e médio teor de fósforo, aumenta gradualmente, e decai abruptamente em 500°C. O aquecimento adicional acima de 400°C promove crescimento de precipitados de Ni_3P , ampliando a distância entre eles, reduzindo a dureza e resistência ao desgaste (APACHITEI et al., 2002).

Acredita-se que no tratamento térmico em 600°C há uma melhor resistência à corrosão, devido à melhor ligação ao substrato de aço e à maior integridade do

revestimento, a formação de uma camada de interdifusão, e ainda, ocorre a formação de uma camada de óxido, NiO. É devido a essa camada que ocorre o aumento a resistência a corrosão (TABATABAEI et al., 2013).

Quando o revestimento de NiP não apresenta defeitos e cobre totalmente o substrato, oferece uma excelente proteção, pois ele não expõe o substrato ao meio corrosivo. Como qualquer outro revestimento de barreira, a proteção fornecida pelo NiP depende da qualidade da superfície. Quanto menos ásperas, ou menos porosas for, melhor é a proteção fornecida, ou seja, um depósito livre de poros passantes, aumenta a resistência a corrosão (SOARES, 2016). A figura 6 ilustra o que acontece quando há defeito no revestimento.

Figura 6: Presença de defeitos no revestimento de barreira. A) poros passantes, b) e c) poros não passantes e d) exposição ao substrato através dos poros.



Fonte: Cardoso, (2006).

Um avanço no resultado da deposição de NiP é a adição de partículas duras como SiC, B₄C, Al₂O₃ na matriz do revestimento (APACHITEI et al.,1998). Esse método melhora as propriedades de resistência a corrosão, resistência ao desgaste e as propriedades mecânicas do revestimento (KUMAR et al., 2011).

3.2 NiP/ COMPÓSITOS

O NiP associado a uma partícula dura tem estado presente nas áreas automotiva, aeroespacial, microeletrônica e em indústria química e de petróleo (RAHIMI et al., 2011). Os processos de co-deposição de partículas autocatalíticas ocorrem a baixa temperatura, sem ocorrer interação química entre as partículas e a

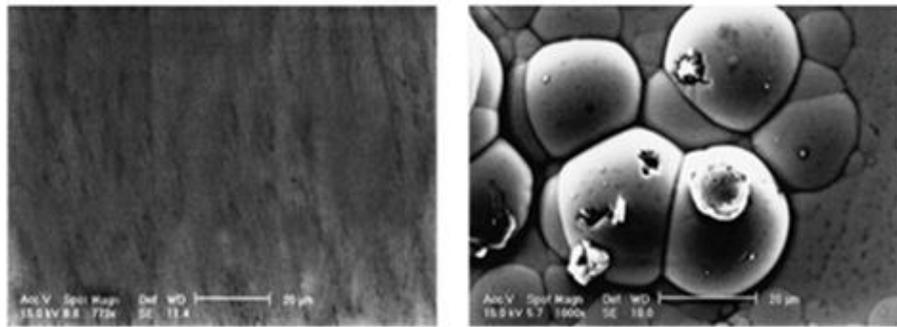
matriz de níquel. Assim, as partículas são apenas fisicamente presas na matriz do níquel (APACHITEI et al., 2002).

Entretanto faz-se necessário estudar os parâmetros do banho de deposição como concentração, forma e tamanho das partículas, aditivos entre outros, para então escolher que tipo de partícula dura poderá ser adicionada (KUMAR et al., 2011).

Dentre as diversas partículas estudadas para este fim, o revestimento de NiP com alumina resulta em uma boa combinação das propriedades tais como baixa densidade e a força da alumina combinada com alta dureza e resistência ao desgaste da camada NiP. Além disso, a dureza destes revestimentos pode ser aumentada por tratamento térmico (APACHITEI et al., 1998).

Estudos comparativos entre o NiP com o NiP-Al₂O₃, mostram que a co-deposição de partículas de alumina na matriz de revestimento NiP altera a rugosidade e a morfologia da superfície dos depósitos, de estado liso em revestimentos NiP para um estado de aparência nodular em revestimentos compósitos NiP-Al₂O₃, além de diminuir a espessura do revestimento NiP-Al₂O₃ (Figuras 7 e 8) (ALIREZAEI et al., 2007).

Figura 7 - Morfologia da superfície com revestimento de NiP a) NiP-Al₂O₃b)

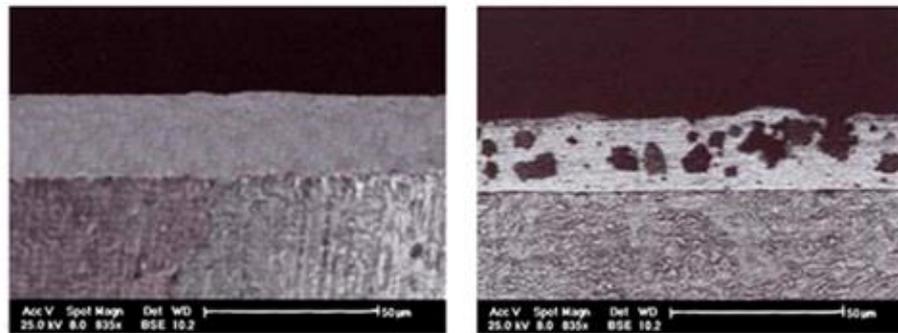


a)

b)

Fonte: Alirezaei et al., (2007).

Figura 8 - Micrografia da seção transversal obtida pela microscopia eletrônica de varredura do revestimento de A) NiP B) NiP-Al₂O₃



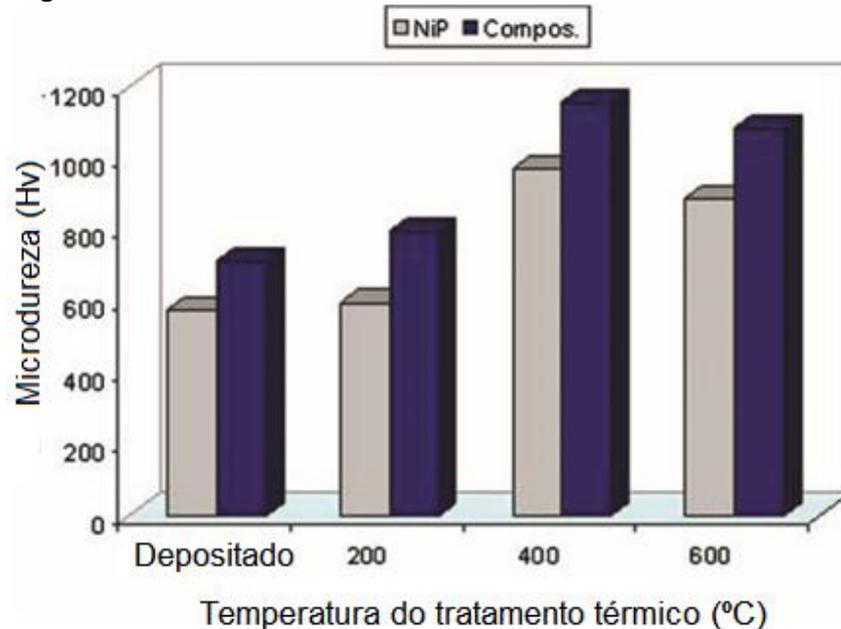
a)

b)

Fonte: Alirezaei et al., (2007).

Tratando ainda da melhora ao incorporar as partículas dura, os valores de microdureza dos revestimentos de NiP aumentam ao incorporar as partículas cerâmicas na matriz de níquel-fósforo (Figura 9) e esse valor depende diretamente do conteúdo de partículas nos revestimentos compósitos e da temperatura de tratamento térmico.

Figura 9- Valores de microdureza do NiP e NiP-Al₂O₃



Fonte: Rahimiet al., (2011).

Vários pesquisadores relatam que as fases Ni₃P são formadas entre 250°C e 400°C e o aumento do valor da dureza pode ser relacionado à formação dessas fases (RAHIMI et al., 2011).

Há uma relação direta entre a dureza e a resistência ao desgaste, a transformação de fase da matriz NiP resultante do tratamento térmico é a principal razão para melhorar a resistência ao desgaste. Comparando os revestimentos de Ni-P com NiP-Al₂O₃, percebe-se que as partículas de alumina melhoram a resistência ao desgaste da matriz Ni-P. Portanto o tratamento térmico a 400° e a 600° melhora a resistência ao desgaste e as propriedades mecânicas do NiP (ALIREZAEI et al., 2007).

Além do aumento da resistência ao desgaste, a resistência a corrosão também melhora ao acrescentar as partículas de alumina, pois a área metálica disponível para que o meio corrosivo ataque, é menor se comparado com a matriz de Ni-P apenas. No entanto, estudos adicionais devem ser realizados para aprofundar o mecanismo de corrosão (BALARAJU; KALAVATI; RAJAM, 2004).

3.3 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a reação do metal com os elementos presentes em seu meio, convertendo o metal a um estado não metálico. Quando ocorre o fenômeno de corrosão, o metal perde suas qualidades essenciais, como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o resultado do produto formado, é extremamente inferior em termos de tais propriedades (RAMANATHAN, 1989).

O mecanismo que ocorre é uma reação eletroquímica, pois a corrosão de metais é manifestada em diferentes tipos de meios, os mais frequentes são os meios aquosos. O resultado esperado é a perda do material para o ambiente, ou a absorção do meio ambiente pelo metal. Por meio do mecanismo citado, é possível avaliar e investigar a corrosão de metais em meio a diferentes ataques químicos (MANHABOSCO, 2009).

As reações fundamentais do processo corrosivo podem ser explicadas por meio dos princípios químicos elementares, podendo ser agrupados em três condições: meio ácido, meio neutro ou alcalino, ou meio não aerado. No meio ácido ocorre a liberação do hidrogênio e a redução do oxigênio. No meio neutro ou alcalino, ocorre a redução do oxigênio, e no meio não-aerado, ocorre a redução de íons metálicos e a deposição metálica. As reações são:

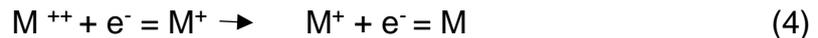
Meio ácido:



Meio neutro ou alcalino:



Meio não-aerado:



A reação eletroquímica é caracterizada pela troca de elétrons, podendo ser observado nas reações acima. As reações de oxidação (reações anódicas) resultam no aumento de valência do material ou o elétron é liberado, enquanto que as reações de redução (reação catódica) consomem os elétrons gerado, logo a valência do elemento envolvido diminui. A todos sistemas metal/meio corrosivo, existe um valor de potencial eletroquímico correspondente, que pode ser medido por um eletrodo de referência que registra a voltagem entre eletrodo e metal em condição de estabilidade (LOPES, 2004). A reação 5 apresenta a reação catódica, enquanto a reação 6 mostrando a oxidação do eletrodo apresenta a reação anódica (ADAM, 2015).



Os elétrons fornecem um potencial ao metal, pode ser medido em Volts (V), em relação à reação padrão de íons de hidrogênio. Simplificando, quanto mais negativo for o potencial apresentado, mais suscetível aos efeitos da corrosão ele será (ADAM, 2015).

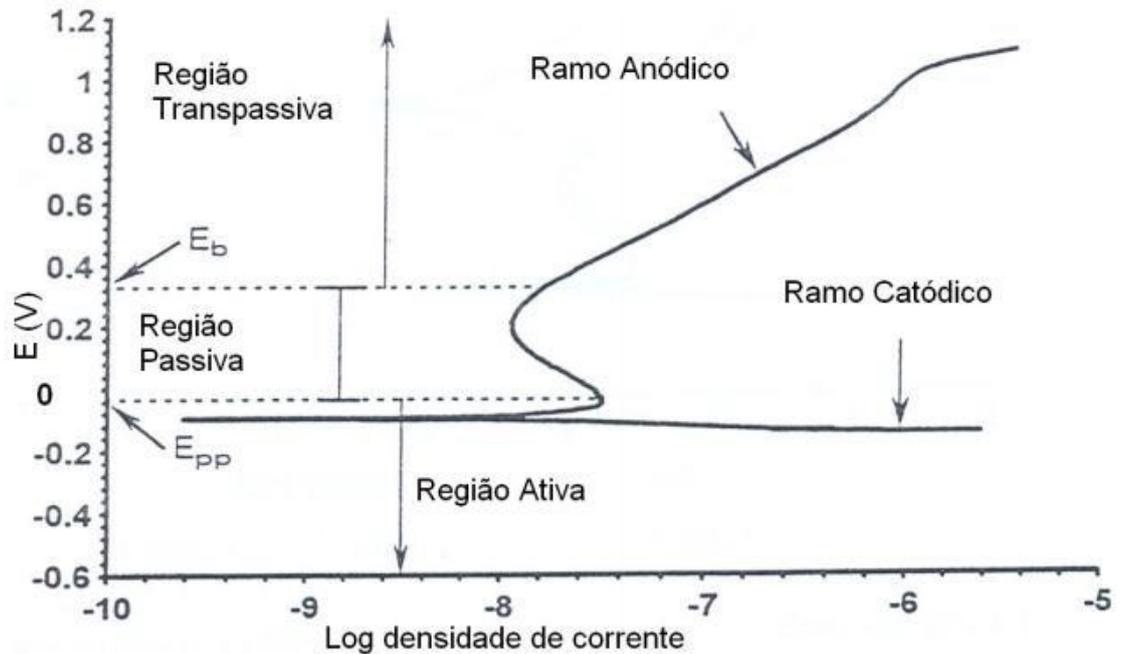
Um metal que está imerso em um meio de baixa resistividade elétrica sofrendo corrosão assume um potencial elétrico característico, chamado de Potencial de Corrosão. Esse potencial é obtido pela interseção das curvas de polarização anódica e catódica. Se tratando de um potencial que é assumido pelo metal, a medida do potencial de corrosão é dada diretamente pelo eletrodo de referência, sendo um parâmetro fácil de determinar.

Entretanto inicialmente os valores do potencial de corrosão podem variar de forma significativa, existindo basicamente três motivos para tais fatos. O primeiro seria

a dissolução da película de óxido, a maioria dos metais apresentam essa película, e quando o metal é imerso no meio corrosivo, ocorre primeiramente a dissolução dessa película, apresentando uma variação acentuada no potencial de corrosão. O segundo motivo para a variação do potencial de corrosão, seria a formação de película de óxido por precipitação, esse mecanismo pode levar à formação de uma película passiva em alguns metais. Tal película é formada após um pequeno espaço de tempo, quase que instantaneamente, e isso pode gerar o aumento do potencial de corrosão, dependendo do produto que é formado em tal mecanismo. Como terceiro fato, tem-se a variação da área anodicamente ativa, provocando a passivação da parte da superfície, Chaves, 1989 observa que para uma fração menor de área, o potencial de corrosão é maior, e vice-versa (SOARES, 2016).

Neste trabalho, o ensaio realizado será a polarização potenciodinâmica que é uma técnica que serve para a obtenção de curvas de polarização iniciando-se no potencial de corrosão (estabelecido quando o material é colocado em contato com a solução, chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais que predominam reações catódicas que são valores menores que o potencial de corrosão. A Figura 10 mostra um exemplo de curva potenciodinâmica:

Figura 10 – Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.



Fonte: Soares, (2016).

O potencial de passivação primário (E_{pp}) é a região onde ocorre o decréscimo da corrente ou seu valor tende a permanecer constante. E_b ocorre o aumento da corrente devido ao aumento do potencial, a região passiva é a região entre o potencial de passivação (E_{pp}) e o potencial de ruptura (E_b). A região ativa é a região que o potencial primário (E_{pp}) é maior do que o potencial dessa região. E a região denominada transpassiva, é a porção da curva onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura (E_b) (SOARES, 2016).

3.4 TRIBOCORROSÃO

A tribocorrosão é uma deterioração ou transformação de material resultante da combinação de desgaste e corrosão. Exemplos de sistemas de engenharia sujeitos a tribocorrosão são equipamentos de mineração, dispositivos de processamento de alimentos, entre outros. As condições corrosivas ocorrem devido à presença de gases oxidantes quentes, ou de soluções aquosas corrosivas. Já as condições de desgaste, podem ser devido a cavitação (fluxo de líquidos) como também da erosão (impacto

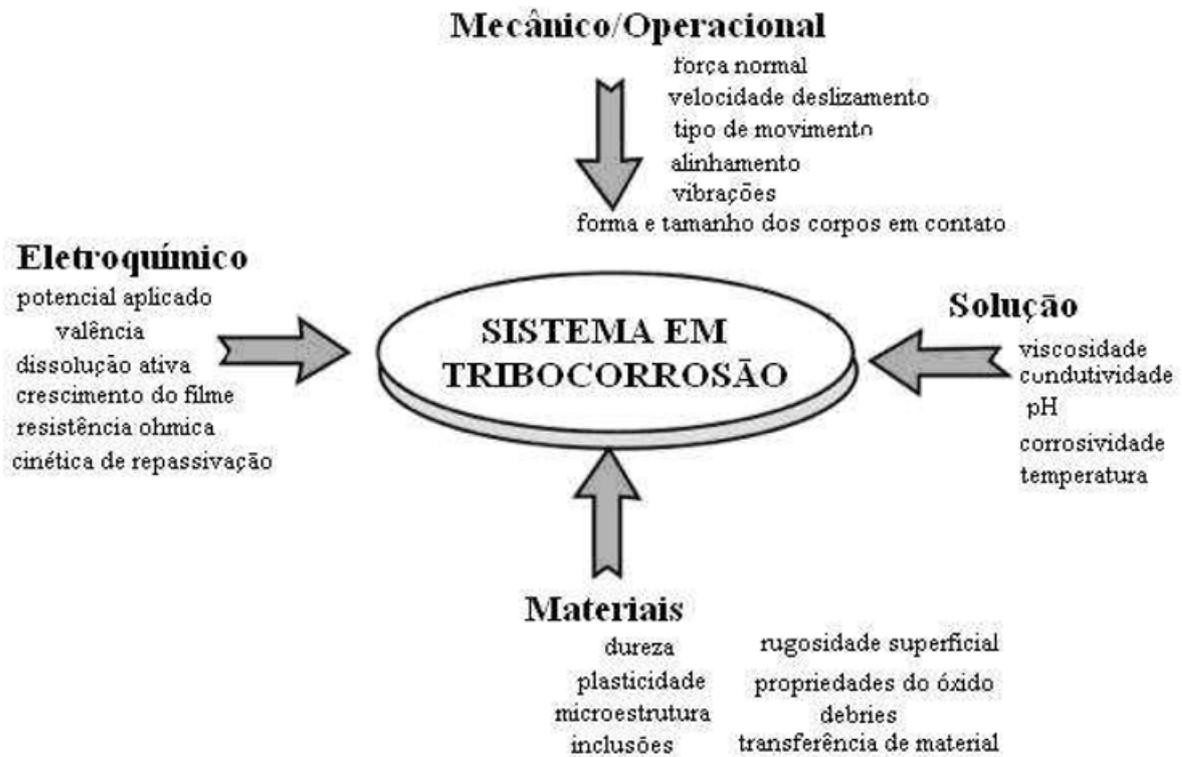
de partículas). A tribocorrosão pode, portanto, ocorrer sob uma variedade de condições mecânicas e corrosivas (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MANHABOSCO, 2009; MISCHLER, 2008; PONTTHIAUX; WENGER; CELIS, 2017).

No que diz respeito à corrosão aquosa, o eletrólito, na presença de cátions e ânions dissolvidos, é condutor. Assim, em uma interface eletroquímica, as reações de corrosão ocorrem sob um circuito elétrico fechado em que o fluxo de corrente está baseado na condutividade elétrica do metal por um lado, e na condutividade iônica do eletrólito, por outro lado. Os fatores que afetam esses processos de corrosão incluem: composição e propriedades metalúrgicas do metal ou liga; fratura ou descontinuidades na superfície do metal; propriedades químicas e físicas do meio ambiente; a presença (ou ausência) de uma película de superfície; as propriedades do filme superficial, tais como a resistividade, espessura, natureza dos defeitos e as propriedades adesivas (LIU et al., 2000).

Como a tribocorrosão pode ser definida pela associação do desgaste e da corrosão, sendo o desgaste caracterizado pela remoção de material da superfície sólida da qual compõe, por meio do movimento de outra superfície sobre esta. Existem basicamente quatro tipos de desgaste: abrasivo; adesivo e deformação de asperezas; fadiga e de laminação; e o químico. Para este trabalho, vale analisar o desgaste químico, pois alguns autores atribuem a esse desgaste, como sendo a tribocorrosão, porque ela pode ser definida como uma interação simultânea físico-química e mecânica em um contato tribológico, sendo uma transformação irreversível (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MANHABOSCO, 2009).

Para avaliar o contato tribológico, deve-se analisar os parâmetros que influem nos comportamentos nos ensaios (Figura 11). Os principais fatores são: (1) design e operação do equipamento que influenciam nas propriedades mecânicas; (2) as condições eletroquímicas na superfície do metal; (3) a solução que está em contato com o metal, devido suas propriedades; e (4) as propriedades e superfícies dos materiais. É importante salientar que esses parâmetros atuam de forma dependente e combinada, por isso ao escolher a técnica para avaliar a tribocorrosão, é necessário que as condições eletroquímicas e de desgaste além de estarem bem definidas, também sejam controladas (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MANHABOSCO, 2009).

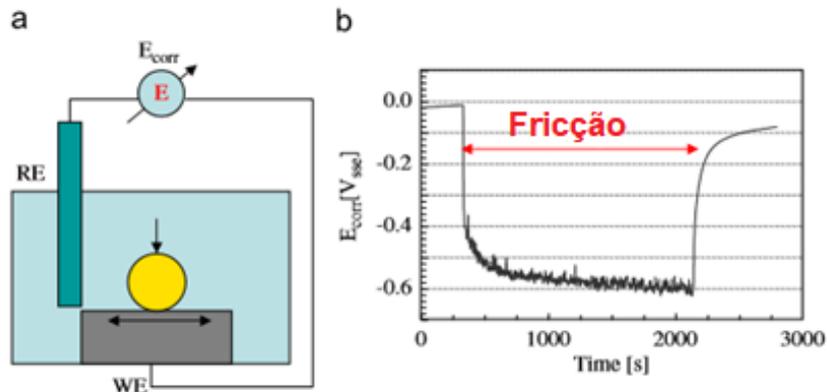
Figura 11 - Esquema dos quatro tipos de parâmetros influentes no comportamento em ensaios de tribocorrosão



.Fonte: Manhabosco, (2009).

As principais técnicas utilizadas para avaliar a tribocorrosão são a técnica de potencial de corrosão, técnica potencioestática e a técnica potenciodinâmica (MISCHLER, 2008). A técnica de potencial de corrosão mede a diferença de potencial estabelecida entre o eletrodo de trabalho (WE) e um eletrodo de referência (RE) colocado na solução próxima ao eletrodo de trabalho. No início da fricção, o potencial de corrosão das ligas passivas muda para valores mais baixos (mudança catódica). Durante a fricção, o potencial de corrosão medido reflete dois estados de superfície distintos do metal: (1) o metal passivo (área não utilizada) e (2) o metal (área desgastada) exposto à solução por desgaste do passivo filme. Teoricamente existe quatro parâmetros que afetam o potencial de corrosão durante a fricção: os potenciais de corrosão das superfícies gastas, a relação entre áreas de superfície desgastadas e não utilizadas, a posição relativa das áreas desgastadas e mecanismos e cinética das reações envolvidas (MISCHLER, 2001; MISCHLER, 2008).

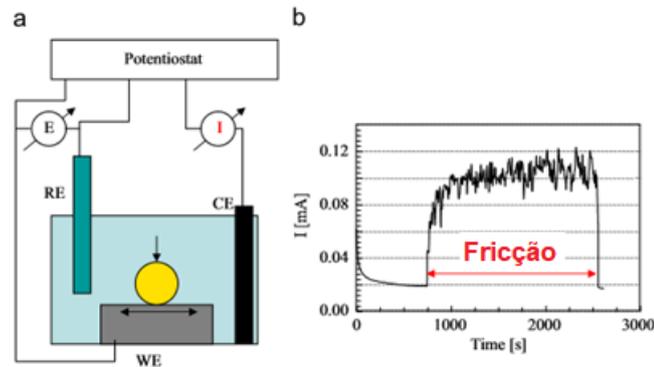
Figura 12 –(a) Visão esquemática do experimento de tribocorrosão, incluindo a medição do potencial de corrosão. (b) Evolução do potencial de corrosão de uma liga de Ti6Al4V que fricciona contra uma bola de alumina em solução de NaCl a 0,9%



Fonte: Mischler,(2008).

Nos testes de tribocorrosão potencioestática, um potencial E selecionado é imposto às amostras de metal usando uma instalação de três eletrodos incluindo o eletrodo de trabalho (o metal que está sendo investigado, WE), o eletrodo de referência (RE) e o contraeletrodo (materiais inertes, como platina ou grafite). Os três eletrodos estão conectados a um potenciostato, que é um dispositivo eletrônico que mantém o potencial selecionado entre os eletrodos de trabalho e de referência passando uma corrente apropriada entre os eletrodos de trabalho e contador. A corrente é medida em potencial fixo em função do tempo para seguir a evolução da cinética eletroquímica das reações envolvidas. O início da fricção corresponde a um aumento repentino da corrente devido à oxidação da liga nua exposta à solução após a abrasão da película passiva. Vale notar que a corrente medida durante a fricção flui principalmente pela área da faixa de desgaste, uma área muito menor (na configuração experimental atual) do que a área metálica total exposta à solução (MISCHLER, 2008).

Figura 13 - (a) Vista esquemática de um experimento de tribocorrosão utilizando o método potenciostático. (b) Evolução da corrente de uma liga de Ti6Al4V contra uma bola de alumina em solução de NaCl a 0,9%.



Fonte: Mischler, (2008).

Os testes potenciodinâmicos, usam um gerador de função para conduzir o potenciostato. Este método observa o efeito do atrito nas diferentes reações eletroquímicas que ocorrem dependendo do potencial. Apesar da sua utilidade, esta técnica sofre algumas limitações importantes. O efeito da fricção nas curvas de polarização depende da relação entre a área desgastada e não utiliza os eletrodos. Uma das limitações é que se a corrente for baixa, quase nenhum efeito pode ser observado. A segunda limitação está relacionada às condições não estacionárias envolvidas no experimento. As transições de desgaste dependentes do tempo (execução, transformação do corpo contador) podem interferir na varredura potencial, de modo que os recursos na resposta atual nem sempre podem ser atribuídos a um efeito eletroquímico puro (GALLIANO et al., 2001).

As técnicas mais utilizadas dentre as citadas, são a medida do potencial de corrosão e o método potenciostático. Isso porque a possibilidade de quantificação da taxa de corrosão é simplificada. Os ensaios potenciodinâmicos servem como ferramenta de rastreamento rápido para detectar possíveis efeitos de desgaste na cinética eletroquímica, mas suas condições não estacionárias limitam a interpretação física e a quantificação dos resultados (MISCHLER et al., 2001).

A técnica de potencial de corrosão é simples e robusta, permitindo o monitoramento qualitativo das condições de corrosão prevalentes no contato. Contudo, as medidas de potencial de corrosão não fornecem informações sobre a cinética da corrosão. O método potenciostático simula o efeito corrosivo do ambiente,

impõe um potencial fixo e, por meio da medição da corrente anódica, permite que em condições bem definidas determine a quantidade de material removido por oxidação em oposição ao desgaste mecânico. Este método requer um projeto de experiência cuidadosa, porque as condições de corrosão podem alterar. No entanto, os resultados quantitativos das medidas potencioestáticas permitiram desenvolver métodos quantitativos para avaliar as interações desgaste-corrosão (MISCHLER, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Deposição do NiP/Al₂O₃

Por meio do processo de deposição química foi obtido o revestimento NiP – Al₂O₃ sobre a superfície do aço AISI/SAE1045, que passou pela preparação da amostra, por meio das seguintes lixas e depois pelo polimento:

Quadro 1 – Processo de preparação da amostra

| Lixamento | Polimento |
|--------------------------|--|
| #100 | Al ₂ O ₃ 1 μm |
| #200 | |
| #300 | |
| #400 | |
| #600 | |
| #1200 | |
| Micropartículas duras | |

Fonte: Autoria própria, (2018).

Após finalizado o processo descrito no Quadro 1, a amostra passou por uma limpeza profunda, conforme descrito no quadro abaixo:

Quadro 2 – Processo de limpeza e ativação da amostra

| | Função | Tempo |
|------------------|--------------------------------|------------------------|
| Água destilada | Remoção de sujeiras | - |
| Acetona | Remoção de sujeiras e gorduras | 5 minutos no ultrassom |
| Água destilada | Remoção da acetona | - |
| Ácido clorídrico | Ativar a superfície da amostra | 10 segundos |
| Água destilada | Remoção do ácido clorídrico | - |
| Álcool etílico | Secar a amostra | - |

Fonte: Autoria própria, (2018).

Por fim, a amostra passou por banho químico composto por agentes redutores, complexantes e estabilizadores. A composição do banho utilizado e condições de obtenção do revestimento estão especificados no Quadro 3.

Quadro 3 – Elementos para produção do revestimento de NiP Constituinte

| | Função | Teor no banho | pH e Temperatura |
|-----------------------|------------------------|---------------|--------------------------------|
| Sulfato de Níquel | Fonte de níquel | 34 g/L | 85 a 95 °C pH 4,5 a 5,5 |
| Hipofosfito de Sódio | Fonte de fósforo | 35 g/L | |
| Ácido Málico | Acelerador | 35 g/L | |
| Ácido Succínico | Acelerador | 10 g/L | |
| Hidróxido de sódio | Controlador de pH | 5 %vol. | |
| Tiouréia | Estabilizador | 1ppm | |
| Micropartículas duras | Fonte partículas duras | 50g/L | |

Fonte: Autoria própria, (2018).

A produção dos revestimentos de NiP/Al₂O₃ foi realizada variando o tamanho da partícula da alumina, e depositando apenas o NiP presente em solução, seguindo o planejamento experimental:

Quadro 4 – Planejamento experimental

| Grupo | Substrato | Revestimento | Tratamento térmico 8 horas | Concentração de alumina | Tamanho da partícula |
|-------|-----------|------------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | 1045 | NiP | - | - | - |
| 2 | 1045 | NiP-Al ₂ O ₃ | - | 50g/L | 0,3 µm |
| 3 | 1045 | NiP-Al ₂ O ₃ | - | 50g/L | 1 µm |
| 4 | 1045 | NiP | sim | 50g/L | - |
| 5 | 1045 | NiP-Al ₂ O ₃ | sim | 50g/L | 0,3 µm |
| 6 | 1045 | NiP-Al ₂ O ₃ | sim | 50g/L | 1µm |

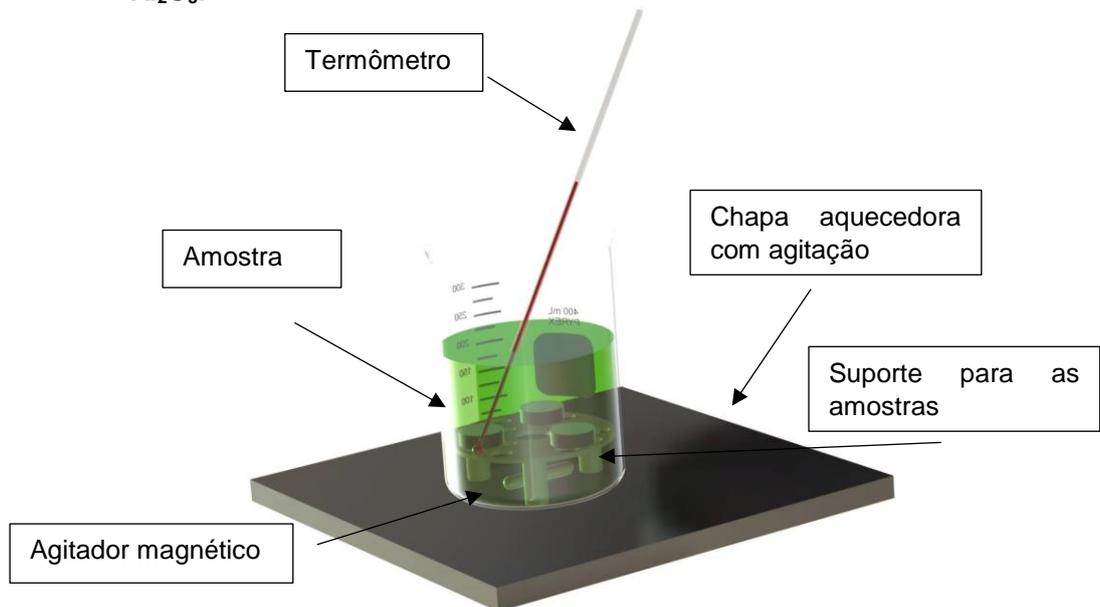
Fonte: Autoria própria, (2018).

Os tamanhos das partículas de alumina foram escolhidos pois de acordo com um trabalho de Balaraju, Kalavati e Rajam (2005), essas partículas tiveram melhor

resistência à corrosão associado e baixa corrente elétrica, se comparado com o revestimento sem adição de partícula dura.

O banho de deposição química foi mantido à temperatura de $(85\pm 5)^{\circ}\text{C}$ – com agitação a fim de manter as partículas de alumina em suspensão e evitar a formação de bolhas na superfície a ser depositada. O pH da solução foi mantido entre 4,5 a 5,5 com monitoramento do pHmetro.

Figura 13: Imagem de deposição química do NiP e NiP- Al_2O_3 .



Fonte: Autoria própria, (2018).

Após a obtenção dos revestimentos das amostras 1, 2 e 3, essas foram tratadas termicamente a uma temperatura de 600°C por 8 horas, para obter uma camada de interdifusão, em atmosfera oxidante (ar atmosférico).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A caracterização da microestrutura feita pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectrometria por Energia Dispersiva (MEV/EDS), da marca Tescan, modelo VEJA 3 LM, disponível no Laboratório de Preparação Metalográfica, da UTFPR – Ponta Grossa. Por meio dessas técnicas, as imagens geradas fornecem uma imagem característica da composição da amostra e da

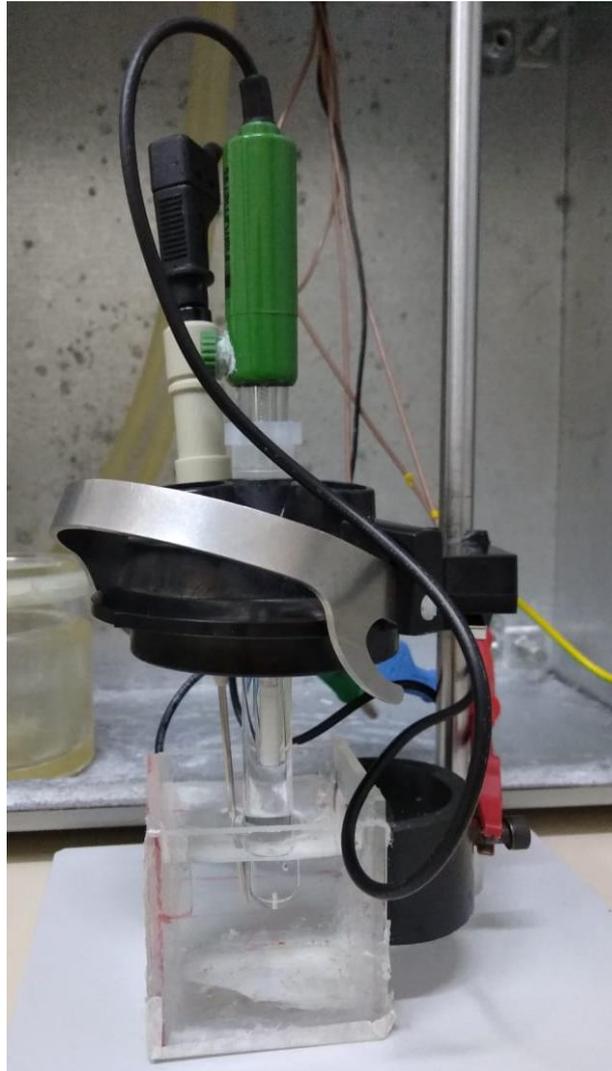
topografia da superfície. Pelo EDS é possível saber quais os elementos químicos específicos têm na seção transversal das amostras.

4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios eletroquímicos foram realizados para verificar a eficiência na proteção ao substrato pelo revestimento. Em uma célula eletroquímica constituída por três eletrodos, sendo o contra eletrodo formado por fio de platina e um eletrodo de calomelano saturado utilizado como eletrodo de referência em meio a uma solução de cloreto de sódio 3,5%, realizou-se o ensaio para determinar o potencial de circuito aberto E_{OCP} e a voltametria cíclica. O ensaio ocorreu usando o potenciostato da marca AUTOLAB, no laboratório de Preparação Metalográfica, do Departamento de Engenharia Mecânica da UTFPR – Ponta Grossa.

As amostras tinham área de exposição de aproximadamente $2,84 \text{ cm}^2$, e os dados de relação entre corrente (i) e potencial de corrosão (E) foram fornecidos por meio do software NOVA 2.1 do próprio equipamento. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s com início a um potencial de $-0,15 \text{ V}$ em relação ao potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e término a um potencial de $0,5 \text{ V}$ em relação ao E_{OCP} . A célula eletroquímica utilizada para plotar as curvas potenciodinâmicas, pode ser verificada na página seguinte.

Figura 14: Célula eletroquímica utilizada para o ensaio de voltametria cíclica.



Fonte: Autoria própria, (2018).

4.4 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

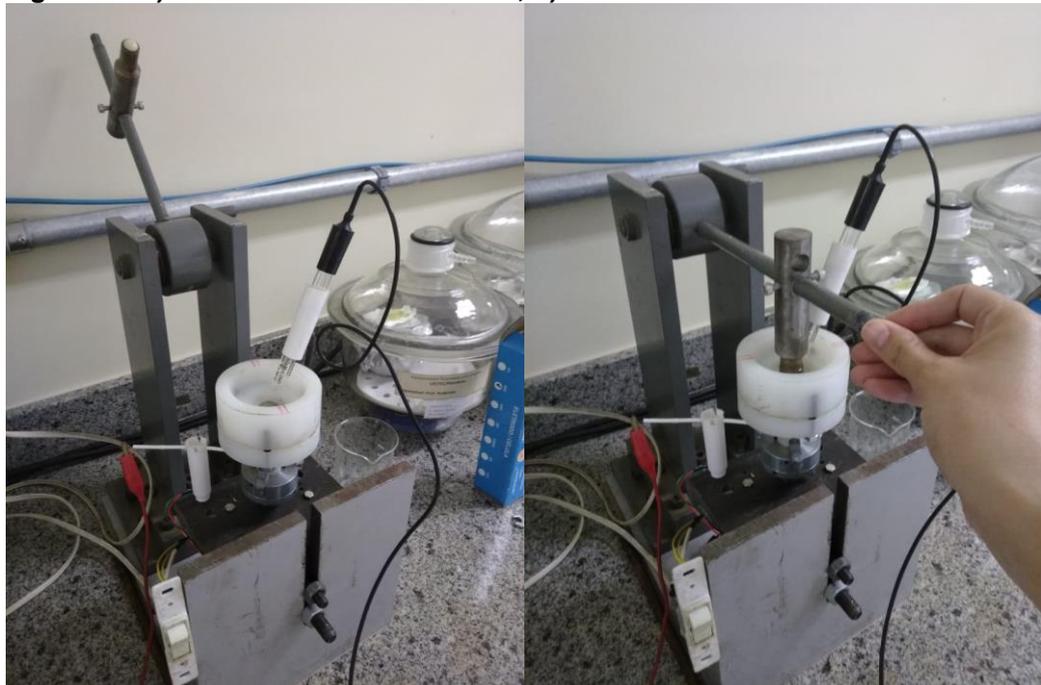
Os ensaios de tribocorrosão foram realizados no laboratório de Laboratório de Caracterização de Materiais do Bloco J na UTFPR – Ponta Grossa, em um tribômetro feito pelo Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares, em uma célula eletroquímica de dois eletrodos, sendo o eletrodo de calomelano de referência, para medição de potencial durante o deslizamento, e outro de trabalho (amostra) com área exposta igual a 0,13 cm². Os parâmetros de ensaios utilizados foram:

- método contínuo
- carga: 220 g

- velocidade de deslizamento: 5 rpm
- solução: 3,5 % NaCl
- tempo de ensaio: 10 min
- tempo de estabilização: 35 min antes do ensaio, 10 min após o ensaio
- contra corpo: esfera de Al_2O_3 diâmetro de 10mm
- processo de preparação da amostra: limpeza com álcool.

A Figura 15 mostra o tribômetro onde foi realizado os ensaios.

Figura 15: a) tribômetro antes do ensaio; b) tribômetro durante o ensaio.



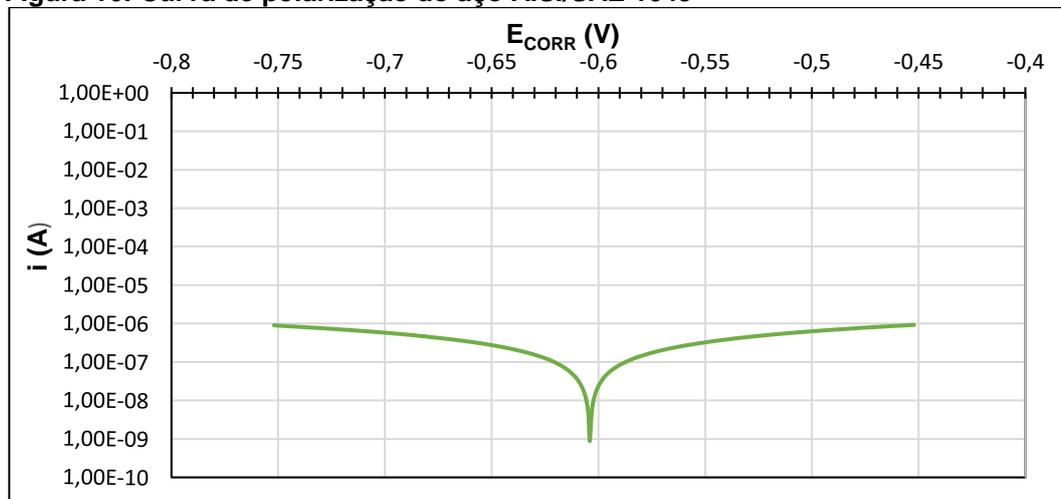
Fonte: Autoria própria, (2018).

A amostra é fixada na base, e dentro do recipiente branco (observado na imagem), é adicionada a solução corrosiva, no caso o NaCl 3,5%. Após a estabilização da amostra por aproximadamente 30 min, o potencial de circuito aberto foi medido por 10 min e dado início ao ensaio de tribocorrosão. Na imagem 15 b, aparece o contra corpo sem abaixado e é ligado a rotação do contra corpo de Al_2O_3 . Nesse momento a amostra está sofrendo simultaneamente a ação da corrosão (por meio da solução corrosiva) e a ação do desgaste (por meio da varredura que o contra corpo exerce sobre a amostra).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção os resultados e discussão serão abordados por condição de obtenção da amostra, a fim de relacionar e explicar os ensaios de corrosão, tribocorrosão e a caracterização dos revestimentos. A Figura 16 mostra os resultados obtidos no ensaio de potencial de circuito aberto do aço AISI/SAE 1045 (-0,610V), e servirá como base para comparação das demais amostras.

Figura 16: Curva de polarização do aço AISI/SAE 1045

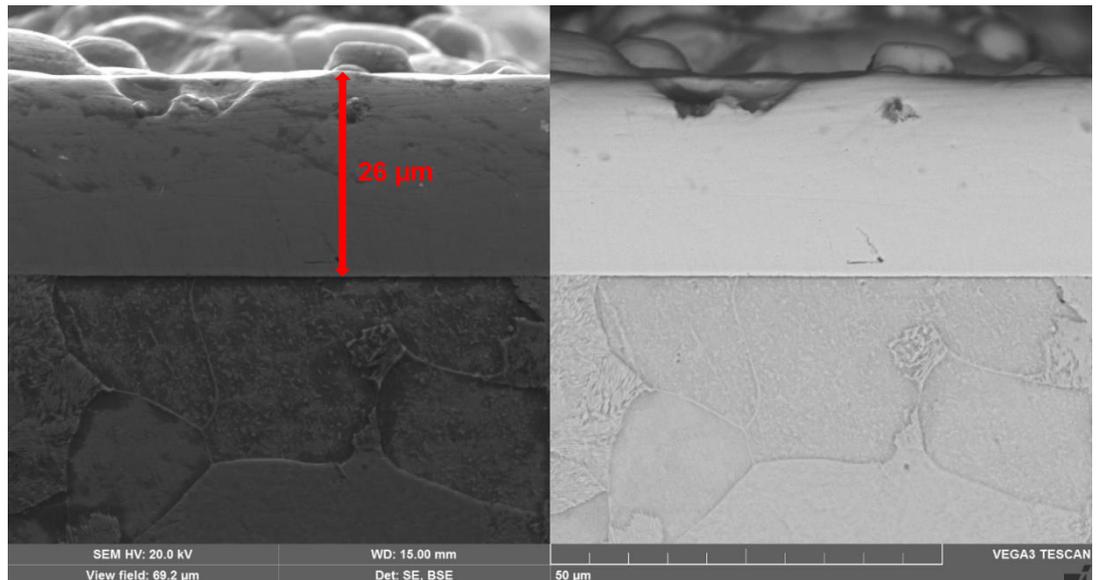


Fonte: Autoria própria, (2018).

5.1 NiP

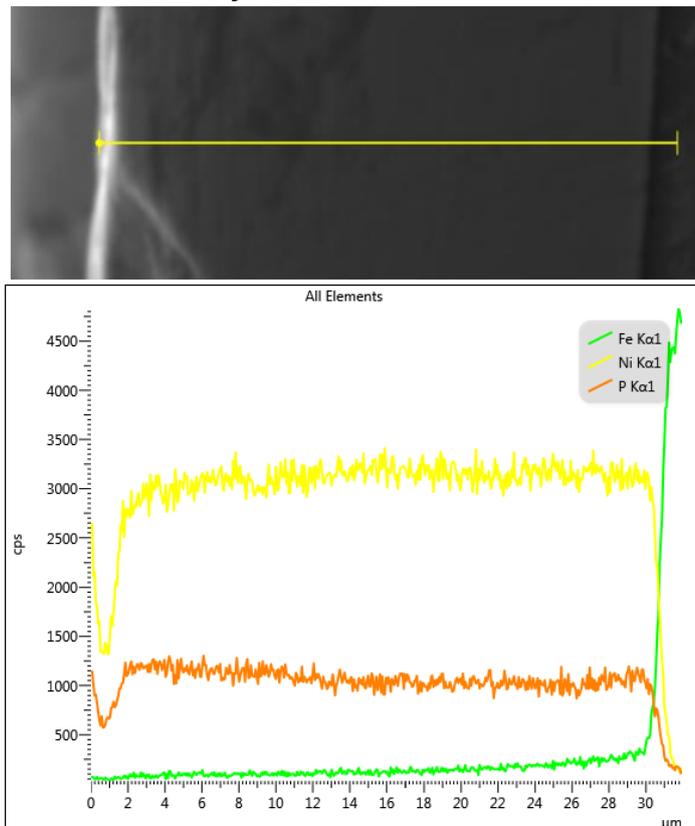
Após 2 horas de deposição a espessura obtida do revestimento de NiP como depositado, coincidiu com a espessura obtida na literatura, cerca de 25 μm (CARDOSO, 2006). A taxa de deposição depende das condições do banho, pH e temperatura exclusivamente, levando em conta que a superfície da amostra foi previamente bem preparada para receber a deposição química. A Figura 17 mostra imagens MEV da seção transversal da amostra de NIP em duas situações: elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).

Figura 17 – Imagens MEV, modo a) SE e b) BSE, para a amostra NiP como depositado.



Fonte: Autoria própria, (2018).

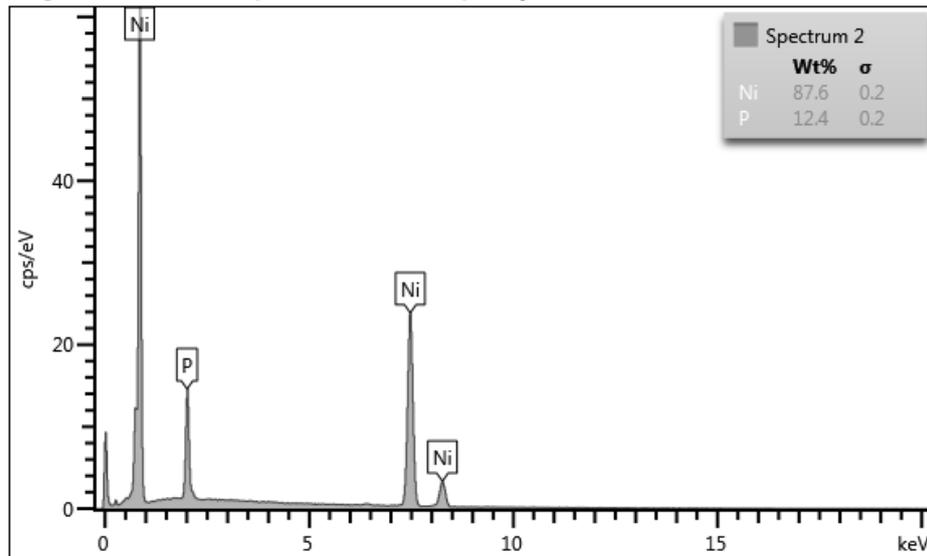
Figura 18 – Análise da composição dos revestimentos de NiP sobre o aço AISI/SAE 1045.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Vamos observar a Figura 19 para quantificar o teor de fósforo presente no revestimento:

Figura 19: Análise por EDS da composição do revestimento de NiP.

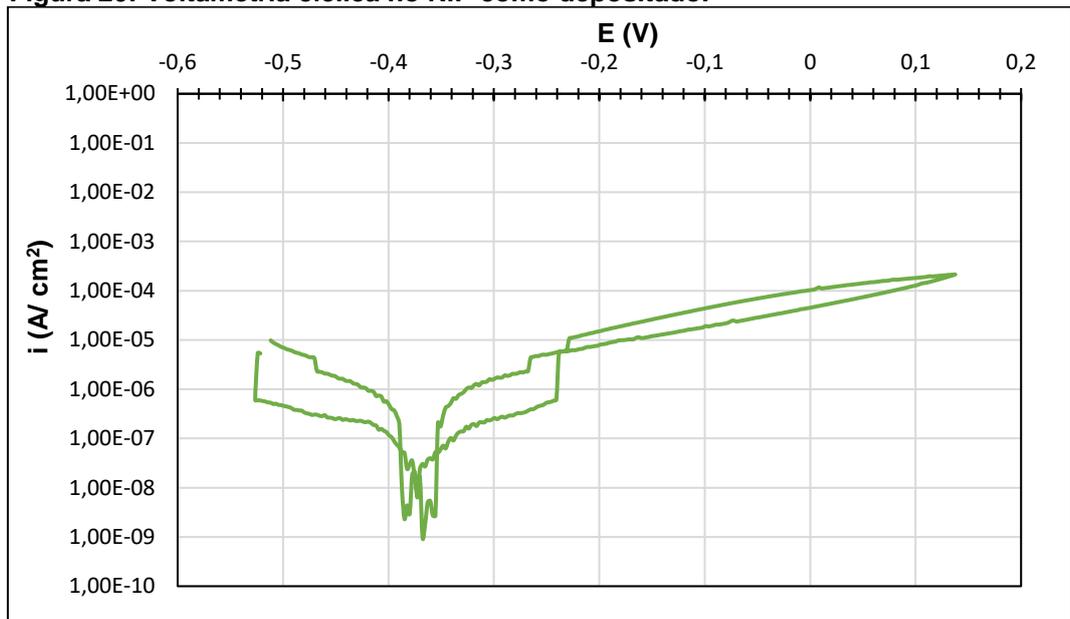


Fonte: Autoria própria, (2018).

Analisando o depósito quanto a composição (Figura 19) por meio do EDS, foi possível observar que o revestimento possui em torno de 12,4% de fósforo, que de acordo com o diagrama de fases do NiP, esse teor confere ao revestimento estrutura amorfa. E quanto maior o teor de fósforo, melhor resistência à corrosão é atribuída ao revestimento.

Após a caracterização da microestrutura, foi realizado o ensaio de corrosão - voltametria cíclica - (Figura 20) e o de tribocorrosão (Figura 21).

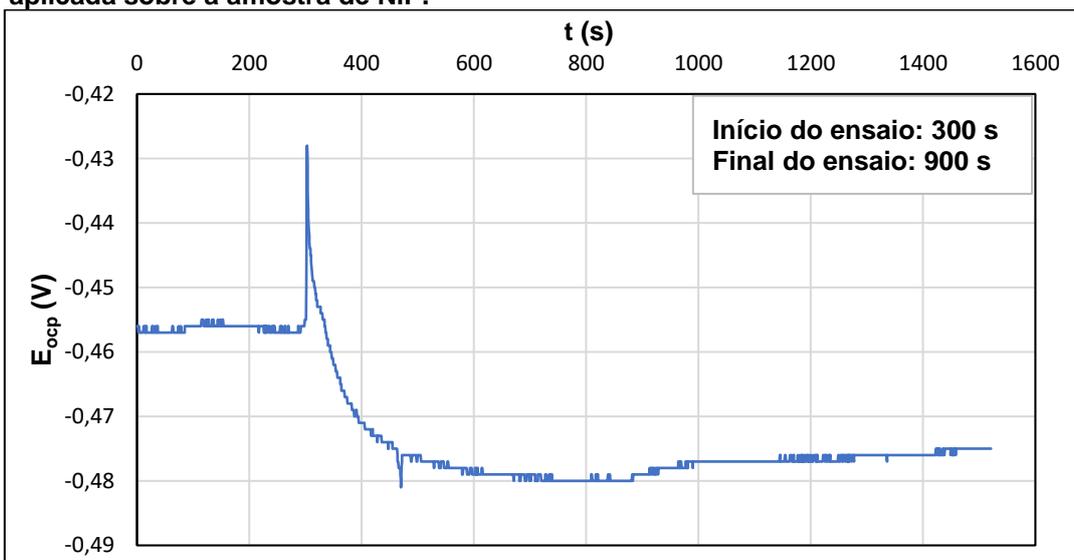
Figura 20: Voltametria cíclica no NiP como depositado.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Pode-se ver que o potencial de corrosão da ida (-0,370 V), foi quase que o mesmo da volta (-0,380V), e comparando com o valor obtido na amostra de aço AISI/SAE 1045 houve melhora quanto a resistência a corrosão ao depositar o revestimento, pois para um mesmo valor de corrente, tem-se o E_{CORR} com o valor de - 0,610V para a amostra do aço. Analisando o ensaio de tribocorrosão (Figura 21):

Figura 21: Potencial de circuito aberto variando antes, durante e após a carga aplicada sobre a amostra de NiP.



Fonte: Autoria própria, (2018).

A variação obtida quando se iniciou o ensaio foi de -0,02 V no potencial de circuito aberto (300 s), e no decorrer do ensaio, mesmo após o término (900s), a amostra não conseguiu recuperar sua propriedade de resistência a corrosão inicialmente apresentada.

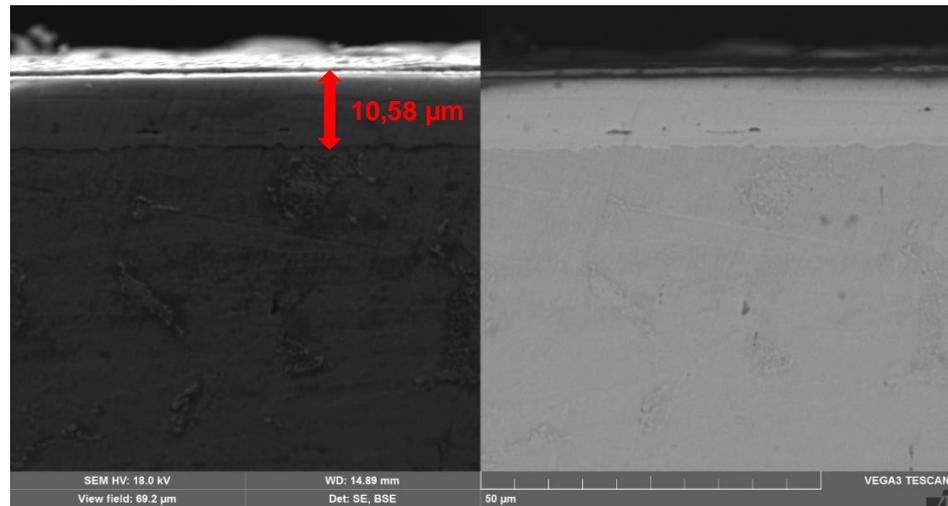
Comparando o comportamento do NiP em ambos os ensaios, foi possível observar que o potencial final durante os ensaios variou pouco. No ensaio de corrosão o valor não apresentou grande variação se comparar com o potencial de ida, e ao final do ensaio de tribocorrosão, a amostra obteve um potencial de corrosão igual a -0,475 V variando 0,018 volts. Era de se esperar que como a superfície do revestimento estava em ambiente agressivo, e o teor de fósforo era alto, haveria a formação de um filme de óxido de fósforo, pois a dissolução do níquel liberaria um enriquecimento de fósforo na camada superficial do revestimento, formando uma proteção que impediria a hidratação do níquel, início do processo corrosivo (MALFATTI, 2000).

Comparando os potenciais de corrosão (E_{corr}) para o aço AISI/SAE 1045 e o revestimento de NiP, 603 mV e 387mV respectivamente, verifica-se que o E_{corr} do revestimento de NiP é menor que o do aço indicando o fator de proteção do revestimento.

5.2 NiP TRATADO TERMICAMENTE

Após a deposição química do NiP, a amostra passou por tratamento térmico a 600°C durante 8 horas. A Figura 22 mostra imagens MEV da seção transversal do revestimento:

Figura 22 - Imagens MEV, modo a) SE e b) BSE, para a amostra NiP tratado termicamente.

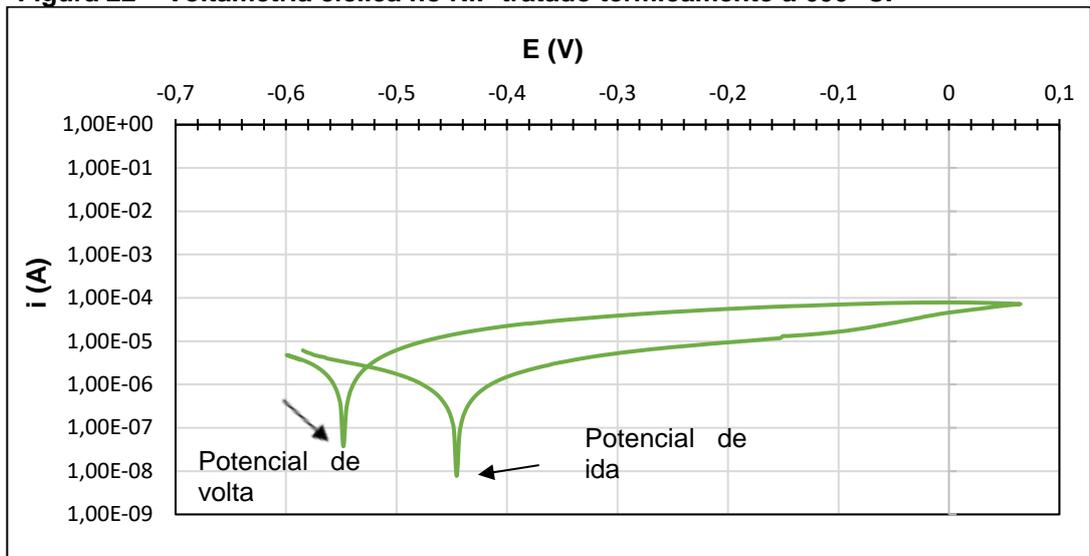


Fonte: Autoria própria, (2018).

Há basicamente duas diferenças entre o NiP como depositado, e o NiP tratado termicamente. Uma delas é a mudança da estrutura de amorfa para cristalina, agora o NiP PHT possui superfícies heterogêneas, contornos de grão e presença de diferentes fases (Ni e Ni₃P). A outra diferença é a espessura, conforme observado na Figura 17 e Figura 22, a espessura diminuiu mais da metade do valor do revestimento sem tratamento térmico. Uma justificativa para esclarecer a diminuição da espessura é devido à dificuldade de reprodutibilidade das condições do banho em função dos equipamentos disponíveis.

Na figura 22 tem-se a voltametria cíclica para o revestimento de NiP tratado termicamente. Verifica-se que o potencial de corrosão no sentido de ida é menor do que na volta (445 mV e 548 mV, respectivamente) indicando a dissolução de uma barreira protetora que este revestimento tinha no início do ensaio, normalmente o óxido formado durante o tratamento térmico. Este comportamento pode ser verificado se analisarmos a corrente para um potencial a 300mV, por exemplo. Na ida corrente é de aproximadamente $4,9E^{-6}$ e na volta $3,98E^{-5}$, isto houve um aumento na corrente de corrosão e, portanto, um aumento na taxa de corrosão do revestimento.

Figura 22 – Voltametria cíclica no NiP tratado termicamente a 600° C.

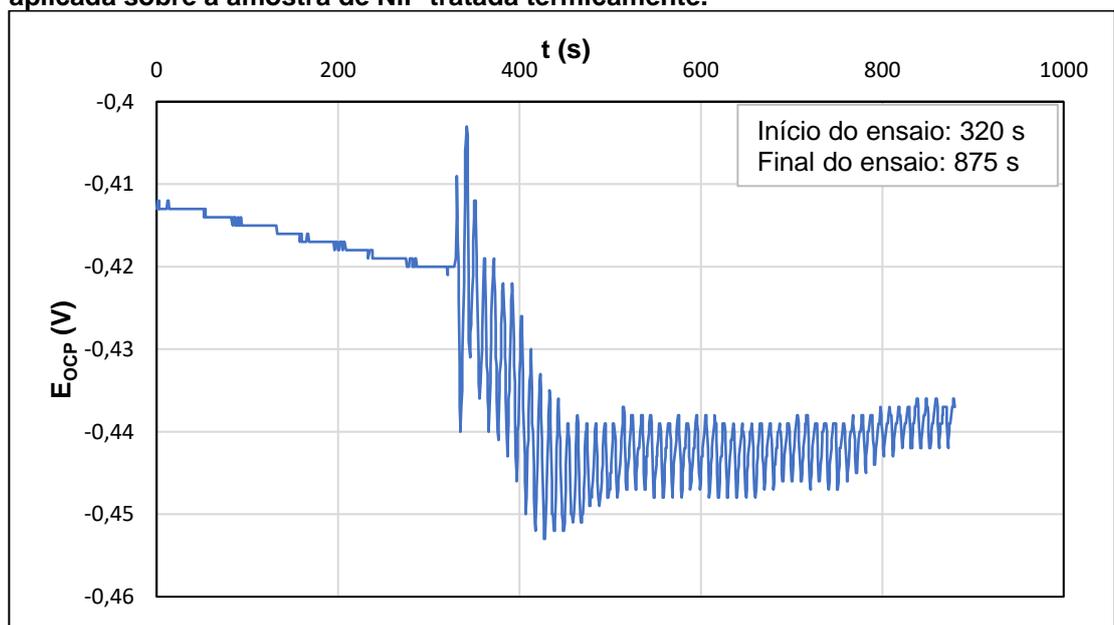


Fonte: Autoria própria, (2018).

Ao início do deslizamento o potencial em circuito aberto é de 420 mV e devido ao desgaste ocorre um aumento de 30 mV neste potencial. Esse fato é indicador da destruição de uma camada protetora na superfície do revestimento, e que não se recupera ao final do deslizamento pois não houve retorno do potencial aos valores do início do ensaio, concordando com o que foi visto no ensaio de voltametria.

Este mesmo comportamento é mostrado no ensaio de tribocorrosão, mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Potencial de circuito aberto variando antes, durante e após a carga aplicada sobre a amostra de NiP tratada termicamente.



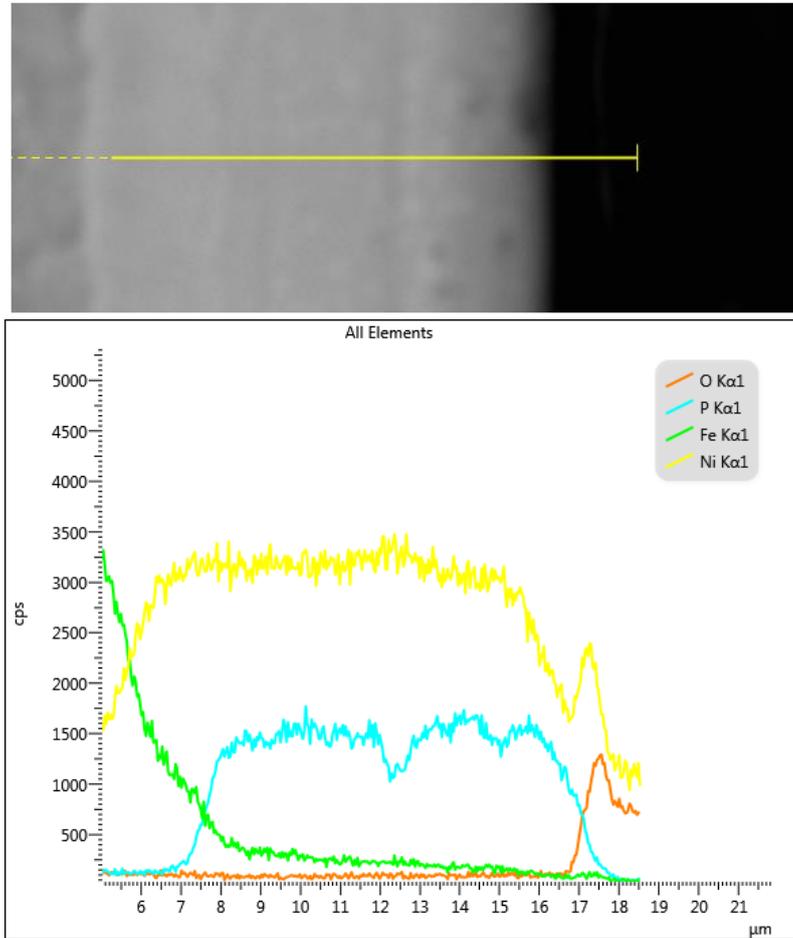
Fonte: Autoria própria, (2018).

Nessa curva de tribocorrosão (Figura 23), o comportamento do NiP PHT foi diferente do comportamento do NiP como depositado (Figura 21). Depois que foi aplicado a carga do tribômetro com a rotação (320 s), como pode observar acima, houve oscilações durante todo o ensaio (até 875 s). Isso mostra que após o rompimento da camada de óxido formada pelo tratamento térmico, ocorre a passivação que é a formação de uma nova camada de óxido, agora por causa da oxidação do fósforo, evitando a hidratação do níquel e elevando assim o potencial do sistema. O que podia se esperar, seria a recuperação do revestimento após sofrer a associação do desgaste com a corrosão, pois durante o ensaio de tribocorrosão, a oscilação dava expectativas de recuperação.

Uma outra observação pode ser feita, agora comparando a voltametria cíclica do NiP (Figura 20) como depositado e do NiP tratado termicamente (Figura 22), ambas apresentaram E_{CORR} , melhor do que apenas o aço AISI/SAE 1045 (Figura 16), porém entre si o esperado seria que o NiP PHT ($E_{corr\ inicial}$ 445mV) apresentasse potencial maior que o do NiP como depositado ($E_{OCP\ inicial}$ 387mV).

Não ocorre formação de óxido de ferro neste revestimento. No gráfico da figura 24 a esquerda mostra grande quantidade de ferro mas é devido ao substrato (o substrato está a esquerda e o revestimento a direita) e observa-se que o ferro vai diminuindo e o níquel aumentando, isto indica a presença da camada de interdifusão e na superfície do revestimento (bem a direita) vemos que o ferro é quase nulo mas temos presença de um pico igual de oxigênio e níquel mostrando que o óxido que temos aqui é óxido de níquel devido ao tratamento térmico.

Figura 24 - Análise da composição dos revestimentos de NiP tratado termicamente a 600°C sobre o aço AISI/SAE 1045.

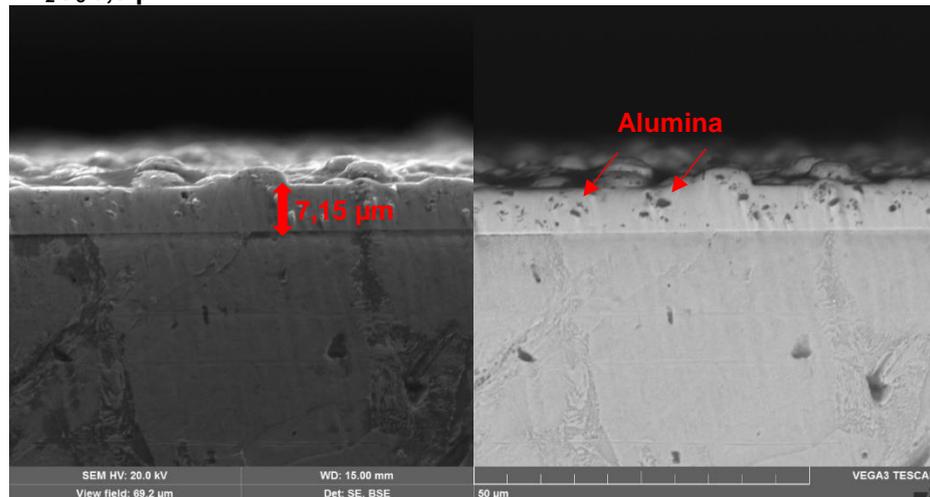


Fonte: Autoria própria, (2018).

5.3 NiP-Al₂O₃ 0,3 μm

Nesta condição foi inserido partículas de Al₂O₃, com tamanho médio de 0,3 μm, no revestimento de NiP. Pode-se verificar na Figura 25, uma diminuição significativa na espessura do revestimento (7,15 μm) se comparado ao revestimento de NiP sem alumina (26 μm).

Figura 25 - Imagens MEV, modo a) SE e b) BSE, para a amostra NiP – Al₂O₃ 0,3 µm.

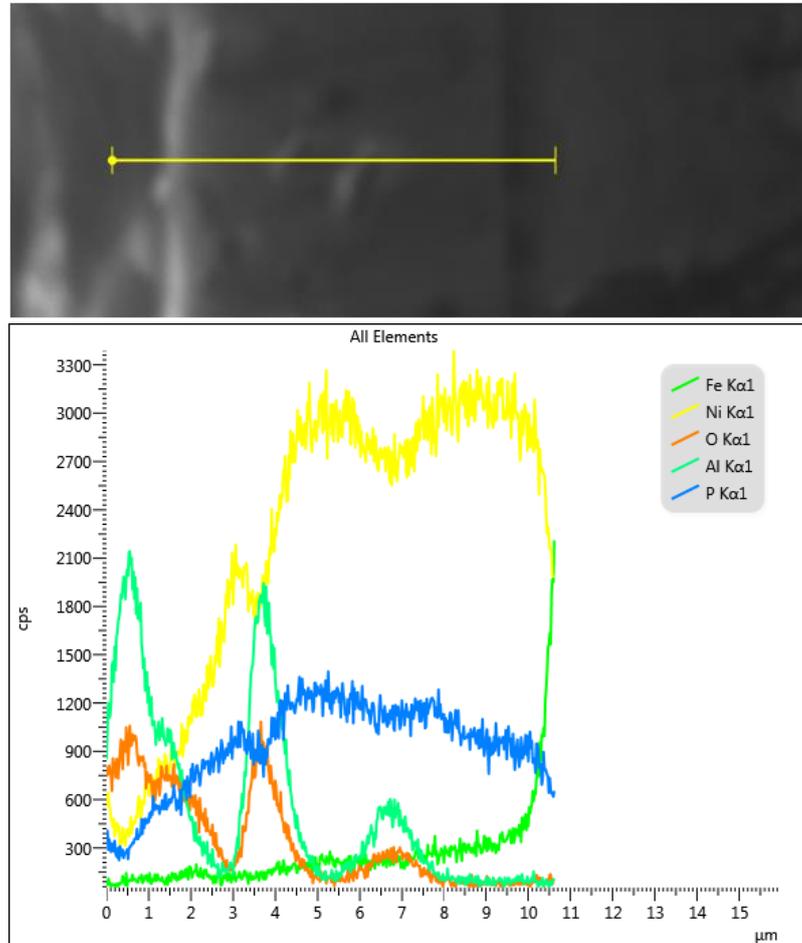


Fonte: Autoria própria, (2018).

Alguns trabalhos que utilizaram a alumina como partícula dura no revestimento, também obtiveram menor espessura, Alirezai et al. (2006), observou o decréscimo e a mudança da morfologia do revestimento. Malfatti, (2000) comentou em um trabalho com NiP – Al₂O₃ que a velocidade de deposição é reduzida ou em alguns casos ocorre a completa inibição do processo de deposição, e ainda, alguns autores atribuem a instabilidade devido ao tamanho da partícula, no caso da alumina essa instabilidade ocorre em tamanho de grão menor do que 2µm (MALFATTI, 2000).

Analisando agora a composição do revestimento (Figura 26), existe a presença novamente de ferro no depositado, e além de atribuir ao fato de que pode haver a existência de poros passantes do substrato para a superfície do depósito, deve-se levar em conta os reagentes constituintes do banho (sulfato de níquel e hipofosfito de sódio) esses são considerados as primeiras fontes de impurezas no banho. Nos sais de sulfato de níquel, é comum encontrar traços de ferro (ACOSTA, 1979).

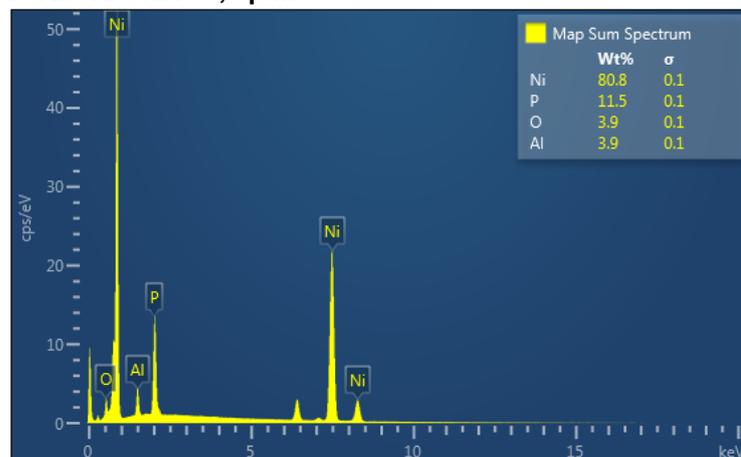
Figura 26 - Análise da composição dos revestimentos de NiP – Alumina 0,3 µm sobre o aço AISI/SAE 1045.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Analisando a Figura 27, temos o teor dos compostos depositados no aço AISI/SAE 1045.

Figura 27 - Análise por EDS da composição do revestimento de NiP Alumina 0,3 µm.

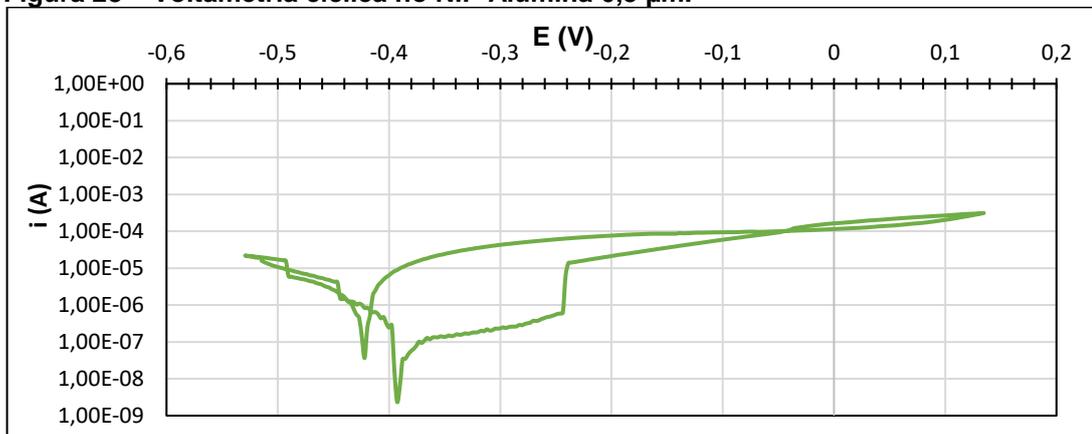


Fonte: Autoria própria, (2018).

Observa-se que a alumina não impediu a deposição do fósforo, pois o valor obtido (11,5%) é considerado deposição com alto teor de fósforo, logo espera-se que analisando os ensaios de corrosão e tribocorrosão, a resistência a corrosão seja melhorada se comparar apenas com o NiP.

Nesta condição o potencial de ida e de volta na curva de voltametria cíclica, Figura 28, é de -392 mV e -421 mV, respectivamente. A diferença de potencial não chega a ser significativa, indicando um mesmo comportamento do revestimento nos dois sentidos de varredura. Isto é confirmado pelos potenciais acima de -200 mV onde a variação de corrente é quase nula (o degrau apresentado na curva a -220 mV é um problema apresentado pelo equipamento).

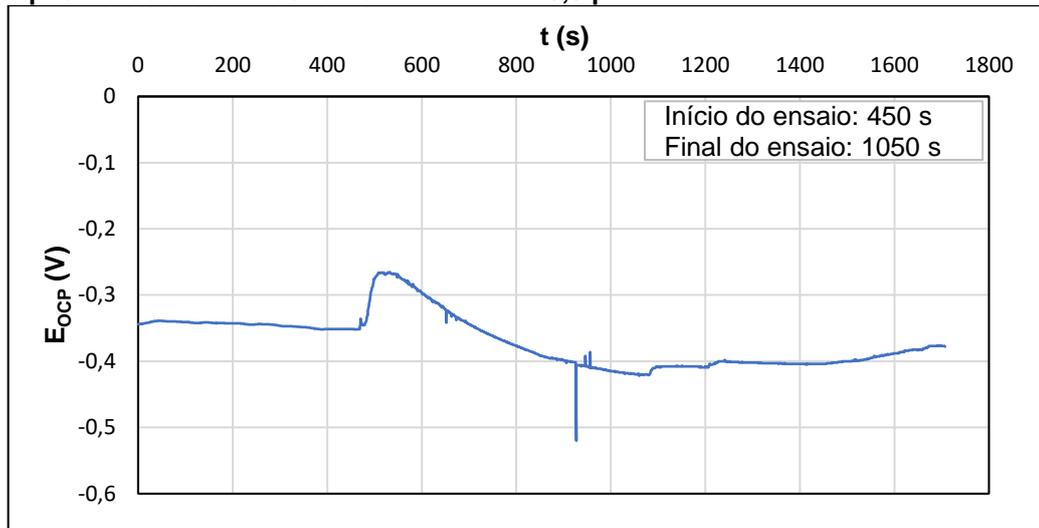
Figura 28 – Voltametria cíclica no NiP Alumina 0,3 μm .



Fonte: Autoria própria, (2018).

Avaliando agora o ensaio de tribocorrosão (Figura 29), o decréscimo do potencial em circuito aberto apresentou variação de 50 mV em relação ao potencial inicial (350 mV), sendo que esta variação foi atingida ao final do deslizamento.

Figura 29 - Potencial de circuito aberto variando antes, durante e após a carga aplicada sobre a amostra de NiP Alumina 0,3 μm .



Fonte: Autoria própria, (2018).

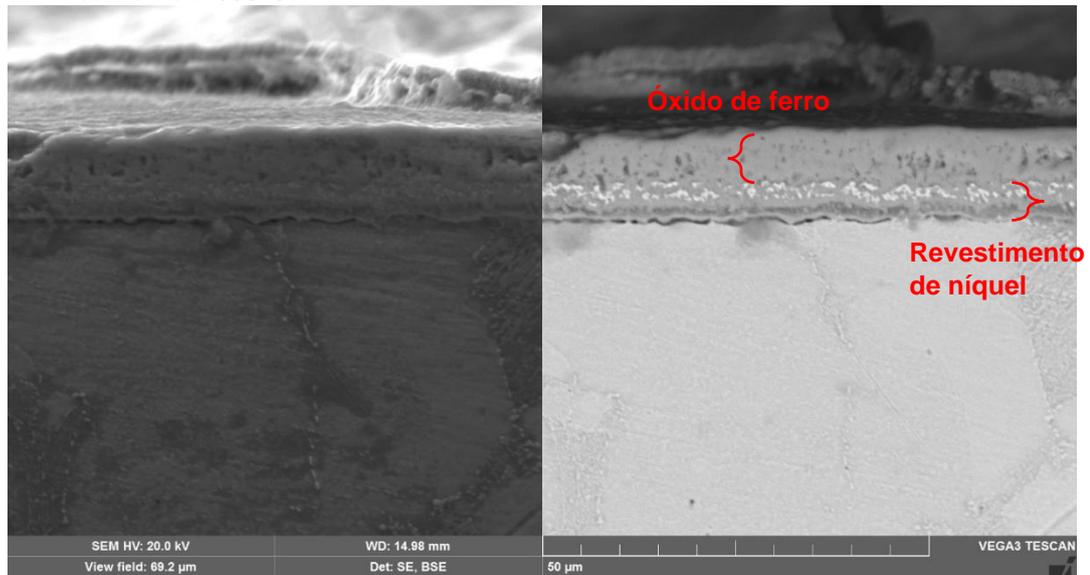
O potencial praticamente manteve-se constante, houve variações durante o ensaio de tribocorrosão, e ao final dos 1600 segundos, o E_{OCP} se aproximou do valor inicial em torno de -0,350V. É interessante comparar com o ensaio de voltametria cíclica, onde o potencial de retorno se aproxima ao potencial de ida (Figura 29).

5.4 NiP- Al_2O_3 0,3 μm TRATADO TERMICAMENTE

Na condição de tratamento térmico a 600°C durante 8 horas, ocorreu a formação de uma camada espessa de óxido de ferro sobre a superfície do revestimento como pode ser visto pelas figuras 30 e 31.

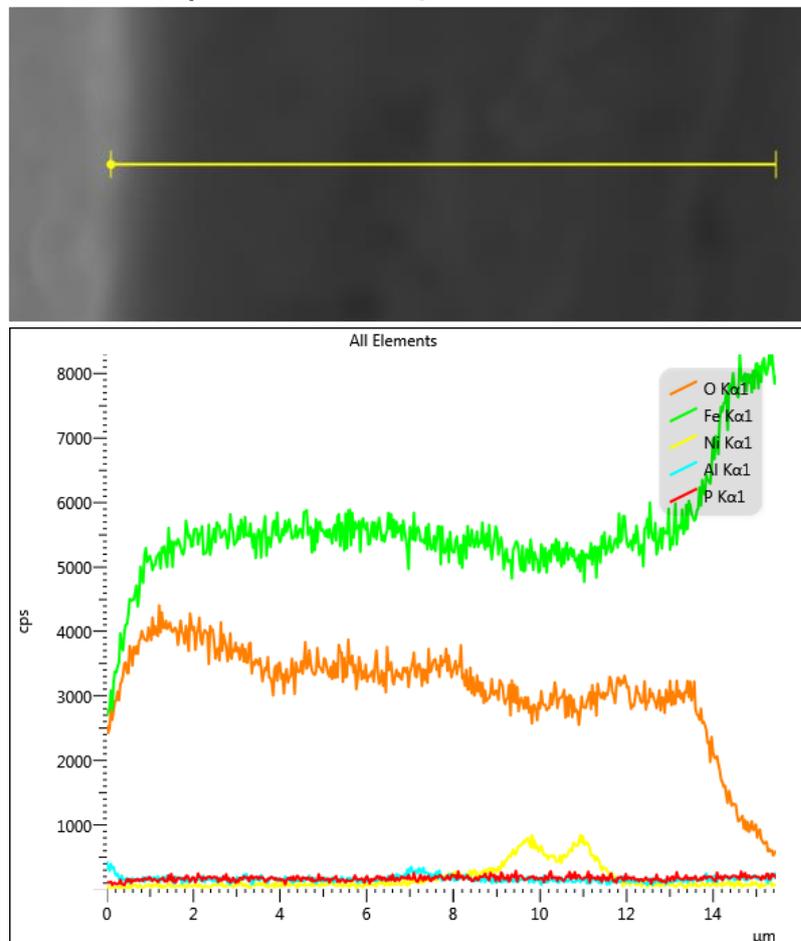
Fazendo uma análise da composição do revestimento, o revestimento possui alto teor de óxido de ferro (Figura 31), o que para o processo de resistência a corrosão afeta de forma negativa.

Figura 30 - Imagens MEV, modo a) SE e b) BSE, para a amostra NiP – Al₂O₃ 0,3 µm tratada termicamente a 600°C.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 31 - Análise da composição dos revestimentos de NiP – Alumina 0,3 µm PHT sobre o aço AISI/SAE 1045.

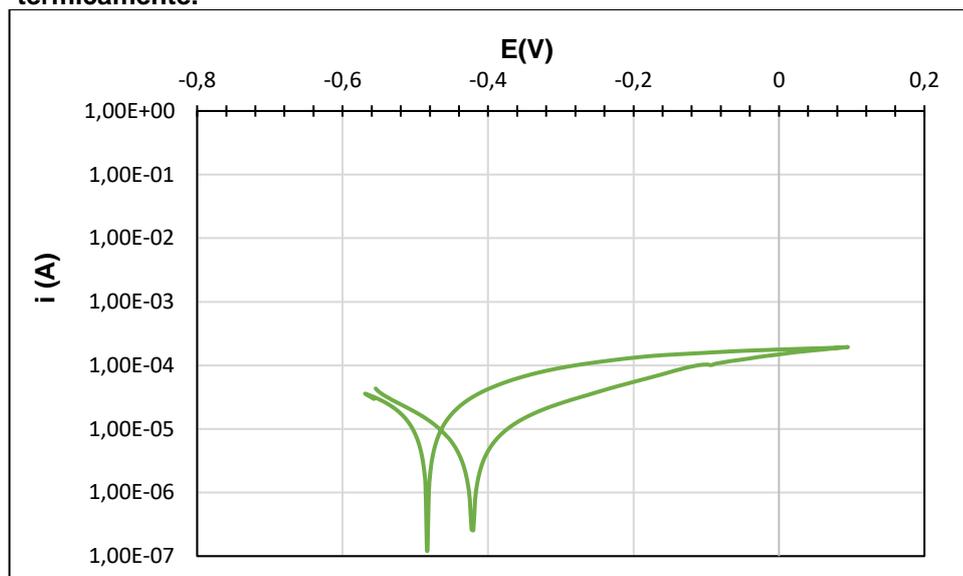


Fonte: Autoria própria, (2018).

Analisando essa amostra, percebe-se que o teor de níquel, fósforo e alumina são praticamente nulos perto da quantidade de ferro e oxigênio. Novamente pode-se atribuir esse fato a porosidade da amostra e também a espessura do revestimento. Quanto menor for a espessura, a quantidade de poros que possibilita a movimentação de partículas do substrato para a superfície durante o tratamento térmico, será maior. No caso anterior do NiP – Al₂O₃ 0,3 μm, podia atribuir a quantidade de ferro na amostra que não foi tratada termicamente, ao fato do banho conter contaminantes, porém aqui devido a quantidade elevada de FeO₂, leva a comprovação que os elementos atravessaram pelos caminhos livres, quando na realidade o que se esperava era a formação de óxido de níquel após tratamento térmico.

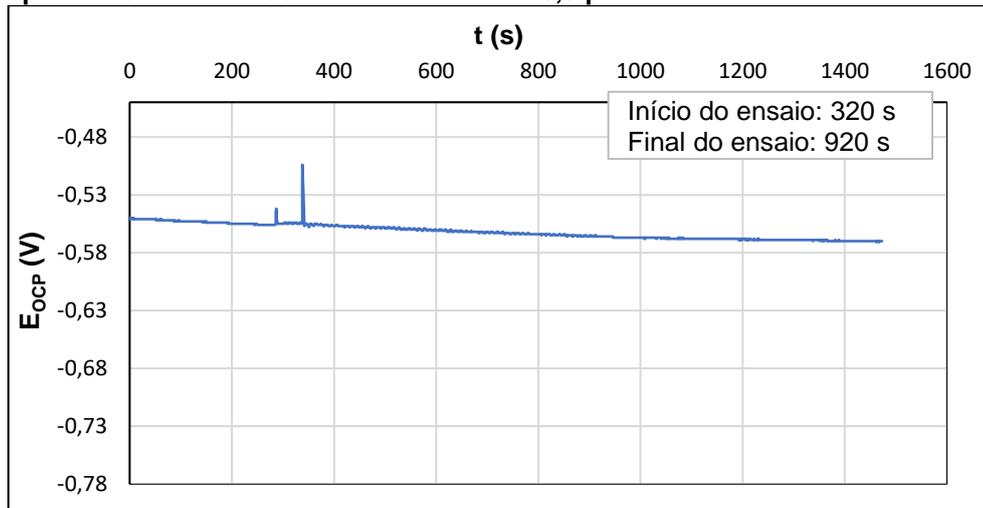
Com isso, serão analisados os resultados dos ensaios de corrosão e de tribocorrosão a seguir.

Figura 32 – Voltametria cíclica do NiP/ Alumina 0,3 μm tratado termicamente.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 33 - Potencial de circuito aberto variando antes, durante e após a carga aplicada sobre a amostra de NiP Alumina 0,3 μm .

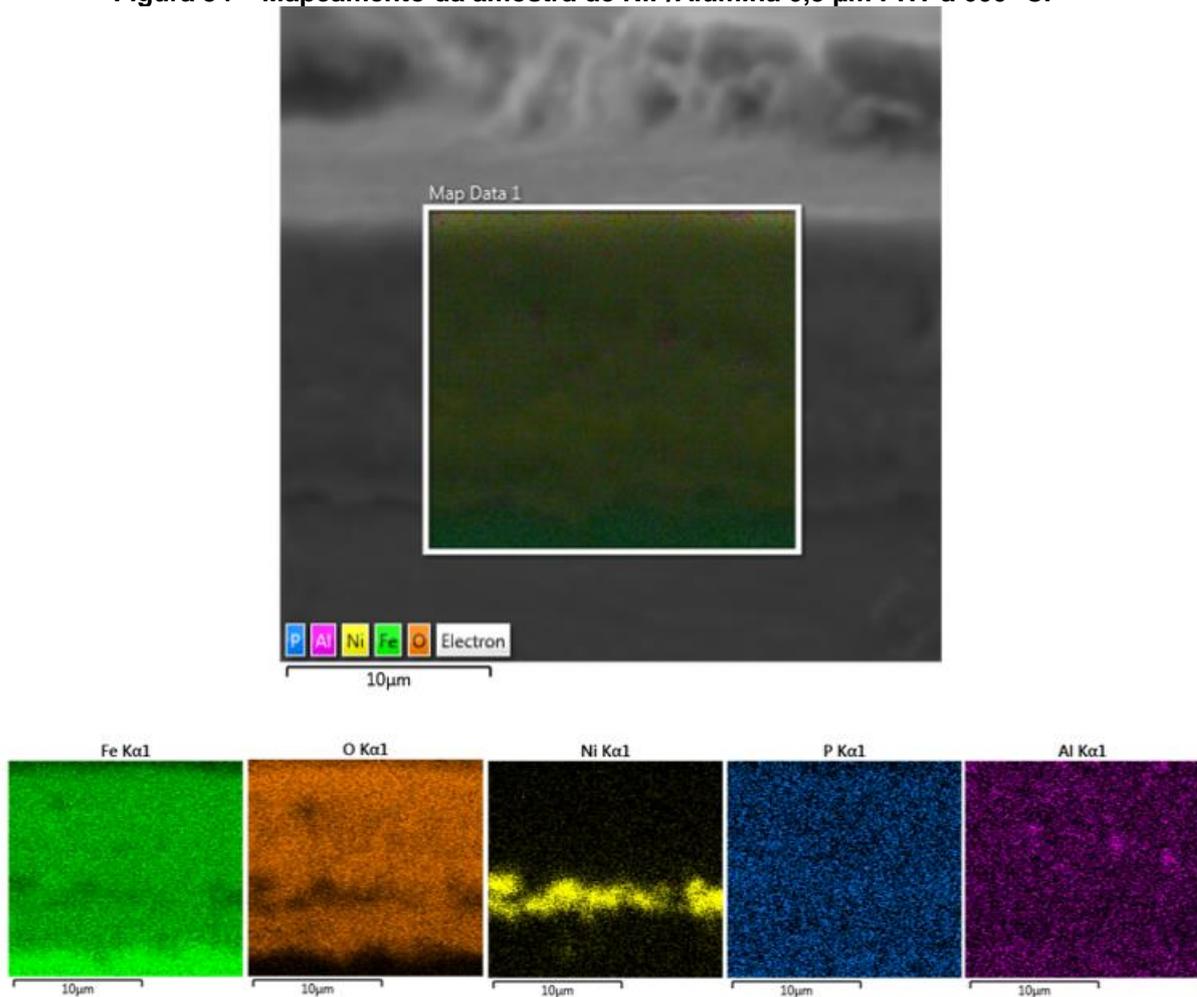


Fonte: Autoria própria, (2018).

Analisando a Figura 33, e comparando com a amostra de NiP/Alumina 0,3 μm , houve uma redução na resistência à corrosão, já no potencial medido após a estabilização (30min.) enquanto que o NiP/Alumina 0,3 μm apresentou inicial de -0,450 V, para a amostra de NiP/Alumina 0,3 μm tratada termicamente, o valor inicial foi de -0,550 V e se manteve estável. Ao comparar com a amostra de NiP como depositado, o potencial inicial antes do ensaio de tribocorrosão foi de -0,460 V, ou seja, a amostra tornou-se mais suscetível à corrosão.

Alguns autores falam em seus trabalhos que a alumina melhora a resistência a corrosão e ao desgaste (ALIREZAEI, S. et al., 2006), porém não se deve deixar de lado a elevada quantidade de óxido de ferro presente no revestimento, pois esse fato fez com que a amostra não apresentasse um comportamento real quando a resistência à corrosão oferecida pelo revestimento de NiP – Al₂O₃ 0,3 μm após tratamento térmico. Por isso, foi feito um mapeamento de uma parte do revestimento a fim de comprovar as quantidades de componentes na amostra.

Figura 34 – Mapeamento da amostra de NiP/Alumina 0,3 μm PHT a 600 $^{\circ}\text{C}$.



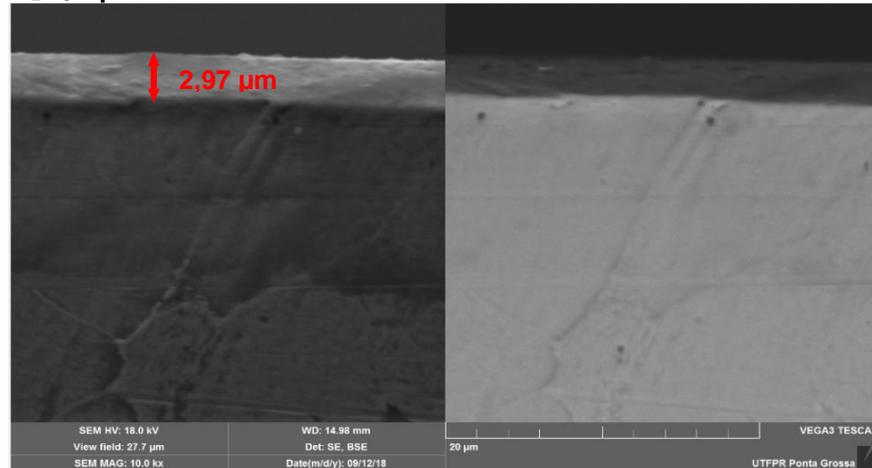
Fonte: Autoria própria, (2018).

Essa figura mostra de forma qualitativa a quantidade de óxido de ferro, observa-se que o Ni está presente apenas na camada de interdifusão, acima disso a presença é quase zero, tendo o óxido de ferro tomado conta do revestimento. Por esse motivo é que os gráficos de corrosão e tribocorrosão obtiveram valor discrepante dos demais.

5.5 NiP- Al_2O_3 1 μm

Agora será analisado o revestimento de NiP com partículas duras de Al_2O_3 com tamanho de 1 μm .

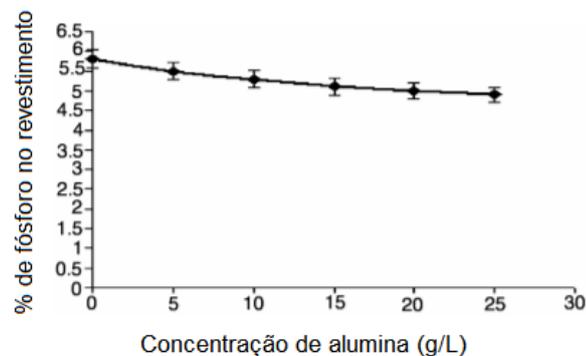
Figura 35 - Imagens MEV, modo a) SE e b) BSE, para a amostra NiP – Al_2O_3 1 μm .



Fonte: Autoria própria, (2018).

Como pode ser observado na Figura 35, a espessura do revestimento diminuiu drasticamente, se comparado com qualquer outro revestimento, em especial àquele que não foi incorporado partícula dura. Há poucos trabalhos que abordam esse assunto, Alirezai, et al, (2004) mostra a existência de uma relação entre a concentração de alumina com a deposição do fósforo (Figura 36). As partículas de alumina possuem propriedades físicas que atraem partículas de H_2PO_4^- tornando indisponível para participar da deposição, consequentemente, diminuindo a quantidade de elétrons disponíveis para redução do Ni^{+2} , de acordo com as reações da figura 1 e diminuindo a taxa de deposição. A Figura 36 mostra que existe relação entre o teor de fósforo no revestimento com a contração de alumina.

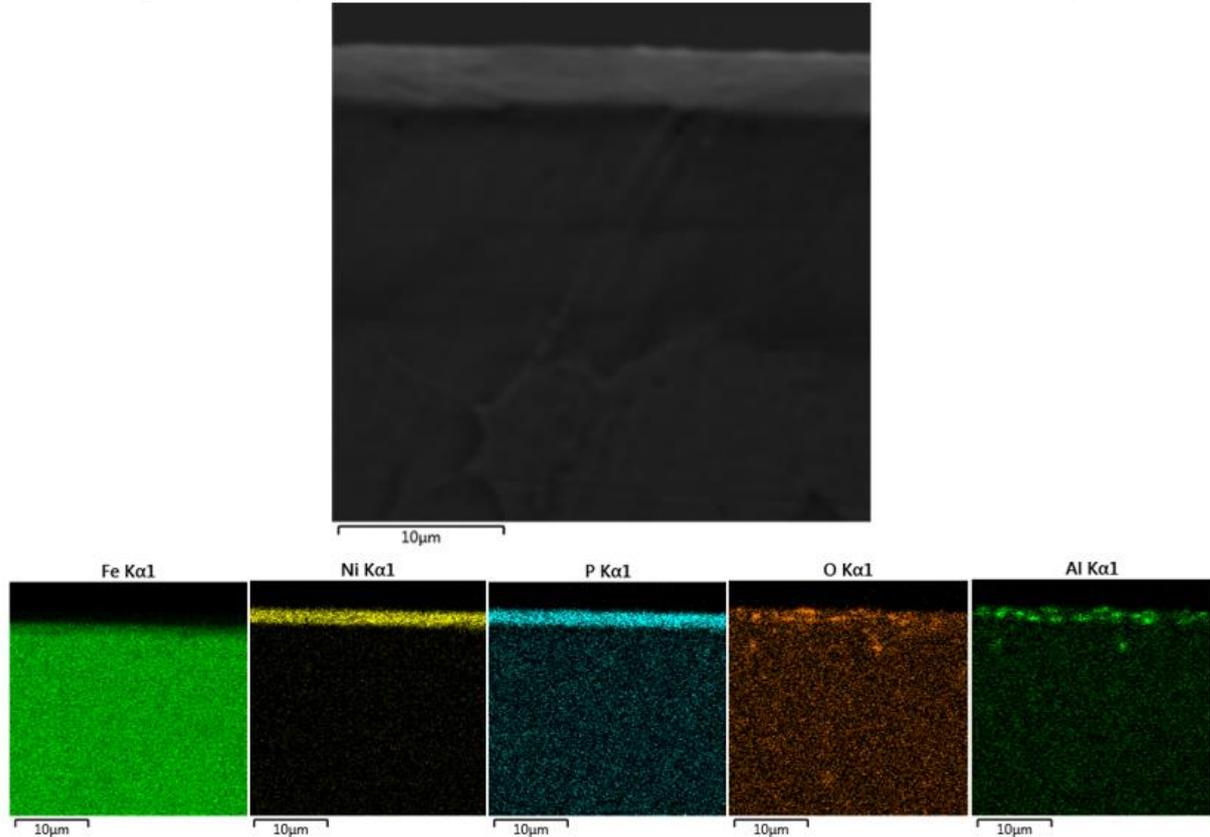
Figura 36 – Relação entre a % de fósforo no revestimento com a concentração da alumina.



Fonte: Alirezai, et al. 2004.

Analisando a composição do revestimento (Figura 37), pode-se verificar a presença das partículas duras no revestimento e seu tamanho em relação ao revestimento.

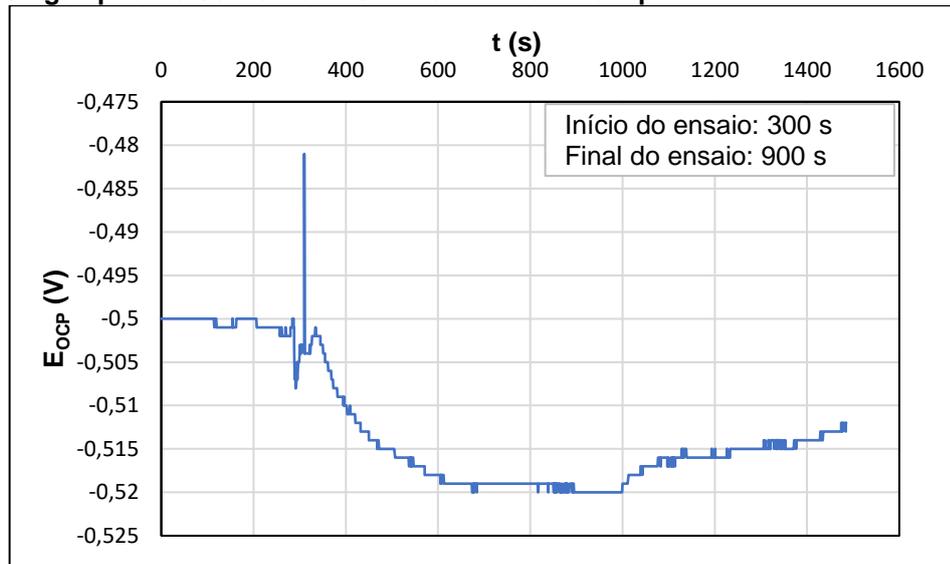
Figura 37 - Mapeamento da composição do revestimento de NiP Alumina 1 μm .



Fonte: Autoria própria, (2018).

A Figura 38 mostra o comportamento do potencial no ensaio de tribocorrosão, observa-se um comportamento idêntico aos vistos nos revestimentos de NiP sem tratamento térmico, figuras 28 e 19, onde ocorre uma queda de potencial em torno de 20 a 30 mV no início do deslizamento e não ocorre a recuperação do potencial aos valores iniciais ao final do deslizamento. Como comentado anteriormente, devido a retirada de uma camada de óxido de fósforo, comum para revestimentos de NiP que não foram tratados termicamente.

Figura 38 - Potencial de circuito aberto variando antes, durante e após a carga aplicada sobre a amostra de NiP Alumina 1 μm .

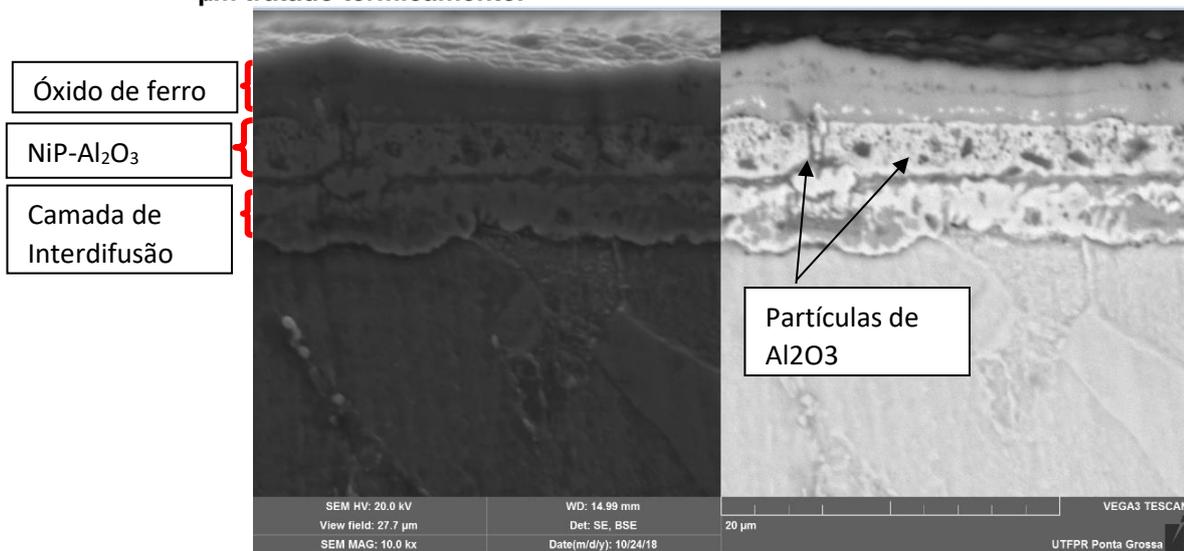


Fonte: Autoria própria, (2018).

5.6 NiP- Al_2O_3 1 μm TRATADO TÉRMICAMENTE

Por fim será analisado o comportamento da amostra revestida com NiP- Al_2O_3 1 μm com tratamento térmico a 600 $^\circ\text{C}$ durante 8 horas.

Figura 39 - Imagens MEV, modo a) SE e b) BSE, para a amostra NiP – Al_2O_3 1 μm tratado termicamente.



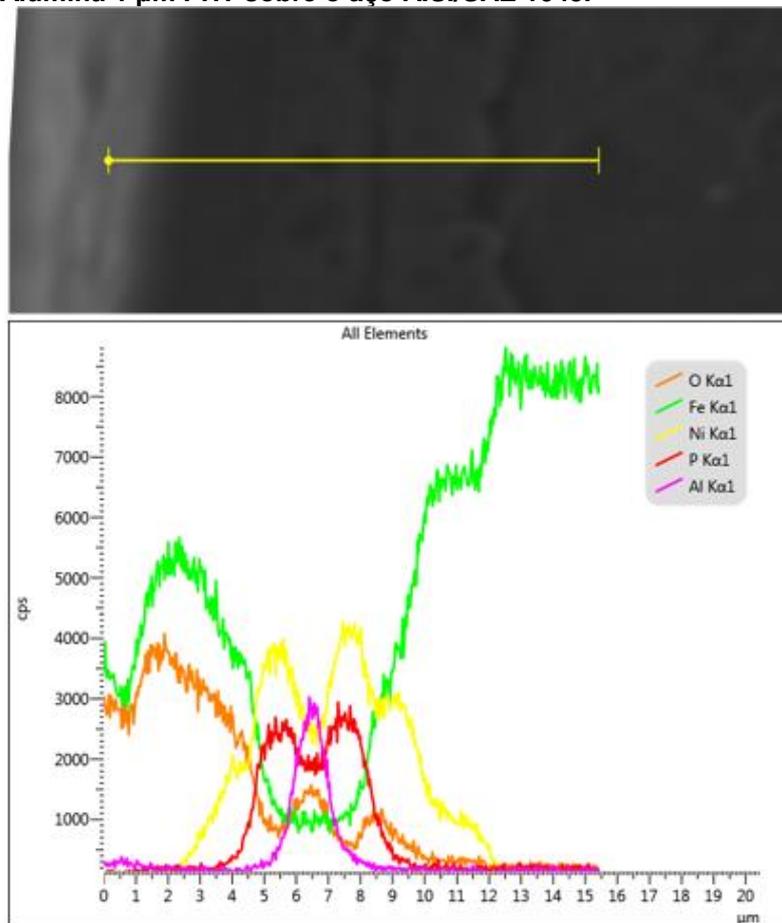
Fonte: Autoria própria, (2018).

A espessura do revestimento é de aproximadamente 4 μm , verificando-se a diminuição da espessura do revestimento quando depositado com partículas duras, se comparar com a amostra de NiP como depositado (Figura 17).

Comparando a Figura 25 com a Figura 39, ambas são deposições químicas do NiP – Al_2O_3 com tamanhos diferentes de partículas, e com espessuras diferentes. Observa-se quanto maior o tamanho da partícula, a espessura diminui consideravelmente. Como consequência, é esperado e comprovado pela imagem 40, um revestimento fino e poroso, havendo grande quantidade de ferro no depositado.

A Figura 40 comprova que houve a formação de uma camada de óxido de ferro sobre a deposição após o tratamento térmico, e a formação da camada de interdifusão do NiP. O objetivo da camada de interdifusão é garantir uma melhor resistência a corrosão, entretanto é observado que para tal fato ocorrer, é necessário um revestimento com maior espessura.

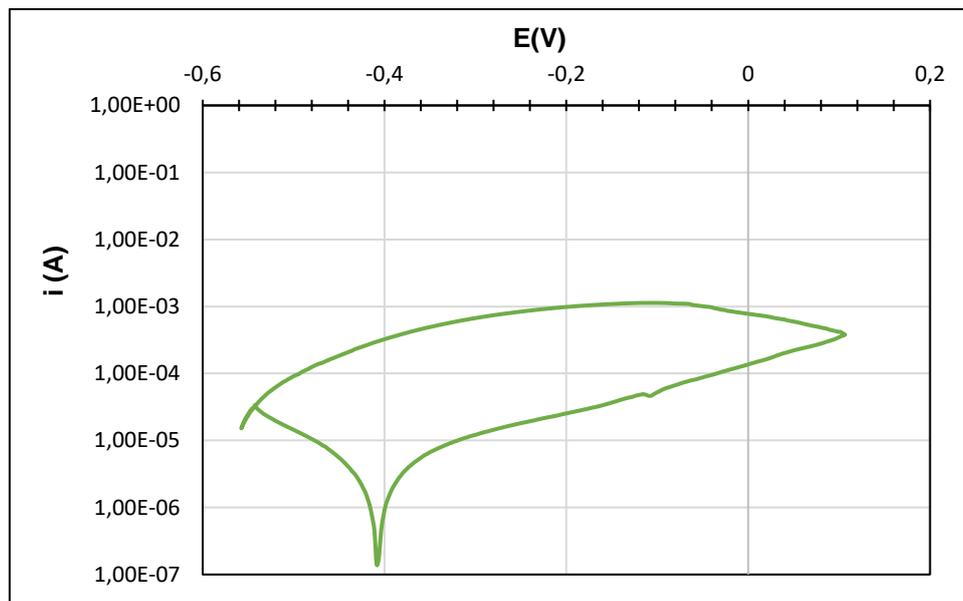
Figura 40 - Análise da composição dos revestimentos de NiP – Alumina 1 μm PHT sobre o aço AISI/SAE 1045.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Analisando os gráficos de voltametria cíclica (figura 42) e tribocorrosão (figura 43) temos um comportamento idêntico ao visto para o revestimento NiP-Al₂O₃ tratado termicamente com partículas de 0,3 µm, no ensaio de voltametria cíclica a resistência a corrosão piorou, o pico na volta tende a um valor próximo ou mais baixo do que -0,600 V enquanto que na ida o valor do pico para o potencial foi de aproximadamente -0,420 V, indicando um processo de corrosão intenso, devido a exposição do substrato em função da porosidade adquirida durante o tratamento térmico, confirmado pelos valores de corrente no percurso de volta, por exemplo a -200 mV a corrente de ida é de aproximadamente 2,4E-5 A e na volta 1,0E-3. O potencial de corrosão na ida da voltametria cíclica para este revestimento é de -420 mV, o mesmo valor para o revestimento NiP-Al₂O₃ 0,3µm – T.T, mas na volta o potencial ultrapassa os -600 mV enquanto que na presença de partículas de 0,3µm este potencial é de -481 mV. Isto significa que partículas maiores provocam um dano maior ao revestimento durante o tratamento térmico.

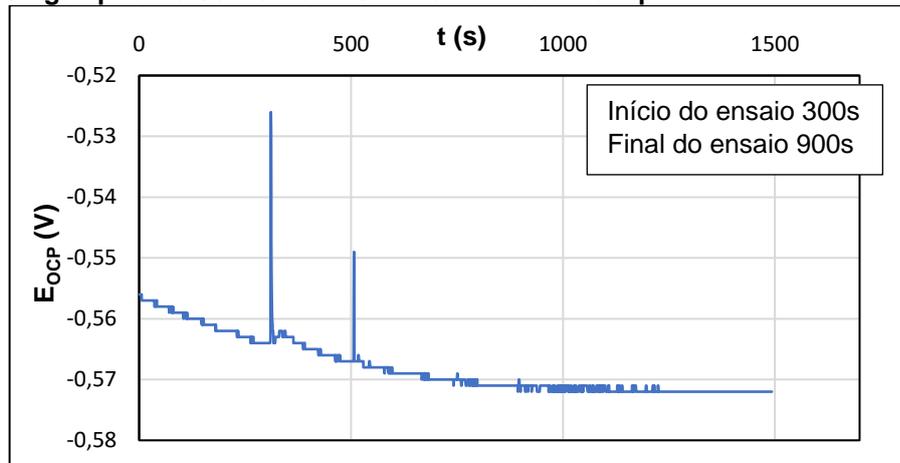
Figura 42 - Voltametria cíclica do NiP/ Alumina 1 µm tratado termicamente.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Como comentado o comportamento tribocorrosivo é o mesmo apresentado para revestimentos de NiP-Al₂O₃ 0,3µm – tratado termicamente. Percebe-se que houve variação do potencial de circuito aberto antes durante e depois do deslizando, devido a presença de uma camada espessa de óxido de ferro.

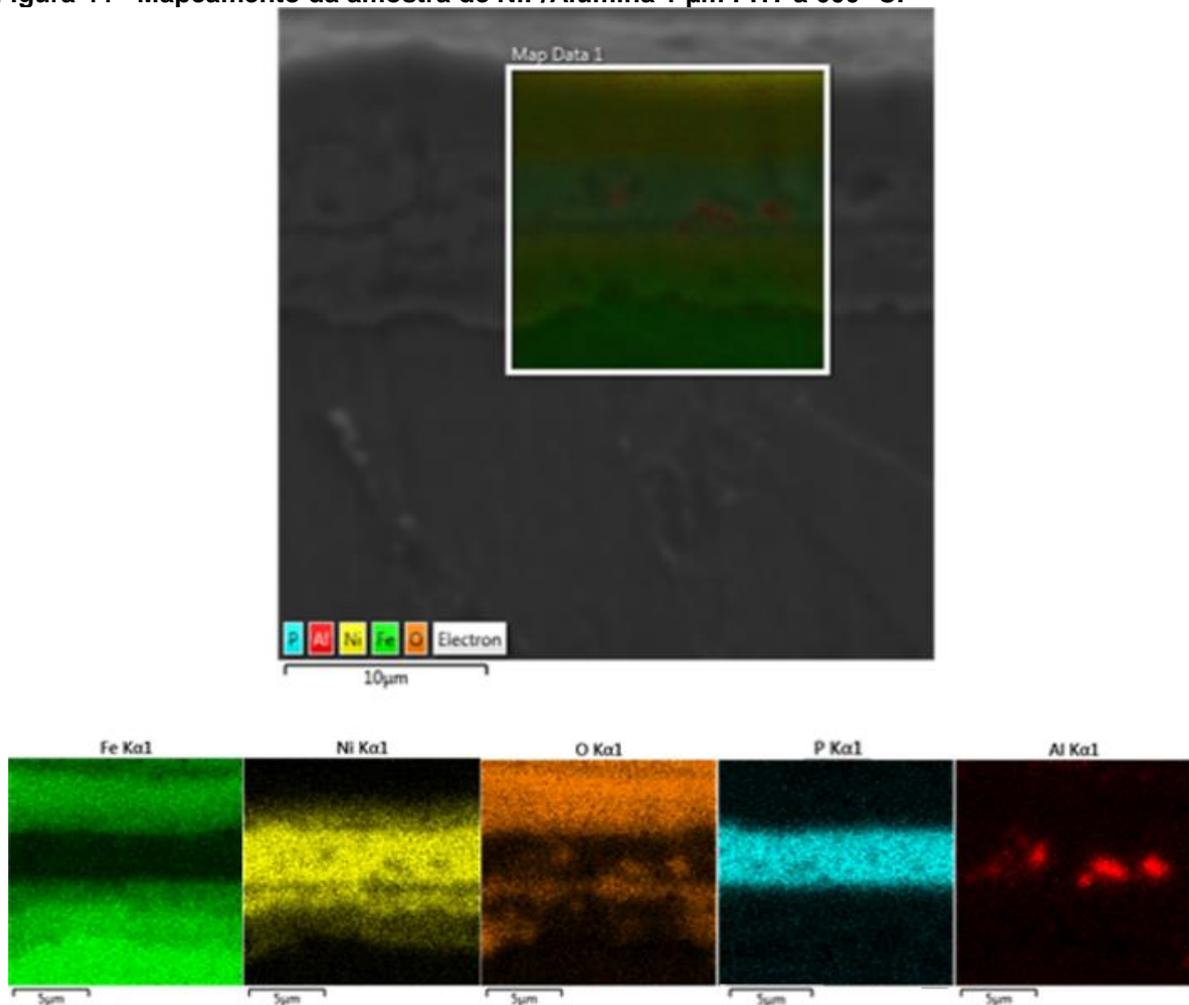
Figura 43 - Potencial de circuito aberto variando antes, durante e após a carga aplicada sobre a amostra de NiP Alumina 1 μm .



Fonte: Autoria própria, (2018).

Um mapeamento foi feito para investigar melhor e chegar a uma conclusão do motivo ocorrido:

Figura 44 - Mapeamento da amostra de NiP/Alumina 1 μm PHT a 600 $^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autoria própria, (2018).

É importante notar a presença do ferro em toda a região analisada, o oxigênio está mais concentrado na região superior formando a película de óxido de ferro sobre a superfície. O NiP-Al₂O₃ está concentrado no meio da região analisada, e é importante notar que não houve homogeneidade na deposição da alumina. Malfatti (2000), cita que quanto menor o tamanho da partícula de alumina incorporada no revestimento, mais homogênea é a distribuição, isso se confirma olhando o mapeamento da alumina, que não está homogêneo, havendo interferência na resistência a corrosão. Pois ao tratar termicamente, a presença da alumina no revestimento cristalino de níquel, cria trincas e se o revestimento é poroso, fornece condições para que o ferro presente no substrato, atinja a superfície do revestimento (CARDOSO, 2008).

5.7 RESULTADOS GERAIS

A Tabela 1 faz um resumo dos valores apresentados nos ensaios:

Tabela 1 – Comparação entre valores de E_{OCP} obtidos nos ensaios de corrosão e tribocorrosão.

| Amostra | Ensaio de corrosão | | Ensaio de tribocorrosão | | |
|--|--------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|---|
| | Ecorr (V) Ida | Ecorr (V) volta | E _{OCP} (V) inicial | E _{OCP} (V) final | Após o término do ensaio a amostra retornou ao E _{OCP} (V) antes do ensaio de tribocorrosão? |
| Referência – aço AISI/SAE 1045 | -0,603 | | - | - | - |
| NiP | -0,387 | -0,385 | -0,456 | -0,479 | Não |
| NiP PHT | -0,445 | -0,550 | -0,420 | -0,442 | Não |
| NiP-Al ₂ O ₃ 0,3 µm | -0,392 | -0,421 | -0,352 | -0,392 | Sim |
| NiP-Al ₂ O ₃ 0,3 µm PHT | -0,422 | -0,481 | -0,556 | -0,566 | Não |
| NiP-Al ₂ O ₃ 1 µm | - | - | -0,503 | -0,520 | Não |
| NiP-Al ₂ O ₃ 1 µm PHT | -0,420 | -0,600* | -0,564 | -0,571 | Não |

Fonte: Autoria própria, (2018).

Analisando a tabela, é possível observar que os valores obtidos foram bem próximos um do outro nos ensaios de corrosão. Já no ensaio de tribocorrosão, é interessante notar que a amostra que apresentou melhores resultados foi a amostra de NiP-Al₂O₃ 0,3 µm retornando ao valor inicial antes do ensaio. As deposições com maior partícula de Al₂O₃ não tiveram um bom desempenho quanto a resistência a corrosão e ao desgaste devido a espessura fina obtida no banho, pois isso possibilitou a formação de poros passantes. Para a resistência a corrosão e ao desgaste, a presença de poros diminui a resistência.

A diminuição se deu ao incorporar alumina no depósito, porque esta atrai íons de H₂PO₂⁻ que diminui o teor de fósforo livre para ser depositado. Além da piora a resistência a corrosão devido a passagem de óxido de ferro durante o tratamento térmico.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Devido a fina espessura obtidas nos revestimentos com Al_2O_3 e a dificuldade de reprodutibilidade do banho, o tempo de deposição para os parâmetros utilizados neste trabalho, foi insuficiente para as condições apresentadas, obtendo revestimentos não uniformes, com espessura fina que permitiu a passagem do substrato para a superfície da deposição durante o tratamento térmico. Como consequência, houve melhora na resistência a corrosão se comparar com as propriedades do substrato, mas não apresentou resultados significativos se comparar com a amostra de NiP como depositado, devido a presença dos poros passantes.

Para trabalhos futuros sugere-se o aumento o pH do banho de deposição do NiP, investigar o efeito de estabilizadores específicos no processo de obtenção de revestimentos compósitos e aumentar o tempo de deposição com partículas de alumina e/ou que serão tratadas termicamente acima de 600°C .

REFERÊNCIAS

ACOSTA, E. The best way to active high-strength steels for electroless nickel. **Electroless Nickel Conference**, v. 1, p.10, 1979.

ADAM, J. S. **Tribocorrosion of diamond like carbon (DLC) coatings for biomedical applications**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Master of Science in Mechanical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2015.

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 NP-Al₂O₃ electroless coatings. **Wear**, v.262, p.978-985, 2007.

APACHITEI, I. et al. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 149, p. 263-278, 2002.

APACHITEI, J. et al. Electroless Ni–P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating. **Scripta Materialia**, v. 38, n. 9, p. 1347–1353, 1998.

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 & Coatings Technology**, v. 200, p. 3933-3941, 2006.

CARDOSO, C. **Revestimento de níquel químico para proteção contra corrosão**. 2006. 276 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GALLIANO, F. et al. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 245, p. 121- 131, 2001.

GOETTEMS, F.; FERREIRA, J. Influência do tratamento térmico na resistência ao desgaste de revestimentos de níquel com alto teor de fósforo. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 14, n. 3, p. 264-272, 2017.

KUMAR, C. M. Effect of surfactants on co-deposition of B₄C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p.2249, 2012.

LANDOLT, D; MISCHLER, S; STEMP, M. Electro chemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3913- 3929, 2001.

LIU, C. et al. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition tin and chromium coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 141, p. 164-173, 2000.

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

LOPES, J. A. M. Avaliação de técnicas eletroquímicas para quantificação de graus de sensibilização de um aço AISI 304. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2004.

MALECKI, A.; MICEK-ILNICKA, A. electroless nickel plating from acid bath. **Surface & Coatings Technology**, v. 123, p. 72-77, 2000.

MALFATTI, C. F. **Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al₂O₃ e SiC**. 2000 f. 118. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

MANHABOSCO, T. M. **Tribocorrosão da liga Ti6Al4V, liga nitretada, Ti6Al4V revestida por filmes diamond-like carbon (DLC) e obtenção eletroquímica de filmes DLC**. 2009. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

MISCHER, S. et al. Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions. **Wear**, v. 251, p. 1295- 1307, 2001.

MISCHLER, S. Triboelectro chemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation. **Tribology International**, v. 41, p. 573-583, 2008.

PETRÓBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/>, Acesso em 22 de setembro de 2017.

PONTHIAUX, P; WENGER, F; CELIS, JP. Material behavior under combined conditions of corrosion and mechanic alloading. **Intech**. Disponível em: <https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/34482.pdf>, Acesso em 5 de novembro de 2017.

RAHIMI, A. R. et al. Effect of alumina nanoparticles as nano composites on morphology and corrosion resistance of electroless Ni-P coatings. **Surface Engineering**, v.27, n.1, p.26, 2011.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu novo controle**. São Paulo: Hemus, 1989.

SENHORAS, E. M.; NETO, R. B. G. Petroleum as an instrument of power: Outlines of the Venezuelan petroleum diplomacy in the international relations. **Meridiano 47**, n. 105, p. 24-26, 2009.

SHEN, Y. F. et al. Nano scratching deformation and fracture toughness of electroless Ni-P coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 632-640, 2010.

SOARES, M. E. Avaliação do Comportamento Mecânico, Tribológico e Tribocorrosivo do Aço AISI/SAE 4340 com Revestimento a base de NiP e AlCrN. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2016.

TABATABAEI, F. et al. Effect of heat treatment on tribocorrosion of nanostructure Ni-P coatings. **Surface Engineering**, v. 29, n. 9, p. 671-676, 2013.

VON DER OHE, C. B.; JOHNSEN, R.; ESPALLARGAS, N. Modeling the multi-degradation mechanisms of combined tribocorrosion interacting with static and cyclic loaded surfaces of passive metals exposed to sea water. **Wear**, v.269, n. 7, p.607-616, 2010.