

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MAYRA VIEIRA GOMES

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO
UNIFORME DO AÇO ABNT 1020 RECOBERTO COM NÍQUEL FÓSFORO**

BELO HORIZONTE

2016

MAYRA VIEIRA GOMES

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO
UNIFORME DO AÇO ABNT 1020 RECOBERTO COM NÍQUEL FÓSFORO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dra. Ivete Peixoto Pinheiro

Coorientador: Prof. Msc. Antônio Moreira Moreira

BELO HORIZONTE

2016

MAYRA VIEIRA GOMES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO RECOBRIMENTO DE NÍQUEL FÓSFORO
COM TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE O SUBSTRATO DE AÇO 1020**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Prof.^a. Dr.^a. Ivete Peixoto Pinheiro

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Msc. Antônio Moreira Moreira

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof.^a. Dr.^a. Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelas oportunidades e incentivo. Aos meus irmãos pela paciência e carinho. Ao Diego pela inspiração e motivação. Aos queridos amigos pela companhia durante essa jornada.

Ao professor Moreira, por me permitir participar e contribuir para este trabalho.

Em especial à professora Ivete, pelo empenho e confiança depositada. Obrigada pelos ensinamentos e apoio.

Aos demais professores e funcionários do CEFET-MG que contribuíram na elaboração deste trabalho e na minha formação.

RESUMO

A Engenharia de Materiais e demais áreas de estudo buscam melhorias constantes nos materiais, de forma a aperfeiçoar utilizações e otimizar processos. Dentre as várias aplicações dos aços pode-se citar sua utilização na construção de equipamentos para a extração do petróleo, na inserção de biocombustíveis no mercado, nos implantes em contato com meio biológico, dentre outros usos que exigem materiais de elevada resistência ao meio corrosivo. O uso de aços recobertos e a realização de tratamento térmico aparecem dentre os trabalhos atuais, como alternativas de melhoria da resistência ao desgaste e resistência à corrosão, aumentando o campo de utilização de materiais metálicos. Nesse trabalho, por meio de ensaios eletroquímicos de corrosão, verificou-se a influência do tratamento térmico, assim como do percentual de fósforo no tipo de revestimento adotado. Esse trabalho tem como objetivo, comparar taxas e potenciais de corrosão de diferentes grupos constituídos por: aço 1020, aço recoberto com níquel fósforo NP1 (7% de P) e NP2 (11% de P), com e sem tratamento térmico para aumento da dureza.

Palavras chave: Níquel Fósforo, Níquel Químico, Tratamento Térmico, Tafel, Corrosão.

ABSTRACT

The Materials Engineering and other fields of study seek constant improvements in materials, in order to improve use and optimize processes. Among the various applications of the steel can mention its use in the construction of equipment for the oil extraction, the insertion of biofuels on the market, in implants in contact with a biological environment, among other uses that require high strength materials to the corrosive environment. The use of coated steels and performing heat treatment appear from the current work, as alternatives to improve the wear resistance and corrosion resistance by increasing the use of metallic materials field. In this work, by means of accelerated corrosion testing, it has been the influence of the heat treatment, as percentage of phosphorus in the adopted type of coating. This work aim to compare rates and potential corrosion of different groups consisting of: 1020 steel, coated steel with phosphorus nickel NP1 (7% P) and NP2 (11% P), with and without heat treatment to increase hardness.

Keywords: Phosphorus Nickel, Chemical Nickel, Heat Treatment, Tafel, Corrosion

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tubo petrolífero em processo de corrosão.....	11
Figura 2 – Objetivos do uso do recobrimento de NiP.....	11
Figura 3 - Seções transversais realizadas em revestimentos depositados	14
Figura 4 - Matriz recoberta com NiP	14
Figura 5 - Diagrama de fases metaestáveis no NiP.....	16
Figura 6 – Esquema da ação protetora do revestimento nobre	21
Figura 7 - Efeito do teor de fósforo sobre a taxa de corrosão do NiP sem tratamento térmico em solução de HCl 10%.....	31
Figura 8 – Micrografia (a) tratado a 600°C/10 h; (b) tratado a 650°C/10 h.....	35
Figura 9 – Formas comuns de corrosão	37
Figura 10 – Célula de corrosão eletroquímica (esquema do corpo-de-prova embutido em resina epóxi).	38
Figura 11 – Curva de Tafel	40
Figura 12 – Fluxograma de recobrimento NiP.....	41
Figura 13 – Amostras enganchadas para deposição de NiP.....	42
Figura 14 - Forno de circulação de ar forçado.	43
Figura 15 - Forno a vácuo, modelo <i>Workhorse Vacuum Furnace</i> – CDTN – MG.....	44
Figura 16 – Difratograma de Raio-X dos revestimentos como depositado	45
Figura 17 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP1.....	46
Figura 18 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP2.....	46
Figura 19 - Gráfico de valores de rugosidade em Ra (μm).	47
Figura 20- Máquina de corte Struers.....	49
Figura 21 - Amostras soldadas em processo de embutimento a vácuo.....	50
Figura 22 - Máquina de embutimento a quente PRE 30MiArotec.....	51
Figura 23 - Esquema corpo de prova com furo e tarugo de cobre	51
Figura 24 - Potenciostato Vertex e célula eletroquímica	53
Figura 25 - Representação da análise da taxa de corrosão pelo Ivium Software – Amostra de Aço 1020.....	53
Figura 26 - Imagem tela Software Ivium – Tafel Plot – NP2 Sem Tratamento Térmico	55
Figura 27 – Gráficos de Potencial de Circuito Aberto.....	56
Figura 28 - Ampliação do gráfico de Potencial de Circuito Aberto – NP1 SEM T.T.....	57
Figura 29 – TAFEL - Amostras AÇO 1020.....	58
Figura 30 – Tafel – NP1 com Tratamento Térmico.....	59
Figura 31 - Tafel - NP2 com Tratamento Térmico	60
Figura 32 - TAFEL NP1 sem Tratamento Térmico	61
Figura 33 - TAFEL NP2 sem Tratamento Térmico	62
Figura 34 - Macrografia das peças pós ensaio eletroquímico de corrosão.....	63
Figura 35 - Taxa de corrosão (mm/ano) x Amostra.....	65
Figura 36 - E cor (V) x Amostra	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração, origem e efeitos de alguns aditivos e/ou impurezas	27
Tabela 2 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ASTM B733	29
Tabela 3 – Espessuras mínimas requeridas pela norma DIN 50 966	29
Tabela 4 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ASTM 4527 (2003)	29
Tabela 5 – Métodos para mensurar a espessura das camadas de NiP e suas restrições	30
Tabela 6- Composição química típica nominal do banho	42
Tabela 7 - Identificação das amostras: peso e dimensão.....	49
Tabela 8 - Análise de Tafel - Amostras AÇO 1020	58
Tabela 9 - Análise de Tafel – Amostras NP1 com Tratamento Térmico	59
Tabela 10 - Análise de Tafel - Amostras NP2 com Tratamento Térmico.....	60
Tabela 12 - Análise de Tafel- Amostras NP2 sem Tratamento Térmico	62

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS	13
3.1 RECOBRIMENTO QUÍMICO.....	13
3.1.1 Estrutura do Recobrimento	15
3.1.2 Recobrimento Autocatalítico de NiP	17
3.1.3 Teor de Fósforo.....	17
3.1.4 Porosidade.....	18
4. RESISTÊNCIA À CORROSÃO	20
4.2 AMBIENTE CORROSIVO.....	23
4.3 SUBSTRATO	24
4.4 IDADE E COMPOSIÇÃO DO BANHO.....	25
4.5 RECOBRIMENTO	28
4.5.1 Espessura	28
4.5.2 Teor de Fósforo.....	30
4.5.3 Tratamento Térmico	32
5. TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADOS AO NIP	33
6. CORROSÃO	36
7. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	38
7.1 POTENCIAL DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO E OCP	39
7.2 CURVAS DE TAFEL	39
8. RECOBRIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS	41
8.1 DEPOSIÇÃO	41
8.2 TRATAMENTO TÉRMICO.....	43
8.2.1 Tratamento térmico no forno mufla - endurecimento por precipitação.....	43
Fonte: Moreira (2013).....	43
8.2.2 Tratamento térmico no forno a vácuo.....	43
8.3 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	44
8.4 ENSAIO DE MICRODUREZA	45
8.5 TESTE DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL	46
9. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	48
9.1 MATERIAL.....	48

9.2 EMBUTIMENTO.....	49
9.3 MEIO ELETROLÍTICO	52
9.4 ENSAIO - TAXA DE CORROSÃO.....	52
9.5 MACROGRAFIA.....	54
10. RESULTADOS	55
10.1 OCP E CURVAS DE TAFEL.....	55
10.2 MACROGRAFIA.....	63
10.3 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	63
11. CONCLUSÃO	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

Os materiais ferrosos são utilizados pelos homens há milhares de anos. O desenvolvimento tecnológico possibilitou o surgimento das ligas de ferro: aços e ferros fundidos. Os conhecimentos sobre estrutura propriedades e desempenho, possibilitaram o desenvolvimento de novas ligas e o aperfeiçoamento das existentes. As combinações entre propriedades físicas e mecânicas, a quantidade significativa de ferro na natureza, juntamente com as facilidades de processamento e baixo custo do mesmo, tornam o aço um material primordial na indústria mundial (COLPAERT, 2008).

Dentre as várias aplicações dos aços, a extração do petróleo, e a inserção de biocombustíveis no mercado, por exemplo, exigem materiais de elevada resistência ao meio corrosivo. Como a utilização de aços inoxidáveis nem sempre é viável, devido ao seu alto custo, os tratamentos térmicos e a tecnologia de recobrimentos aparecem como alternativas. (COLPAERT, 2008).

São significativos os danos diretos e indiretos gerados pela corrosão e desgaste. Alguns países desenvolvidos apresentam estudos estatísticos que apontam uma perda de 5% do PIB (produto interno bruto), com gastos com tais danos (CZICHOS, 1992, apud JACOMINE, 2005).

A construção de barreira química entre metal e o meio, surge como opção para resistência ao desgaste e à corrosão (CARDOSO, 2006).

O aumento da aplicação do recobrimento químico de NiP (níquel e fósforo) nas indústrias de galvanoplastia provém de suas características especiais desse material. Dentre elas pode-se citar a uniformidade, resistência à corrosão, soldabilidade, blindagem eletromagnética, dureza e resistência à abrasão (BAUDRAND, 1998).

No Brasil, as primeiras aplicações desse recobrimento foram realizadas durante a crise do petróleo dos anos 70. Nesse momento o país introduziu o álcool etílico hidratado como alternativa, porém, os carburadores apresentaram falhas devido a problemas de corrosão. Por meio de pesquisas, determinou-se que o recobrimento de níquel químico poderia trazer resultados satisfatórios, e assim desenvolveu-se um procedimento para o revestimento dos carburadores (ETT, 1995).

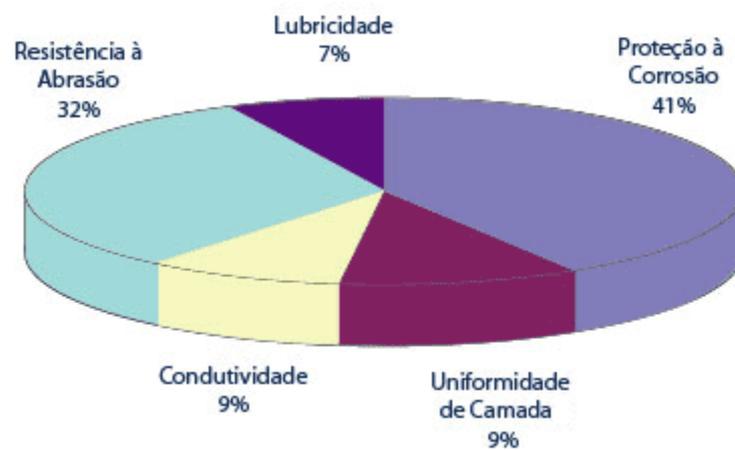
Na Figura 1 é mostrado um tubo petrolífero comprometido pela ação da corrosão interna. Por sua vez a Figura 2 demonstra a importância do uso do revestimento em estudo para a melhoria da resistência à corrosão.

Figura 1 – Tubo petrolífero em processo de corrosão.



Fonte: Rust Engenharia (2014).

Figura 2 – Objetivos do uso do recobrimento de NiP



Fonte: NIQ-PAR (2015)

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo, comparar taxas e potenciais de corrosão uniforme de diferentes grupos constituídos por: aço ABNT 1020, aço recoberto com níquel fósforo NP1 (7% de P) e NP2 (11% de P), com e sem tratamento térmico para aumento da dureza.

2.2 Objetivos Específicos

- Definir metodologia de embutimento adequada para a realização dos ensaios eletroquímicos.
- Determinar a taxa de corrosão uniforme e potencial de corrosão do Aço 1020.
- Analisar a diferença de taxa de corrosão uniforme e potencial de corrosão entre peças recobertas sem tratamento térmico e após tratamento em forno a vácuo, durante 1 hora, em temperatura equivalente à 400°C.
- Analisar a diferença de taxa de corrosão uniforme e potencial de corrosão para amostras com diferentes teores de fósforo: NP1 (7% de P) e NP2 (11% de P).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Recobrimento químico

A descoberta de que mediante o aquecimento de aproximadamente 100°C, o íon de níquel reduz-se a níquel metálico quando em solução com hipofosfito de níquel, foi feita por Wurtz. (CARDOSO,2006).

O recobrimento autocatalítico de níquel e fósforo foi desenvolvido no ano de 1946, os créditos pela descoberta da tecnologia são dos pesquisadores Brenner e Riddel, no ano de 1946. (DELAUNOIS,2000). A partir desse momento, estudos vêm sendo realizados para a melhoria progressiva de suas características e propriedades.

Os registros referentes a primeira patente são datados do término da década de 50. Sua comercialização efetiva iniciou-se no final dos anos 60, onde surgiram os primeiros fornecedores do banho químico. Seu uso estendeu significativamente a vida útil de tubos, válvulas e outros componentes, relacionados principalmente com a indústria petrolífera (BATES,1998).

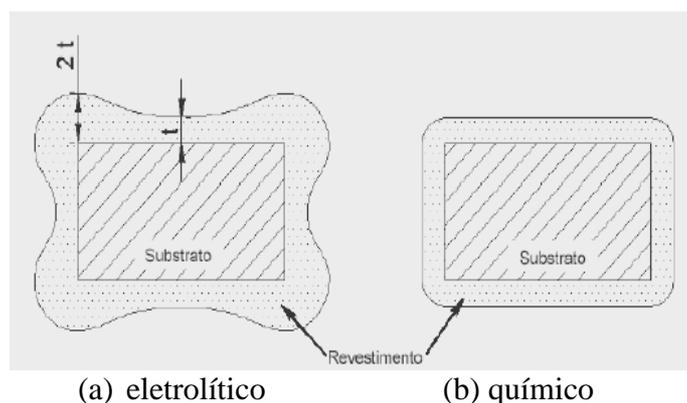
O recobrimento de NIP, também chamado de níquel químico, caracteriza-se como produto da deposição de níquel e fósforo por um processo catalítico em meio ácido, sem necessidade de utilização de corrente elétrica. (SADE, 2005).

Este processo realizado em 1923 foi redescoberto acidentalmente em um experimento de eletrodeposição de ligas de tungstênio-níquel por Brenner. O objetivo era evitar a decomposição em citrato de sódio, decomposição responsável pela emissão de substâncias orgânicas agressoras ao meio ambiente. Para isso testou-se vários agentes redutores para que ocorresse sua oxidação preferencialmente ao citrato de sódio. Um dos agentes testados foi o hipofosfito, e o mesmo levou à deposição de uma significativa camada de níquel. Essa reação foi classificada como espontânea autocatalítica, uma vez que o eletrodo de reposição do metal do banho de eletrodeposição não perdeu massa e que a eficiência de corrente no catodo foi de 100% (MOREIRA, 2013).

O hipofosfito de sódio é utilizado, na maioria das soluções comerciais, como agente redutor. Suas vantagens sobre outros agentes redutores como os compostos de boro ou a hidrazina incluem: baixo custo, fácil controle de parâmetros de deposição e maior

aumento da resistência à corrosão dos depósitos. Outra vantagem do processo autocatalítico é a ausência de deformações nas extremidades das peças. Na figura 3 são mostrados esquemas de peças que experimentaram processos de deposição química e eletrolítica. Porém existem algumas desvantagens observadas. Dentre elas pode-se citar: a baixa taxa de deposição em relação a processos eletrolíticos, o maior tempo de operação, maior controle de temperatura e de energia. (MOREIRA, 2013).

Figura 3 - Seções transversais realizadas em revestimentos depositados



Fonte: Budinski (1988 apud SADE, 2005).

Durante o processo de deposição autocatalítico de NiP podem ocorrer a obtenção de revestimentos microcristalinos ou amorfos, ou a coexistência dessas duas estruturas. Esse fato confere alta resistência à tração e boa resistência à corrosão, que, com o tratamento térmico, apresentam acréscimo na dureza e resistência ao desgaste.

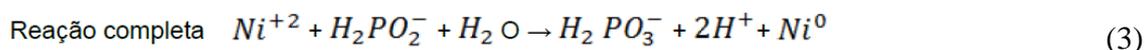
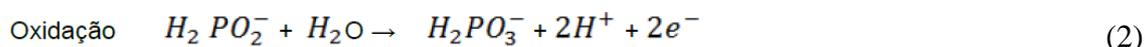
Os banhos eletrolíticos são de mais fácil formulação e de maior vida útil que os banhos químicos. O processo níquel químico, consiste na imersão de peças em solução, que permite o recobrimento de matrizes com diferentes formas geométricas (Figura 4).

Figura 4 - Matriz recoberta com NiP



Fonte: NIQ-PAR (2015)

Conforme Moreira (2013) as reações que ocorrem no banho, durante o processo de deposição são as seguintes: a partir da dissociação de um sal, usualmente cloreto ou sulfato de níquel durante a redução, originam-se os íons metálicos. O agente redutor mais usado é o hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2). O átomo de hidrogênio, presente no agente redutor, acompanhada da formação do íon, forma uma reação parcial que resulta na formação de gás hidrogênio durante a deposição. Este é um ponto importante e crítico do processo, uma vez que a velocidade da reação deverá ser controlada, com o objetivo de evitar a presença de bolhas no interior do filme, o que poderá fragilizar o recobrimento. (ASM, 1994, apud NEIVA, 2008).



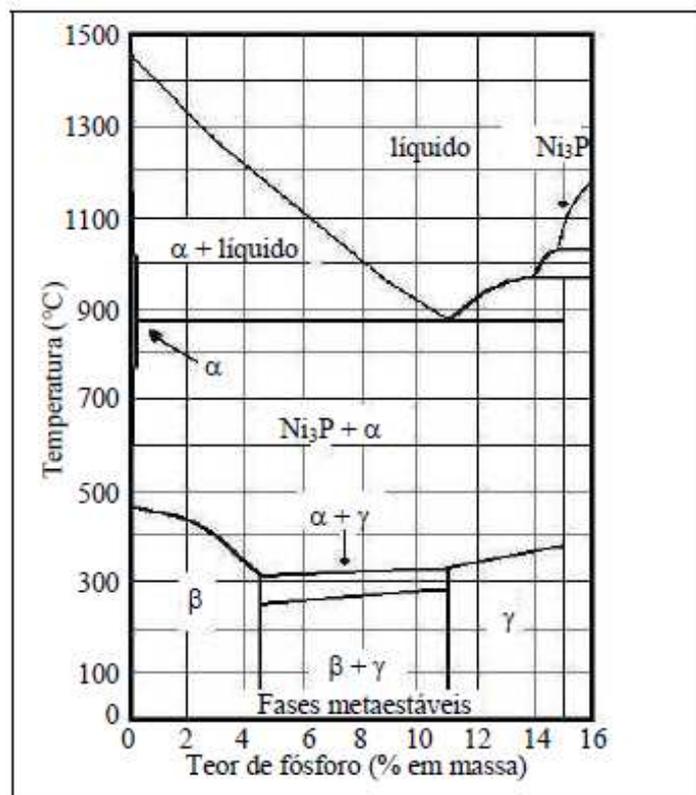
3.1.1 Estrutura do Recobrimento

O NiP, sem tratamento térmico, se encontra em um estado metaestável, ou seja, hora amorfo e hora cristalino. Amorfo quando o de fósforo é maior que 8,5%, o que é diretamente relacionado à resistência à corrosão (RAJAGOPALAN,1990). Segundo Duncan (1986) possui estrutura vítrea, o que justifica sua maior resistência à corrosão, devido à ausência de contornos de grão, possíveis regiões ativas para ocorrência da corrosão.

O recobrimento de NiP pode ser descrito como uma solução sólida de fósforo em uma matriz de níquel. O NiP depositado não se encontra em equilíbrio, logo, para a correta compreensão das suas propriedades, devem ser consideradas as fases metaestáveis. O diagrama é apresentado na figura 5, e apresenta as fases presentes no sistema NiP.

A fase β é estável e cristalina, cúbica de face centrada (CFC), uma solução sólida de fósforo na matriz de níquel que pode reter até 4,5% de P em solução.

Figura 5 - Diagrama de fases metaestáveis no NiP.



Fonte: Duncan (1996 apud Cardoso, 2006)

Enquanto γ é uma fase metaestável e amorfa que aparece entre 11 e 15% P. Na transição de 4,5%P e 11%P, as fases β e γ , podem ser consideradas coexistentes (CARDOSO, 2006).

As transformações de estrutura são descritas por duas reações de decomposição: para porcentagens menores que 4,5% P e maiores que 11% P, onde ambas as fases são puras, ocorre a conversão de β ou γ , em α -Ni ou Ni_3P respectivamente.

Na região de coexistência das fases, β e γ , a reação de decomposição ocorre entre 250°C e 290°C. Durante a reação, a fase β converte-se em α -Ni, que por sua vez se precipita na forma de partículas finas. Somente quando a temperatura é elevada, aproximadamente entre 310°C e 330°C, as fases β e γ , ainda remanescentes da transformação, se convertem em α -Ni e Ni_3P respectivamente (CARDOSO, 2006).

3.1.2 Recobrimento Autocatalítico de NiP

Os íons metálicos, carregados positivamente com uma valência determinada, que se encontram na solução, são transformados em átomos metálicos, após o recebimento de um número de elétrons correspondentes. Como átomos metálicos, sob certas condições, formam uma camada metálica sobre um substrato escolhido.

Para o caso do níquel, temos a reação:



Uma reação eletroquímica consiste em uma troca de elétrons entre duas semi-reações de oxi-redução. A eletrodeposição de metais baseia-se em fenômenos eletroquímicos. Durante a eletrólise, acontecem transformações químicas nas superfícies eletrodo/eletrólito que consomem ou fornecem elétrons.

3.1.3 Teor de Fósforo

O recobrimento de NiP, pode ser obtido com teores de fósforo específicos. Segundo Shipley (1984) e Parker (1981), de maneira geral, existem três classificações para o mesmo de acordo com a porcentagem do elemento químico fósforo, são elas:

- NiP baixo fósforo: abaixo de 7%P
- NiP médio fósforo: entre 7%P e 10%P
- NiP alto fósforo: acima de 10%P

Além disso, segundo Sade (2005) os depósitos de níquel químico possuem, teores de fósforo que variam de 2 a 12% em peso, podendo atingir valores mínimos de 1,5%P e valores máximos de 33%P.

É comprovado por meio de outros estudos, que o teor de fósforo afeta diretamente algumas propriedades do banho químico. As principais, e que justificam o seu uso, são a dureza e a resistência à corrosão. Relacionada à dureza, quando se tratam de ligas hipereutéticas, cujo teor de fósforo é elevado, existe uma relação de proporcionalidade entre o aumento do teor e o da dureza. A resistência à corrosão, para ligas com teor

acima de 10%, é elevada, enquanto para teores entre 3 e 4%, a resistência é maior em meio alcalino (ASM HANDBOOK, 1994).

Outra propriedade alterada diretamente é a resistência ao desgaste, onde também se observa uma relação direta de proporcionalidade com o aumento do teor de fósforo. (ABBOT, 1996).

3.1.4 Porosidade

A porosidade final do revestimento químico depende de alguns fatores listados abaixo (LAITINEN, 1981; JOHNSON; MORRIS, 1981; RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990):

- i. **Substrato:** a formação de poros passantes ou não-passantes pode ser determinada pela ausência de deposição em uma região localizada. Essa deposição heterogênea pode ser influenciada pelo tipo e estado superficial do substrato, sujeiras ou impurezas. De maneira geral, dependendo da rugosidade do substrato, o revestimento obtido pode ter maior ou menor porosidade.
- ii. **Banho:** a correta determinação das concentrações dos constituintes e impurezas do banho, o uso correto da temperatura e do pH são fatores de grande importância para a obtenção de revestimentos homogêneos, dessa forma, ao evitar a não-heterogeneidade, evita-se a porosidade do mesmo.
- iii. **Características físicas:** quanto maior a espessura do revestimento, menor é a possibilidade de ocorrência de poros passantes. O teor de fósforo do revestimento pode melhorar a resistência à corrosão aumentando o tempo de transformação de poros não-passantes em passantes. Tensões residuais podem ser responsáveis pela formação de microtrincas, e as mesmas, por sua vez, são fatores de aumento da porosidade.
- iv. **Tratamento térmico:** o tratamento térmico é o principal pós-tratamento realizado nos revestimentos de NiP, eles podem aumentar ou diminuir a resistência à corrosão do material, e essa variação pode estar diretamente ligada ao número de poros encontrados ao fim do tratamento. São feitos tratamentos

para o alívio de tensões residuais e aumento da dureza, por exemplo, além de aquecimento acima de 600°C para melhorar a resistência à corrosão por meio da formação de um filme de óxido na superfície, e do aumento da camada de interdifusão.

Além da porosidade, a presença de nódulos nos revestimentos também pode afetar a resistência à corrosão do NiP e o decréscimo do tamanho dos nódulos ou mesmo a eliminação destes podem melhorar o desempenho do NiP (DAS et al., 1997).

4. RESISTÊNCIA À CORROSÃO

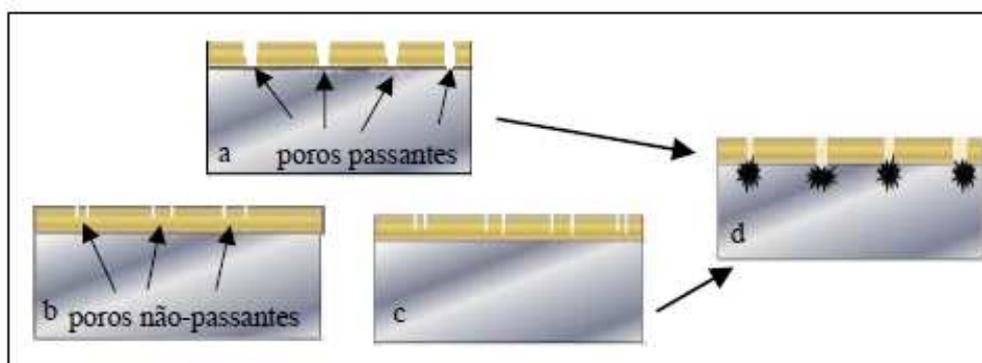
Assim como resistência à corrosão, as propriedades mecânicas no NiP variam principalmente com o teor de fósforo do revestimento e do tratamento térmico a qual o mesmo foi submetido. No entanto as propriedades sofrem maior influência do tratamento térmico do que devido à sua composição. (CARDOSO,2006).

Existem basicamente dois tipos de revestimentos empregados em substratos de aço que necessitam de uma maior proteção devido à sua exposição a meios corrosivos. O primeiro tipo é denominado de revestimentos de sacrifício ou anódicos, por exemplo, revestimentos de zinco e alumínio, que são caracterizados por serem constituídos por metais ou ligas com comportamento menos nobre que o do substrato, e por isso corroem preferencialmente. O segundo tipo é chamado de revestimentos nobres ou catódicos, classificação na qual o NiP se enquadra, são por definição constituídos por metais que apresentam comportamento mais nobre que o do substrato. (PANOSSIAN, 1993).

De forma geral, com ou sem aplicação de corrente elétrica externa, existem descontinuidades nos revestimentos metálicos, como poros passantes ou não passantes. Os poros passantes, por exemplo, são capazes de expor o substrato (CARDOSO,2006).

Segundo Panossian (1993), nos revestimentos de sacrifício com poros passantes, o meio corrosivo consegue entrar em contato com o substrato, porém o mesmo não é corroído, a corrosão ocorre no revestimento. A maior durabilidade, nesse caso, está no aumento da espessura das camadas do revestimento. No caso de revestimentos nobres, os poros passantes causam a corrosão imediata do substrato. Ou no caso de poros não passantes, essa corrosão não ocorre de forma imediata, devido à barreira de proteção. Porém com o tempo esses poros não passantes podem evoluir para poros passantes. O esquema da ação protetora de revestimentos nobres é exemplificado pela figura 6.

Figura 6 – Esquema da ação protetora do revestimento nobre



Fonte: Cardoso (2006).

Segundo Cardoso (2006), no caso do NiP, a formação de poros passantes ou não está associada a diversos fatores, dentre eles pode-se citar: à passivação de uma área específica do substrato que impede a deposição uniforme naquela localidade, à heterogeneidade do revestimento, às inclusões; às microtrincas não passantes formadas devido às elevadas tensões superficiais. Além dessas a resistência à corrosão do próprio revestimento pode expor o substrato de formas diferentes: generalizada ou localizada.

O recobrimento de NiP forma um filme passivo em sua superfície dessa forma, como os demais metais passiváveis, é susceptível à corrosão localizada. A principal delas é a corrosão por pite. Quanto melhores as propriedades da camada passiva, maior será o teor de cloreto (ou outros) necessário para que aconteça a corrosão por pite (RAJAN; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990; PANOSSIAN, 1993).

O principal uso de aço recoberto com NiP é associado diretamente a sua resistência à corrosão. Desde os anos 60, ele vem sendo utilizado e apresenta bons resultados na indústria de petróleo. A grande questão é que a falta de dados de monitoramento relacionados à corrosão vem dificultando o crescimento de suas aplicações.

Segundo Duncan (1981), as causas da corrosão podem estar relacionadas a diferenças na: composição do petróleo; concentração de sais e gases envolvidos no meio; temperatura; pressão; reologia dos fluídos e dos diferentes tipos de recobrimento de NiP (teor de fósforo). O autor ainda considera os efeitos diferentes dos ambientes de exposição. No caso de tubos petrolíferos em águas profundas o ambiente externo, diretamente em contato com a água do mar, tem como agentes corrosivos seus vários sais. Enquanto o ambiente interno, além do contato com o petróleo em sua forma bruta, verifica-se a presença da água do mar, o dióxido de carbono (CO₂), o sulfeto de

hidrogênio (H_2S), outros compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, além das condições físicas como alta temperatura e pressão e viscosidade do fluido.

O dióxido de carbono em sua forma pura, causa redução na resistência à corrosão do NiP, principalmente em meios com temperatura superior a $100^\circ C$ e na presença associada de sulfeto de hidrogênio em meios ácido, tornando a corrosão catastrófica. O H_2S , por sua vez influi na corrosão de duas maneiras distintas: quando dissolvido em água produz ácido sulfuroso causando corrosão localizada nos substratos ferrosos; e quando na forma de H_2S , mesmo em pequenas quantidades, causa microtrincas devido à corrosão sob tensão nos aços de alta resistência (DUCAN, 1981).

Estudos apontaram que revestimentos com teor de fósforo entre 10,2% e 10,8%, imersos em soluções a $95^\circ C$, simulando o ambiente marítimo apresentam (DUNCAN, 1983):

- Leve corrosão, quando há presença de CO_2 ;
- Nenhuma corrosão quando somente na presença de H_2S ;
- Nenhuma corrosão na presença de CO_2 e H_2S ;
- Aumentando-se a temperatura da solução de $95^\circ C$ para $180^\circ C$, não ocorreu aumento da corrosão.

Segundo Cardoso, 2006, os técnicos brasileiros da indústria do petróleo apontam que os casos de falhas de equipamentos revestidos com NiP tem, principalmente, origem interna. Isso porque as superfícies externas destes equipamentos são protegidas catodicamente e então os casos de corrosão externa ocorrem nas regiões onde a proteção catódica não é efetiva, como por exemplo, as regiões de frestas. As partes internas dos equipamentos em aço revestidos com NiP não recebem a proteção catódica e por esta razão são mais suscetíveis a corrosão.

Nos substratos com revestimento utilizados na exploração de petróleo, o NiP é classificado e apresenta comportamento de um revestimento nobre, portanto, a porosidade do mesmo é fator de grande influência. (SINGH; BALASUBRAMANIAM; DUBE, 1995).

A seguir, serão discutidos os fatores do processo e do próprio revestimento que apresentam influência no desempenho do NiP.

4.1 Ambiente corrosivo

O revestimento níquel químico, apresenta diferentes comportamentos de acordo com o meio em que esta em contato. (DUNCAN, 1981; BEER, 1983; DUNCAN, 1986; RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990).

Segundo Cardoso, 2006, os tópicos abaixo resumem os estudos realizados.

- i. Podem descolorir devido à formação de filmes passivos na superfície quando submetido a ensaios de imersão em diferentes ambientes estudados.
- ii. É resistente a álcalis, a ácidos orgânicos, a agentes redutores, a soluções salinas e ao petróleo.
- iii. Sua taxa de corrosão em óleos, solventes, hidrocarbonetos e álcoois é muito pequena.
- iv. Tem excelente resistência à corrosão em ácidos orgânicos concentrados, porém a corrosão é eletroquímica quando diluídos.
- v. Apresenta resistência à corrosão limitada em ácidos inorgânicos redutores e péssima resistência em ácidos oxidantes.
- vi. Revestimentos com teor de fósforo de 10,5% P são menos resistentes ao ácido nítrico diluído (6%) do que revestimentos com teores menores de fósforo.
- vii. Quando em solução concentrada de hidróxido de amônio, a taxa de corrosão é de aproximadamente $8 \mu\text{ m/ano}$, mas quando este hidróxido está diluído esta taxa aumenta.
- viii. As soluções de sais de haletos oxidantes, como cloreto cúprico e férrico, causam severo ataque ao NiP.
- ix. Possui boa resistência quando em contato com produtos alimentícios. No entanto, quando exposto por longos períodos pode haver dissolução do níquel, mas em níveis abaixo do limite de toxicidade.
- x. Em solução saturada de NaCl a 95°C borbulhada com dióxido de enxofre, a taxa de corrosão do NiP é por volta de $5 \mu\text{ m/ano}$. Nas mesmas condições apresentadas anteriormente, borbulhando também sulfeto de hidrogênio, não há corrosão devido à formação de um filme superficial que aumenta a passividade do revestimento.

- xi. Quando imerso em soluções contendo somente H₂S ou H₂S e CO₂ misturados, não apresenta nenhuma perda de massa devido à formação de uma fina camada de sulfeto na superfície, este filme aumenta a passividade do revestimento e é dificilmente removido por ação mecânica ou por lavagem com ácidos inorgânicos.
- xii. Em soluções salinas contendo CO₂ ou H₂S a 100°C, observou-se que: nas soluções contendo CO₂ a resistência à corrosão do NiP diminui; nas soluções contendo H₂S, mesmo em quantidades pequenas, a passividade do NiP não é alterada com o aumento de temperatura.

4.3 Substrato

Segundo Cardoso, 2006, o substrato é inicialmente o catalisador do processo de deposição e, somente depois de adquirir certa estabilidade, o NiP torna-se autocatalítico.

De acordo com as normas ASTM B733, ISO 4527 e DIN 50 966, o estado superficial do substrato é importante para definição da espessura, e a espessura influencia diretamente nas propriedades do recobrimento (ASTM, 1997; ISO, 2003; DIN, 1988).

O tipo de substrato pode afetar a estrutura do NiP e, conseqüentemente, a sua resistência à corrosão (GUTZEIT 1956; MAPP, 1956).

A seguir são apresentados alguns resultados de estudos realizados sobre o tipo de substrato utilizado na deposição:

- substratos contendo inclusões de elementos como o chumbo, podem acarretar a adsorção preferencial dos estabilizadores de deposição em certas regiões do substrato causando a formação de poros no revestimento (MALLORY, 1981);
- o estado superficial do substrato (rugosidade) deve ser considerado ao sugerir espessuras mínimas (ISO, 2003), pois a porosidade do NiP diminui com a diminuição da rugosidade superficial do substrato (DAS et al., 1997);
- um pré-tratamento superficial inadequado dos substratos ferrosos pode acarretar a não-deposição localizada e assim determinar a deposição não-uniforme, causando a formação de poros passantes ou não-passantes (DENG; MÖLLER, 1994);

- no processo de aplicação de NiP, as principais etapas do pré-tratamento são: a limpeza mecânica, as limpezas química e eletroquímica e o pré-processamento (banho de níquel). Cada uma destas etapas pode interferir na aderência, na morfologia e na estrutura do revestimento e, conseqüentemente, na resistência à corrosão e na porosidade de NiP (DENG; MÖLLER, 1994; DAS et al., 1997).

4.4 Idade e Composição do Banho

A resistência à corrosão dos revestimentos apresenta queda significativa com o envelhecimento do banho, isso ocorre porque a qualidade do NiP é prejudicada (LIU;GAO; YANG, 2002).

Segundo Cardoso, 2006, alguns aditivos são adicionados ao banho com a finalidade de melhorar e estabilizar o mesmo. Estes aditivos conferem características especiais ao banho, como estabilidade, aumento ou diminuição da taxa de deposição; ou características especiais ao revestimento como, por exemplo, brilho.

Segundo Cardoso, 2006, alguns autores mostram resultados que comprovam que a resistência à corrosão do NiP depende da composição do banho, que por sua vez influencia a composição química do revestimento, não somente o teor de fósforo mas também a natureza e a quantidade de outros elementos que podem ser tratados como contaminantes.

Dependendo do tipo e da concentração dos aditivos no banho, há um aumento da porosidade (LAITINEN, 1981), ou então uma melhora da resistência à corrosão do NiP.

Além dos fatores citados acima, o processo de corrosão também é afetado pela presença de impurezas orgânicas(óleos, solventes, compostos orgânicos constituintes do banho como os agentes complexantes/tamponantes), impurezas inorgânicas (silicatos, nitratos) e impurezas metálicas.

As impurezas orgânicas acarretam a obtenção de revestimentos com maior viscosidade,sem aderência e estriados. Enquanto as impurezas inorgânicas diminuem a taxa de deposição ou bloqueiam por completo a deposição. As impurezas metálicas têm um efeito muito grande sobre o banho e sobre as propriedades do revestimento e podem ser introduzidas no banho por meio de arraste, dissolução do substrato, pela má limpeza

superficial do substrato ou pela água utilizada para preparação dos banhos ou pela matéria prima (KUNCES, 1981;RIEDEL, 1991).

O valor máximo de concentração aceitável para cada impureza e/ou aditivo depende do tipo de banho em questão e não existe, nenhum valor específico de concentração estabelecido. Na tabela 1, são apresentadas a origem e as concentrações de alguns elementos que podem afetar o banho e/ou o revestimento de NiP (RIEDEL, 1991; KUNCES, 1981; ALEKSINAS, 1990).

Alguns pontos podem ser retirados na análise da tabela 1, dentre eles pode-se destacar:

- i. a concentração sem efeitos prejudiciais de alguns elementos, como o alumínio e o ferro, é maior do que para outros contaminantes, como por exemplo o chumbo e o cádmio;
- ii. são apresentados dois teores muito diferentes para o cobre, obtidos de referências distintas o que indica que o teor máximo das impurezas e/ou aditivos depende da composição do banho;
- iii. acerca da concentração de zinco no banho, em alguns banhos o teor é elevado e isto não apresenta efeito apreciável no banho. Porém, eventualmente pode afetar as propriedades do revestimento (LAITINEN, 1981).

Tabela 1 – Concentração, origem e efeitos de alguns aditivos e/ou impurezas

Elemento	Concentração (ppm)	Origem	Efeito
Chumbo	≥ 5	Utilizado como estabilizador	Não-deposição ou deposição em etapas e vida útil reduzida do banho. Revestimentos escuros e porosos.
	≤ 3		Decomposição do banho
Cádmio	≥ 5	Utilizado como estabilizador	Decomposição ou deposição em etapas
	≤ 5		Revestimentos escuros
Zinco	≥ 300	Substrato ou estabilizador	Baixa taxa de deposição
Cobre	$\geq 15^9$	Substrato ou estabilizador	Depósito escuro
	$\geq 100^{10}$		Deposita-se em substratos ferrosos, causando problemas de aderência do NiP
Ferro	≥ 150	Substrato	Baixa taxa de deposição
Cálcio e Magnésio	-	Água utilizada no banho	Precipitação de compostos insolúveis, pode levar à desestabilização do banho e à obtenção de revestimentos rugosos e porosos
Manganês	-	Arraste ou substrato	Revestimento sem aderência
Alumínio	≥ 300	Substrato	Depósito escuro com baixa taxa de deposição
Paládio	≥ 3	Ativadores de substratos não-catalíticos	Decomposição espontânea do banho
Cromo (III)	≥ 15	Partículas de ácido crômico carregadas pelo ar	Deposição em etapas e baixa taxa de deposição
Cromo (VI)	≥ 3		Deposição em etapas
Sulfeto	≤ 10	Estabilizadores a base de enxofre	Não-deposição ou depósitos escuros
Nitrato	≥ 50	Limpeza inadequada dos tanques com ácido nítrico	Não-deposição

Fonte: (RIEDEL, 1991; KUNCES, 198; ALEKSINAS, 1990 APUD CARDOSO, 2006)– Adaptado

4.5 Recobrimento

Algumas características do recobrimento apresentam interferência direta na resistência à corrosão e sua eficiência. Nos itens a seguir alguns desses pontos serão discutidos detalhadamente.

4.5.1 Espessura

Apesar do processo de deposição em questão, ser caracterizado e utilizado devido a sua facilidade de revestir peças com geometrias diversas de uma maneira mais uniforme, quando comparado a deposições com aplicação de corrente externa, os autores tratam dessa uniformidade em níveis macroscópicos. De forma microscópica, tal uniformidade pode ser afetada por agentes estabilizadores, que podem se depositar preferencialmente em uma região do substrato. (MALLORY, 1981).

Segundo Mallory, 1981, em um primeiro momento é muito comum associar o aumento da espessura com uma melhor proteção por barreira do NiP, uma vez que há uma tendência de diminuição da quantidade de poros passantes com o aumento da espessura. Mas é importante ressaltar que essa afirmação não pode ser feita sem antes analisar as outras características do recobrimento e de sua deposição.

Não é simples obter espessuras elevadas, e como consequência as mesmas podem possuir após o fim do processo alto nível de tensões residuais que por sua vez se associam ao surgimento de microtrincas (LAITINEN, 1981).

A baixa porosidade pode ser resultado em recobrimentos com espessuras menores, desde que seja homogêneo, sem inclusões, sem microtrincas e sem falhas. Existem limitações para a deposição de camadas muito espessas devido à presença de certos contaminantes e sólidos em excesso no banho que levam à obtenção de revestimentos rugosos e com poros. (NACE, 1987)

Nas normas técnicas internacionais relacionadas ao NiP, ASTM B733, DIN 50 966 e ISO 4527, as espessuras são recomendadas de acordo com as aplicações do material. Nas Tabelas 2, 3 e 4 são apresentadas as espessuras mínimas requeridas para algumas condições de serviço segundo as normas citadas anteriormente, respectivamente (CARDOSO, 2006).

Tabela 2 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ASTM B733

Condição de serviço (corrosividade)	Espessura (µm)
<i>Mínima:</i> resistência à corrosão em certos meios	0,1
<i>Leve:</i> proteção em ambientes internos	5
<i>Branda:</i> ambientes secos de atmosfera industrial	13
<i>Moderada:</i> meios salinos e alcalinos com elevada temperatura, exceto mar	25
<i>Severa:</i> ambientes ácidos, elevada temperatura e pressão, presença de sulfeto de hidrogênio e ambiente marinho	75

Fonte: ASTM,1997.

Tabela 3 – Espessuras mínimas requeridas pela norma DIN 50 966

Condição de serviço (corrosividade)	Espessura (µm)
<i>Baixa</i>	2 a 10
<i>Moderada</i>	11 a 25
<i>Alta</i>	25 a 50
<i>Extrema</i>	Mais de 50

Fonte: DIN, 1998.

Tabela 4 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ASTM 4527 (2003)

Condição de serviço (corrosividade)	Espessura (µm)
<i>Muito amena:</i> para aplicações eletrônicas	0,1
<i>Leve:</i> proteção em ambientes fechados secos	5
<i>Moderada:</i> ambientes de atmosfera industrial, ambientes fechados com condensação de umidade	13
<i>Severa:</i> exposição a sais alcalinos em elevada temperatura, ambiente não-marinho, mas exposto ao ar livre onde freqüentemente pode ocorrer molhamento devido à chuva ou ao orvalho	25
<i>Muito severa:</i> ambientes marinhos e outros ambientes de extrema agressividade, exposição a ácidos, a elevadas temperaturas e pressões	75
<i>Excepcionalmente severa:</i> aplicação na exploração de petróleo	125

Fonte: ISO, 2003.

A medição da espessura da camada de NiP pode ser feita por dois tipos de ensaios de caracterização, destrutivos ou não-destrutivos. A tabela 5 apresenta os métodos empregados para medir a espessura da camada de NiP e suas restrições. É importante ressaltar que o método de correntes parasitas não é indicado, devido à variação de condutividade do revestimento com a mudança do teor de fósforo (ASTM, 1997).

Tabela 5 – Métodos para mensurar a espessura das camadas de NiP e suas restrições

	Método	Restrições
Destrutivo	Microscópio	Espessuras acima de 8 μm
	Coulométrico	Espessuras entre 0,2 μm e 50 μm
	Microscopia eletrônica de varredura	Espessuras acima de 8 μm
	Gravimétrico	Conhecer a densidade do NiP
Não-destrutivo	Massa depositada	Conhecer a densidade do NiP
	Indução magnética	Teor de fósforo acima de 8%
	Raios β	Espessuras entre 0,2 μm e 100 μm
	Fluorescência de raios X	Calibração para cada teor de fósforo
	Micrométrico	Sem restrições

Fonte: ISO, 2003; ASTM, 1997; DIN, 1998

4.5.2 Teor de Fósforo

Sabe-se que quase todas as propriedades no recobrimento químico estão relacionadas diretamente com o teor de fósforo, que possuem variação desde teores desprezíveis até cerca de 15%. Este por sua vez é controlado principalmente pelo ajuste de pH e temperatura do banho. Estudos relacionam essas variáveis com a obtenção de revestimentos não-homogêneos e rugosos (SINGH;BALASUBRAMANIAM; DUBE, 1995; LIU; GAO; YANG, 2002).

Diversos autores descrevem que quanto maior o teor de fósforo, melhor a resistência à corrosão do NiP, devido ao fato de que a resistência à corrosão do NiP depende de sua estrutura, que por sua vez é função do teor de fósforo (RAJAM;RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990; DUNCAN, 1996)

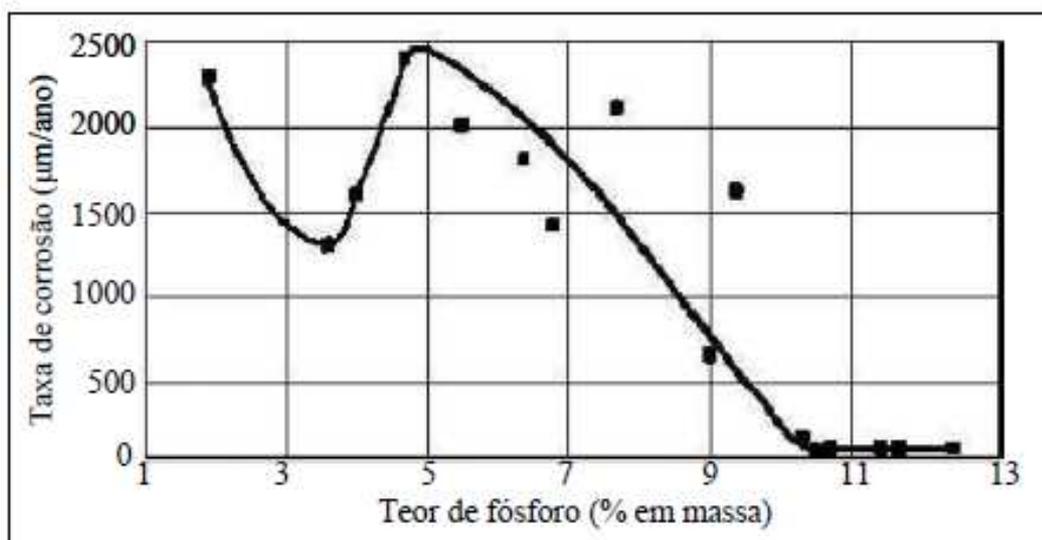
Para Duncan (1996), os revestimentos com teor de fósforo superior a 11% podem ser classificados como complemento passivos à corrosão, pois sua estrutura torna-se totalmente amorfa.

A norma ISO 4527, apresenta uma classificação mais completa de acordo com o teor de fósforo do recobrimento e sua aplicação. A seguir, o resumo dessa classificação:

- Tipo 1 – teor não especificado: aplicações gerais;
- Tipo 2 – 1 a 3%P: para condutividade elétrica e soldagem;
- Tipo 3 – 2 a 4%P: resistência à abrasão em revestimentos com alta dureza;
- Tipo 4 – 5 a 9%P: necessidade de resistência à corrosão e à abrasão;
- Tipo 5 – maior que 10: alta resistência à corrosão, não-magnética, flexibilidade.

Na figura 7, Duncan (1996 apud CARDOSO, 2006) é mostrada a relação da taxa de corrosão e o teor de fósforo para uma amostra imersa em ácido clorídrico 10%. Algumas informações fundamentais para a explicação do resultado não foram apresentadas, como a duração da imersão e a espessura do recobrimento. Mas ainda assim trata-se de uma ilustração válida para o tópico.

Figura 7 - Efeito do teor de fósforo sobre a taxa de corrosão do NiP sem tratamento térmico em solução de HCl 10%



FONTE: Duncan(1996 apud CARDOSO, 2006)

De acordo com Duncan (1996 apud CARDOSO, 2006) existe uma relação entre a baixa resistência à corrosão do NiP com teores de fósforo entre 4,5% e 11% e as fases presentes de sua estrutura. O autor acredita que a existência de regiões com diferentes composições (fases β e γ) são capazes de formar células de corrosão.

Cardoso (2006) enumera alguns pontos de forma a possibilitar uma correta avaliação do efeito do teor de fósforo sobre a proteção contra corrosão dos substratos ferrosos:

- primeiro, se o teor de fósforo influencia na porosidade do revestimento, pois o NiP, antes de tudo, é um revestimento mais nobre do que os substratos de aço quando em meio salino;
- segundo, verificar o efeito do teor de fósforo sobre a resistência à corrosão, de maneira a saber qual o teor de fósforo, no qual os poros não passantes do NiP levarão mais tempo a se tornarem passantes;
- terceiro, se a maior resistência à corrosão do NiP alto fósforo é devida ao teor de fósforo, propriamente dito, ou ao fato de ter menor porosidade em consequência à menor taxa de deposição.

4.5.3 Tratamento Térmico

A norma ISO 4527 (2003) cita a influência do tratamento térmico na resistência à corrosão do NiP. Ela apresenta o tipo de tratamento indicado para aumentar a resistência à corrosão, deixando claro que não são todos os processos que causam o mesmo efeito na proteção à corrosão do substrato com recobrimento.

De acordo com a norma para valores de temperatura acima de 450°C, mais necessariamente entre 500°C e 650°C, pode ser realizado com a finalidade de se obter aumento da aderência e aumento da resistência à corrosão.

Cardoso (2006) enfatiza que as alterações estruturais nos revestimentos de NiP são maiores quando realizado tratamento térmico em comparação à alteração do teor de fósforo.

Uma vez que a influência dos tratamentos na resistência à corrosão é o tema do trabalho, esse assunto será mais bem detalhado no tópico a seguir.

5. TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADOS AO NiP

O principal pós-tratamento aplicado após a deposição do NiP é o tratamento térmico. Os principais objetivos são aumentar a dureza do revestimento, aumentar a aderência e alterar certas propriedades a ductilidade, a tensão residual, a coersividade magnética, a resistência ao desgaste e a resistência à corrosão (NACE, 1987).

Os tratamentos térmicos dos revestimentos de NiP podem ser realizados em diferentes temperaturas, períodos e atmosferas.

Cardoso (2006) reuniu os principais tratamentos realizados e suas finalidades:

- *por volta de 200°C para o alívio de tensões.* Este tratamento parece melhorar também a resistência à corrosão do NiP. Muito provavelmente, o alívio de tensões residuais diminui a probabilidade de aparecimento de microtrincas;
- *por volta de 400°C para o aumento da dureza.* Este tratamento piora a resistência à corrosão do NiP devido a recristalização do níquel que leva ao surgimento de microtrincas e fissuras;
- *acima de 600°C para melhorar a resistência à corrosão .* O aumento da resistência à corrosão é devido à formação de um filme de óxido de níquel na superfície e, possivelmente, diminuir a porosidade devido à formação de uma camada de interdifusão, entre o substrato e o revestimento, que é capaz de selar os poros passantes (PANOSSIAN, 2001).

Segundo Beer (1983), o tratamento térmico a 200°C pode melhorar a resistência à corrosão do NiP e para valores de temperaturas abaixo de 200°C a resistência não é prejudicada. No entanto, entre 250°C e 300°C o NiP sofre grandes alterações estruturais (BEER, 1983). Estas alterações são devidas à precipitação de Ni₃P que se inicia por volta de 220°C (NACE, 1987). Devido à precipitação de Ni₃P, os tratamentos realizados entre 250°C e 450°C reduzem significativamente a resistência à corrosão por causa da redução de volume e surgimento de microtrincas (RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990). Portanto, os tratamentos realizados para o aumento de dureza do NiP levam à obtenção de revestimentos com baixo desempenho contra corrosão.

Segundo Cardoso (2006), para recobrimentos tratados entre 500°C e 650°C em atmosfera oxidante, a resistência à corrosão é melhorada, pois neste intervalo de temperatura ocorre a formação de camadas protetoras.

Por fim, Parker (1981 apud CARDOSO, 2006), relaciona a boa resistência à corrosão a tratamentos térmicos com temperaturas acima de 700°C. A justificativa também remete à formação de uma espessa camada de interdifusão. Em seu trabalho, o Cardoso (2006) realizou os seguintes tratamentos térmicos, como o objetivo de melhorar a resistência à corrosão:

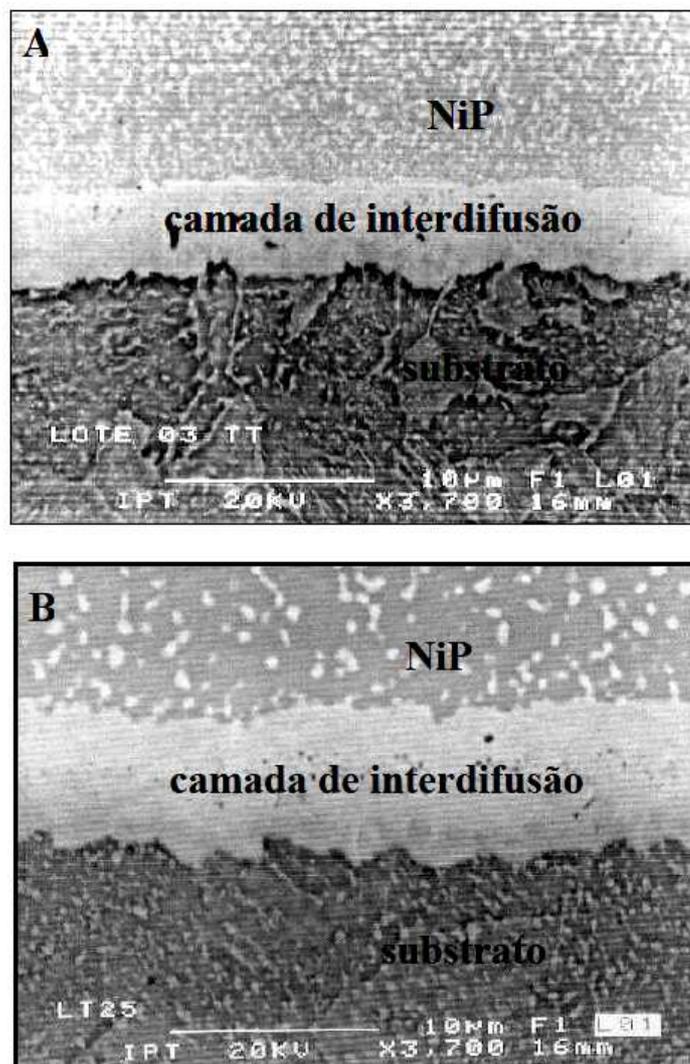
- i. Tratamento a 200°C, realizado com manutenção da temperatura durante dez horas;
- ii. Tratamentos a 600°C e 650°C, realizados segundo o seguinte procedimento:
 - aumento da temperatura até 200°C;
 - manutenção a 200°C por uma hora;
 - aumento da temperatura até 400°C;
 - manutenção a 400°C por uma hora;
 - aumento da temperatura até 600°C ou 650°C;
 - manutenção a 600°C ou a 650°C por dez horas.

Porém em seus resultados, Cardoso (2006) aponta que os tratamentos a 600°C e a 650°C foram os que deram maior contribuição ao desempenho do NiP em relação à corrosão, e atribui o fato a presença da camada de interdifusão formada entre o níquel dos revestimentos e o ferro do substrato e à resistência do filme, passivo e protetor, de óxido formado na superfície.

A atmosfera utilizada durante o tratamento pode ser inerte (a vácuo ou contendo nitrogênio) ou oxidante (ar atmosférico). Revestimentos tratados termicamente em atmosfera oxidante apresentam melhor resistência à corrosão devido à formação de óxidos de níquel fortemente aderidos à superfície. Estes selam os poros e criam uma barreira contínua e passiva à corrosão (ASTM, 1987 apud NACE, 1987).

A figura 8 apresenta o aspecto micrográfico da seção transversal de corpos-de-prova utilizados para medição da espessura da camada de interdifusão. Observa-se a formação da camada de interdifusão, entre substrato e revestimento.

Figura 8 – Micrografia (a) tratado a 600°C/10 h; (b) tratado a 650°C/10 h



Fonte:Cardoso (2006).

6. CORROSÃO

Ao falar em corrosão de metais, os autores referem-se a processos de deterioração e destruição do material devido à reação química ou eletroquímica com seu meio. Segundo Fontana e Gentil abaixo definem alguns tipos de corrosão:

- **Corrosão uniforme:** forma de corrosão mais comum, normalmente caracterizada por uma reação química ou eletroquímica que ataca de maneira uniforme toda a área superficial exposta. Ocorre dessa forma a redução da espessura do metal (FONTANA, 1986).
- **Corrosão intergranular:** ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, conhecida como corrosão sob tensão fraturante (GENTIL, 2003). Muitas falhas de aços inoxidáveis ocorrem devido à corrosão intergranular, devido à sensitização do cromo quando do aquecimento da liga (FONTANA, 1986).
- **Corrosão transgranular:** a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, ou seja, atravessando os contornos de grão. O metal ao perder suas propriedades mecânicas, torna-se altamente suscetível a fratura mediante esforços mecânicos (GENTIL, 2003).
- **Corrosão por frestas:** comum dentro de frestas ou outros pontos segregados de superfícies metálicas expostas a agentes corrosivos. Ocorre preferencialmente na presença do corrosivo em furos, superfícies vedadas, juntas e frestas entre uniões parafusadas ou rebitadas (FONTANA, 1986).
- **Corrosão por Pites:** processada em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. A corrosão por pites é uma das mais destrutivas formas de corrosão. Geralmente, devido à suas pequenas dimensões, é muito difícil sua detecção, considerando-se também que normalmente os pites estão recobertos por produto de corrosão. (FONTANA, 1986).

A figura 9 apresenta um esquema com alguns tipos de corrosão. Além dos citados acima, considerados os mais comuns, a imagem exemplifica outros casos.

Figura 9 – Formas comuns de corrosão



Fonte: ICZ ORG, 2015 - Adaptada

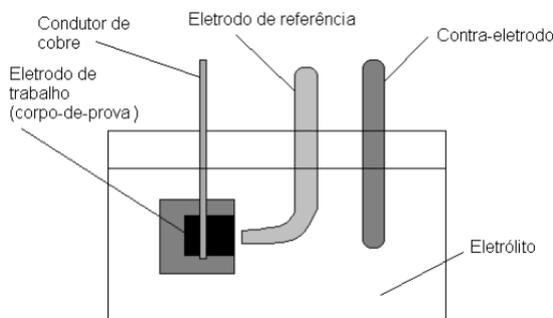
7. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Eletroquímica pode ser definida como a ciência que estuda as consequências da transferência de cargas elétricas de uma fase para outra, estuda, principalmente, a situação superficial, particularmente aquelas resultantes das propriedades elétricas da interfase. Sua vasta utilização está diretamente relacionada com a disponibilidade de ferramentas para estudos dos mecanismos de corrosão, além de fornecer dados sobre a cinética das reações de corrosão de maneira mais rápida do que as técnicas tradicionais. Pelo curto tempo de experimentação, estas técnicas são utilizadas para apoiar o meio produtivo na obtenção rápida de taxas de corrosão de metais em meios específicos e para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão, entre outros (INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA, 2016).

O potenciostato, fonte externa, é utilizado para aplicação de tensão, constante ou não, a um corpo-de-prova metálico mergulhado em um eletrólito. A tensão é uma variável independente, ao contrário das respectivas correntes geradas, e a relação entre elas é utilizado ou para determinar o comportamento da corrosão metálica ou então para estimar a resistência à corrosão (TAIT, 1994).

A figura 10 é uma representação de uma típica célula de corrosão eletroquímica de três eletrodos submersos em um eletrólito; a corrente elétrica gerada pelo potenciostato altera o potencial do eletrodo de trabalho, de seu potencial de circuito aberto a um potencial que é determinado pela magnitude da corrente potenciostática (polarização) (TAIT, 1994).

Figura 10 – Célula de corrosão eletroquímica (esquema do corpo-de-prova embutido em resina epóxi).



Fonte: Morona (2007).

7.1 Potencial de corrosão em função do tempo (OCP)

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. O teste determina o tempo necessário para que o material entre em equilíbrio com o meio eletrolítico. O potenciostato age como um voltímetro, monitorando a flutuação do potencial (Volts) ao longo do tempo. O potencial obtido após estabilização do sistema chama-se potencial de circuito aberto (E_{cor}). Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. (BERNADELLI, 2007)

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. (GOMES, 2005)

7.2 Curvas de Tafel

A curva de Tafel é obtida pelo potencial (E) x \log |corrente| fornecido pelas curvas de polarização das reações anódica e catódica. Pode-se medir experimentalmente o valor do potencial de corrosão (E_{cor}) e, para um dado valor E diferente de E_{cor} , o valor da corrente (Δi), que é a diferença entre a densidade de corrente anódica (I_a) e a densidade de corrente catódica (I_c).

Conforme Morona (2007) utilizando a condição em que velocidade do processo é controlada pela cinética da reação, pode-se empregar a equação de *Tafel*, para estabelecer a correlação corrente-potencial para um par de eletrodos:

Reação catódica:

$$\eta_c = E_c - E_c^e = -(RT / \alpha_c n F) \cdot \ln(i_c / i_c^0) \quad (5)$$

Reação anódica:

$$\eta_a = E_a - E_a^e = -(RT / \alpha_a n F) \cdot \ln(i_a / i_a^0) \quad (6)$$

Sendo que:

α_a, α_c = coeficientes de transferência de carga anódico e catódico

E_c^e, E_a^e = potenciais de equilíbrio dos processos anódico e catódico

i_c = densidade de corrente do processo catódico

i_a = densidade de corrente do processo anódico

i_{p_c} = densidade de corrente de troca do processo catódico

i_{p_a} = densidade de corrente de troca do processo anódico

R = constante universal dos gases

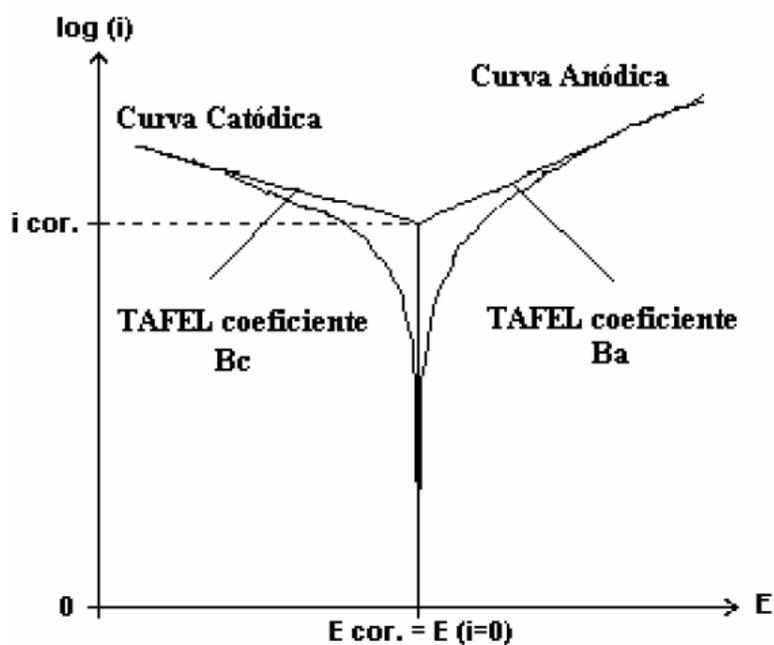
T = temperatura, em kelvin (K)

η = sobrepotencial

O diagrama é conhecido como diagrama de Tafel (Figura 11) e é uma excelente ferramenta de avaliação para os parâmetros cinéticos de corrosão.

A partir do potencial de corrosão, são realizadas duas varreduras, uma no sentido anódico e outra no sentido catódico. As relações de Tafel são aplicáveis apenas para estudos de corrosão uniforme (BRETT, 1996)

Figura 11 – Curva de Tafel



Fonte: Bard e Faulkner(1980).

8. RECOBRIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS

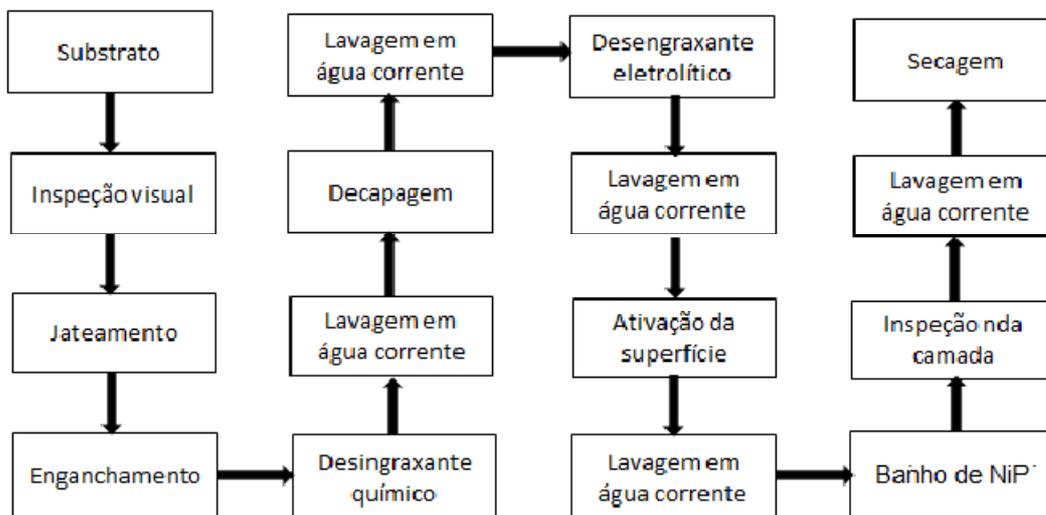
Neste capítulo são apresentados a metodologia utilizada para recobrimento NiP das amostras de aço 1020, o tratamento térmico e os resultados do trabalho de Moreira (2013). Neste trabalho avaliou-se a corrosão uniforme das amostras obtidas por Moreira (2013).

8.1 Deposição

Conforme Moreira (2013) para aplicação do recobrimento químico de NiP foi contratada a empresa Niq-Par Indústria e Comércio Ltda. localizada em São Paulo – SP. A empresa teve o cuidado de fornecer as informações sobre o procedimento, assim como imagens do processo.

Os procedimentos adotados pela Niq-Par Indústria e Comércio Ltda para o recobrimento das amostras pelo processo autocatalítico de NiP estão discriminadas no fluxograma de produção apresentado na figura 12.

Figura 12 – Fluxograma de recobrimento NiP



Fonte - Niq-Par Indústria e Comércio Ltda.

Na etapa de enganchamento as peças foram devidamente amarradas pelos furos feitos anteriormente, e após processos sucessivos de limpeza, conforme fluxograma da

figura 12, foram introduzidas no tanque de deposição de níquel químico conforme a figura 13.

Figura 13 – Amostras enganchadas para deposição de NiP



Fonte: Niq-Par Indústria e Comércio Ltda.

A composição da solução do banho foi de sulfato de níquel, hipofosfito de sódio, ácido láctico e ácido acético conforme informações da empresa contratada. Água deionizada foi utilizada durante a realização do banho com agitação contínua realizada pela bomba sopradora tipo compressor radial. O tempo de imersão das peças no banho químico foi de 75 minutos para NP1 e de 180 minutos para NP2.

A tabela 6 apresenta a composição química típica do banho químico de NiP obtidos pela Niq-Par. É importante ressaltar que a classificação baixo teor de fósforo (NP3) não foi utilizada nesse trabalho.

Tabela 6- Composição química típica nominal do banho

Classificação	Carbono	Enxofre	Chumbo	Fósforo	Níquel
Alto Fósforo	0,02%	0,05%	-	11,00%	88,93%
Médio Fósforo	0,03%	0,05%	0,05%	7,00%	92,87%
Baixo Fósforo	0,02%	0,05%	-	3,00%	96,93%

Fonte - Niq-Par Indústria e Comércio Ltda - Adaptada.

8.2 Tratamento Térmico

8.2.1 Tratamento térmico no forno mufla - endurecimento por precipitação

Moreira (2013) realizou em forno elétrico tubular com atmosfera circulante modelo mufla Heraus BRL-200, figura 14, o tratamento térmico com objetivo de aumentar a dureza das amostras. As temperaturas de tratamento utilizadas foram iguais a 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C e com variações de tempo de 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Após o tratamento térmico, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas ao ar, com o cuidado de manter o ambiente sem umidade excessiva. Após o término, foram observadas na superfície das amostras, manchas de oxidação.

Figura 14 - Forno de circulação de ar forçado.



Fonte: Moreira (2013)

8.2.2 Tratamento térmico no forno a vácuo.

Após análise dos resultados de dureza por Moreira (2013), as amostras com valores expressivos foram selecionadas e tratadas termicamente com as mesmas condições de tempo e temperatura do tratamento no forno Mufla.

O tratamento térmico de precipitação foi realizado a vácuo, no forno, modelo *Workhorse Vacuum Furnace*, pertencente ao CDTN-MG (figura 15). O resfriamento das amostras ocorreu ao ar livre.

Figura 15 - Forno a vácuo, modelo *Workhorse Vacuum Furnace* – CDTN – MG.



Fonte: Moreira (2013)

8.3 Análise química das amostras

Utilizou-se o instrumento EDX 720, marca *Shimadzu* e o colimador de 10mm, do DEMAT/CEFET-MG, para detectar a presença de elementos no filme depositado, por meio do ensaio do FRX. A análise de fluorescência de raios X (FRX) do recobrimento confirmou a presença de níquel e de fósforo nos recobrimentos com traços de ferro e silício (Tabela 7).

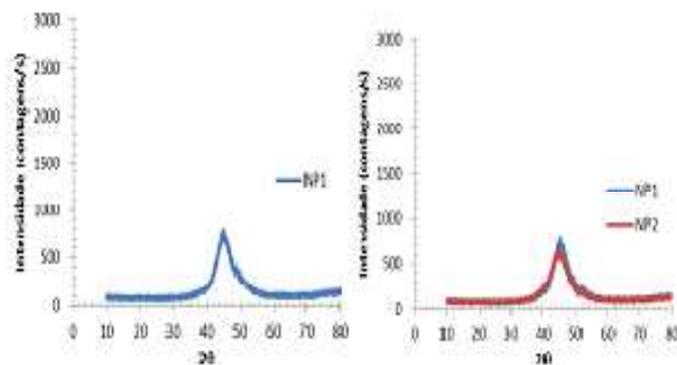
Tabela 7 - Resultado da análise química obtido no ensaio de fluorescência de raios

%	Ni	P	Fe
NP1	92%	7%	1%
NP2	87%	11%	2%

Fonte: Moreira (2013)– Adaptada.

A análise de difração de raios X (DRX) mostra que o revestimento como depositado é formado por uma mistura de duas fases uma cristalina e outra amorfa, constituída de uma fase de níquel Ni(β) (reflexão $2\Theta = 45^\circ$) e por uma solução sólida não cristalina (fase γ). Assim os recobrimentos após deposição apresentam uma estrutura com predominância amorfa com características análogas para as amostras NP1 e NP2 (Figura 16).

Figura 16 – Difratoograma de Raio-X dos revestimentos como depositado (NP1 e NP2)

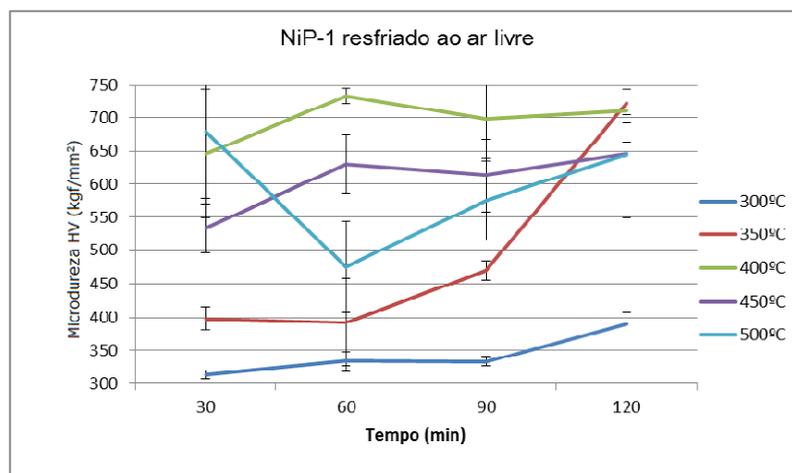


Fonte: Moreira(2013).

8.4 Ensaio de microdureza

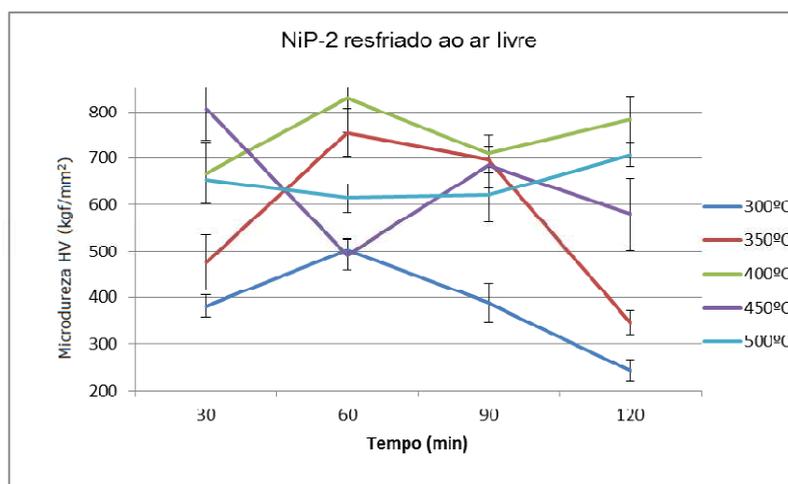
Os ensaios de microdureza Vickers (HV) foram realizados no laboratório da PUC-MG/Contagem, com microdurômetro modelo *HMV – SHIMADZU*, com carga de 0,098N (10gf) de acordo com a norma ASTM E384-73. Foram realizadas 5 (cinco) leituras em cada amostra. A microdureza encontrada para os recobrimentos sem tratamento térmico foi de 229HV para NP1 e 262HV para NP2, portanto, a amostra com maior teor de fósforo apresentou dureza mais elevada. A figura 17 apresenta o resultado de dureza do NP1 após tratamento térmico no forno Mufla, enquanto a figura 18 mostra os resultados para as amostras de teor NP2.

Figura 17 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP1



Fonte: Moreira(2013).

Figura 18 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP2.



Fonte: Moreira(2013).

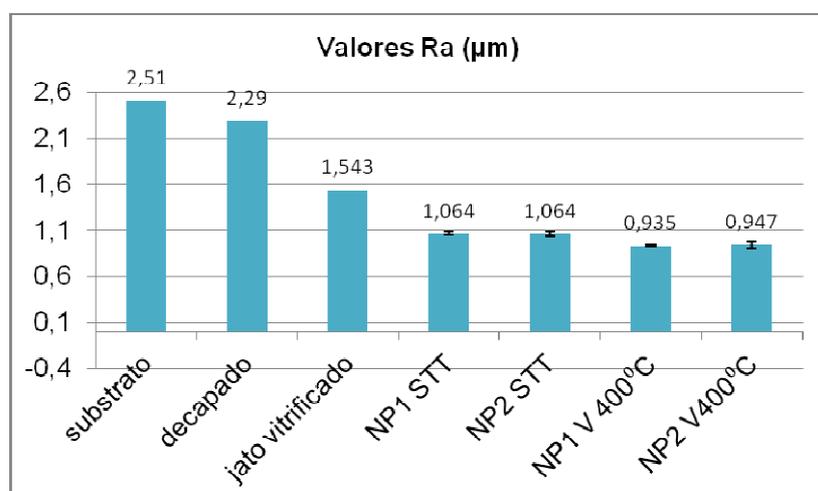
Por meio da análise dos gráficos, é possível observar que os melhores resultados de dureza, foram encontrados para as amostras tratadas termicamente a 400°C.

8.5 Teste de rugosidade superficial

Foi utilizado o rugosímetro modelo *Roughness Tester Time Group TR 210* do Laboratório de Metrologia da PUC-MG/Contagem, com 5 leituras em cada condição das amostras, utilizando a média aritmética (Ra) com parâmetros selecionados de *cut off* 2,5.

A figura 19 mostra os resultados da média aritmética (Ra) de 5 medidas da rugosidade para as etapas de preparação das amostras, do recobrimento como depositado e das amostras tratadas no forno a vácuo. Importante salientar, que para as amostras do substrato, decapada e após jato vitrificado, o desvio padrão foi insignificante, impossibilitando a sua representação gráfica. Verificou-se que as amostras com recobrimento níquel fósforo apresentaram menor rugosidade quando comparada à do substrato, e que ainda ocorreu um decréscimo desses valores com a realização do tratamento térmico.

Figura 19 - Gráfico de valores de rugosidade em Ra (μm).



Fonte: Moreira (2013).

9. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia proposta para avaliação da corrosão uniforme de um aço ABNT 1020 recoberto com NiP e submetido à um tratamento de precipitação a 400°C. As amostras foram cedidas pelo Professor Antônio Moreira Moreira, já previamente submetidas ao processo de deposição química e de tratamento térmico.

9.1 Material

O aço ABNT 1020 usado como substrato, para deposição química de NiP, possuía dimensões de 51mm de comprimento x 51mm de largura x 3mm de espessura.

Foram utilizadas para a realização dos ensaios de corrosão uniforme, além do substrato de aço ABNT 1020, amostras recobertas com NP1 e NP2 (com teores de 7% e 11%, respectivamente) sem e com tratamento térmico a 400°C para endurecimento por precipitação.

As peças precisaram ser cortadas, uma vez que havia poucas amostras disponíveis para os ensaios de corrosão uniforme. Como nos experimentos a área é uma variável presente nos cálculos de taxa de corrosão, com o auxílio de um paquímetro digital, foram extraídas as medidas apresentadas na tabela 7, assim como o peso de cada amostra.

O corte foi realizado na máquina de corte *Struers*, figura 20, que possibilita por meio da programação CNC, um corte preciso e com rebarbas desprezíveis nas faces seccionadas. Tal fato possibilitou uma maior garantia da eficiência do embutimento, uma vez que foram minimizadas possíveis fretas.

Figura 20- Máquina de corte Struers

Fonte - elaboração própria.

Tabela 7 - Identificação das amostras: peso e dimensão

Amostra	Área (cm²)	Peso (g)
AÇO 1020 -1	2,95	6
AÇO 1020 -2	2,95	6
AÇO 1020 -3	2,95	6
NP1 - 1 SEM T.T	2,69	6
NP1 - 2 SEM T.T	2,89	6
NP1 - 3 SEM T.T	2,94	7
NP2 - 1 SEM T.T	2,95	5
NP2 - 2 SEM T.T	2,95	6
NP2 - 3 SEM T.T	2,97	6
NP1 - 1 COM T.T	2,96	5
NP1 - 2 COM T.T	2,97	5
NP1 - 3 COM T.T	2,94	6
NP2 - 1 COM T.T	2,94	6
NP2 - 2 COM T.T	2,96	6
NP2 - 3 COM T.T	2,97	7

Fonte: da própria autora

9.2 Embutimento

Foram realizadas mais de uma tentativa, até que fosse encontrado um corpo de prova adequado ao experimento. A maior dificuldade, no caso específico, das amostras com recobrimento de níquel fósforo utilizadas, é que após o corte realizado, as

superfícies laterais do aço 1020, ficaram expostas. Tal fato inviabiliza o uso direto das amostras como eletrodo de trabalho nos testes com uso do potenciostato.

A primeira tentativa de elaboração do corpo de prova iniciou-se com a realização da brasagem de um fio de cobre na face oposta ao ensaio de corrosão, com o objetivo de realizar o contato elétrico e conseqüentemente favorecer a montagem da célula de corrosão. Posteriormente, realizou-se o embutimento a frio com resina epóxi. Para isso, durante o embutimento, os corpos de prova foram colocados em uma câmara de vácuo (Figura 21) para a remoção de bolhas de ar. Mesmo assim foi possível observar bolhas de ar próximo ao metal recoberto. Além de pontos de corrosão, e escurecimento, provavelmente devido à solda realizada. Como este método não apresentou confiabilidade optou-se por não utilizá-lo.

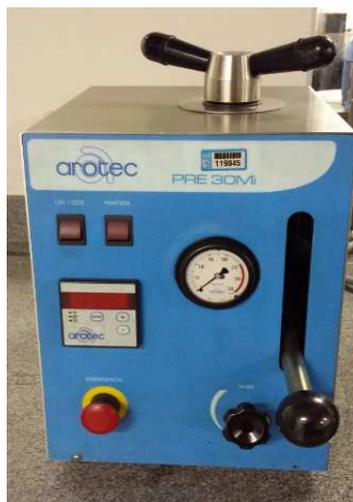
Figura 21 - Amostras soldadas em processo de embutimento a vácuo



Fonte - elaboração própria.

A segunda tentativa foi a realização de um embutimento a quente, objetivando um melhor controle sobre as frestas. O embutimento foi realizado na PRE 30Mi Arotec, ilustrada na figura 22, no Laboratório de Metalografia do CEFET-MG. Após a realização do embutimento, foram feitos furos com uma broca de 6 mm na resina. O furo foi realizado com muito cuidado, até perceber o contato da broca com o metal. Foi realizado o acabamento do furo com uma fresa, também de 6 mm.

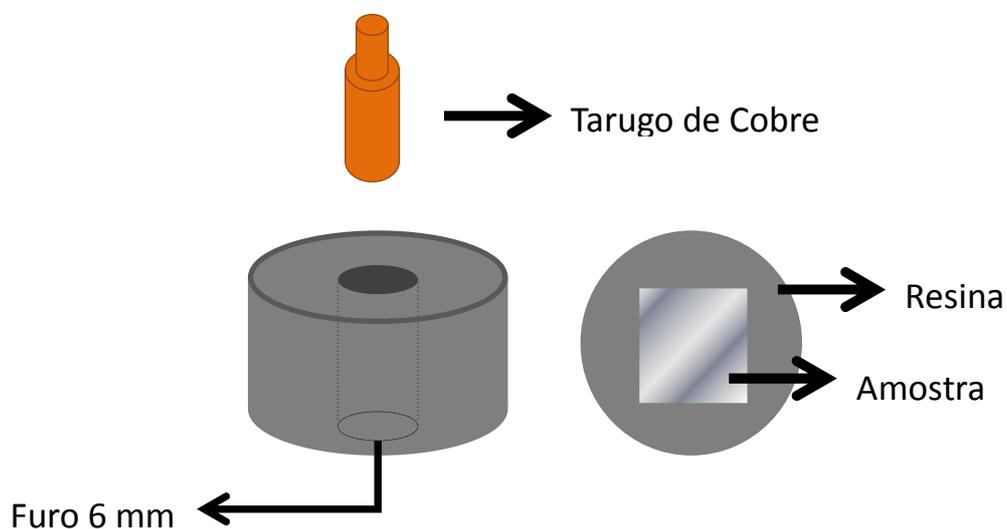
Figura 22 - Máquina de embutimento a quente PRE 30MiArotec



Fonte - elaboração própria.

Esse procedimento, ilustrado na figura 23, possibilitaria conectar o metal de análise a um tarugo de cobre usinado. Esse tarugo por sua vez, seria o responsável pelo contato com o potenciostato.

Figura 23 - Esquema corpo de prova com furo e tarugo de cobre



Fonte - elaboração própria.

Nos primeiros testes, foi possível perceber, que o contato não estava acontecendo, mediante as oscilações padronizadas encontradas nas medidas de OCP.

Dessa forma, optou-se pela utilização de uma pasta de prata, para garantir a condutividade entre a amostra e tarugo. Confirmou-se o sucesso do contato, e dessa forma usou-se esse método de embutimento e montagem nas demais amostras. A pasta de prata utilizada foi a *Thermal Silver* da Implastec.

9.3 Meio Eletrolítico

Segundo Duncan (1981), as causas da corrosão indesejada podem estar relacionadas a diferenças de: composição do petróleo; concentração de sais e gases envolvidos no meio; temperatura; pressão; reologia dos fluídos e dos diferentes tipos de revestimento de NiP. O autor ainda considera os efeitos diferentes dos ambientes de exposição. No caso de tubos petrolíferos em águas profundas o ambiente externo, diretamente em contato com a água do mar, tem como agentes corrosivos seus vários sais. Dessa forma, o meio eletrolítico escolhido para o ensaio foi uma solução de NaCl 5%, objetivando a simulação de uma peça exposta à água do mar. As principais soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos para avaliar o desempenho dos revestimentos de NiP são:

- Soluções salinas (principalmente NaCl);
- Soluções alcalinas (principalmente de NaOH);
- Soluções ácidas (HCl, H₂SO₄ e HNO₃ diluídos ou soluções salinas contendo CO₂ e H₂S).

Utilizou-se como eletrólito uma solução de NaCl 5%, sendo esta solução preparada a partir de NaCl de alta pureza e água destilada.

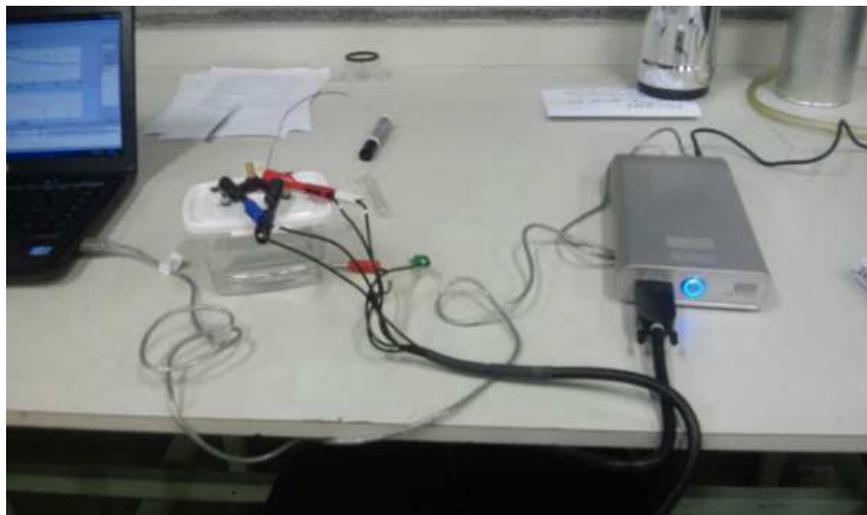
9.4 Ensaio - Taxa de Corrosão

Os ensaios foram feitos no Potenciostato *Vertex.100mA.EIS - 1MHz*, figura 24. O eletrodo de referência utilizado foi o RE-1B Ag/AgCl, para meios aquosos com 80mm de comprimento e 6mm de largura com junção de vidro. O mesmo possui como eletrólito uma solução de 3M de NaCl. O contra eletrodo usado foi de platina espiralado com 23 cm de comprimento e 0.5 mm de espessura.

A análise de Tafel foi realizada no software *Ivium*, pelo modo de seleção de pontos manuais. O mesmo permite escolher quatro pontos, para a determinação de duas

retas tangentes à curva, conforme figura 25. Ao inserir os valores de densidade da amostra e tamanho, foi possível obter o valor de taxa de corrosão em milímetros por ano, além dos coeficientes β e α .

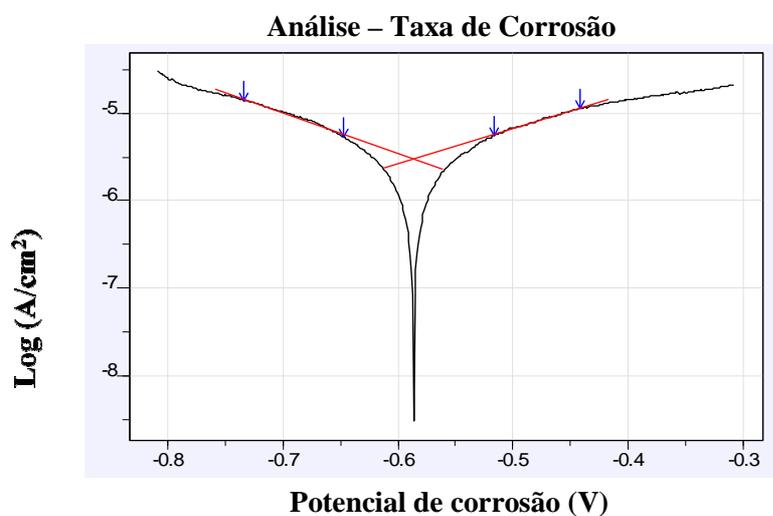
Figura 24 - Potenciostato Vertex e célula eletroquímica



Fonte - elaboração própria.

O ensaio foi realizado, com base na norma ASTM G5-94. A região de varredura variou de -0,25 a 0,25 V, a partir da referência de OCP, pré-determinado pelo ensaio Ecor x tempo, medida durante 1000s. Esse tempo foi determinado após a realização de vários testes, no qual buscou-se a estabilização do sistema com uma oscilação inferior a 5mV.

Figura 25 - Representação da análise da taxa de corrosão pelo Ivium Software – Amostra de Aço 1020



Fonte - elaboração própria.

A interseção, formada pelas tangentes definidas pelas curvas anódicas e catódicas, indica o potencial de corrosão da amostra.

9.5 Macrografia

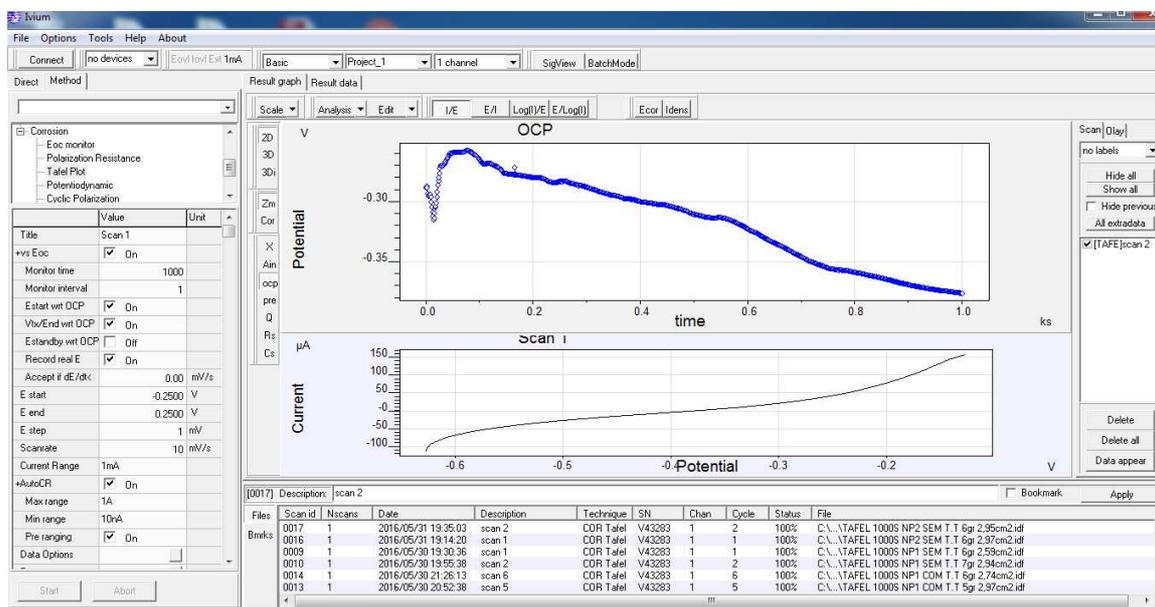
Para uma análise da superfície, realizou-se a macrografia antes e após o ensaio, para todas as amostras. O ensaio macrográfico teve como objetivo verificar a eficiência do embutimento e a presença ou ausência de pites e manchas de corrosão. A Lupa utilizada foi a *Metrimpex / PZO – Labimex*.

10. RESULTADOS

10.1 OCP e Curvas de Tafel

A figura 26 refere-se a um dos ensaios realizados. No primeiro gráfico, tem-se a medida de OCP e no segundo a leitura da variação de potencial durante a passagem de corrente.

Figura 26 - Imagem tela Software Ivium – Tafel Plot – NP2 Sem Tratamento Térmico

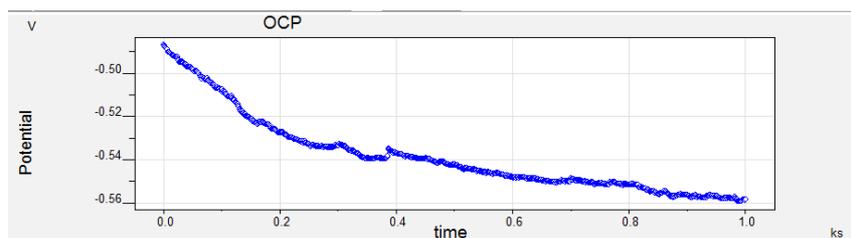


Fonte - elaboração própria.

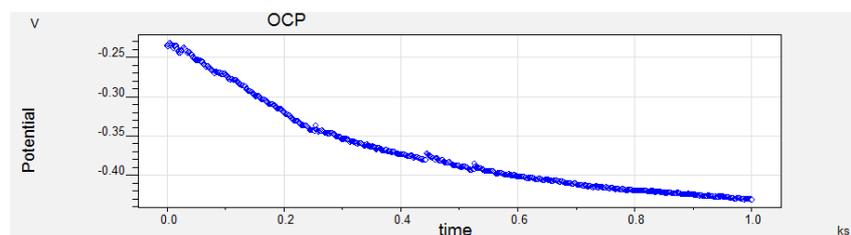
A figura 27 mostra os valores de potencial de circuito aberto encontrados para as cinco amostras mais representativas em cada grupo. Verificou-se que ocorreu uma queda do potencial de corrosão durante o tempo, de 1000s, para todas as amostras.

Figura 27 – Gráficos de Potencial de Circuito Aberto

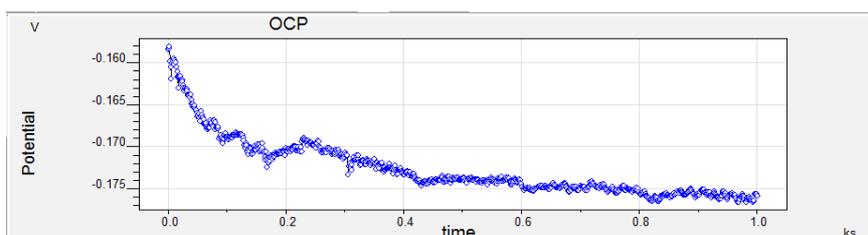
AÇO 1020



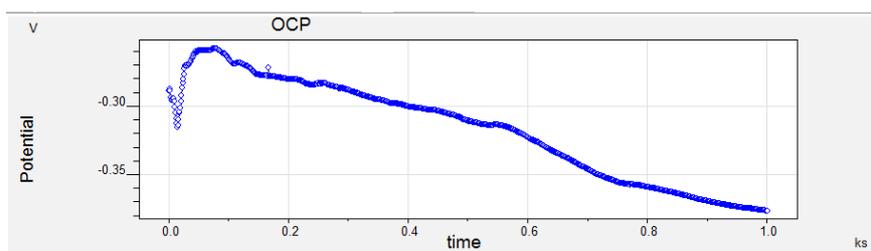
NP1 COM TRATAMENTO TÉRMICO



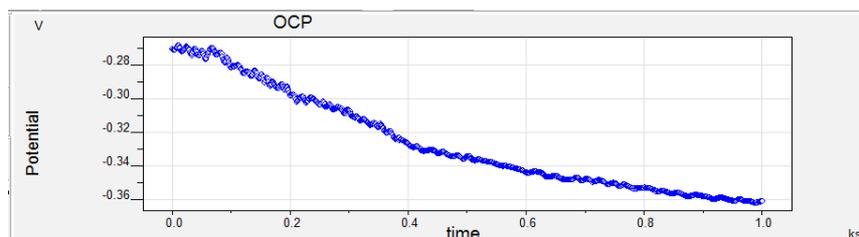
NP1 SEM TRATAMENTO TÉRMICO



NP2 SEM TRATAMENTO TERMICO



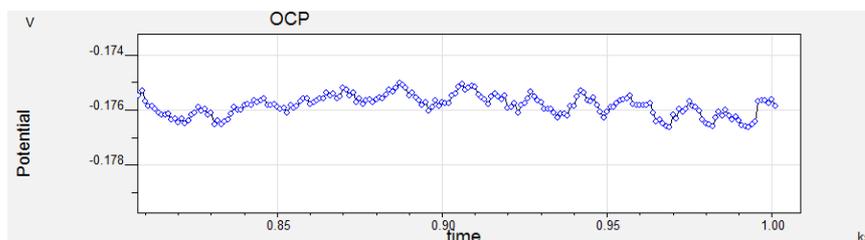
NP2 COM TRATAMENTO TERMICO



Fonte – elaboração própria.

A figura 28 corresponde a uma ampliação do teste NP1 sem tratamento térmico. A mesma comprova que foi alcançada a estabilidade do sistema, uma vez que a variação entre os potenciais é menor que 2 mV. Pode-se afirmar que o tempo foi suficiente para alcançar o equilíbrio entre potenciais anódicos e catódicos durante os ensaios.

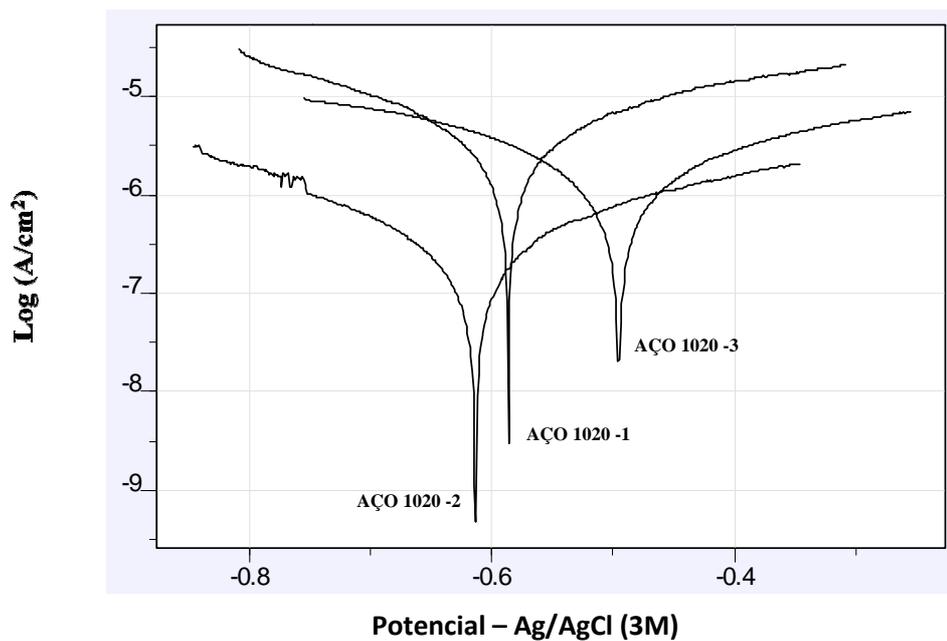
Figura 28 - Ampliação do gráfico de Potencial de Circuito Aberto – NP1 SEM T.T



Fonte – elaboração própria.

Como descrito anteriormente, os testes foram feitos em triplicatas para cada um dos cinco grupos de amostras. As figuras 29 a 33 e tabelas de 08 a 12 apresentam os resultados encontrados, de acordo com o ensaio parametrizado.

Figura 29 – TAFEL - Amostras AÇO 1020



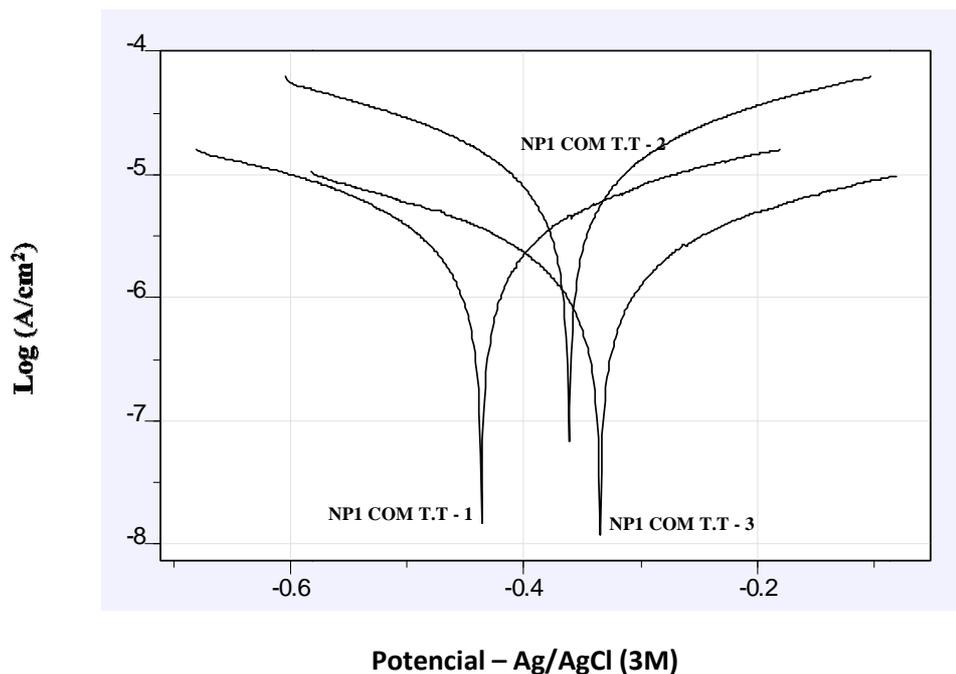
Fonte – elaboração própria.

Tabela 8 - Análise de Tafel - Amostras AÇO 1020

	AÇO 1020 -1	AÇO 1020 -2	AÇO 1020 -3
E. cor V	-0,5860	-0,6156	-0,4877
i cor. A	3,04E-03	1,92E-7	1,47E-03
I cor. A/cm²	1,03E-03	6,51E-8	4,97E-04
Rp Ohm	1,65E+07	2,05E+08	4,26E+07
ba V/dec	0,250	0,189	0,301
bc V/dec	0,215	0,175	0,274
Taxa corrosão (mm/ano)	0,002595	0,0001638	0,00125

Fonte – elaboração própria.

Figura 30 – Tafel – NP1 com Tratamento Térmico



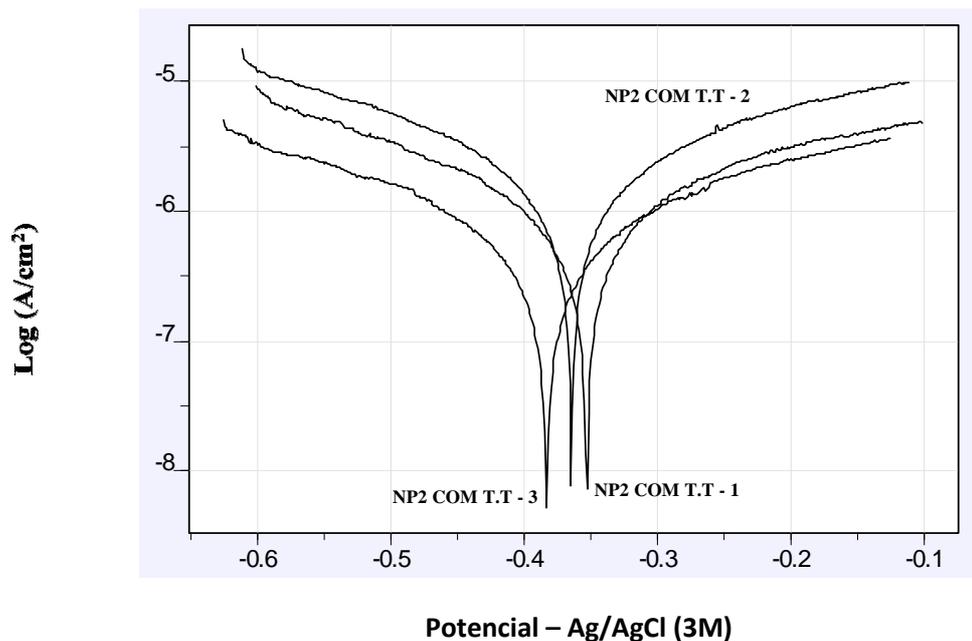
Fonte – elaboração própria.

Tabela 9 - Análise de Tafel – Amostras NP1 com Tratamento Térmico

	NP1 - 1 COM T.T	NP1 - 2 COM T.T	NP1 - 3 COM T.T
E. cor V	-0,4350	-0,3660	-0,3353
i cor. A	2,70E-03	9,43E-03	1,69E-03
I cor. A/cm²	9,35E-04	3,18E-03	5,76E-04
Rp Ohm	2,32E+07	6,53E+03	3,83E+07
ba V/dec	0,288	0,285	0,297
bc V/dec	0,289	0,282	0,300
Taxa corrosão (mm/ano)	0,001718	0,00583	0,001057

Fonte – elaboração própria.

Figura 31 - Tafel - NP2 com Tratamento Térmico



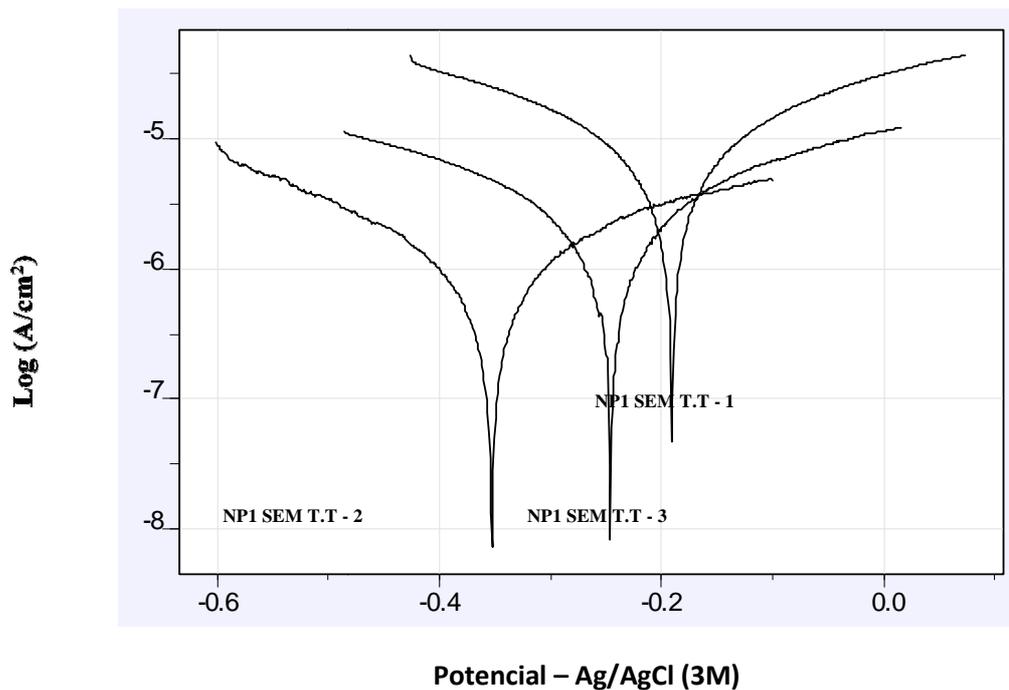
Fonte – elaboração própria.

Tabela 10 - Análise de Tafel - Amostras NP2 com Tratamento Térmico

	NP2 - 1 COM T.T	NP2 - 2 COM T.T	NP2 - 3 COM T.T
E. cor V	-0,3656	-0,3534	-0,3780
i cor. A	1,75E-03	7,23E-04	5,82E-7
I cor. A/cm²	5,93E-04	2,44E-04	1,97E-04
Rp Ohm	3,49E+07	6,68E+07	1,04E+08
ba V/dec	0,295	0,230	0,275
bc V/dec	0,267	0,215	0,281
Taxa corrosão (mm/ano)	0,00109	0,0005384	0,0005056

Fonte – elaboração própria.

Figura 32 - TAFEL NP1 sem Tratamento Térmico



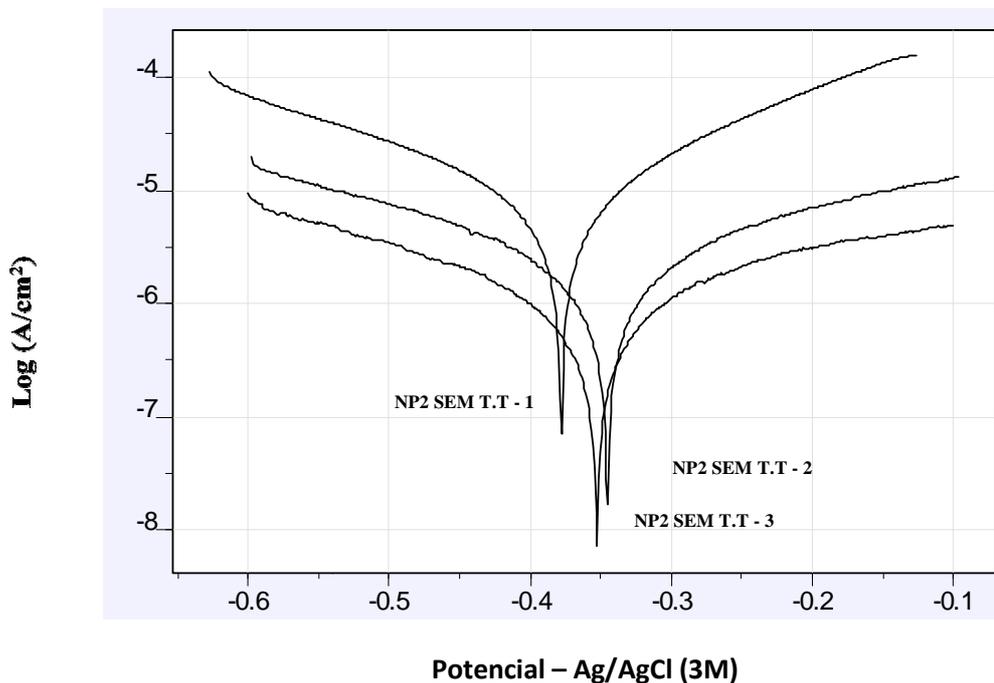
Fonte – elaboração própria.

Tabela 11– Análise de Tafel - Amostras NP1 sem Tratamento Térmico

	NP1 - 1 SEM T.T	NP1 - 2 SEM T.T	NP1 - 3 SEM T.T
E. cor V	-0,2470	-0,3614	-0,3164
i cor. A	1,78E-6	9,53E-04	9,53E-04
I cor. A/cm²	6,62E-04	3,30E-04	3,24E-04
Rp Ohm	3,08E+07	6,43E+07	6,43E+07
ba V/dec	0,253	0,317	0,317
bc V/dec	0,253	0,254	0,254
Taxa corrosão (mm/ano)	0,001459	0,0007267	0,0007143

Fonte – elaboração própria.

Figura 33 - TAFEL NP2 sem Tratamento Térmico



Fonte – elaboração própria.

Tabela 12 - Análise de Tafel- Amostras NP2 sem Tratamento Térmico

	NP2 - 1 SEM T.T	NP2 - 2 SEM T.T	NP2 - 3 SEM T.T
E. cor V	-0,3517	-0,3791	-0,3571
i cor. A	2,04E-03	8,23E-03	2,47E-03
I cor. A/cm²	6,90E-04	2,79E-03	6,86E-04
Rp Ohm	2,92E+07	5,44E+03	2,86E+07
ba V/dec	0,286	0,183	0,273
bc V/dec	0,262	0,237	0,259
Taxa corrosão (mm/ano)	0,001521	0,006151	0,001511

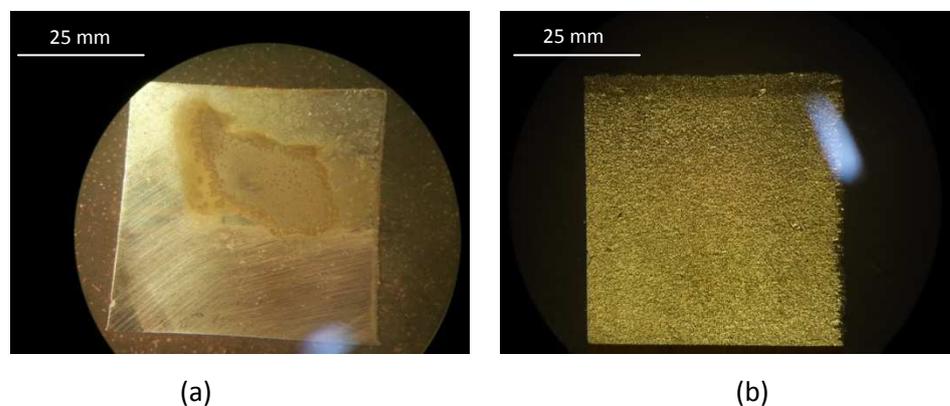
Fonte – elaboração própria.

10.2 Macrografia

Com o objetivo de confirmar a ausência de frestas de embutimento e aspecto da amostra após o ensaio de corrosão eletroquímica na figura 34. Foi possível observar que o aço sofreu corrosão visível, à esquerda, enquanto a amostra recoberta com Níquel Fósforo permaneceu sem traços de corrosão. Repetiu-se o ensaio macrográfico para mais de uma amostra recoberta e não foram encontrados sinais de corrosão.

Figura 34 - Macrografia das peças pós ensaio eletroquímico de corrosão.

Aço 1020; (b) Aço 1020 recoberto com NiP



Fonte – elaboração própria.

Visualmente, a amostra recoberta mostrou-se com maior resistência à corrosão, justificando e reforçando o uso do recobrimento para aumento dessa propriedade.

10.3 Análise e discussão dos resultados

Com o objetivo de facilitar a comparação entre os valores encontrados, foi considerada a média calculada dentre os resultados de cada amostra.

Esse tratamento foi realizado para a taxa de corrosão e para os valores de potencial. Seguem também, desvios padrões devidamente calculados, para verificar a reprodutibilidade dos ensaios. Todos os resultados encontram-se resumidos na tabela 14.

Tabela 14 – Análise estatística dos resultados obtidos

	Média Taxa de Corrosão	Desvio Padrão Taxa de Corrosão	Média Potencial de Corrosão	Desvio Padrão Potencial de Corrosão
AÇO 1020	0,0013	0,0012	-0,5631	0,0690
NP1 COM T.T	0,0029	0,0026	-0,3788	0,0511
NP2 COM T.T	0,0007	0,0003	-0,3657	0,0123
NP1 SEM T.T	0,0010	0,0004	-0,3233	0,0660
NP2 SEM T.T	0,0031	0,0027	-0,3608	0,0158

Fonte – elaboração própria.

Cardoso (2006) cita que a maioria das referências encontradas são antigas e apresenta um resultado do trabalho dos autores Balaraju e Seshadri (1999). Estes realizaram testes com amostras de Aço-carbono e aço recoberto com NiP (teor de fósforo entre 10% e 11%). O meio eletrolítico utilizado foi NaCl 5%, permitindo uma comparação direta aos resultados encontrados. Apesar de antigos, os resultados são coerentes aos encontrados no trabalho atual. Dessa forma, são apresentados a seguir:

Quadro 8 – Ecor obtido por extrapolação de Tafel em solução de NaCl 5%

Eletrodo	E corr
Aço-carbono	-0,65
NiP (10%P a 11%P)	-0,32

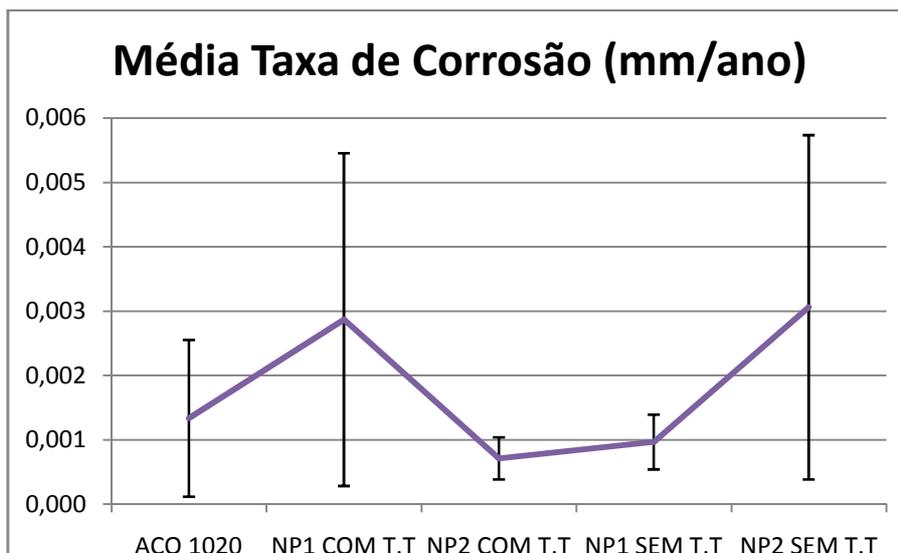
Fonte – Cardoso, 2006

Os valores encontrados são semelhantes aos apresentados pelos autores. O aço 1020 teve valor médio de Ecor igual a -0,56. A diferença entre os resultados pode estar atribuída ao teor de carbono das amostras utilizadas, uma vez que o autor não cita a porcentagem de carbono das amostras estudadas e quais foram os eletrodos utilizados.

Para as amostras de NiP, os valores encontrados de Ecor variaram entre -0,32 a -0,38 V, valores próximos ao trabalho referenciado, no quadro 8.

Para os valores de taxa de corrosão, encontrou-se uma variação significativa dos resultados. Tal fato pode ser visualizado a seguir, na figura 35.

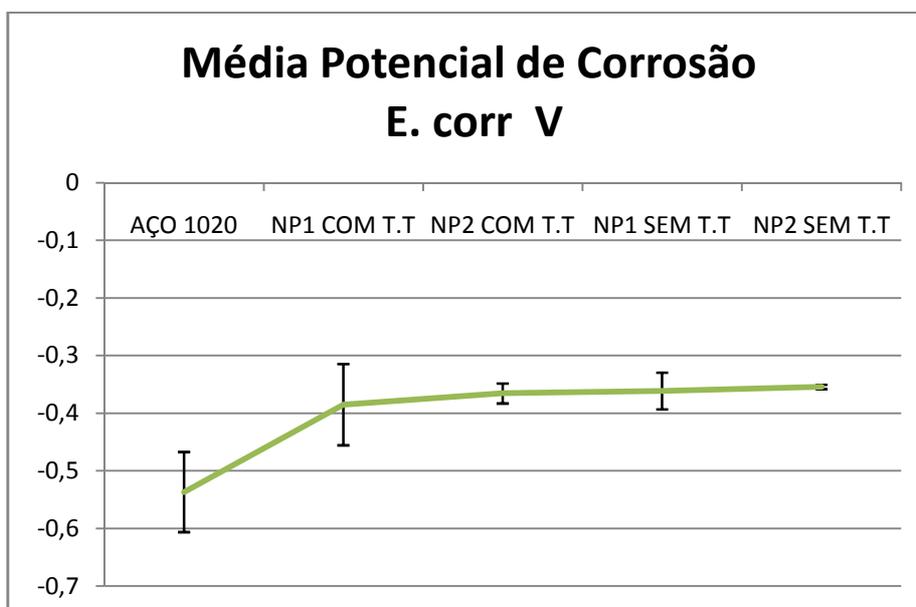
Figura 35 - Taxa de corrosão (mm/ano) x Amostra



Fonte – elaboração própria.

Já para os valores de potencial de corrosão encontrados, foi possível observar uma maior coerência dentre os ensaios. Confirmando que as amostras do mesmo grupo apresentaram um desvio padrão pequeno. Os resultados podem ser observados, na figura 36.

Figura 36 - E cor (V) x Amostra



Fonte – elaboração própria.

A figura 36 permite uma análise sobre os ensaios realizados e fornece resultados mais confiáveis, quando comparados aos de taxa de corrosão.

Dentre as amostras recobertas, a variação de potencial de corrosão ficou entre -0,32 a -0,38 V. Isso mostra que o tratamento térmico e o teor de fósforo não apresentam influência na resistência à corrosão.

Ao analisar os resultados apresentados na figura 36, é possível perceber que o comportamento encontrado apresenta coerência, uma vez que, o menor potencial de corrosão foi o das amostras de substrato, seguidas das amostras com recobrimento tratadas termicamente.

De acordo com autores Cardoso (2006), Beer (1983) e Nace (1987), o tratamento térmico a 400°C não é favorável ao aumento da resistência à corrosão, devido à precipitação de Ni₃P. Essa precipitação diminui o volume e causa a formação de microtrincas. Porém este é o principal pós-tratamento utilizado para aumento da dureza das peças recobertas com NiP. A temperatura usual de tratamento térmico para aumento da resistência à corrosão é na faixa de 600°C a 700°C, devido ao surgimento de uma camada de interdifusão que permite o fechamento dos poros passantes (PANOSSIAN, 2001).

Em relação ao teor de fósforo, o esperado era que quanto maior o teor de fósforo, melhor a resistência à corrosão do NiP, devido às modificações microestruturais provenientes ao aumento desse teor (RAJAM;RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990; DUNCAN, 1996).

Duncan atribui à baixa resistência de teores medianos, entre 4,5%P e 11%P, a existência de regiões com diferentes composições (fases β e γ) são capazes de formar células de corrosão.

Esse trabalho apresentou resultados contraditórios às referências citadas acima, uma vez que, tanto o tratamento térmico de endurecimento por precipitação realizado à 400°C, como o percentual de fósforo (7% e 11%P) não afetaram a resistência à corrosão das amostras com recobrimento de níquel fósforo.

11. CONCLUSÃO

Por meio do trabalho realizado, podem ser destacadas algumas informações relevantes, citadas a seguir:

- As amostras, dentro de um mesmo grupo, apresentaram comportamento semelhante ao que se refere ao potencial de corrosão Ecor;
- O embutimento a quente mostrou-se eficiente para a realização do ensaio eletroquímico. O uso da pasta de prata garante o contato elétrico sem a necessidade de realização de solda.
- Os ensaios de Tafel apresentaram gráficos condizentes ao esperado, mostrando que as amostras de substrato puro apresentam comportamento mais anódico, enquanto às recobertas apresentam comportamento mais catódico;
- A técnica parametrizada pelos pré-testes foi eficiente para a realização do ensaio de corrosão uniforme.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, J.S. Autocatalytic nickel processes. **Advanced Materials and Processes**, v. 12, p. 21-23, 1996.
- ALEKSINAS, M. Troubleshooting electroless nickel plating solutions. In: MALLORY, G. O.; HADJU, J. B (Eds). **Electroless Plating: fundamentals and applications**. Orlando: AESF, 1990. p. 101-109.
- ALERTI, E. L. **Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão de pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas**. Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2004
- ALERTI, E. L. **Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão de pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas**. Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2004
- ASM HANDBOOK COMMITTEE. Electroless nickel plating. **Metals handbook: surface engineering**, American Society for Metals, v. 5, p 291, 1994.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1997. **B733**: standard specification for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus coatings on Metal. Philadelphia. 11 p.
- BAUBRAND, D., DURKIN, B. Automotive applications of electroless nickel. **Metal Finishing** v.96, n.5, p.29, 22-24, 1998.
- BEER C.F. **The effect of heat treatment on the corrosion resistance of electroless-phosphorus deposits**. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 3., May 1983, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1983. 23 p.
- BERNADELLI, A. E. **Tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma do aço ferramenta inoxidável 15-5 PH**. Dissertação (PPGEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- CARDOSO, Cristiano. **Revestimento de níquel químico para proteção contra corrosão**. São Paulo: 2006. 276p. 2006.
- COLPAERT, H., **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**, 4. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2008. cap 1. p.2-3.
- COTTIS, R. A. An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type. **Corrosion**, NACEExpo 2008, n.6432, 2006.
- CZICHOS, H. and HABIG, K. H.,1992, **Tribologie Handbuch – Reibung und Verschleiß**. Vieweg Verlag: Braunschweig, 560 p.
D1654: standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments. Philadelphia. 3 p.
- DAS, L.; CHIN, D. T.; EVARTS, G. L.; ZELLER III, R. L. Electrochemical porosity measurement of electroless nickel coatings on ferrous substrates. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 84, n. 9, p. 66-73, July 1997.

- DEL, W. **Electroless nickel plating**. Berlin: Finishing Publication, 1991. 320 p.
- DENG H., MÖLLER P. Effects of pretreatment on the structure and properties electroless nickel coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 81, n. 3, p. 73-77, May 1994.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG - DIN. 1988. **DIN 50 966**: autocatalytic nickel-phosphorus coatings on metal in technical applications. Berlin. 5 p.
- DUNCAN, R. N. Corrosion resistance of high-phosphorus electroless nickel coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 73, n. 7, p. 52-57, July 1986.
- 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.
- ETT, R.H. **Deposição de metais para fins técnicos**. Apostila do curso de Galvanoplastia. 9.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies, 1995.
- FONTANA, M.G. **Corrosion engineering**. Ed. McGraw-Hill, 3rd ed., 1986.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 4. ed., 2003.
- GUTZEIT, G.; MAPP, E. T. ‘Kanigen’ chemical nickel plating. **Corrosion Technology**, London, v. 3, n. 10, p. 331-336, Oct. 1956.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. - ISO 2003. **ISO 4527**: metallic coatings: autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings: specification and test methods. Geneva. 22 p.
- JACOMINE, L. **Efeito de parâmetros de produção de recobrimentos de níquel químico sobre a resistência ao desgaste abrasivo**, 148 f. 2004. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- JOHNSON, J. A.; MORRIS, H. L. A study of some variables affecting corrosion resistance of engineering electroless nickel coatings. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...**Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 21 p.
- KAEFER, L. F. **Análise de comportamento eletroquímico de revestimentos de carbeto de tungstênio cimentados obtidos por aspersão térmica**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, 2004.
- KUNCES, D. Maintenance of solutions and operating conditions. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 27 p.
- LAITINEN, G. A. A survey commercially available EN plating baths. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 7 p.
- LIU, R.; GAO, C.; YANG, J. High corrosion-resistant and long-life-span electroless nickel process. **Metal Finishing**, Hackensack, v. 100, n. 3, p. 34-37, May 2002.

MALLORY, G. O. Electroless nickel myths and facts. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 7 p.

MOREIRA, A. N. **Caracterização das propriedades mecânicas dos recobrimentos de NiP aplicado ao aço ABNT 1020.** 120f. 2013. Dissertação (Mestrado), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

NACE International Publication 6A287. **Technical Committee Report of NACE**

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v.2, cap. 5. 566 p.

PANOSSIAN, Z. Ligas estanho/chumbo eletrodepositadas - aplicabilidade e principais propriedades. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 109, p. 22-26, set 2001.

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

Princeton applied research, Analytical Instrument Division. Application Note – 133. New Jersey, U.S.A., 1977.

RAJAM, K. S., RAJAGOPAL, I., RAJAGOPALAN, S. R. Phosphorus content and heat treatment effects on the corrosion resistance of electroless nickel. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 77, n. 9, p. 63-66, Sept. 1990.

SADE, W. **Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de Ni-P.** 82f. 2005. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

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

SINGH, D., BALASUBRAMANIAM, R. B; DUBE, R. K. Effect of coating time on corrosion behavior of electroless nickel-phosphorus coated powder metallurgy iron specimens. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 581-585, Aug. 1995.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists.** Pair O'Docs Publications, Racine, Wisconsin, 1994.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: Edusp, 2003.