

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M).

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL QUÍMICO COMO SUBSTITUTO AO
CROMO ELETRODEPOSITADO EM VÁLVULAS DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL

Felipe Samuel Goettems

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, 2017.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M).

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NIQUEL QUÍMICO COMO SUBSTITUTO AO
CROMO ELETRODEPOSITADO EM VÁLVULAS DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL

Felipe Samuel Goettems
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado junto ao Departamento de Metalurgia (DEMET) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, através do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientação: Prof. Dr^a Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, 2017.

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NIQUEL QUÍMICO COMO SUBSTITUTO AO CROMO ELETRODEPOSITADO EM VÁLVULAS DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL

Felipe Samuel Goettems

Esta dissertação foi avaliada e julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora:

Prof. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a Célia de Fraga Malffati – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr^a Ester Schmidt Rieder – Universidade Luterana do Brasil

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, 2017.

“... fill your life with adventures, not things.

Have stories to tell, not stuff to show...”

Author unknown

AGRADECIMENTOS

Agradeço pela atenção, dedicação, paciência e grande apoio da prof. Dr. Jane Zoppas Ferreira, cujo trabalho de orientação para que esta dissertação saísse do papel foi excelente.

A todos os colegas do LACOR, que me apoiaram e me suportaram em tantas horas de trabalho e estudo compartilhados comigo.

Às empresas Atotech e MWM International Motores, esta em especial, que me propiciaram ferramentas e entendimento para a conclusão deste trabalho.

Aos demais laboratórios da UFRGS, a citar: LAPEC, LAMEF, LACAR, LACER, os quais foram importantíssimos para obtenção dos resultados expostos neste trabalho.

À minha esposa Luciana Morellato Medeiros, cuja inspiração para a realização deste projeto partiu dela e que leva consigo grande parte desta conquista. O lastro adquirido para a transposição de mais esta barreira sempre foi mantida por ela!!

À minha família, cujo apoio irrestrito sempre me motivou a procurar o crescimento pessoal e profissional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABBSTRACT.....	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Motores Diesel de Combustão Interna	4
3.1.1 Sistema de Válvulas de um Motor Diesel	5
3.1.2 Válvulas de Escape em Motores Diesel– Definições	6
3.1.3 Aplicação Prática de Válvulas de Escape em Motores Diesel	9
3.2 Níquel Químico	15
3.2.1 O Processo de Deposição de Níquel Químico.....	17
3.2.2 Propriedades dos Revestimentos de Níquel Químico.....	21
3.3 Eletrodeposição de Cromo Duro	34
3.3.1 Processo de Eletrodeposição de Cromo Duro	35
3.3.2 Propriedades dos Revestimentos de Cromo Duro	36
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.1 Obtenção dos Revestimentos de Níquel Químico	43
4.2 Tratamento Térmico dos Revestimentos de Níquel Químico	45
4.3 Avaliação dos Revestimentos de Níquel Químico	47
4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
4.3.2 Difração por Raios-X	48
4.3.3 Rugosidade	49
4.3.4 Resistência ao Desgaste.....	49
4.3.5 Resistência à Corrosão	49
4.3.6 Microestrutura	51

5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	52
5.1	Avaliação Física dos Revestimentos	52
5.1.1	Considerações Parciais	58
5.2	Avaliação Microestrutural dos Revestimentos.....	59
5.2.1	Considerações Parciais	65
5.3	Avaliação Tribológica dos Revestimentos	65
5.3.1	Rugosidade	66
5.3.2	Resistência ao Desgaste.....	67
5.3.3	Considerações Parciais	77
5.4	Avaliação da Resistência à Corrosão	79
5.4.1	Polarização Potenciodinâmica.....	79
5.4.2	Impedância Eletroquímica (EIS)	81
5.4.3	Névoa Salina.....	84
5.4.4	Considerações Parciais	86
6	CONCLUSÕES.....	89
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais componentes de um típico motor a combustão interna (6).	4
Figura 2: Desenho esquemático dos quatro estágios de um motor Diesel (6).....	5
Figura 3: Figura esquemática de um sistema de válvulas de um motor Diesel (4).	6
Figura 4: Esquema ilustrativo mostrando a abertura da válvula de escape durante as transições dos tempos três e quatro em um motor Diesel (4).....	7
Figura 5: Desenho esquemático de uma válvula de escape bi metálica aplicada em um motor Diesel, mostrando suas diversas regiões (5).	7
Figura 6: Desenho esquemático representando a força exercida pela mola na ponta da válvula (21).	8
Figura 7: Representação esquemática de um sistema válvula/guia de válvula/sede de Válvula e mapa de temperaturas em diferentes regiões da válvula(21).	9
Figura 8: Grande variação de temperaturas ao longo de uma válvula de escape durante o funcionamento de um motor Diesel (21).....	10
Figura 9: Curvas de temperatura reais adquiridas de uma válvula de escape de um motor Diesel 4.8L (8).	10
Figura 10: Níveis de desgaste de um sistema válvula/guia de válvula para diferentes condições de revestimento da região da haste: Ref.: Substrato sem Revestimento; Poli: Substrato Polido (4).....	11
Figura 11: Haste da válvula que não foi recoberta apresentou arrancamento de material (4).....	12
Figura 12: Válvulas de admissão fabricadas com Inconel 718 sem revestimento na haste, antes e depois de teste em motor (24).	13
Figura 13: Comportamento a fadiga de um aço HNV3 em comparação com a cerâmica Si_3N_4 (25).....	13
Figura 14: Faixa de aplicação de revestimentos de níquel químico(44).	16
Figura 15: Efeito do pH da solução na taxa de deposição de níquel químico e no teor de fósforo do revestimento (54).	21
Figura 16: Micrografia obtida por MEV de uma secção transversal para revestimento de Ni-P (14).....	22
Figura 17: Diagrama de fases para a liga níquel-fósforo no estado de equilíbrio (63). .	23
Figura 18: Diagrama de fases fora do estado do equilíbrio para uma liga Ni-P (8).	23
Figura 19: Padrão de difração para um revestimento Ni-P para diferentes teores de fósforo (45).....	24
Figura 20: Dependência do tamanho dos nódulos no revestimento Ni-P como depositado com o teor de fósforo do sistema: a) 7% P; b) 10% P (67).	25

Figura 21: Comportamento da dureza de revestimentos de Ni-P como depositados em relação ao teor de fósforo (45).	26
Figura 22: Relação da dureza com a temperatura de tratamento térmico para diferentes teores de P no revestimento (56).	27
Figura 23: DSC feitas em revestimentos como depositados de Ni-P com diferentes teores de P (56).	27
Figura 24: Difração por raios-X para baixo, médio e alto teor de fosforo após tratamento térmico a 400°C exibindo um crescente número de picos (56).	28
Figura 25: Imagens obtidas por MET caracterizando as diferentes partículas encontradas em um revestimento Ni-P após tratamento térmico em 400°C (56).	28
Figura 26: Efeito da temperatura de tratamento térmico na dureza de revestimentos de níquel químico com diferentes teores de fósforo(48).	29
Figura 27: Relação direta que a dureza possui na resistência ao desgaste (56).	30
Figura 28: Dependência do teor de fósforo do revestimento de níquel autocatalítico na resistência ao desgaste para diversas cargas de contato (45).	30
Figura 29: Influência do tratamento térmico em diferentes temperaturas na resistência ao desgaste de revestimento de níquel químico com diferentes teores de fósforo (48).	31
Figura 30: Curvas de polarização comparando um Aço ao C sem revestimento e com revestimento de Ni-P (13).	32
Figura 31: Efeito do tratamento térmico com diferentes temperaturas na resistência a corrosão de revestimentos de Ni-P em meio 3% NaCl (77).	33
Figura 32: Diagrama de impedância eletroquímica para revestimentos de Ni-P em diferentes condições de tratamento térmico em solução de 3,5% de NaCl após 1 hora de exposição (71).	33
Figura 33: Desenho esquemático de uma célula eletrolítica usada para deposição de metais(86).	35
Figura 34: Microtrinca formada em um revestimento de cromo duro visualizado através de um MEV (81).	37
Figura 35: Curvas de polarização para revestimentos de cromo duro convencionais, bem como para tratamentos posteriores para minimizar a presença das microtrincas em solução 3,5% NaCl (82).	38
Figura 36: Curvas de polarização para revestimentos de Cromo Duro em meio de 3,5% NaCl: corrente pulsada (PC) e corrente direta (DC) (81).	38
Figura 37: Revestimentos de Cromo Duro após serem ensaiados em Salt Spray por 72 horas. A) PC, B) DC (81).	39
Figura 38: Dureza de um revestimento de cromo duro, realizado em uma secção transversal (83).	39

Figura 39: Mudança de comportamento do coeficiente de atrito para: a) substrato de aço SAE 1010; b), c), d) revestimento de cromo duro (90).....	40
Figura 40: Resistência ao desgaste de um aço inox AISI 304 com e sem revestimentos de WC-Co e cromo duro (79).	41
Figura 41: Localização do revestimento de níquel químico na válvula de escape, bem como os dois materiais aplicados nela.	43
Figura 42: Forno utilizado para realização dos tratamentos térmicos nas amostras de Ni-P.	46
Figura 43: Termograma DSC para a amostra de Ni-P sem tratamento térmico EN S/T°T° em atmosfera N ₂ /O ₂	52
Figura 44: Termograma DSC para a amostra de Ni-P após tratamento térmico de 1 hora em 400°C EN 400-1 em atmosfera N ₂ /O ₂	53
Figura 45: Difratoograma referente à amostra de Ni-P sem tratamento térmico EN S/T°T°.	54
Figura 46: Difratoograma referente à amostra pós tratamento térmico EN 320-9.	55
Figura 47: Difratoograma referente à amostra pós tratamento térmico EN 400-1.	56
Figura 48: Difratoograma referente à amostra pós tratamento térmico EN 500-1	57
Figura 49: Média e desvio padrão das medições de espessura dos revestimentos.	60
Figura 50: Secção transversal dos revestimentos analisados em microscópio óptico: a) EN 320-9; b) EN 400-1; c) EN 500-1; d) Cromo.	60
Figura 51: Secção transversal do revestimento de EN S/T°T° em microscópio óptico. .	61
Figura 52: Avaliação do teor de fósforo das amostras via espectrometria de energia dispersiva (EDS).	62
Figura 53: Avaliação da composição química da amostra revestida com cromo via EDS.	63
Figura 54: Micrografia obtida em MEV evidenciando a presença de uma rede de microtrincas na superfície do revestimento de cromo duro.....	64
Figura 55: Micrografia obtida em MEV da morfologia dos revestimentos de Ni-P: A) sem tratamento térmico; B) após tratamento térmico em 400°C.	64
Figura 56: Média e desvio padrão da rugosidade para os diferentes revestimentos.....	66
Figura 57: Variação do coeficiente de atrito para o aço inoxidável sem revestimento ao longo do tempo.....	67
Figura 58: Aspecto do desgaste do substrato de aço inoxidável analisado através de microscopia óptica: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face.	68
Figura 59: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P sem tratamento térmico ao longo do tempo.....	68

Figura 60: Aspecto do desgaste da amostra de Ni-P sem tratamento térmico analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.	69
Figura 61: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P 320-9 ao longo do tempo.	70
Figura 62: Aspecto do desgaste da amostra EN 320-9 analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.	70
Figura 63: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P 400-1 ao longo do tempo.	71
Figura 64: Aspecto do desgaste da amostra EN 400-1 analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.	71
Figura 65: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P 500-1 ao longo do tempo.	72
Figura 66: Aspecto do desgaste da amostra EN 500-1 analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.	73
Figura 67: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de cromo ao longo do tempo.	73
Figura 68: Aspecto do desgaste da amostra cromo analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.	74
Figura 69: Comparativo dos resultados de variação de coeficiente de atrito entre todos os revestimentos, além do substrato de aço inoxidável.	75
Figura 70: Largura da trilha de desgaste e COF para os revestimentos e para o substrato.	75
Figura 71: Espectrometria de energia dispersiva comparando as trilhas das amostras pós teste de desgaste: a) EN 320-9; b) EN S/T°T°; c) Cromo.	76
Figura 72: Curva de polarização potenciodinâmica para os revestimentos de Ni-P em meio de condensado sintético.	79
Figura 73: Curvas de polarização potenciodinâmica para o substrato e os revestimentos de Ni-P e cromo duro em meio de condensado sintético.	80
Figura 74: Comparativo dos valores de potencial e corrente de corrosão para as amostras analisadas.	81
Figura 75: Digrama de Nyquist para os revestimentos de Ni-P antes e após o tratamento térmico em meio de condensado sintético após 30 minutos de estabilização do sistema.	82

Figura 76: Diagramas de Bode para os revestimentos de Ni-P antes e após tratamento térmico em meio de condensado sintético para: a) Diagrama de Impedância; b) Diagrama de Fase.	82
Figura 77: Diagrama de Nyquist para os revestimentos de Ni-P e cromo em meio de condensado sintético após 30 minutos de estabilização do sistema.	83
Figura 78: Diagramas de Bode para os revestimentos de Ni-P e cromo duro em meio de condensado sintético para: a) Diagrama de Impedância; b) Diagrama de Fase.	84
Figura 79: Resultados de corrosão acelerada em câmara de nevoa salina.	85
Figura 80: Apresentação das amostras após teste de névoa salina: 1) EN 500-1 após atingir grau V5; 2) EN 400-1 após atingir grau V5; 3) Cromo, após atingir grau V5; 4) EN S/T°T° após 123 dias.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do condensado sintético conforme norma VDA 230-214 (28).....	15
Tabela 2: Formação de algumas ligas no processo de níquel químico, classificados pelo número de elementos químicos formadores(44).....	17
Tabela 3: Propriedades típicas para um revestimento de Cromo Duro eletrodepositado (87).....	36
Tabela 4: Composição química especificada para os aços SAE HNV3 e SAE EV8.	44
Tabela 5: Parâmetros do banho utilizados para obtenção dos revestimentos de níquel químico em todas as amostras.....	44
Tabela 6: Etapas de preparação das amostras antes do processo de deposição de níquel químico.....	45
Tabela 7: Relação das peças ensaiadas com o tipo de revestimento.	46
Tabela 8: Ensaio realizados de acordo com cada tipo de amostra.	47
Tabela 9: Parâmetros utilizados para a realização do ensaio de desgaste.	49
Tabela 10: Avaliação do grau de corrosão vermelha em câmara de nevoa salina.	50
Tabela 11: Composição do Eletrólito para os Ensaio Eletroquímicos de Polarização e Impedância Eletroquímica de acordo com a norma VDA 230-214:2010.	51
Tabela 12: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN S/T°T°.....	54
Tabela 13: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN 320-9.	55
Tabela 14: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN 400-1.	56
Tabela 15: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN 500-1.	57
Tabela 16: Tamanho médio do grão para os revestimentos de Ni-P.....	58
Tabela 17: Teor de fósforo e espessura dos revestimentos nas amostras.	59
Tabela 18: Valores de rugosidade superficial média para os revestimentos e o substrato.	66
Tabela 19: Valores de potencial e corrente de corrosão para as amostras analisadas em meio de condensado sintético.....	80
Tabela 20: Valores de resistência à corrosão para as amostras analisadas após simulação em meio de condensado sintético.....	84

RESUMO

Revestimentos eletrodepositados de cromo duro são amplamente usados em áreas onde se necessita de alta resistência ao desgaste aliado com relativa adequada resistência à corrosão. Apenas alguns micrometros de camada são suficientes para garantir uma redução no coeficiente de fricção e garantir proteção contra corrosão nos mais diversos substratos, possibilitando o uso de materiais base menos nobres em situações severas de aplicação. Um dos principais ramos da indústria que utiliza o cromo duro é a automotiva, e dentre as tantas aplicações podemos citar componentes de motores. Entretanto, durante a última década cresceram os esforços para a substituição do cromo duro devido a sua alta toxicidade. Neste meio tempo, revestimentos de níquel químico ligados ao fósforo (Ni-P) tem ocupado um espaço considerável em aplicações onde a resistência à corrosão e desgaste são primordiais. Baseado nisso, este trabalho visa obter revestimentos em válvulas de escape de motores diesel fabricadas em aço inoxidável de Ni-P com alto teor de fósforo (9-10% de P) aplicando tratamentos térmicos adequados para melhorar suas propriedades. A caracterização foi feita através de ensaios de desgaste, corrosão e avaliação microestrutural comparando com revestimentos de cromo duro atualmente utilizados neste componente mecânico. Resultados obtidos após ensaio tribológico do tipo “ball on plate” utilizando-se uma contra face de Al_2O_3 e analisando-se o coeficiente de fricção, a microestrutura, o tamanho e a composição química da trilha de desgaste mostram que o tratamento térmico em revestimentos de Ni-P aumenta consideravelmente a sua resistência ao desgaste. Tal resultado possivelmente está ligado a alteração estrutural de uma solução sólida supersaturada amorfa de fósforo em níquel encontrada em depósitos de Ni-P como depositados para a formação de cristais de níquel e precipitados de fosfeto de níquel (Ni_3P) que ocorrem em temperaturas de 320°C a 360°C. Além do mais, os resultados foram amplamente superiores quando comparados ao cromo duro. No que diz respeito a resistência à corrosão, ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica realizados em solução de condensado sintético que reproduz o ambiente do motor mostram novamente que o tratamento térmico age de forma benéfica nos revestimentos de Ni-P, e que até mesmo revestimentos de níquel fósforo não tratados apresentam melhor proteção contra a corrosão se comparados com o depósito de cromo duro. A razão para a melhora em termos de resistência a corrosão provavelmente esteja relacionada ao mesmo fenômeno citado acima. Por fim, revestimentos de Ni-P quando devidamente tratados termicamente se apresentam como promissores na substituição de revestimentos de cromo duro para recobrimento de hastes de válvulas de escape de motores diesel.

ABSTRACT

Electrodeposited hard chromium coatings are widely used in several areas where wear resistance must be a fundamental property. Only a few microns' thick layer deposited on a varied range of substrates is capable to reduce considerably their friction coefficient as well as their mass loss during application of a load under dynamic movement. This special ability has always made hard chromium a vital allied of industry, especially in automotive manufacturers. However, over the last decade the efforts to replace hard chromium coatings has increased especially due to environmental concerns related to chemical products involved in the deposition process. Nowadays, several environmental friendly alternatives have been studied in order to substitute hard chromium without loss of the most important properties for a specific case. Following this line of reasoning, one of the most studied coating process in the past 10 years is the electroless nickel plating (Ni-P). In this present study was evaluated the influence of heat treatment on electroless high phosphorus nickel coating (9-10% P wt.) applied on diesel engine exhaust valves. In addition, both untreated and treated Ni-P deposits were then compared to current used electroplated hard chromium coatings in terms of wear, corrosion and microstructural behaviour. The wear behaviour of the Ni-P samples was investigated through a non-lubricated "ball on plate" test carried out against an Al₂O₃ counter-face. After an analysis of the friction coefficient, microstructure of the worn surface, width and chemical composition of the wear track, was possible to conclude that the heat treatment affect positively the wear resistance of Ni-P coatings, probably due to a structural change from amorphous supersaturated solid solution of phosphorus in nickel to a crystalline structure of nickel crystallites and nickel phosphides (Ni₃P) occurred between 320°C and 360°C. Moreover, Ni-P heat treated coatings showed better results when compared to electroplated hard chromium deposits. In terms of corrosion resistance, heat treated Ni-P coatings showed considerably better results when analyzed in synthetic condensate solution, probably due to the same microstructural phenomena cited above. Finally, Ni-P as-deposited and heat treated coatings showed better corrosion results when compared to electroplated hard chromium deposits in synthetic condensate media, hence acting as a natural alternative for recovering diesel engine exhaust valves instead chromium coatings.

1 INTRODUÇÃO

O elemento químico cromo existe em abundância na natureza e é encontrado em diversas formas e condições. Ele também é considerado como sendo um elemento traço essencial no corpo humano e sua falta pode ser avaliada como uma deficiência grave no funcionamento do organismo. Entre suas principais funções, pode-se citar que o cromo facilita a ação da insulina, que é de transportar a glicose para dentro das células, além de atuar como redutor dos níveis de colesterol ruim (HDL) (1). Porém, todos esses benefícios estão associados a apenas uma forma de oxidação do cromo: o cromo trivalente (Cr^{3+}).

Os processos industriais que se utilizam de cromo para aplicações específicas na engenharia, principalmente aqueles relacionados à eletrodeposição de cromo duro, se utilizam da outra forma de oxidação deste elemento: o cromo hexavalente (Cr^{6+}). Altamente tóxico para o meio ambiente e comprovadamente carcinogênico (2,3), empresas que possuem processos tradicionais que se utilizam do Cr^{6+} com muito êxito em diversas aplicações na engenharia, vem sendo pressionadas a encontrar alternativas ambientalmente mais corretas e menos agressivas para o corpo humano.

Dentre os diversos setores da indústria que possuem uma dependência do cromo duro, o setor automotivo está constantemente sofrendo os efeitos causados pelas restrições aplicadas por órgãos regulamentadores no que diz respeito à utilização do cromo duro na fabricação de peças. Diversos componentes utilizados, por exemplo, em um motor a combustão interna, possuem revestimentos de cromo duro com o intuito de aumentar a sua vida útil, tendo em vista que o desgaste é um dos principais problemas encontrados durante o funcionamento de um motor devido à grande quantidade de peças com movimento dinâmico entre si (4).

Um dos principais componentes de um motor a combustão interna que utiliza o cromo duro como revestimento para aumento da resistência ao desgaste é a válvula de escape. Este componente bi metálico, ou seja, fabricado com dois diferentes tipos de aço inoxidável, cuja principal função é a de permitir que os gases gerados durante o processo de queima do combustível no cilindro do motor saiam em direção ao sistema de escapamento, realiza um movimento de rotação em relação ao seu próprio eixo bem como um movimento de translação dentro da guia de válvula. Estes movimentos ocorrem, na mais suave das condições de

funcionamento do motor, oito vezes por segundo (5–7). Portanto, a válvula de escape, por mais que seja projetada para trabalhar livre e sem contato com a guia de válvula e conte com a lubrificação do motor durante toda a etapa de funcionamento, acaba sofrendo desgaste em alguma etapa de sua vida útil (4). Aliado ao desgaste, a válvula de escape está em constante contato com os gases de combustão em altas temperaturas (8). Logo, o revestimento deve permanecer estável e sem perdas de propriedades mesmo após o contato prolongado nestas condições agressivas.

Um processo alternativo de revestimento que vem ganhando espaço ao longo dos anos é o níquel químico. Altamente empregado em situações onde se necessita de alta resistência a corrosão, bem como em revestimentos base para outros tipos de depósitos mais nobres, este tipo de revestimento vem ganhando espaço em situações onde a resistência ao desgaste é primordial, principalmente devido a adição de fósforo na matriz de níquel (Ni-P) (9–15). Dentre as diversas qualidades deste tipo de depósito, pode-se destacar a não utilização de corrente elétrica durante a deposição, bem como a possibilidade de obter durezas maiores através de tratamentos térmicos adequados, além da já comprovada alta resistência à corrosão.

Com intuito de verificar a possibilidade de substituir o cromo duro aplicado nas hastes das válvulas de escape de motores diesel, este trabalho visa obter revestimentos de Ni-P realizando tratamentos térmicos posteriores em diferentes condições, e consequentemente realizando ensaios que tentam simular as condições reais de aplicação do componente. Os mesmos ensaios foram aplicados em uma peça original com o revestimento de cromo duro utilizada atualmente na fabricação de motores diesel e que se mostra ao longo de muitos anos ser altamente funcional. Os resultados então foram comparados entre si, apontando caminhos que podem ser tomados em relação à possibilidade ou não da utilização de revestimentos de níquel-fósforo em hastes de válvulas de escape com aplicação em motores diesel.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a possibilidade de substituição de revestimento de cromo duro por revestimento de níquel químico com alto teor de fósforo (9-10 % de P em Ni) para aplicação na haste de válvulas de escape de motores diesel.

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Avaliação da faixa de temperatura na qual ocorre transformação de fases nos revestimentos de Ni-P com alto teor de fósforo;
- Avaliação microestrutural dos revestimentos de Ni-P antes e após tratamento térmico;
- Avaliação da resistência ao desgaste dos revestimentos de Ni-P antes e após tratamento térmico, e em comparação com o revestimento de cromo duro;
- Avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos de Ni-P antes e após tratamento térmico, e em comparação com o revestimento de cromo duro;

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Motores Diesel de Combustão Interna

Entende-se por motor: uma máquina destinada a converter qualquer forma de energia (térmica, elétrica, hidráulica, etc.) em energia mecânica (16).

Motores de combustão interna são usados em muitas aplicações, sendo a mais utilizada no setor de transporte, equipando a vasta maioria de veículos no mundo (17,18). A operação baseia-se na conversão da expansão de gases em altas temperaturas e pressões em energia mecânica através do deslocamento de um pistão situado dentro de um cilindro. O pistão por sua vez é conectado ao virabrequim através da biela, componente este que converte o movimento de translação realizado pelo pistão em movimento rotacional (16,19).

Os motores de combustão interna podem ser classificados, entre demais classificações, em: estágios de funcionamento (dois ou quatro), ciclo de trabalho (Otto ou Diesel) e tipo de combustível (Gasolina, Diesel, Álcool, GNV). A figura 1 exemplifica os principais componentes, de um modo geral, de um motor a combustão interna.

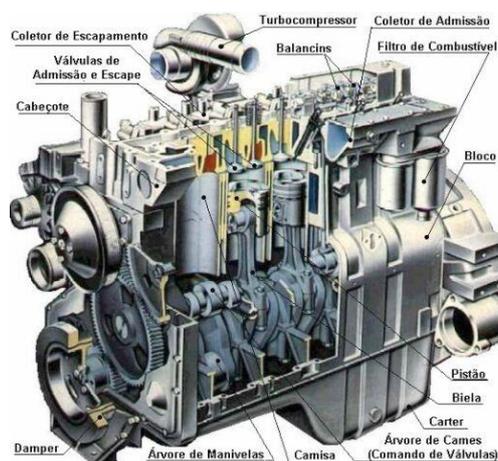


Figura 1: Principais componentes de um típico motor a combustão interna (6).

Chamam-se motores a Diesel de quatro tempos aqueles que possuem a ignição/combustão espontânea por compressão dividida em quatro estágios, conforme já citado no parágrafo anterior. Os quatro estágios/tempos podem ser colocados em: 1º tempo – Admissão, 2º tempo – Compressão, 3º tempo – Combustão e 4º tempo – Escape (figura 2) (16).

Motores a Diesel são baseados no princípio da ignição por compressão (16). Ar é introduzido sozinho para dentro da câmara de combustão através da abertura da válvula de admissão, sendo esta entrada facilitada pelo movimento de descida do pistão no qual cria uma pressão negativa dentro da câmara. Frequentemente turbinas são usadas para gerar maior fluxo de ar dentro da câmara, aumentando sua densidade e permitindo que queime mais combustível no mesmo volume, aumentando sua potência. O ar, uma vez dentro do cilindro e já com a válvula de admissão fechada, é então comprimido para atingir altas temperaturas e altas pressões, através do movimento de subida do pistão. Feito isso, o combustível é injetado para dar início a combustão, na qual é iniciada pela alta temperatura que se encontra o ar. Esta mistura de ar/combustível expande e força o pistão a realizar novamente o movimento para baixo, produzindo energia e fazendo com que todo o sistema se movimente (16).

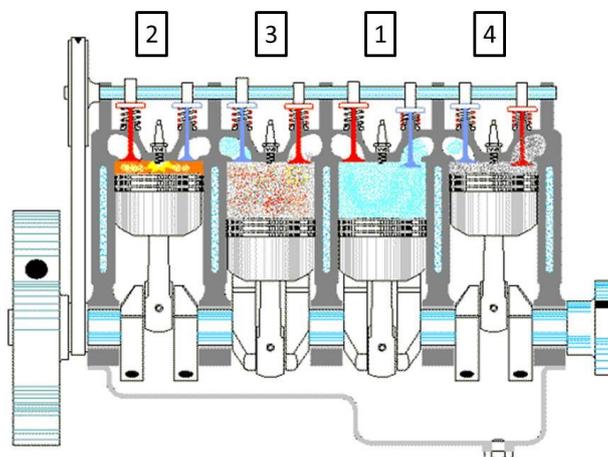


Figura 2: Desenho esquemático dos quatro estágios de um motor Diesel (6).

3.1.1 Sistema de Válvulas de um Motor Diesel

Um motor de combustão interna com ciclo Diesel pode ser dividido em três principais conjuntos: cabeçote, bloco e conjunto móvel (16,19–21). Ainda é possível subdividir estes três principais conjuntos em subconjuntos específicos. Como o foco deste trabalho será concentrado no sistema de escape de um motor, apenas o conjunto cabeçote será estudado e subdividido, e dentro desta subdivisão aparece o subconjunto “sistema de válvulas” do motor. Este será o sistema que terá mais atenção daqui para frente.

No cabeçote, cuja finalidade principal é cobrir a parte superior dos cilindros formando com a cabeça do pistão a câmara de combustão (16), encontram-se entre os demais subconjuntos o chamado sistema de válvulas (figura 3).

Este sistema é composto basicamente pelos seguintes componentes: eixo comando de válvulas, no qual recebe o movimento proveniente do virabrequim (a descida e a subida do pistão provoca um movimento que é transmitido para o virabrequim) e que tem por função “acionar” o conjunto de válvulas através do contato com o tucho; o tucho, que por sua vez recebe a força proveniente do eixo comando de válvulas e repassa essa energia para as válvulas propriamente ditas, fazendo com que elas façam o movimento de descida (abertura); as válvulas, que possuem a função de abrir e de fechar a câmara de combustão (entrada e saída de gases); a mola de válvula, responsável por empurrar a válvula para cima, fazendo com que se feche novamente; os guias de válvula, cujo objetivo é manter as válvulas alinhadas e trocar o calor proveniente da câmara de combustão com o sistema de resfriamento do cabeçote; e as sedes de válvula, que realizam o acoplamento necessário junto com as válvulas no sentido de manter fechada a câmara de combustão quando necessário (16,22).

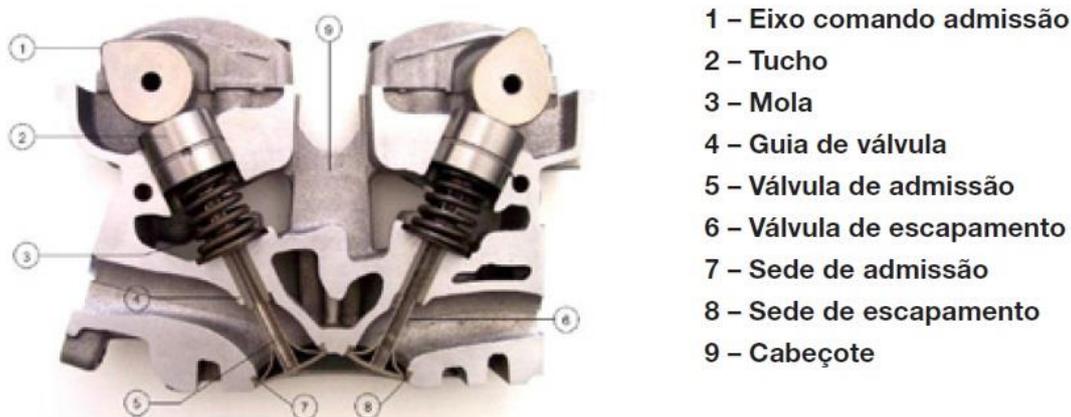


Figura 3: Figura esquemática de um sistema de válvulas de um motor Diesel (4).

3.1.2 Válvulas de Escape em Motores Diesel– Definições

Como já dito, as válvulas de escape possuem a função de fornecer uma “abertura” no cabeçote durante o 4º tempo – Escape, através de um movimento para baixo, para que os gases de combustão queimados possam sair da câmara, e também dissipar o calor gerado pela combustão para o cabeçote através das guias de válvula (19–22). Além deste movimento de translação, durante seu funcionamento a válvula ainda sofre o movimento de rotação em relação ao seu próprio eixo, devido à vibração do sistema (4). A figura 4 mostra um esquema detalhando esta característica. Este deslocamento para baixo da válvula é repetido uma vez a cada duas rotações do motor, ou seja, considerando o motor em marcha lenta (ponto morto: 1000 RPM), condição esta a mais suave de aplicação, a válvula se desloca para baixo cerca de 8 vezes por segundo (5–7).

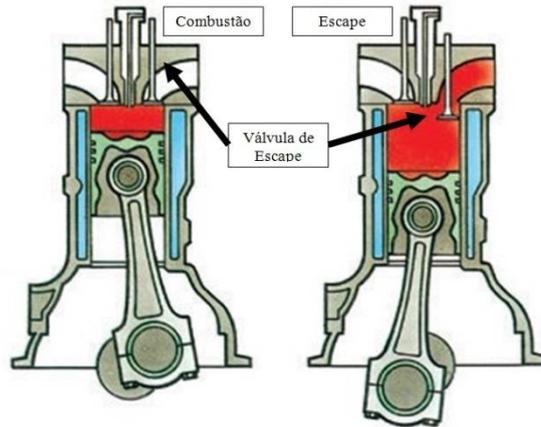


Figura 4: Esquema ilustrativo mostrando a abertura da válvula de escape durante as transições dos tempos três e quatro em um motor Diesel (4).

As válvulas de escape são elementos de alta precisão, compostos basicamente por ponta, haste e cabeça (ver figura 5), e que sofrem altos esforços térmicos e mecânicos. Desta forma, o processo de produção e o material utilizado são de alta complexidade. Geralmente são constituídos por dois diferentes materiais (bi metálicas), unidos por uma solda por fricção em uma determinada região onde o esforço de fadiga seja o menor possível. Cada material é projetado para suportar determinado tipo de esforço (16).

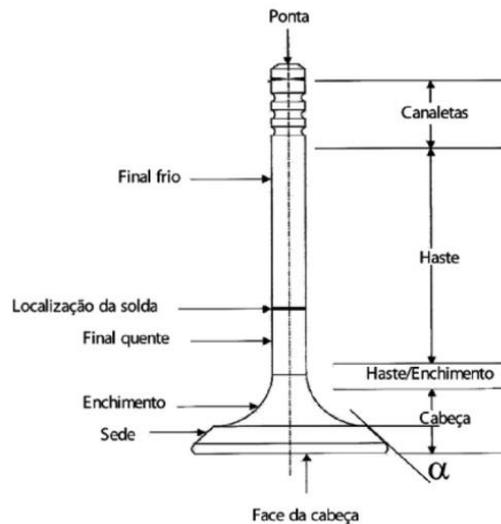


Figura 5: Desenho esquemático de uma válvula de escape bi metálica aplicada em um motor Diesel, mostrando suas diversas regiões (5).

A ponta da válvula, região que sofre alto esforço mecânico, requer alta dureza e recebe um tratamento térmico de têmpera por indução. Durante o movimento do motor, é a ponta da válvula que sofre uma força (ver figura 6) produzida pelo tucho, fazendo com que ela se desloque para baixo (abertura). Como o sistema é estabelecido com uma mola, o fechamento ocorre de forma natural (força exercida pela mola) (4–6).

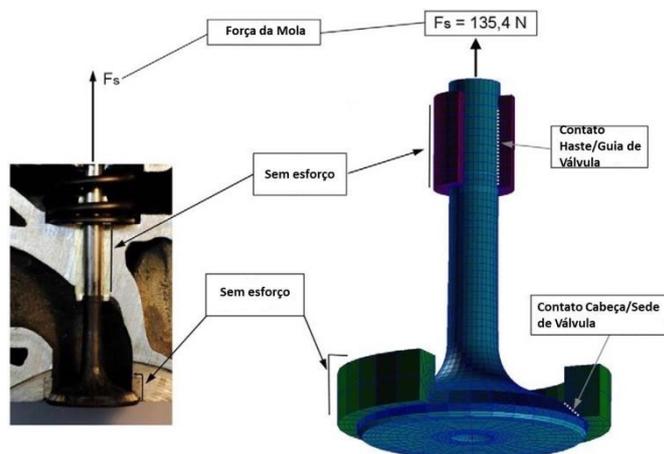


Figura 6: Desenho esquemático representando a força exercida pela mola na ponta da válvula (21).

A haste está em constante contato com a guia de válvula, sofrendo alto esforço de desgaste, sendo necessário algum tipo de revestimento de alta dureza (geralmente, cromo duro ou nitretação). Além disto, é a parte que sofre todo o esforço de flexão/fadiga causado pelo movimento do motor. Se não bastasse, ainda recebe grande parte do calor gerado pela queima dos gases de combustão e o transfere para a guia de válvula, que por sua vez troca o calor com o cabeçote resfriado por água (16).

A cabeça da válvula, na qual mantém a câmara de combustão fechada ou aberta, está em constante contato com os gases de combustão, portanto, é susceptível a sofrer corrosão e fadiga térmica devido à alta temperatura e a pressão causada pelos gases (19). Junto com a parte final da haste, a cabeça da válvula é conhecida como Zona Quente. Temperaturas da ordem de 600°C, juntamente com altos esforços mecânicos e ambiente corrosivo devido aos gases de combustão, tornam esta região da válvula especialmente crítica (figura 7) (20,21).

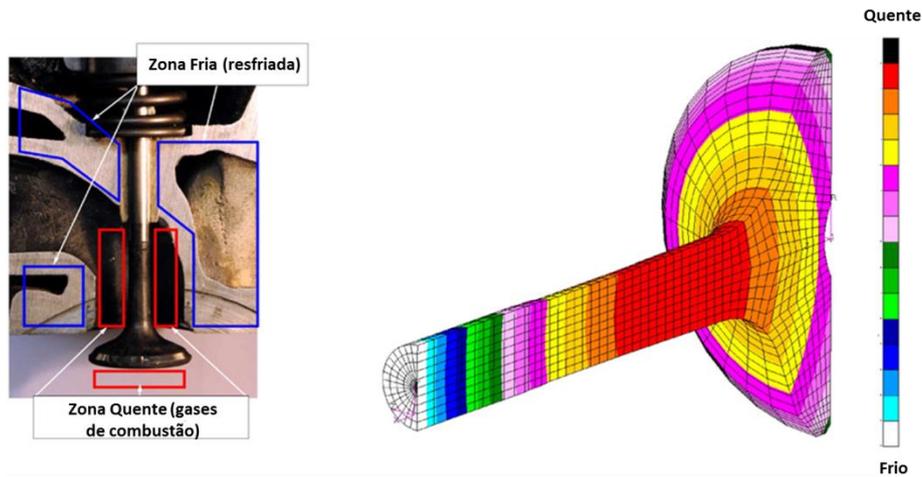


Figura 7: Representação esquemática de um sistema válvula/guia de válvula/sede de Válvula e mapa de temperaturas em diferentes regiões da válvula(21).

Quanto ao material das válvulas de escape, geralmente a ponta da válvula e grande parte da haste são comercialmente produzidas em aço inoxidável martensítico SAE HNV3, enquanto que a cabeça e uma pequena porção da haste são fabricadas em aço inoxidável austenítico SAE EV8 (4,5,7). Estes dois materiais, como já foram citados, são soldados por fricção em uma região que não sofre esforço durante o funcionamento da válvula.

3.1.3 Aplicação Prática de Válvulas de Escape em Motores Diesel

Um estudo conduzido por CERDOUN e equipe (21) no qual realizou simulações numéricas com o objetivo de avaliar a condução de calor através de uma válvula de escape apresentou resultados como mostra a figura 8 . O sistema considerado é hipotético, logo as temperaturas não podem ser aplicadas na prática de um motor. O que pode ser tirado deste trabalho é a enorme variação de temperaturas ao longo das diversas subdivisões que o autor propôs em uma válvula de escape. Também é possível verificar que a zona da cabeça de fato é a região que mais sofre com altas temperaturas, porém é possível ver que uma parte da haste também sofre este calor.

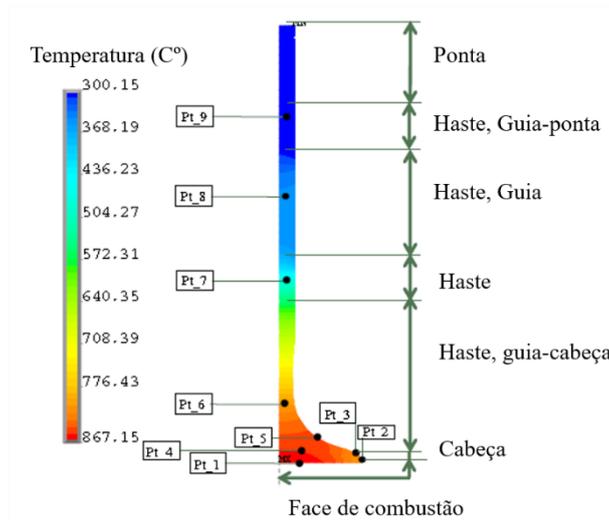


Figura 8: Grande variação de temperaturas ao longo de uma válvula de escape durante o funcionamento de um motor Diesel (21).

Em comparação ao estudo anterior, agora feito por uma empresa fabricante de válvulas de escape reconhecida internacionalmente mostra as temperaturas reais medidas durante o funcionamento de um motor Diesel 4.8L em válvulas de escape (figura 9). Nota-se que as regiões que estão em contato direto com os gases de combustão facilmente atingem temperaturas da ordem de 550°C, incluindo-se nesta região a já citada Zona Quente (cabeça e parte final da haste da válvula) (20,21).

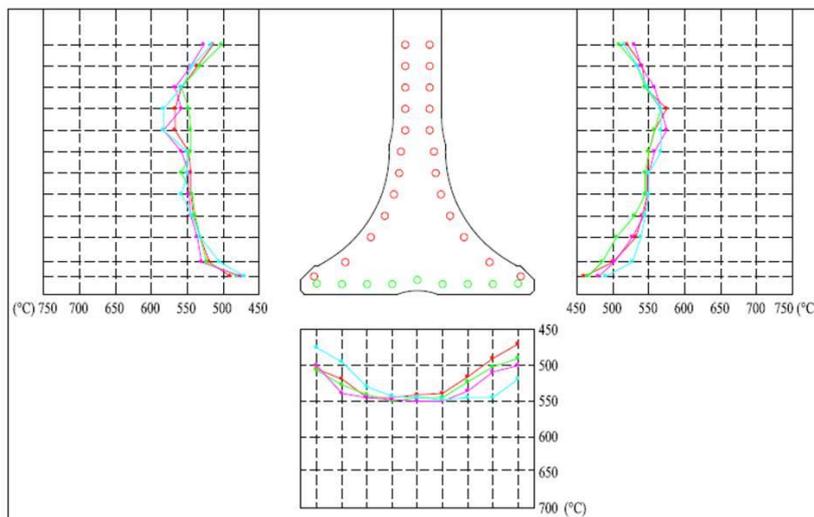


Figura 9: Curvas de temperatura reais adquiridas de uma válvula de escape de um motor Diesel 4.8L (8).

Um fabricante de caminhões reconhecido internacionalmente encomendou uma pesquisa referente ao desgaste do sistema composto por válvulas de escape. Este fabricante se utiliza de motor Diesel extrapesado, logo, as condições de funcionamento deste motor são bastante severas. De acordo com este fabricante, a manutenção destinada ao sistema de válvulas acontece somente a cada 1.600.000 km, sem a troca das válvulas de escape antes deste período. Assumindo esta quilometragem, com uma média de velocidade de 60 km/h e 1300RPM, e sabendo que para este tipo de motor a válvula abre e fecha a cada revolução, o número de ciclos que cada válvula deve aguentar durante sua vida útil é de 1.000.000.000 (4).

Um dos principais conjuntos tribológicos no sistema de válvulas de um motor é o referente à interação válvula de escape/guia de válvula. Como já dito anteriormente, estes dois componentes estão em constante atrito entre si, separados apenas por um filme de óleo lubrificante do motor (4). Diversos estudos já foram feitos, comprovando a necessidade de aplicar um revestimento duro e com baixo coeficiente de fricção na região da haste da válvula, no sentido de diminuir o desgaste do sistema (23).

A vida útil extrema do sistema de válvulas proposta no parágrafo supracitado só é possível devido ao revestimento de material duro depositado sobre a haste da válvula, no qual diminui consideravelmente os níveis de desgaste entre válvula e a guia de válvula (figura 10) (4). Porém, o revestimento só é eficaz quando capaz de suportar temperaturas da ordem de 500°C, sem alterar significativamente suas propriedades a quente, de acordo com as curvas de temperatura adquiridas no estudo anterior. Através deste estudo, é possível ver a melhora considerável que um revestimento adequado causa nos níveis de desgaste da região da haste de uma válvula de escape/guia de válvula.

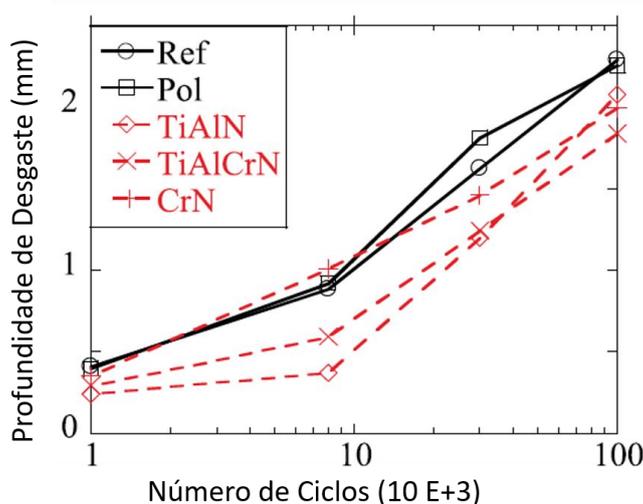


Figura 10: Níveis de desgaste de um sistema válvula/guia de válvula para diferentes condições de revestimento da região da haste: Ref.: Substrato sem Revestimento; Poli: Substrato Polido (4).

Segundo o mesmo autor (4), quando realizado teste de desgaste em válvulas/guia de válvulas sem o revestimento da haste, houve grande oxidação superficial, além de deformar a superfície circular da válvula e de arrancar parte do material (ver figura 11). O teste foi realizado em condições reais de funcionamento de um motor Diesel.

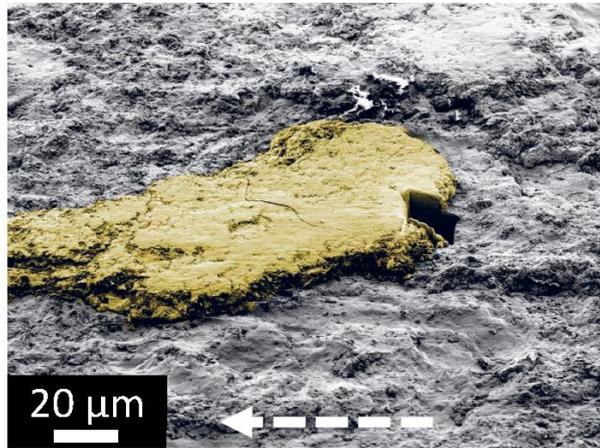


Figura 11: Haste da válvula que não foi recoberta apresentou arrancamento de material (4).

Na contramão do que já fora citado até agora, o autor COOPER (24) realizou um estudo de engenharia reversa para válvulas de admissão de um motor a gasolina aplicado em carros de competição. Apesar de que o foco deste trabalho fora reduzir o peso das válvulas (aumento de performance) através de um design oco, ele chegou à conclusão, através de um teste em veículos reais, de que não é necessário utilizar revestimentos na haste de válvulas de admissão para motores a gasolina. Porém, o material empregado para a fabricação das válvulas foi a superliga Inconel 718 (50% em peso de níquel), altamente resistente à corrosão e desgaste a altas temperaturas, capaz de manter suas propriedades mecânicas inalteradas nestas condições. A figura 12 mostra o aspecto da válvula antes e depois de teste em motor, não aparentando problemas referentes ao desgaste.



Figura 12: Válvulas de admissão fabricadas com Inconel 718 sem revestimento na haste, antes e depois de teste em motor (24).

Outro trabalho onde é apresentado um caso em que não fora utilizado revestimento na região da haste da válvula foi feito por SONSINO (25). Porém, com uma diferença significativa: o material empregado para fabricação da válvula foi um material cerâmico Si_3N_4 . E, novamente, os testes foram realizados em motores a gasolina e com válvulas de admissão, não refletindo as condições propostas de uma válvula de escape em motor Diesel. Os resultados foram satisfatórios, mas analisando as curvas de fadiga para este material cerâmico e o aço SAE HNV3 comercialmente usado para fabricação de válvulas, ainda são incomparáveis (figura 13). Logo, estes materiais não apresentam segurança do ponto de vista de projeto para serem aplicados em produtos comerciais.

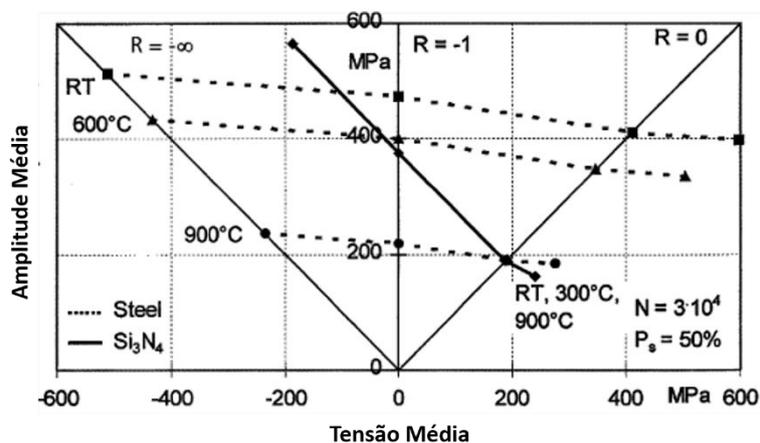


Figura 13: Comportamento a fadiga de um aço HNV3 em comparação com a cerâmica Si_3N_4 (25).

Nenhum estudo neste sentido foi realizado com válvulas de escape, tampouco em aplicação para motores Diesel. Estes dois parâmetros apresentam condições muito mais severas de uso, não podendo ser diretamente transportado de testes em condições mais suaves já citadas. Além disso, a superliga Inconel 718 representaria um custo adicional altíssimo para a manufatura de válvulas, sendo coerente somente nas condições propostas do trabalho, ou seja, em carros de competição que necessitam de extrema performance, e não na utilização em veículos comerciais comuns. Quanto ao material cerâmico, resultados de fadiga mostram que são necessários ajustes e estudos mais profundos para o uso de forma comercial destes novos materiais.

No que diz respeito à corrosão do sistema de válvulas de escape de um motor, é preciso primeiramente considerar a natureza dos gases gerados durante a combustão.

Atualmente, uma das maiores preocupações das indústrias fabricantes é desenvolver motores à combustão que sejam cada vez menos poluentes. Uma das técnicas que está sendo utilizada é a chamada EGR (Recirculação dos Gases de Combustão). Esta técnica tem como principal objetivo reduzir a liberação para o meio ambiente de gases como o óxido de nitrogênio (NO_x), o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3), estes os principais dentre os diversos gases produzidos durante a queima do Diesel (17,24,26). Este sistema EGR funciona basicamente fazendo recircular parte dos gases de escape (gases que são gerados pela combustão) novamente para dentro da câmara de combustão, diminuindo assim a carga ar/combustível utilizado para queima. Como o gás de escape possui pouco oxigênio, não suporta a combustão, e como consequência, a mistura ar/combustível mais diluída queima mais lentamente, resultando em uma redução de quase 300°C na temperatura da câmara. Com a redução da temperatura de queima, conseqüentemente, há uma redução na formação e emissão dos gases tóxicos.

Um fator que é determinante na potencialidade tóxica da emissão de motores Diesel é o teor de enxofre do combustível. Em países como Japão e membros da União Europeia, o Diesel padrão possui um teor máximo de 10 ppm de enxofre. Já em países como o Brasil, o teor médio é cerca de 500 ppm. Este alto índice de enxofre acarreta em um aumento na produção dos gases SO_2 e SO_3 , que em contato com a água acabam formando ácido sulfúrico (H_2SO_4), altamente corrosivo para os componentes do motor (27).

A ideia da utilização do EGR é ótima do ponto de vista poluente, pois reduz a emissão destes gases tóxicos. Porém, se tratando do conjunto de escapamento do motor é um problema, pois essa recirculação dos gases de escape acaba formando H_2SO_4 em áreas antes inexistentes, como em válvulas de escape. Sem contar a formação do ácido nítrico proveniente do contato da água com o gás NO_x (27).

Este problema, agora evidenciado, fez com que a reconhecida internacionalmente Associação Alemã da Indústria Automotiva (VDA) criasse em 2010 uma norma especialmente voltada para o estudo da corrosão causado pelos gases de escape no sistema de escapamento de motores Diesel. A norma VDA 230-214 cita um ensaio de corrosão, em um meio de condensado sintético formulado com base nos gases gerados durante a combustão. Este condensado está descrito na tabela 1. Este ensaio baseia-se em diferentes ciclos, alternando-se em ciclos de imersão no condensado sintético, secagem em altas temperaturas e ciclos de condensação. Para tal ensaio, é necessário um equipamento específico no qual a norma supracitada orienta o modo de fabricação.

Tabela 1: Composição química do condensado sintético conforme norma VDA 230-214 (28).

<i>Composição do condensado sintético</i>	
Ácido Nítrico (65%)	3,4ml
Ácido Sulfúrico (97%)	1,4 ml
Cloreto de Sódio*	16,5 mg
Água desmineralizada	Completar para 1L
pH = 1,2	-

3.2 Níquel Químico

Níquel Químico é o termo usado para descrever a deposição de um revestimento metálico composto por uma liga de níquel-X (sendo X algum(ns) elemento químico adicional) sobre um substrato através de redução química .

Diferentemente de revestimentos eletrodepositados, o níquel químico é caracterizado pela não aplicação de corrente elétrica externa, sendo sua deposição na superfície de uma peça qualquer se dando pela redução de íons níquel em níquel metálico através de um agente redutor, geralmente hipofosfito de sódio (29). Este processo químico elimina alguns problemas associados à maioria dos revestimentos metálicos eletrodepositados e, conseqüentemente, fornece depósitos com propriedades muito particulares.

Em seu estado como depositado, revestimentos de níquel químico são uniformes, duros, com boa resistência ao desgaste, possuem propriedades lubrificantes, facilmente soldáveis e com excelente resistência à corrosão (9,12–15,34,36–52). Ainda podem passar por um processo de endurecimento por precipitação através de tratamentos térmicos realizados em temperaturas relativamente baixas, elevando bastante sua resistência ao desgaste (48) e, com isso, tornando-se muito similares a revestimentos de cromo duro, por exemplo. Essa combinação de propriedades faz com que o níquel químico seja indicado para diversas aplicações com o mais alto grau de severidade, sendo uma boa ferramenta para substituição de ligas com maior custo e maior dificuldade de fabricação, sendo ainda menos agressivo ao meio ambiente.

A figura 14 mostra um gráfico com os principais ramos de aplicações para revestimentos de níquel químico, de acordo com a propriedade mais requisitada. Nota-se que sua maior aplicação é no sentido de aumentar a resistência à corrosão de peças, seguido por aplicações que requerem alta resistência ao desgaste, sendo estas duas totalizando mais da metade de sua utilização no mercado atual.

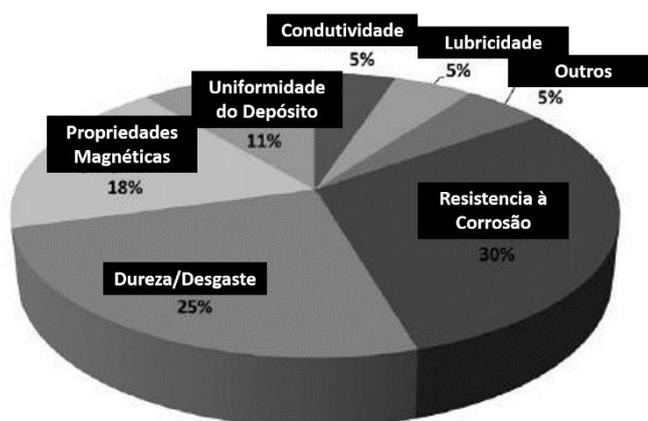


Figura 14: Faixa de aplicação de revestimentos de níquel químico(44).

Outra característica que diferencia o níquel químico de revestimentos eletrodepositados é a possibilidade de incorporação de outras partículas, metálicas ou não, no depósito final (12,13,15,31,41,48). Existem inúmeras possibilidades de formação de ligas de níquel (binárias, ternárias e quaternárias), cada uma delas com um escopo de propriedades diferentes, dentre as citadas na tabela 2. A liga níquel-fósforo (Ni-P) é seguramente a mais utilizada e pesquisada atualmente, e será o foco deste trabalho.

Tabela 2: Formação de algumas ligas no processo de níquel químico, classificados pelo número de elementos químicos formadores(44).

Ligas Binárias	Ligas Terciárias	Ligas Quaternárias	Ligas Compósitas Lubrificantes	Ligas Compósitas Resist. Desgaste
<i>Ni – B</i>	-	-	-	-
<i>Ni – P</i>	<i>Ni – P – B</i>	<i>Ni – P – Cu – W</i>	<i>Ni – P – PTFE</i>	<i>Ni – P – SiO₂</i>
	<i>Ni – P – W</i>		<i>Ni – P – WS₂</i>	<i>Ni – P – Al₂O₃</i>
	<i>Ni – P – Cu</i>		<i>Ni – P – MoS₂</i>	<i>Ni – P – WC</i>
	<i>Ni – P – Co</i>		<i>Ni – P – Grafite</i>	<i>Ni – P – SiC</i>

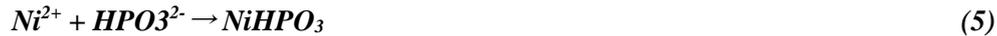
3.2.1 O Processo de Deposição de Níquel Químico

A vasta maioria de revestimentos de Ni-P é depositada pela redução catalítica de íons de níquel através do composto hipofosfito de sódio (NaH₂PO₂) (29). A partir de tabelas de potencial padrão, pode-se constatar que o íon hipofosfito (H₂PO₂⁻) possui um potencial de redução de -0,5 V, logo, teoricamente seria um forte agente redutor de íons de níquel (-0,25 V) em condições normais. Porém, em condições normais de banho não há a redução dos íons de níquel pelo hipofosfito apesar da termodinâmica favorável notada pelos potenciais de eletrodo padrão. Isso é dado pelo fato dos íons hipofosfito possuírem uma notável inércia frente à oxidação eletroquímica em meio aquoso (29).

Entretanto, em superfícies específicas tais como ferro, níquel e cobalto, estas mesmas agem como catalisadores fazendo com que a deposição inicie-se tão logo haja o contato entre a solução e o substrato (29). Uma vez iniciada a deposição, esta continua até o final do seu ciclo. Daí o nome do processo de níquel químico também ser conhecido como níquel autocatalítico.

A deposição química de níquel pode ser vista de uma maneira bem elementar como sendo a soma de duas reações químicas ocorrendo em uma célula eletroquímica: uma reação de oxidação do agente redutor que libera elétrons ($Red \rightarrow O_x + ne^-$) e uma reação de redução do níquel que consome elétrons ($mNi^{2+} + 2me^- \rightarrow mNi^0$). Porém, experimentalmente já foram observados diversos outros fenômenos que acontecem simultaneamente com estas duas reações (29).

As seguintes reações representam uma deposição de Ni-P reduzido através de uma solução contendo o agente redutor hipofosfito, quando a solução entra em contato com um substrato catalisador:



As reações de 1 a 3 são responsáveis pela formação do revestimento de liga Ni-P. Nas reações 2 e 3, o hidrogênio adsorvido produzido é consumido gerando a deposição de níquel e fósforo. Uma característica importante deste processo é que nem todas as reações supracitadas são favoráveis à deposição. As reações 4 e 5 são deletérias ao processo, sendo que na reação 4 o hipofosfito forma hidrogênio molecular ao invés de hidrogênio atômico, reduzindo o poder de redução. Já na reação 5, o níquel precipita na forma de níquel ortofosfito causando uma redução na concentração dos íons de níquel no banho e resultando em um revestimento com superfície mais rugosa(29).

As reações indesejadas 4 e 5 são as responsáveis pela perda de eficiência do processo de deposição. Usualmente, 10 kg de hipofosfito de sódio são necessários para reduzir 2 kg de níquel, chegando a uma eficiência aproximada de 37%(29).

As propriedades físicas e químicas de um revestimento de níquel fósforo dependem primariamente da composição do banho químico, no qual está relacionado com sua formulação e condições de operação. Tipicamente, os constituintes de uma solução de níquel auto catalítico contem:

- Íons de níquel;
- Agente redutor;
- Agentes complexantes;
- Estabilizadores;
- Aditivos;

A fonte preferida de cátions de níquel é o sulfato de níquel (NiSO_4), sendo que sua função é a de fornecer íons de níquel para ser depositado no revestimento. Outros sais de níquel como cloreto de níquel (NiCl_2) e acetato de níquel são raramente usados para aplicações bem limitadas (13,59).

Quatro são as possibilidades de agentes redutores usados para a redução química do níquel a partir de soluções aquosas: hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), boro-hidrato de sódio (NaBH_4), boro-dimetilamina (DMAB) e hidrazina (N_2H_4). O primeiro citado é também o amplamente mais usado, sendo o revestimento final formado por uma liga de Ni-P. Os derivados do boro são utilizados quando se necessita a incorporação do B juntamente ao níquel. Como vantagem em algumas situações, a hidrazina oferece revestimentos de níquel praticamente puros. Como característica comum aos quatro agentes citados, conta a presença de dois ou mais hidrogênios reativos, no qual a redução do níquel se dá a partir da desidrogenação catalítica do agente redutor (29,50).

Referem-se a agentes complexantes em soluções de níquel químico aqueles que possuem as seguintes funções básicas: prevenir que o pH da solução decresça rápido demais; prevenir a precipitação de sais de níquel e reduzir a concentração de íons de níquel livres, evitando assim a formação de produtos insolúveis através da formação de complexos metaestáveis. Além disso, agentes complexantes têm grande influência na taxa de deposição do revestimento e na formação do depósito. Os principais compostos usados como complexantes são ácidos orgânicos e seus sais, tais como ácido acético, láctico, salicílico, citrato, propionato, etc. Os compostos inorgânicos usados são ânions de pirofosfato e íons de amônia(29,50–52).É importante citar que alguns dos compostos utilizados como agentes complexantes possuem a característica de, além de complexar o sistema, atuar como acelerador do agente redutor, aumentando o rendimento do sistema(50). O ácido láctico é o exemplo clássico que possui as duas funções na solução.

Uma solução de níquel químico pode ser utilizada sobre condições normais de operação por um longo período de tempo sem a adição de estabilizadores, mas com o passar do tempo a solução pode se decompor espontaneamente. A decomposição do banho é usualmente procedida por um aumento no volume de gás hidrogênio e o aparecimento de um precipitado negro no fundo da solução. Este precipitado é constituído por partículas de fosfato/borato de níquel, dependendo do agente redutor e o resultado desta reação é a diminuição da vida útil do banho. Para que esta decomposição não ocorra, compostos estabilizadores são adicionados, entre os quais: enxofre, selênio, cátions de metais pesados, etc. (29,51,53).

Como aditivos no banho pode-se citar os surfactantes, também conhecidos como agentes molhadores, que são responsáveis por diminuir a tensão superficial entre a solução a ser depositada e a superfície do substrato que receberá o depósito. Estudos já demonstraram que os surfactantes melhoram as propriedades do revestimento, sendo mais notável na dureza, resistência à corrosão e rugosidade do depósito(54). Outro tipo de aditivo é o chamado abrillantador, o qual confere um acabamento superficial superior ao revestimento e conseqüentemente à peça, onde o aspecto visual possui destaque (29,50).

Por último, reações catalíticas, assim como a deposição de níquel químico, requerem certa quantidade de energia para ocorrer. Esta energia é fornecida na forma de calor e é tão importante, senão mais que os outros componentes do banho químico propriamente dito. A quantidade requerida de energia pelo sistema é fator primordial para que a deposição ocorra, sendo a cinética e a taxa de deposição diretamente dependente desta fonte de calor (29).

Muitos são os parâmetros que afetam o processo de deposição de níquel químico sobre uma peça qualquer, porém, os parâmetros mais importantes citados na literatura são a temperatura do banho e o pH (29,49–52).

A grande maioria dos banhos com solução ácida opera em temperaturas variando entre 80°C e 90°C, enquanto que banhos com solução alcalina operam em temperaturas inferiores a 40°C. Este é o principal motivo para a deposição de níquel químico em polímeros ser conduzida em soluções alcalinas. Há estudos ainda que comprovam que com temperaturas superiores a 90°C, o teor de fósforo no depósito diminui gradualmente e a precipitação de compostos de níquel também aumenta (29,49–52,55).

A maioria das reações envolvidas no processo de deposição de níquel químico são sensíveis a mudança do pH da solução. Uma elevação do pH conduz a um aumento no processo de redução do níquel e o processo é acelerado. Por outro lado, com o aumento do pH a redução do fósforo é retardada, levando a um menor teor de fósforo no revestimento (56,57). Isso é devido à produção de íons hidróxido como resultado da reação de redução do fósforo. De uma maneira geral, como a reação de redução do níquel controla a taxa de deposição, aumentado-se o pH aumenta-se a taxa de deposição(56). A figura 15 ilustra o que fora comentado.

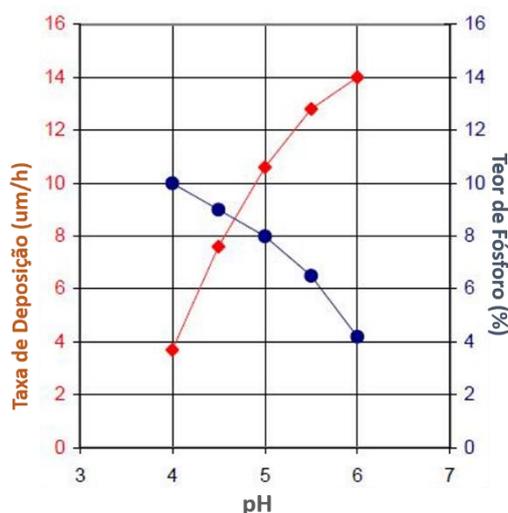


Figura 15: Efeito do pH da solução na taxa de deposição de níquel químico e no teor de fósforo do revestimento (54).

Diversos estudos demonstraram que para banhos ácidos, o pH ideal deve ser mantido entre 4,5 – 5,2 (54,57–60). Nesta faixa, foram verificados resultados ideais na força de adesão do depósito em substratos ferrosos (61).

3.2.2 Propriedades dos Revestimentos de Níquel Químico

Como já citado anteriormente, revestimentos de níquel-fósforo possuem aplicação prática na indústria dos mais diversos setores, passando pela alimentícia, automobilística, química, óleo e gás, aeroespacial, militar, entre outras.

Atualmente, a literatura apresenta três tipos de revestimentos de acordo com o teor aproximado de fósforo: baixo fósforo (1 – 4% em peso), médio fósforo (4 – 9% em peso) e alto fósforo (acima de 9% em peso). Cada faixa de teor de fósforo leva a propriedades diferentes que definem a aplicação do revestimento. Revestimentos comerciais em sua maioria contêm de 5 até 12% de fósforo dissolvido no níquel, com no máximo 0,25% de outros elementos presença.

As propriedades de revestimentos de Ni-P estão diretamente atribuídas às suas características microestruturais, sendo que o conteúdo de fósforo do depósito e um possível tratamento térmico são os responsáveis pelo controle da sua microestrutura (30,33).

Uma característica importante da microestrutura dos revestimentos de Ni-P é a não presença de microtrincas nos depósitos. Essa condição é muito importante e afeta diretamente a resistência à corrosão dos revestimentos (14), pois não se formam caminhos preferenciais para ação dos agentes corrosivos em comparação com o cromo duro por exemplo. Na figura 16 é apresentada uma micrografia obtida via MEV, onde é possível ver a homogeneidade da camada.

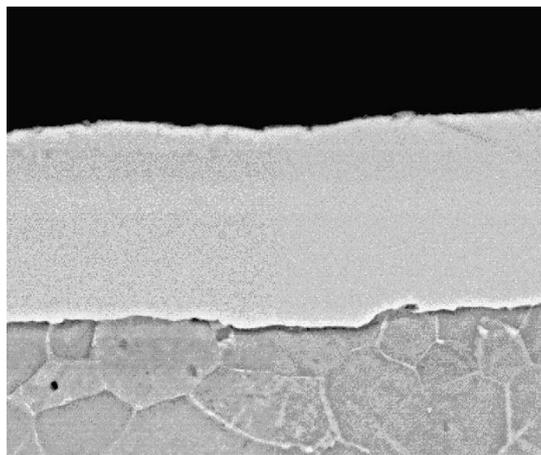


Figura 16: Micrografia obtida por MEV de uma secção transversal para revestimento de Ni-P (14).

O aspecto microestrutural detalhado destes revestimentos ainda não é bem entendido, porém é quase consenso geral que na condição de como depositadas, as camadas contendo até aproximadamente 5% de fósforo são nanocristalinas (45,46,48). Aquelas cuja composição de fósforo varia aproximadamente entre 5 e 9% em peso são uma mistura de nanocristalinas/amorfas. Já revestimentos com teor em peso maiores que 9% de fósforo são normalmente amorfos, podendo cristalizar através de tratamentos térmicos subsequentes (30,39,46,62).

De acordo com o diagrama convencional Ni-P, apenas duas fases são formadas para esta liga: Ni₃P, um composto intermetálico contendo 15% em peso de fósforo, e uma fase α na qual é uma solução sólida com 0,17% em peso de fósforo em uma matriz de níquel. A região intermediária consiste de uma mistura destas duas fases. Porém, diversos estudos já revelaram que o diagrama de fases convencional, ou seja, no estado de equilíbrio, só pode ser usado para prever a microestrutura de revestimentos tratados termicamente, não tendo aplicação prática em revestimentos como depositados (45,48). A razão é conhecida: o fósforo é virtualmente insolúvel na célula de níquel na temperatura de 90°C, temperatura esta aproximada para o processo de deposição de Ni-P. Em outras palavras, a formação de uma solução sólida de fósforo em níquel no estado de equilíbrio (fase α) não é termodinamicamente favorável a esta temperatura. Ao invés disto, uma estrutura metaestável chamada de β representada por uma solução sólida supersaturada de fósforo em níquel é formada. A figura 17 mostra as fases formadas a partir de um diagrama Ni-P no estado de equilíbrio.

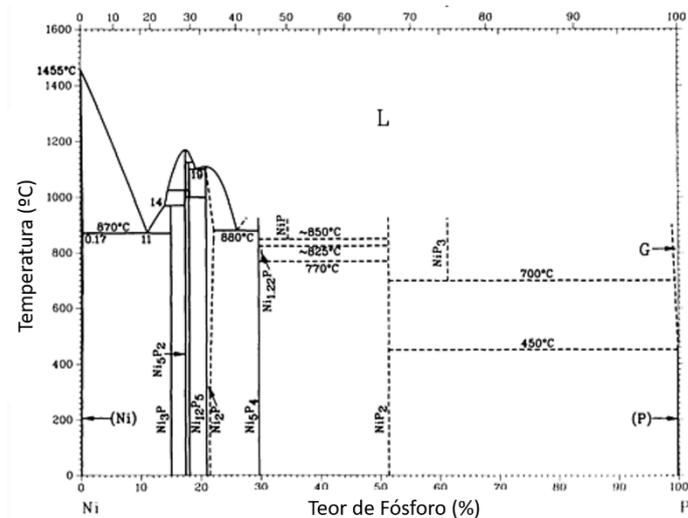


Figura 17: Diagrama de fases para a liga níquel-fósforo no estado de equilíbrio (63).

No diagrama Ni-P fora do estado de equilíbrio (figura 18) existem duas fases adicionais: uma fase metastável β citada no parágrafo anterior, solução sólida supersaturada de fósforo em níquel (similar à fase α porém com 4,5% em peso de P), e a fase γ na qual é totalmente amorfa com 11-15% de P. Entre estas duas fases (4,4 – 11% P) as fases β e γ coexistem (45,48).

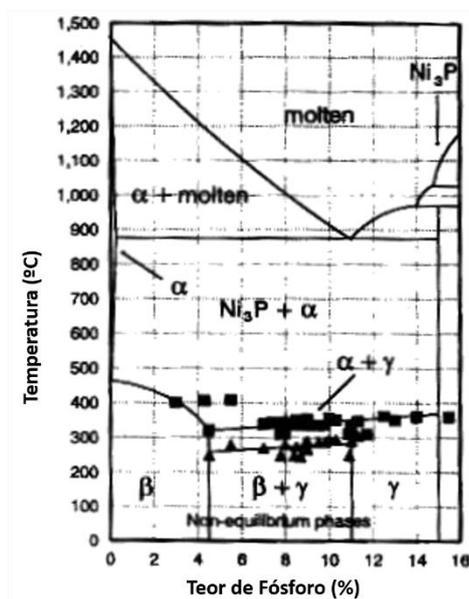


Figura 18: Diagrama de fases fora do estado do equilíbrio para uma liga Ni-P (8).

Estudos mais recentes e detalhados mostram ainda novos compostos formados quando revestimentos de Ni-P sofrem tratamento térmico. Através de pesquisas feitas por SRIBALAJI e equipe (64) ficou evidenciado que durante o tratamento térmico realizado na atmosfera com ar, há a formação de partículas de óxido de níquel (NiO) na matriz do depósito. Esta formação seria

uma explicação plausível para o aumento da resistência a corrosão verificada por diversos autores após o tratamento térmico de revestimentos Ni-P.

Respostas de difração por raios-X (DRX) foram avaliadas por diversos autores na literatura (65–67), no sentido de verificar o grau de cristalinidade das ligas Ni-P de acordo com o teor de P, como também para calcular o tamanho de grão aproximado do depósito, visto que este também é dependente do teor de fósforo da liga. Estes dois parâmetros são importantes, pois estão diretamente interligados com as propriedades mecânicas finais do revestimento.

Um estudo que reflete bem o que a literatura já apresentou no que diz respeito a revestimentos Ni-P foi conduzido por APACHITEI e equipe (45). Através de análises por DRX foi concluído que, com o aumento gradual de fósforo no revestimento, há uma perda da cristalinidade e consequentemente uma perda na resistência à abrasão e um ganho na resistência a corrosão. Na figura 19 está demonstrado que um revestimento como depositado com teor de P entre 2,5% e 4% em peso apresenta uma serie de texturas referentes à estrutura cúbica de face centrada do níquel, como {111}, {200}, {220}, {311} e {222}. Estas texturas claramente estão mais evidentes para o teor de 2,5% P. A partir do aumento do teor de fósforo até 10,2%, a reflexão {111} se torna mais e mais fraca enquanto que as outras desaparecem. Isso corrobora para o fato de que a estrutura cristalina do níquel vai perdendo seu arranjo de longo alcance devido à dificuldade de mais átomos de fósforo se acomodarem dentro da célula de níquel. Altos teores de fósforo (9,9 – 10,2% P) apresentam um padrão de difração difuso, característico de materiais amorfos, enquanto que médios teores de fósforo (5,7 – 6,0% P) exibem uma transição estrutural, entre cristalino e amorfo.

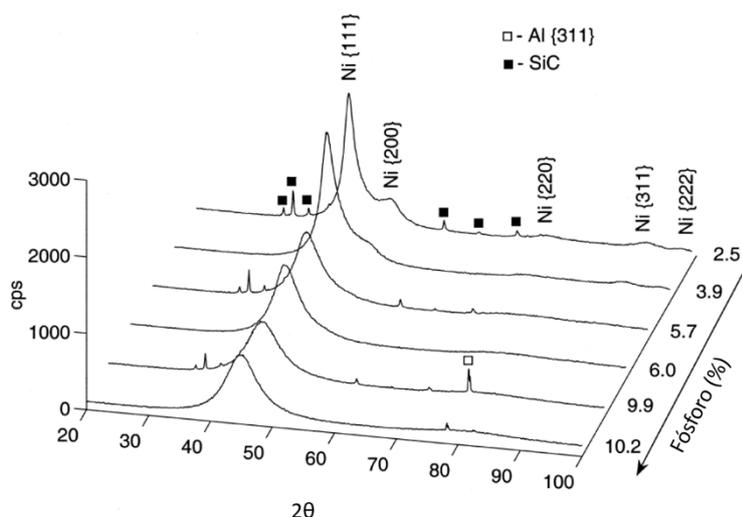


Figura 19: Padrão de difração para um revestimento Ni-P para diferentes teores de fósforo (45).

O tamanho de grão médio de revestimentos de Ni-P foi investigado por APACHITEY e equipe (45) e YOON e equipe (67). Através da equação de Debye-Scherrer partindo de resultados obtidos por difração de raios-X, e também pela morfologia da estrutura (tamanho dos nódulos) foi possível chegar à conclusão que o tamanho de grão é inversamente proporcional ao conteúdo de P na liga. Com teor de fósforo de 7%, o tamanho do nódulo é maior que para um teor de fósforo de 10%, como está ilustrado na figura 20. Uma observação importante após a análise destes resultados é um comportamento inverso à relação de Hall-Petch, a qual é conhecida por relacionar o menor tamanho de grão com maior resistência mecânica. A razão para esse comportamento ainda é incerta. Mantendo-se o teor de fósforo constante e aumentando a temperatura de tratamento térmico, nota-se que o tamanho de grão aumenta. Essa foi a conclusão tirada por HAMADA e equipe (9) e por DEJUN e equipe (68).

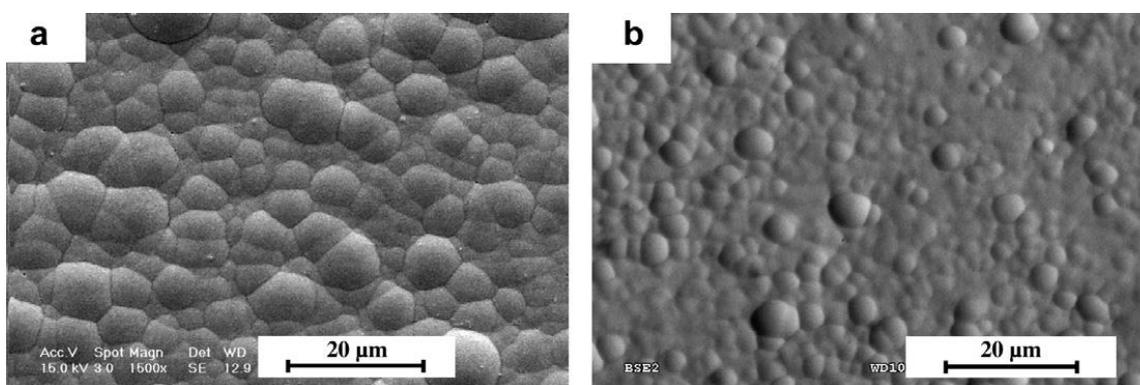


Figura 20: Dependência do tamanho dos nódulos no revestimento Ni-P como depositado com o teor de fósforo do sistema: a) 7% P; b) 10% P (67).

Três são os fatores básicos que influenciam diretamente a dureza de um revestimento de Ni-P: teor de fósforo, temperatura e tempo de tratamento térmico.

A microestrutura dos revestimentos de Ni-P, como fora citada anteriormente, é dependente do teor de fósforo no depósito. Sabe-se também que as fases formadas em revestimentos sem tratamento térmico posterior são metaestáveis, ou seja, susceptíveis a transformação com o aumento da temperatura. A figura 21 ilustra a relação do teor de fósforo com a dureza de um revestimento Ni-P na condição de como depositado. É possível perceber que a dureza é inversamente proporcional ao teor de fósforo, ou seja, a microestrutura dos depósitos com baixo teor de fósforo é favorável em relação à dureza, fato este atribuído à fase β formada ser mais dura em relação à fase α presente em teores de fósforo maiores (45).

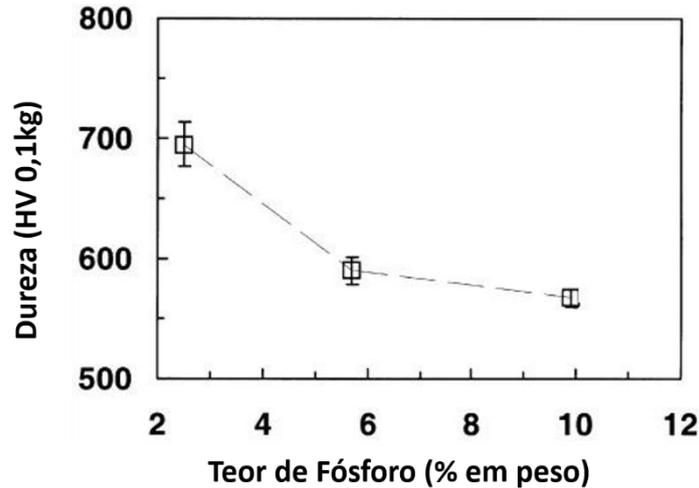


Figura 21: Comportamento da dureza de revestimentos de Ni-P como depositados em relação ao teor de fósforo (45).

Na condição de como depositado, revestimentos de Ni-P alcançam normalmente valores de dureza da ordem de 500 – 700 HV (100g). Estes valores são aproximadamente iguais a 49 – 60 HRC e são equivalentes a muitos aços temperados, porém ainda estão abaixo dos valores encontrados para depósitos de cromo eletrodepositados (em torno de 950 HV 100g), limitando sua aplicação em situações mais severas de desgaste. Após tratamento térmico adequado, valores de dureza podem atingir até 1100 HV (100g), resultados estes até superiores que o cromo duro (69).

Sabe-se que tratamentos térmicos podem ser feitos nos revestimentos de Ni-P, no sentido de aperfeiçoar algumas propriedades mecânicas (70–75). Neste sentido, um estudo bastante revelador conduzido por TAHERI (56) englobou uma série de relações antes não caracterizadas, para três teores de fósforo diferentes: 4,5% P, 7,5% P e 11,25% P em peso. O trabalho conseguiu identificar a condição cristalino-amorfa dos revestimentos depois de tratados termicamente, e relacionar com as fases existentes através de uma junção de ensaios, tais como: dureza, curvas DSC e difração por raios-X.

A primeira, que relaciona a dureza, mostra claramente que existem dois picos de dureza bem definidos para os três teores de fósforo diferentes, com exceção do baixo teor que apresenta somente um pico a 400°C (ver figura 22). Um primeiro pico, por volta de 350°C e um segundo pico, este sendo a maior dureza verificada, em 400°C, bastante consistente com todos os trabalhos já feitos até o presente momento. Estes dois picos representam a formação de duas fases distintas: a primeira, em 350°C está associada a cristalitos de níquel, enquanto que o pico a 400°C é referente à formação de partículas Ni_xP_y que em trabalhos anteriores era considerada somente como Ni_3P . Porém, neste mesmo trabalho foi comprovada a existência de diversas partículas Ni_xP_y com

diferentes estequiometrias encontradas em revestimentos após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

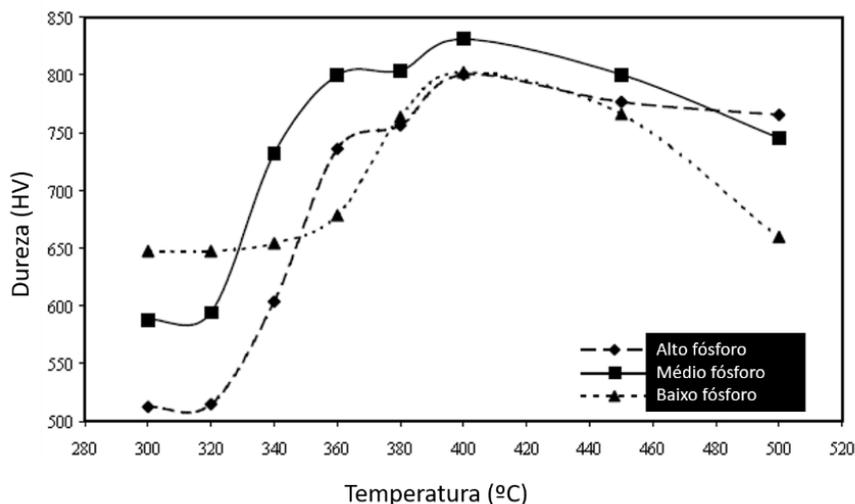


Figura 22: Relação da dureza com a temperatura de tratamento térmico para diferentes teores de P no revestimento (56).

No sentido de avaliar a temperatura de transformação de fases durante o tratamento térmico, uma análise de curvas DSC deste mesmo trabalho apenas comprova o padrão de resultados que a dureza havia demonstrado, ou seja, os picos nas temperaturas de 350°C e 400°C já citadas no parágrafo anterior. Amostras com diferentes teores de fósforo foram analisadas em seu estado como depositada, e os resultados estão mostrados na figura 23. Sabe-se também que estas transformações são irreversíveis e exotérmicas, pois uma segunda corrida fora feita sem apresentar alterações no comportamento das fases.

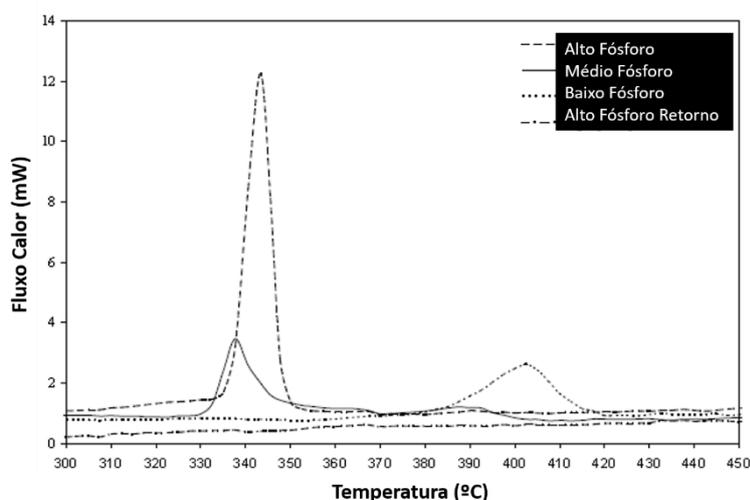


Figura 23: DSC feitas em revestimentos como depositados de Ni-P com diferentes teores de P (56).

Também ficou comprovado que, com o aumento do teor de fósforo da liga, há um aumento no número de partículas Ni_xP_y com diferentes estequiometrias, como mostra a figura 24 após uma difração por raios-X ser realizada. Isso acontece devido ao crescente aumento da quantidade de fósforo disponível para formação de novas partículas. Estas difrações foram obtidas em amostras após tratamento térmico de 1 hora na temperatura de 400°C. Nestas difrações também é possível verificar que o tratamento térmico dos revestimentos causa uma completa transformação de sua morfologia: altos teores de fósforo que possuem característica amorfa como depositados, passam a apresentar uma estrutura cristalina até mesmo com mais intensidade que para baixos teores de fósforo tratados.

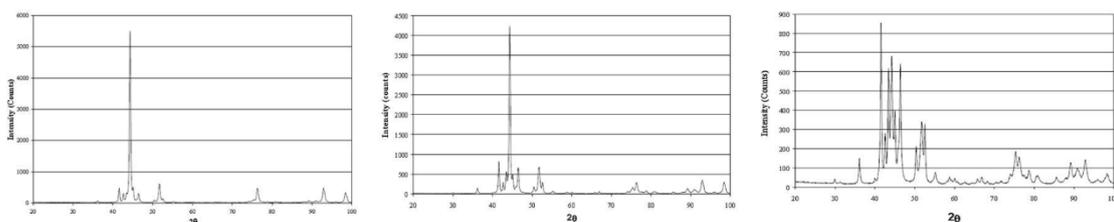


Figura 24: Difração por raios-X para baixo, médio e alto teor de fosforo após tratamento térmico a 400°C exibindo um crescente número de picos (56).

TAHERI (56) fez um estudo através de MET em uma amostra de alto fósforo e analisou as partículas encontradas, bem como uma análise de EDS foi realizada para identificação da composição química das mesmas. Na figura 25, o ponto A corresponde aos cristálicos de níquel já citados anteriormente. O ponto B corresponde as partículas Ni_xP_y e o ponto C a matriz do material.

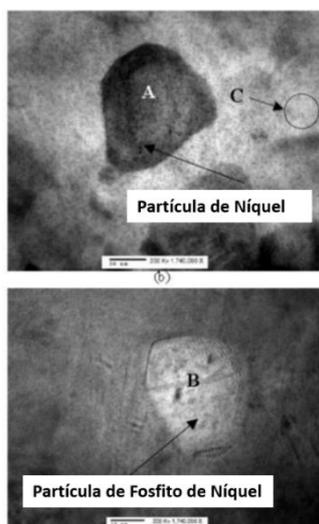


Figura 25: Imagens obtidas por MET caracterizando as diferentes partículas encontradas em um revestimento Ni-P após tratamento térmico em 400°C (56).

Na figura 26 está demonstrado o comportamento da dureza de revestimentos de níquel químico com diversos teores de fósforo, em função da temperatura de tratamento térmico por um período de uma hora. Nota-se que o pico de dureza é atingido em 400°C, chegando a valores da ordem de 1150 HV 0,1kg para os três teores de fósforo estudados (48). Os resultados encontrados vão ao encontro com o citado na literatura, sendo 400°C a temperatura ideal para o máximo de dureza.

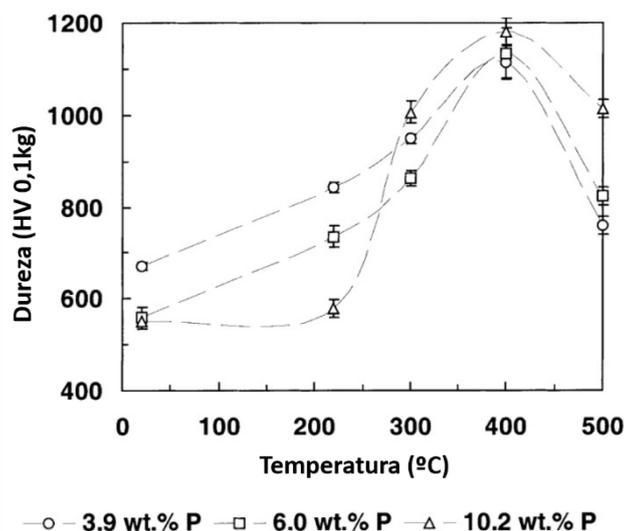


Figura 26: Efeito da temperatura de tratamento térmico na dureza de revestimentos de níquel químico com diferentes teores de fósforo(48).

Teoricamente falando, o desgaste nada mais é que a deterioração da superfície que ocorre em nível topográfico ou microestrutural, ou ambos, com perda ou ganho de material em uma camada da superfície, ou apenas quando ocorre deformação plástica e conseqüentemente, mudança de forma(44).

Existem diversos tipos de desgaste, sendo os mais significativos, o desgaste por abrasão e o desgaste por adesão. O desgaste abrasivo é definido como o deslocamento de material causado por partículas de alta dureza, entre ou incorporado em uma ou ambas as superfícies em movimento relativo ou pela presença de protuberâncias com dureza elevada em uma ou ambas as superfícies em movimento relativo. Já o desgaste adesivo, é o fenômeno que ocorre quando duas superfícies são pressionadas uma com a outra, quer sobre uma força normal ou de cisalhamento, sendo necessária uma força de tensão normal para afastar as superfícies, sendo esta força responsável pela remoção de material de uma das superfícies.

Diversos são os fatores que afetam a resistência ao desgaste de duas superfícies em contato, porém a dureza leva atenção especial neste sentido. Através de vários trabalhos citados na literatura, já foi verificado que existe uma relação direta entre a dureza do depósito de níquel

químico e sua resistência ao desgaste (39,45,69). Também já é aceito por todos que tratamentos térmicos em temperaturas e tempo convenientes aumentam a resistência ao desgaste dos revestimentos no mesmo nível em que aumentam a sua dureza. A figura 27 ilustra a dependência da resistência ao desgaste com a dureza do revestimento.

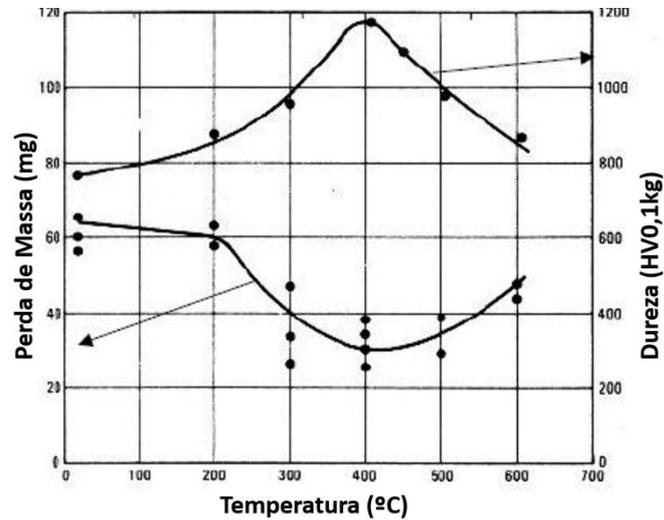


Figura 27: Relação direta que a dureza possui na resistência ao desgaste (56).

Seguindo a linha citada no parágrafo anterior, com o aumento do teor de fósforo em revestimentos no estado de como depositados, diminui-se a dureza e conseqüentemente diminui a resistência ao desgaste. Um estudo feito por APACHITEI e equipe (45) ilustrado na figura 28 mostra a dependência da perda de massa com o aumento do teor de fósforo, para depósitos como depositados.

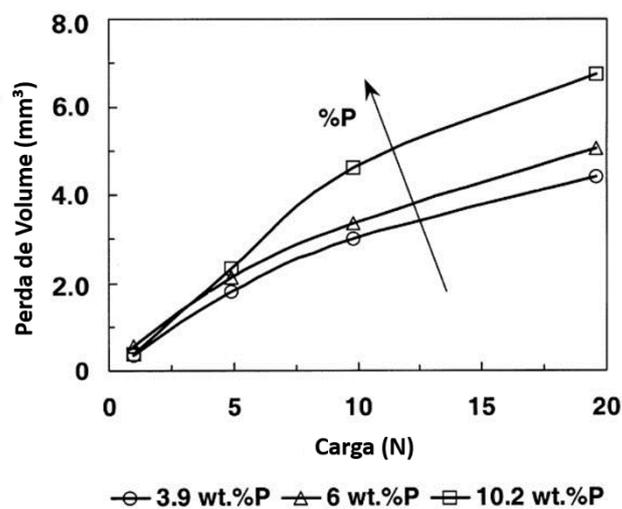


Figura 28: Dependência do teor de fósforo do revestimento de níquel autocatalítico na resistência ao desgaste para diversas cargas de contato (45).

A figura 29 apenas comprova que o tratamento térmico realizado em temperatura de 400°C, mantido por 1 hora, aumenta a resistência ao desgaste do depósito. A menor perda de massa em testes de desgaste nestes parâmetros está relacionada com o menor teor de fósforo do revestimento, o que já era esperado devido a sua maior dureza se comparada com teores maiores de fósforo.

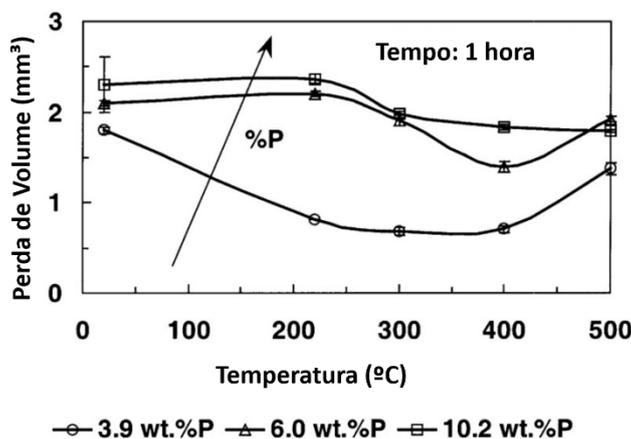


Figura 29: Influência do tratamento térmico em diferentes temperaturas na resistência ao desgaste de revestimento de níquel químico com diferentes teores de fósforo (48).

Revestimentos de Níquel-P são largamente usados em aplicações onde se necessita de resistência a corrosão, agindo como uma barreira de proteção protegendo o substrato isolando-o de agentes agressivos, ao invés de agir como metal de sacrifício (44). Entretanto, somente depósitos contendo altos teores de fósforo são efetivos, oferecendo excelente proteção à corrosão, enquanto que depósitos com médio e baixo teor de fósforo não são recomendados para situações severas de uso.

Um estudo realizado por HUANG e equipe(13) comprovou a eficácia de um revestimento Ni-P em termos de corrosão. Na figura 30, estão apresentadas curvas de polarização para um aço ao C sem revestimento e para o mesmo aço revestido com níquel químico. Fica evidente a eficácia do revestimento, resultando em correntes de corrosão menores.

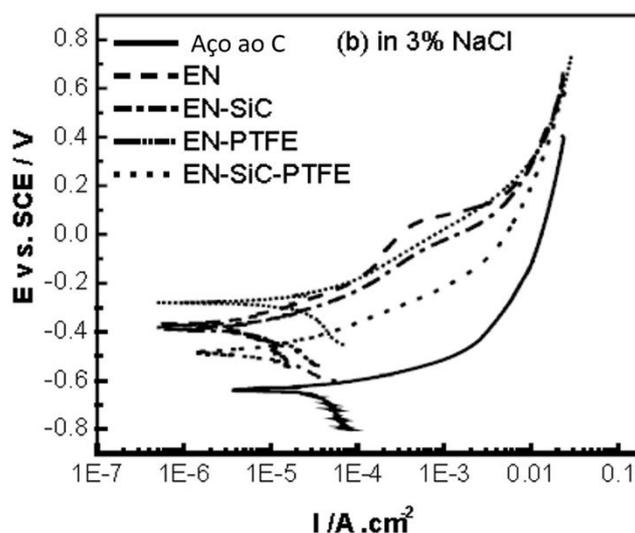


Figura 30: Curvas de polarização comparando um Aço ao C sem revestimento e com revestimento de Ni-P (13).

Como já dito, tratamentos térmicos afetam consideravelmente as propriedades dos revestimentos de Ni-P, e com a resistência a corrosão não poderia ser diferente. Primeiramente, diversos estudos apontavam para uma perda na resistência a corrosão de revestimentos Ni-P após tratamento térmico. A explicação que era mais aceita pela queda da resistência a corrosão após o tratamento térmico é pela precipitação de partículas de Ni_xP na matriz, aumentando sua cristalinidade e conseqüentemente sua propensão a corrosão. Adicionalmente, as partículas de Ni_xP em interação com a matriz de níquel agiam como pilhas ativas de corrosão, conseqüentemente reduzindo sua proteção.

Porém, resultados mais recentes apontam o contrário, sendo o tratamento térmico benéfico para resistência à corrosão (64,76–78).

A figura 31 mostra o comportamento frente à corrosão, através de curvas de polarização, para revestimentos Ni-P em diferentes condições de tratamento térmico. Está claro que é benéfico, em termos de resistência a corrosão, o tratamento térmico, atingindo a resistência máxima para temperatura de 600°C. A explicação para esta melhora seria: o tratamento térmico forma compostos termodinamicamente mais estáveis (Ni_3P) em comparação com a fase metastável de como depositados; o tratamento térmico realizado no ar forma óxidos, especialmente NiO, na superfície do depósito agindo como barreira; após o ensaio de potencial de circuito aberto ocorre a dissolução do níquel, enriquecendo de fósforo a superfície do revestimento e a partir de então este fósforo reagiria com água formando ânions de hipofosfito bloqueando a reação de oxidação do níquel; o crescimento do grão após tratamento térmico em comparação de como depositado, acaba sendo bom em termos de proteção à corrosão, oferecendo menos sítios ativos (76–78).

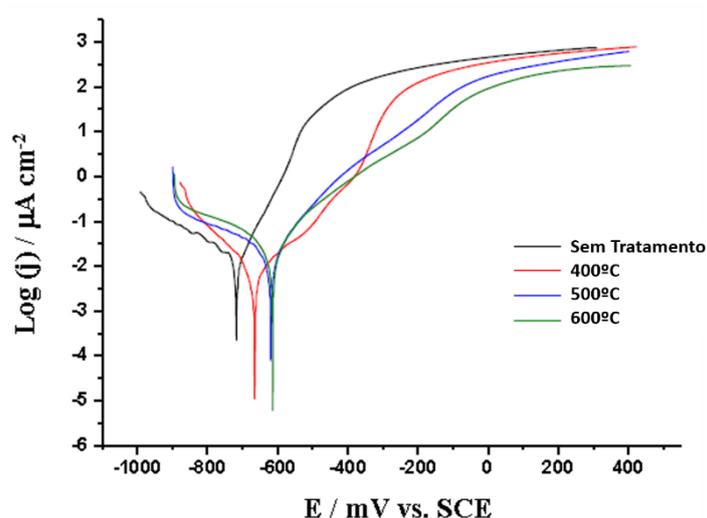


Figura 31: Efeito do tratamento térmico com diferentes temperaturas na resistência a corrosão de revestimentos de Ni-P em meio 3% NaCl (77).

Seguindo a mesma tendência do parágrafo anterior, diagramas de Nyquist mostrados na figura 32 obtidos após ensaio de impedância eletroquímica (EIS) comprovam os efeitos benéficos do tratamento térmico em revestimentos de Ni-P em se tratando de proteção a corrosão. A máxima resistência a corrosão verificada a partir deste ensaio foi verificada para um tratamento térmico de 400°C por um período de 1 hora. Esses resultados foram obtidos após 1 hora de imersão em um eletrólito formado por uma solução de NaCl 3,5%.

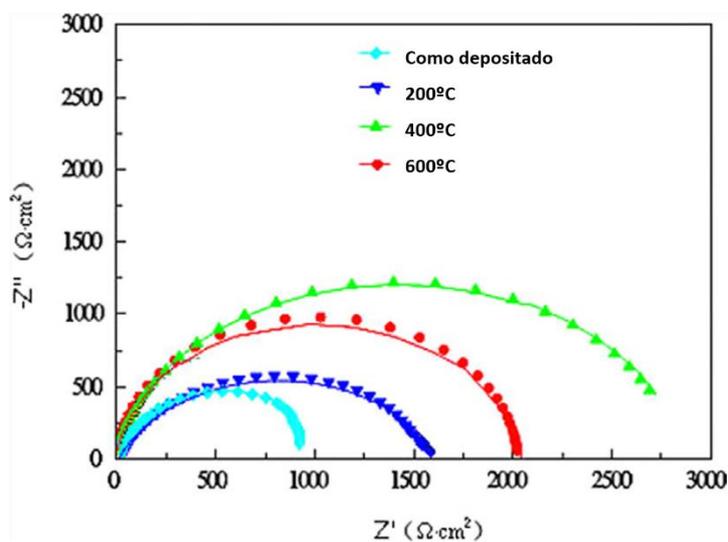


Figura 32: Diagrama de impedância eletroquímica para revestimentos de Ni-P em diferentes condições de tratamento térmico em solução de 3,5% de NaCl após 1 hora de exposição (71).

Como pôde ser visto neste capítulo, o teor de fósforo em um revestimento formado pela liga Ni-P e o tratamento térmico alteram e muito as propriedades do depósito.

Resumindo, para condições de como depositado, ou seja, sem tratamento térmico, o aumento gradual do teor de fósforo acarreta em uma perda de dureza/resistência ao desgaste, a perda da cristalinidade e um conseqüente aumento gradual da condição amorfa do depósito, um aumento do tamanho médio do grão e um aumento da resistência à corrosão.

Para revestimentos tratados termicamente, verifica-se que há um aumento da dureza/resistência ao desgaste, bem como o aumento da resistência à corrosão em condições de tratamento em temperaturas em torno de 400°C por 1 hora, pois nesta temperatura ocorre a formação de precipitados Ni_xP_y , principalmente Ni_3P (fosfeto de níquel). Importante ressaltar também que nos depósitos com maiores teores de fósforo o tratamento é mais eficaz, devido a maior quantidade de P disponível no sistema para formação dos precipitados citados acima. A cristalinidade da estrutura mesmo para altos teores de P é alcançada após tratamento térmico. Aliado a isto, em tratamentos superiores a 450°C há a formação de NiO, aumentando o poder barreira dos revestimentos e aumentando sua proteção contra a corrosão.

3.3 Eletrodeposição de Cromo Duro

A eletrodeposição de cromo figura entre os mais importantes métodos de revestimento utilizados hoje em dia e seu uso é destinado quase que exclusivamente como depósito final de peças. Sem as propriedades físicas oferecidas pelos eletro-depósitos de cromo, a vida útil de diversas peças seria bastante reduzido devido a processos deletérios tais como corrosão e desgaste. Estas mesmas peças teriam que ser substituídas ou reparadas com maior frequência, ou teriam que ser fabricadas com materiais muito mais caros que os atuais.

Existe uma classificação de acordo com a espessura do revestimento de cromo: decorativo e industrial, também chamado de “cromo duro”. Depósitos com espessuras inferiores a 0,80µm são considerados decorativos, onde uma boa aparência física é requerida e ainda de quebra oferecem proteção contra a corrosão, lubricidade e durabilidade.

A deposição de cromo duro é um processo eletrolítico para obtenção de revestimentos de componentes mecânicos aplicados na engenharia amplamente utilizada em diversos setores das indústrias aeroespacial, automotiva e petroquímica, porém não se limitando a estas.

O revestimento de cromo é conhecido por ser um dos mais duros depósitos com aplicação na engenharia, e tem seu uso centrado principalmente em aplicações onde se exige alta resistência ao desgaste, aliado com sua boa resistência a corrosão e baixo coeficiente de atrito(79–84). Seu uso não se restringe somente a novos materiais (manufaturados), mas engloba também, por exemplo, materiais onde é necessário corrigir algum limite de tolerância, evitando toda peça ser substituída. Além disso, estes depósitos não são somente usados em substratos de aço, mas em uma série de materiais onde se deseja aumentar a vida útil do componente. A espessura típica destes revestimentos pode variar entre somente 5 μ m para até cerca de 400 μ m, dependendo do resultado final que se almeja alcançar (85).

3.3.1 Processo de Eletrodeposição de Cromo Duro

O processo de eletrodeposição, como o nome mesmo diz, acontece de forma eletrolítica. A peça a ser recoberta é colocada em um banho contendo uma solução (eletrólito), formada basicamente por ácido crômico (CrO_3) e pela adição de alguns aditivos (SO_4^{2-} e F^-), os quais atuam como catalisadores e podem afetar as propriedades da camada após a deposição.

No caso da deposição de cromo, o anodo geralmente é feito de chumbo e a solução é consumida, ao contrário de outras eletrodeposições onde o anodo é consumido. Isso faz com que o composto altamente tóxico do banho, ácido crômico, necessite ser reabastecido de tempos em tempos, tornando o processo altamente agressivo ao meio ambiente (86). A figura 33 representa um esquema de uma eletrodeposição de cromo em uma peça metálica.

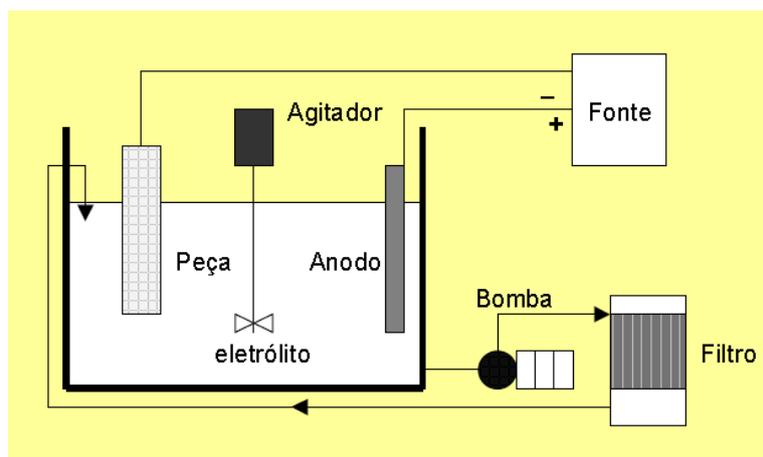


Figura 33: Desenho esquemático de uma célula eletrolítica usada para deposição de metais(86).

Muitos são os fatores que contribuem para as características finais do revestimento. A concentração e razão da solução são identificadas como fatores críticos no processo de deposição. Devido à necessidade do uso de sulfatos e fluoretos como catalisadores na solução, sua presença aliada com a do ácido crômico define algumas propriedades do revestimento, como brilho, acabamento superficial, taxa de deposição e dureza.

Temperatura do banho e densidade de corrente também são fatores considerados críticos para se definir a propriedade final do depósito. Altas temperaturas são necessárias para prevenir a queima e a formação de depósitos rugosos, os quais são favorecidos quando altas densidades de corrente são utilizadas. Geralmente temperaturas mais elevadas são utilizadas também no sentido de ser possível trabalhar com concentrações inferiores de ácido crômico no banho, diminuindo o custo de operação bem como contribui para diminuir a toxicidade da solução. Mesmo assim, as concentrações são elevadas, acima de 250gL^{-1} de ácido crômico.

3.3.2 Propriedades dos Revestimentos de Cromo Duro

Algumas propriedades finais dos revestimentos de cromo duro variam, conforme dito anteriormente. Na tabela 3 estão listadas algumas das principais características deste revestimento, em termos gerais.

Tabela 3: Propriedades típicas para um revestimento de Cromo Duro eletrodepositado (87).

Densidade	6,9 g/cm ³
Ponto de Fusão	1850°C
Resistência a Tração	200 MPa
Ductilidade	1% alongamento
Módulo de Elasticidade	103 GPa
Condutividade Térmica	0,67 W/cm K
Resistência a Adesão	300 – 400 MPa
Dureza, como depositado.	850 - 1050 HV
Coefficiente Fricção vs Aço	0,16 (com lubrificado) a 0,21 (sem lubrificação).
Resistência ao Desgaste Taber	2 – 3 mg/1000 ciclos.
Resistência a Corrosão	Excelente contra atmosferas oxidantes
Microestrutura	Microfissurada

Uma característica significativa dos revestimentos de cromo eletrodepositados é a alta quantidade de tensões residuais trativas originadas a partir da decomposição de hidretos de cromo durante o processo de eletrodeposição. Estas altas tensões nos revestimentos eletrodepositados de cromo duro são aliviadas na forma de microfissuras, sendo que quanto maior a espessura do revestimento, maior a quantidade destas microfissuras (88). Duas desvantagens do processo de

deposição de cromo duro podem ser citadas: baixa taxa de deposição e a limitada proteção à corrosão.

Muito desta “limitada” proteção à corrosão está relacionada justamente com as microfissuras já citadas anteriormente. Estas microfissuras agem como canais, facilitando o processo corrosivo a partir da superfície do depósito até alcançar o substrato (89). A figura 34 mostra uma micrografia transversal de um revestimento de cromo duro exibindo uma microtrinca que atravessa praticamente todo revestimento.

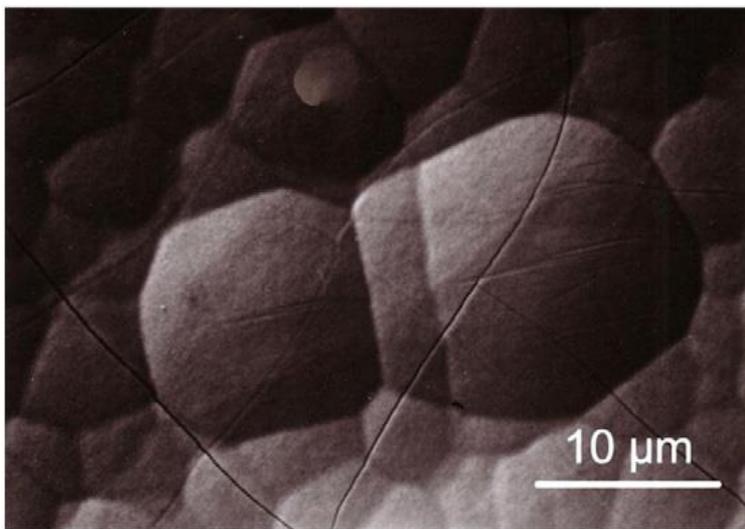


Figura 34: Microtrinca formada em um revestimento de cromo duro visualizado através de um MEV (81).

No sentido de comprovar a perda da resistência de revestimentos de cromo duro devido a suas microtrincas, diversos estudos foram realizados.

Um destes estudos, realizado por SARRAF e equipe(82) mostra resultados obtidos através de curvas de polarização eletroquímicas feitas em um substrato de aço sem revestimento, aço com revestimento convencional de cromo duro, e dois diferentes processos de nitretação utilizados para “reparar” as microtrincas do cromo. A melhora do comportamento à corrosão para os revestimentos com tratamento para “fechar” as fissuras fica evidente na figura 35.

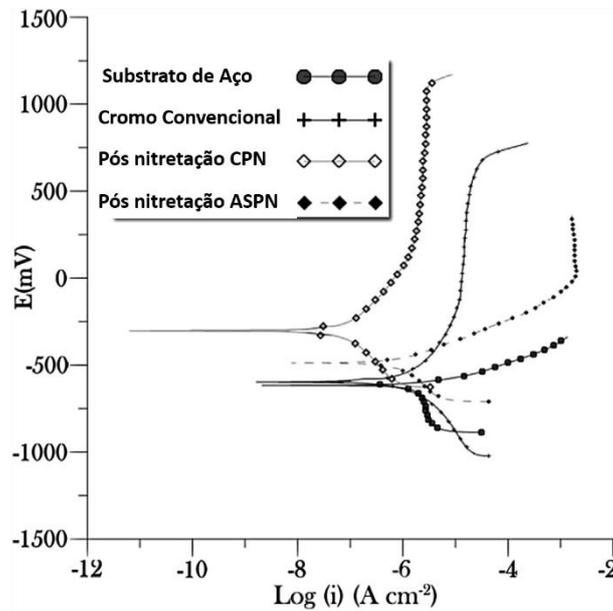


Figura 35: Curvas de polarização para revestimentos de cromo duro convencionais, bem como para tratamentos posteriores para minimizar a presença das microtrincas em solução 3,5% NaCl (82).

Um estudo comparativo utilizando corrente direta (processo convencional) e corrente pulsada para obtenção de depósitos de cromo duro foi realizado por BEYRAGH e equipe(81). Nos depósitos obtidos pelo método de corrente pulsada, microtrincas não foram evidenciadas após análise em MEV. Isso se refletiu claramente nas curvas de polarização da figura 36, mostrando resultados melhores para o revestimento com corrente pulsada.

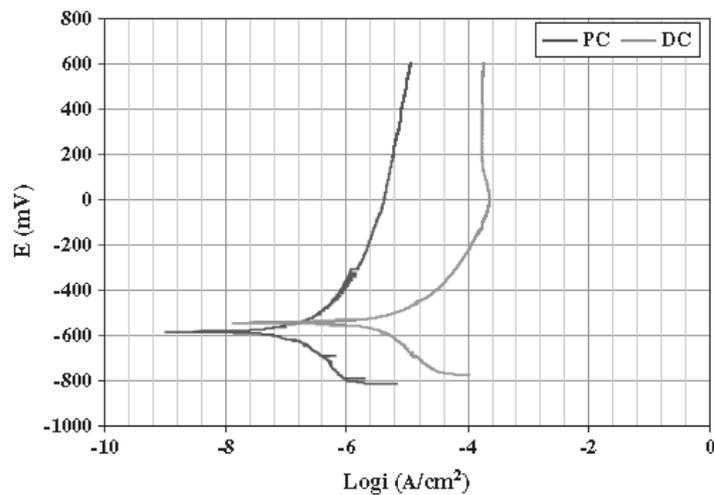


Figura 36: Curvas de polarização para revestimentos de Cromo Duro em meio de 3,5% NaCl: corrente pulsada (PC) e corrente direta (DC) (81).

BEYRAGH e equipe (81) também realizaram testes de corrosão acelerada em névoa salina (Salt Spray). Os resultados estão expostos na figura 37. Novamente, revestimentos com corrente pulsada apresentaram melhores resultados após 72 horas de ensaio.

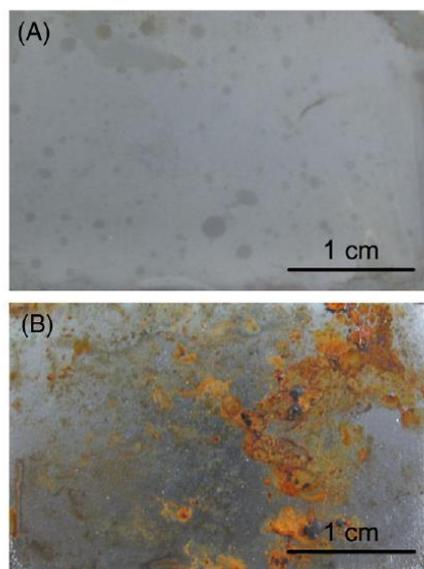


Figura 37: Revestimentos de Cromo Duro após serem ensaiados em Salt Spray por 72 horas. A) PC, B) DC (81).

A dureza talvez seja a principal característica quando se pensa em aplicação de revestimentos de cromo duro. Como já dito anteriormente, valores da ordem de 1000 HV são facilmente atingíveis para estes tipos de depósitos, sem nenhum processo posterior à deposição. Um estudo feito por CASTRO e equipe(83) mostra que a dureza do cromo duro, realizada em sua seção transversal varia entre 900HV até 1100HV, para depois cair no momento em que atinge o substrato (ver figura 38).

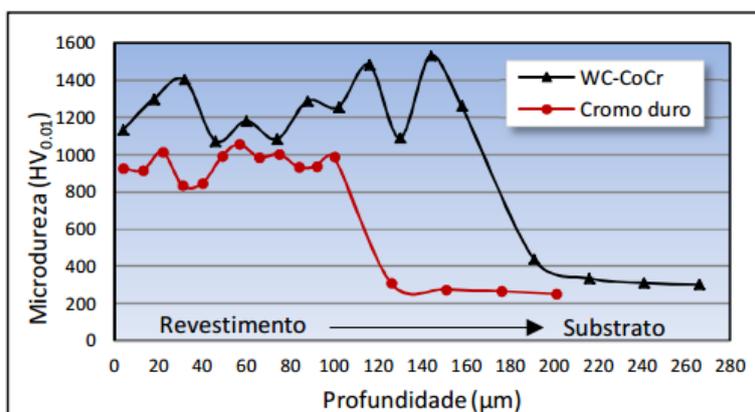


Figura 38: Dureza de um revestimento de cromo duro, realizado em uma seção transversal (83).

Como já era de se esperar, a resistência ao desgaste está diretamente relacionada com o nível de dureza do revestimento. Um estudo conduzido por EL-AMOUSH e equipe (90) revelou que o coeficiente de fricção de um aço SAE 1010 muda completamente a partir do momento que o mesmo sofre um revestimento de cromo duro. Na figura 39, nota-se que o coeficiente de atrito para o substrato de aço é de 0,9 enquanto que para o revestimento de cromo, fica na ordem de 0,1.

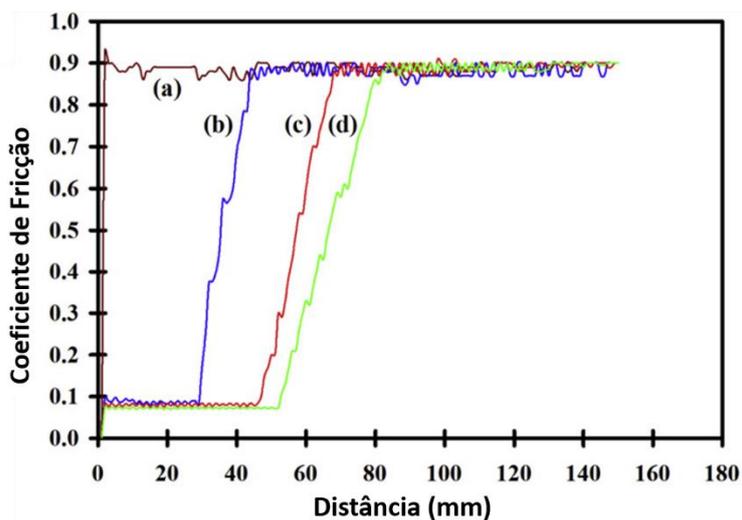


Figura 39: Mudança de comportamento do coeficiente de atrito para: a) substrato de aço SAE 1010; b), c), d) revestimento de cromo duro (90).

O fato da mudança do coeficiente de atrito juntamente com aumento substancial da dureza faz com que peças com revestimentos de cromo duro resistam muito mais ao desgaste, em comparação com peças sem revestimento. A figura 40 apresenta um estudo feito por BALAMURUGAN e equipe(79) onde é claro o impacto na resistência ao desgaste de uma peça com e sem revestimento de cromo duro.

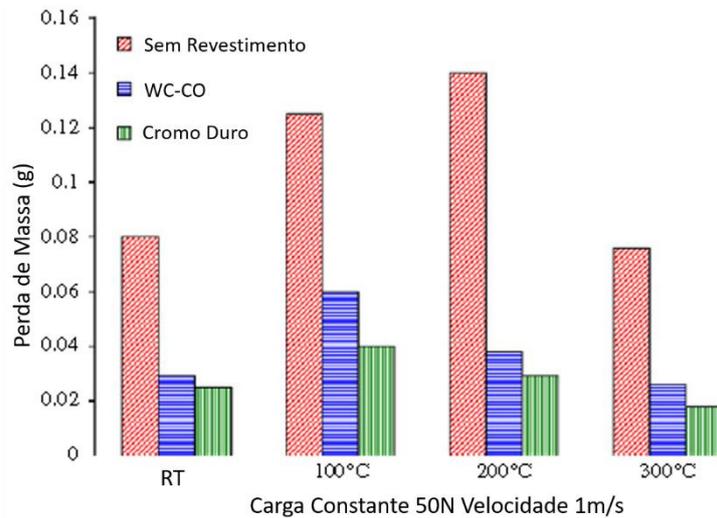


Figura 40: Resistência ao desgaste de um aço inox AISI 304 com e sem revestimentos de WC-Co e cromo duro (79).

Como visto nestes capítulos referentes a revisão bibliográfica, revestimentos de cromo duro são ampla e tradicionalmente utilizados nos mais diversos setores da nossa sociedade com bastante êxito e por muito tempo não se discutiu substitutos a este processo, justamente por ser reconhecidamente muito eficaz em aplicações no qual é submetido. Porém, estamos em um momento no qual sua aplicação está sendo colocada em cheque, devido aos já citados malefícios que estes processos industriais trazem a saúde como um todo. Logo, o momento atual está aberto para o surgimento de novos revestimentos capazes de substituir o cromo duro sem perdas funcionais.

Aproveitando esta lacuna aberta, este trabalho visa obter revestimentos de Ni-P e o fazendo tornar um substituto em potencial, visto que a literatura vem obtendo resultados consideráveis nos últimos anos em segmentos onde antes o cromo duro era considerado intocável. Considerando as boas propriedades que o níquel-fósforo possui, mesmo sabendo da dificuldade maior em se controlar o processo de revestimento, acredita-se que ao fazer um controle bastante rígido destas variáveis de processo e aplicando-se tratamentos térmicos adequados, é possível se chegar em resultados bastante consistentes e próximos daqueles que o cromo duro sempre alcançou.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentada a obtenção dos revestimentos de níquel químico, citando o processo de deposição desde a etapa de preparação do substrato para o recebimento do depósito, bem como o tratamento térmico no intuito de melhora de suas propriedades. Também será apresentado o processo de avaliação das diferentes propriedades que se desejam para a válvula de escape.

Todos os ensaios realizados na peça com revestimento de EN (níquel químico) serão repetidos nas peças originais, ou seja, contendo revestimento de cromo duro, e também no substrato de aço inoxidável, no intuito de se fazer um estudo comparativo das propriedades de cada depósito.

O trabalho experimental será dividido como segue:

1. Obtenção dos Revestimentos de EN;
2. Tratamento Térmico dos Revestimentos de EN;
3. Avaliação dos Revestimentos de EN e Cromo Duro:
 - 3.1. Avaliação Física
 - 3.1.1. Difração por Raio-X (XRD)
 - 3.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
 - 3.2. Avaliação Microestrutural
 - 3.2.1. Microscópio Óptico (MO)
 - 3.2.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)
 - 3.2.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)
 - 3.3. Avaliação Tribológica
 - 3.3.1. Rugosidade
 - 3.3.2. Resistência ao Desgaste
 - 3.4. Avaliação da Resistência à Corrosão
 - 3.4.1. Polarização Potenciodinâmica
 - 3.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)
 - 3.4.3. Salt Spray

4.1 Obtenção dos Revestimentos de Níquel Químico

Como o intuito deste trabalho é revestir com níquel químico somente a região da haste de válvulas de escape de motores Diesel, os materiais empregados na fabricação do componente bem como sua geometria não foram alterados. As amostras foram adquiridas diretamente de um fornecedor de válvulas qualificado internacionalmente que produz as mesmas atualmente para diversas montadoras de veículos espalhadas pelo mundo. A única alteração em relação ao produto corrente original é exatamente a região da haste: segundo o projeto de engenharia, a válvula de escape deve possuir um revestimento na faixa entre 2 μm e 8 μm de cromo duro, sendo que as amostras deste estudo foram adquiridas sem qualquer revestimento.

Como já citado, os substratos utilizados para deposição foram válvulas de escape aplicadas em motores Diesel 4.1 litros de quatro tempos e quatro cilindros, utilizados no setor agrícola (tratores). Estas peças, como já visto, são bi metálicas, ou seja, são fabricadas em dois tipos diferentes de aço inoxidável conforme esquema abaixo. O revestimento foi aplicado somente na região da haste da válvula, conforme especificado em desenho pela engenharia de motores. Os ensaios que forem realizados no substrato de aço inoxidável serão aplicados no aço SAE EV8, região esta que sofre com corrosão e desgaste. A parte contendo o aço HNV3 não será analisada.

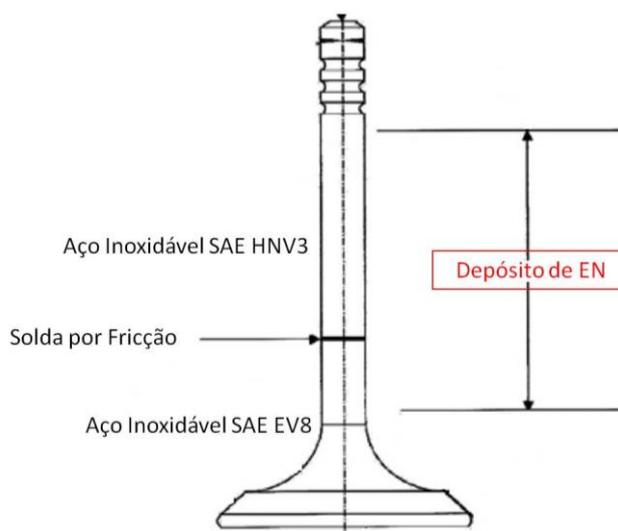


Figura 41: Localização do revestimento de níquel químico na válvula de escape, bem como os dois materiais aplicados nela.

A tabela 4 apresenta as composições químicas especificadas para os aços inoxidáveis SAE HNV3 e SAE EV8 utilizados na fabricação da válvula de escape e que será o substrato utilizado para a deposição dos revestimentos de Ni-P e cromo duro neste trabalho.

Tabela 4: Composição química especificada para os aços SAE HNV3 e SAE EV8.

Aço	Composição Química (% em peso)							
HNV3	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N
	0,4 – 0,5	0,8 máx.	0,04 máx.	0,03 máx.	2,75 – 3,75	7,5 – 9,5	0,5 máx.	-
EV8	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N
	0,48 – 0,58	8 - 10	0,05 máx.	0,03 máx.	0,2 – 0,5	20 - 23	3,25 – 4,5	0,38 – 0,55

Como ideia inicial, as peças iriam receber o recobrimento de níquel químico nos laboratórios do LACOR – UFRGS. Porém, através de uma parceria com uma empresa líder de mercado em revestimentos protetores, ficou definido que o recobrimento seria realizado por esta empresa. O principal motivo para esta escolha foi o fato de que seria mais fácil o controle dos parâmetros de todo processo em âmbito industrial através de técnicos experimentados para tal, partindo do princípio de que o processo de níquel químico é muito sensível a variações tais como de pH e de temperatura, garantindo um revestimento final homogêneo. Além do mais, todas as amostras sofreriam o revestimento na mesma batelada, garantindo assim o mesmo teor de fosforo bem como a mesma espessura de camada. Os parâmetros utilizados para o revestimento de EN estão listados na tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros do banho utilizados para obtenção dos revestimentos de níquel químico em todas as amostras.

Parâmetros do Banho de Níquel Químico	
Teor de Níquel	5,6 g/L
pH	4,8
Temperatura	88°C
Carga do Tanque	1,25 dm ² /L
Velocidade do Depósito	20 µm/hora
Teor de Fósforo*	6 – 9 % P

* Teor de fósforo esperado.

Como o revestimento não foi realizado no LACOR-UFRGS, algumas características do processo de deposição não foram fornecidas, tais como composição detalhada do banho bem como o detalhamento do processo de preparação das amostras antes da deposição. Somente nos foi informado o que segue na tabela 6.

Tabela 6: Etapas de preparação das amostras antes do processo de deposição de níquel químico.

Preparação das Amostras		
<i>Processo</i>	<i>Produto</i>	<i>Tempo</i>
Desengraxe Químico	Uniclean 169	10 minutos
Desengraxe Eletrolítico	Uniclean 264	1 minuto
Ativação Superficial	H ₂ SO ₄ 5%	2 minutos
Deposição de Níquel Químico	Banho	25 minutos

4.2 Tratamento Térmico dos Revestimentos de Níquel Químico

Os tratamentos térmicos nos revestimentos de EN foram realizados no intuito de se aumentar primariamente a dureza, e conseqüentemente a resistência ao desgaste, sendo este o parâmetro considerado mais importante para aplicação da válvula de escape no motor Diesel.

Seguindo o caminho aberto pela literatura, os tratamentos térmicos que obtém mais sucesso no aumento da dureza para revestimentos de Ni-P são aqueles efetuados a aproximadamente 400°C por um período aproximado de uma 1 hora (48). Ainda segundo a literatura, em temperaturas próximas de 320°C ocorrem transformações de fases em revestimentos de Ni-P(56). Tendo estas faixas de temperatura e tempo como base, as peças revestidas com Ni-P foram levadas ao forno em diferentes condições de temperatura e tempo, sendo logo após resfriadas ao ar livre. Foi utilizado um forno elétrico sem atmosfera controlada da marca Sanchis com potência de 2,5 kW e capacidade até 1200°C para realização dos tratamentos térmicos (ver figura 42).



Figura 42: Forno utilizado para realização dos tratamentos térmicos nas amostras de Ni-P.

Na tabela 7 estão dispostas as condições de cada amostra antes dos ensaios. As quatro condições de tratamento térmico foram as seguintes: 320°C por 9 horas, 400°C por 1 hora e 500°C por 1 hora. As temperaturas de 400°C e 500°C com tempo de permanência no forno de 1 hora já mostraram ótimos resultados pela literatura, e por isso foram escolhidas para fazer parte do trabalho. A temperatura de 320°C foi escolhida por se encontrar no limite da faixa de temperaturas nas qual ocorrem transformações de fases. O tempo de permanência de 9 horas foi adotado porque com tempos inferiores não foi possível reproduzir os resultados nos ensaios, provavelmente devido a estar no limiar da temperatura de transição. Com o tempo de 9 horas foi possível reproduzir plenamente todos os ensaios realizados.

Tabela 7: Relação das peças ensaiadas com o tipo de revestimento.

<i>Condição/Tratamento Térmico</i>	<i>Nome da Amostra</i>
Cromo Duro	Cromo
EN Sem Tratamento	EN S/T°T°
EN 320°C – 9 horas	EN 320 – 9
EN 400°C – 1 hora	EN 400 – 1
EN 500°C – 1 hora	EN 500 – 1
Substrato de Aço Inox	Inox

4.3 Avaliação dos Revestimentos de Níquel Químico

Após a deposição de níquel químico nas peças e o posterior tratamento térmico, as amostras passaram por uma série de ensaios físicos, mecânicos e de corrosão. Os ensaios foram realizados tanto nas peças com tratamento térmico quanto nas amostras que não passaram por esse processo, além da peça original contendo revestimento de cromo duro e o substrato de aço inoxidável, conforme tabela 8. Não foi possível a realização de todos os ensaios em todas as amostras por questões técnicas. Por exemplo: a raspagem da amostra EN 320-9 para a realização do ensaio de DSC não foi possível de fazer devido a alta adesão da amostra; o ensaio de Raios-X não foi realizado no revestimento de cromo e no substrato pois não era o intuito de verificar suas propriedades cristalográficas; o ensaio de DSC não foi realizado nas amostras de cromo duro e no substrato devido a não ser o foco do trabalho; a microestrutura do aço inoxidável também não foi avaliada pois julgou-se não ser importante para o trabalho.

Devido à baixa espessura dos revestimentos, o ensaio de dureza superficial não pôde ser realizado. Esta é uma característica importante para a caracterização de revestimentos metálicos, porém, em função da espessura do depósito era necessário um durômetro nanométrico, o qual não houve disponibilidade.

Tabela 8: Ensaios realizados de acordo com cada tipo de amostra.

<i>Nome da Amostra</i>	<i>Ensaios Realizados</i>
Cromo	Rugosidade, Desgaste, Corrosão, Microestrutura
EN S/T^oT^o	DSC, Raios-X, Rugosidade, Desgaste, Corrosão, Microestrutura
EN 320 – 9	Raios-X, Rugosidade, Desgaste, Corrosão, Microestrutura
EN 400 – 1	DSC, Raios-X, Rugosidade, Desgaste, Corrosão, Microestrutura
EN 500 – 1	Raios-X, Rugosidade, Desgaste, Corrosão, Microestrutura
Inox	Rugosidade, Desgaste, Corrosão

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial é capaz de medir a diferença de temperatura de uma amostra correlacionada com um padrão ao aplicar-se calor ao sistema. Este método é sensível a reações exotérmicas e endotérmicas, tais como mudanças de estado sólido e transformações de fases. Portanto, este método é muito valioso no estudo do comportamento de processos que envolvam a precipitação de novas fases.

No sentido de estudar o efeito do tratamento térmico na transformação de fases de vários revestimentos de Ni-P, uma análise de DSC foi utilizada neste trabalho. A temperatura de cristalização dos revestimentos Ni-P foi medida através do aparelho de marca Netzsch e modelo Pegasus 404 F1 com uma taxa de aquecimento de 10 K/min em atmosfera de N₂/O₂. O ensaio foi conduzido a partir da temperatura ambiente até 500°C, sendo esta faixa reconhecidamente importante na transformação de fase de depósitos de níquel químico.

Para realização deste ensaio, as peças revestidas com níquel químico foram raspadas com a ajuda de um estilete, de modo a se obter amostras na forma de pó.

4.3.2 Difração por Raios-X

A difração por raios-X é um poderoso método largamente utilizado no estudo da microestrutura, na identificação de fases e na composição de materiais. A estrutura e a composição de fases dos revestimentos Ni-P, como depositados e tratados termicamente, foram investigadas utilizando-se um difratômetro Phillips X'Pert. Os parâmetros utilizados foram: intervalo de ângulo 2θ de 5° até 75°, tamanho do passo de 0,05°, tempo de passo de 1 segundo, fenda de ½° e janela de 10 mm e com radiação Cu-ka.

Para realização deste ensaio, do mesmo modo que o DSC, as peças revestidas com níquel químico foram raspadas com a ajuda de um estilete, de modo a se obter uma certa quantidade da amostra na forma de pó, com exceção das amostras EN 320-9 e EN 500-1 que foram feitos os ensaios diretamente sobre a peça em função da camada ser muito aderente.

Ainda através da difração de raios-X é possível utilizando-se a equação 1 mensurar o tamanho médio do grão através da largura do pico referente ao cristalito de interesse. Esta característica é importante para verificar se de fato há alteração no tamanho do grão dos revestimentos de Ni-P após tratamento térmico.

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad \text{Equação 1}$$

D: Tamanho aproximado da partícula (nm);

K: Constante de Scherrer (0,9);

λ: Comprimento de onda (nm);

β: Largura do pico na metade da sua altura (rad);

θ: Ângulo de difração (deg);

4.3.3 Rugosidade

A rugosidade é um parâmetro importante no comportamento ao desgaste de um material. Quando se aplica qualquer revestimento sobre uma determinada peça, é importante conhecer o quão a rugosidade é afetada após a deposição em comparação com o material original. A rugosidade antes e depois da aplicação de Ni-P, bem como após o tratamento térmico foram medidas através de um rugosímetro marca Hommel modelo Tester T1000. As amostras recobertas com cromo duro também foram medidas por questão de comparação. O cut-off (área de varredura) utilizado pelo equipamento foi de 5 por 0,8 mm.

4.3.4 Resistência ao Desgaste

A avaliação quanto a resistência ao desgaste do substrato e dos revestimentos foi feita através de testes tribológicos de fricção, no sistema conhecido como “ball on plate”. Os testes foram conduzidos em um tribômetro CETR com deslocamento linear, utilizando como contra face uma esfera de alumina diâmetro 4,72 mm. Os parâmetros utilizados no ensaio estão dispostos na tabela 9. Os resultados serão expressos em termos do coeficiente de fricção (COF) em função do tempo de ensaio.

Após os testes de fricção, os pares tribológicos (amostra e contra face) foram analisados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, no sentido de verificar a morfologia e o tipo de desgaste.

Tabela 9: Parâmetros utilizados para a realização do ensaio de desgaste.

Contra Face	Esfera Alumina 4,72 mm
Força	6 N
Frequência	3 Hz
Tamanho da Trilha	2 mm
Duração	40 minutos

4.3.5 Resistência à Corrosão

A resistência à corrosão das amostras foi avaliada através de três testes: teste de corrosão acelerada em câmara de nevoa salina (Salt Spray) e os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.

Os ensaios de névoa salina foram guiados através da norma ASTM B117 ininterruptos durante o período até que a última amostra apresente o grau de corrosão vermelha máximo (V5), seguindo os critérios adotados pelo LACOR - UFRGS. As amostras quando colocadas na câmara recebem o grau inicial V0, que significa uma sem corrosão. Na tabela 10 abaixo estão dispostas as condições de corrosão segundo critério interno.

Tabela 10: Avaliação do grau de corrosão vermelha em câmara de nevoa salina.

<i>Grau de corrosão</i>	<i>Condição</i>
V0	Perfeito
V1	Pontos em áreas localizadas
V2	Pontos em geral
V3	Áreas localizadas
V4	Parcial: pontos e áreas
V5	Total

As condições do ensaio em câmara de névoa salina são as seguintes:

- Concentração de NaCl: 50,0 g/L
- Vazão da Névoa Salina: 1,5 mL/h
- Pressão de Ejeção: 1,0 kgf./cm²
- pH: 6,8
- Temperatura de Ensaio: 35°C

Quanto aos ensaios eletroquímicos de polarização e impedância, o equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 foi utilizado, sendo a montagem da célula eletroquímica realizada da seguinte maneira: eletrodo de trabalho (peça a ser analisada), eletrodo de referência (Ag/AgCl saturado) e contra-eletrodo (platina). Todas as medidas de potencial foram obtidas em relação ao eletrodo de referência, sendo realizadas triplicatas para todas as amostras. Uma gaiola de Faraday foi utilizada no sentido de se evitar ruídos e interferências externas. Todas as amostras foram expostas ao eletrólito com uma área definida de 1,44 cm², e os valores de E_{corr} e i_{corr} foram obtidos a partir de extrapolações das retas de Tafel.

Como já citado na revisão bibliográfica, o eletrólito utilizado para os ensaios eletroquímicos foi uma solução condensada sintética que representa os gases de combustão de um motor diesel (CO_x, NO_x, H₂S, etc...) e elaborada de acordo com a norma alemã VDA 230-214:2010. O motivo da escolha por este eletrólito foi de que a peça em questão (válvula de escape) trabalha em contato constante com este condensado no regime normal de funcionamento do motor, sendo os resultados obtidos podendo ser considerados muito próximos da realidade, com

exceção da temperatura de operação da peça. A composição do eletrólito está descrita na tabela 11.

Tabela 11: Composição do Eletrólito para os Ensaios Eletroquímicos de Polarização e Impedância Eletroquímica de acordo com a norma VDA 230-214:2010.

Composição do Condensado Sintético	
Ácido Nítrico 65%	3,4 mL
Ácido Sulfúrico 97%	1,4 mL
Cloreto de Sódio	16,5 mg
Água Desmineralizada	Completar 1 L
pH	1,2

Tanto os ensaios de polarização quanto os de impedância foram realizados após 30 minutos de imersão na solução do condensado, sempre no intuito de se obter uma estabilização do sistema. Para o ensaio de polarização, uma varredura foi realizada em 0,2 V abaixo do OCP até 0,6 V acima do OCP, com taxa de varredura de 10 mV/s. Já para o ensaio de impedância foi utilizado um sinal senoidal de 10 mV entre um intervalo de frequências de 10^5 Hz até 10^{-2} Hz, no potencial de circuito aberto (OCP).

4.3.6 Microestrutura

As amostras passaram por uma avaliação microestrutural dos revestimentos, após corte transversal na região do depósito, sendo seguidos os procedimentos padrões de metalografia. Os equipamentos usados para verificação foram um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada marca Phenon Pro-X e um Microscópio Óptico (MO) Olympus.

O método de difração por raios-X foi também utilizado no sentido de verificar duas situações distintas: o grau de cristalinidade das amostras e a precipitação de novas fases antes e após os diferentes tratamentos térmicos. O intervalo de ângulos analisados (2θ) foi de 5° a 75° , o tamanho de passo e o tempo de passo foram respectivamente de $0,05^\circ$ e 1s, utilizando-se uma fenda de $\frac{1}{2}^\circ$ juntamente com uma janela de 10 mm. O equipamento Philips modelo X'Pert MPD foi empregado para estes ensaios. Para o tratamento dos resultados encontrados após análise de difração de Raios-X o software cristalográfico X'Pert Highscore Plus foi utilizado para obtenção das fases presentes.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Avaliação Física dos Revestimentos

Através de análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) na amostra Ni-P sem tratamento térmico, pode-se verificar que ocorre um evento exotérmico entre as temperaturas de 325°C e 350°C. Este evento com variação de entalpia negativa provavelmente está associado a precipitação da fase Ni₃P, coerente com o trabalho de diversos autores na literatura, inclusive no qual TAHERI (56) estudou a transformação de fases através de curvas DSC. Este pico encontrado é bem definido e representa uma reação irreversível no estado sólido, pois durante o resfriamento não há nenhum evento associado, conforme mostra a figura 43.

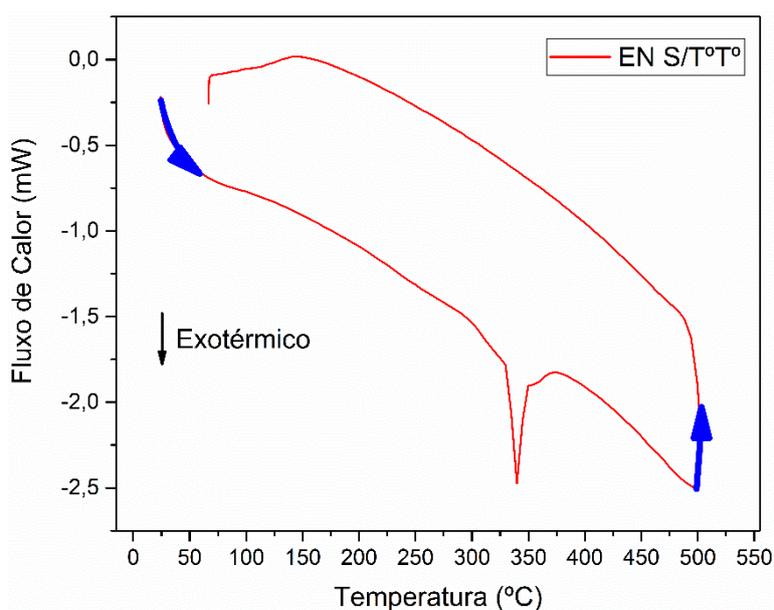


Figura 43: Termograma DSC para a amostra de Ni-P sem tratamento térmico EN S/T° em atmosfera N₂/O₂.

Analisando-se a curva DSC para a amostra de Ni-P EN 400-1, notam-se dois picos bem definidos (ver figura 44). O primeiro pico, por volta de 340°C reflete o mesmo evento verificado para a amostra sem tratamento térmico, indicando a precipitação das partículas de Ni₃P na matriz supersaturada de fósforo em níquel. O segundo pico verificado em temperatura ao redor de 410°C vai ao encontro com o que ALLEN e VANDERSANDE (91) encontraram em seus estudos, onde

pode estar representando um crescimento de grão do material, visto que o mesmo já passou por tratamento térmico e foi aquecido novamente durante o ensaio de DSC.

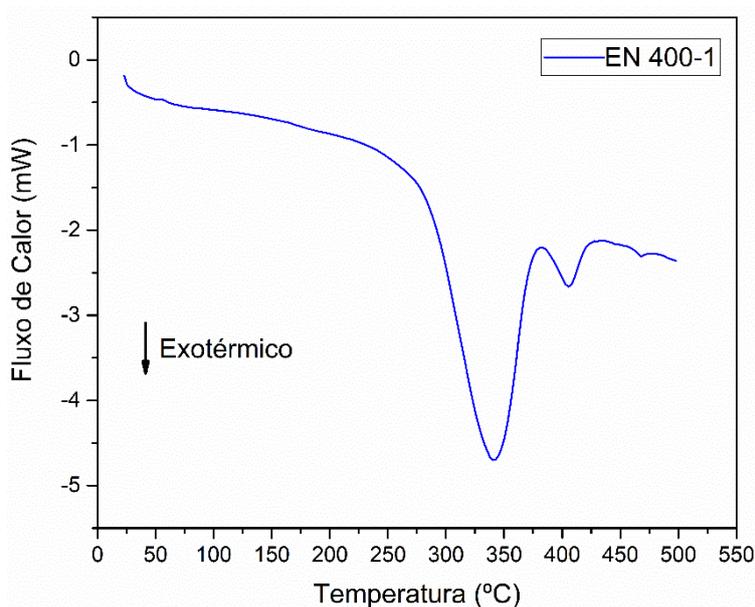


Figura 44: Termograma DSC para a amostra de Ni-P após tratamento térmico de 1 hora em 400°C EN 400-1 em atmosfera N₂/O₂.

Após análise por difração de raios-X das amostras de Ni-P antes e após tratamento térmico, percebe-se uma grande e notável diferença.

Na amostra sem tratamento térmico há um padrão amorfo evidenciado no raio-X já esperado para revestimentos de níquel químico com este teor de fósforo (61,67,71). Nota-se um pico único e difuso em aproximadamente $2\theta = 45^\circ$ referente a solução supersaturada de níquel com fósforo (fase cúbica de face centrada {111}), amplamente pesquisada pela literatura (56,71,91). Esta característica amorfa para revestimentos acima de 9% em peso de P é devido à dificuldade de as células de níquel acomodarem altos teores de fósforo, perdendo sua cristalinidade em longo alcance. Ver figura 45.

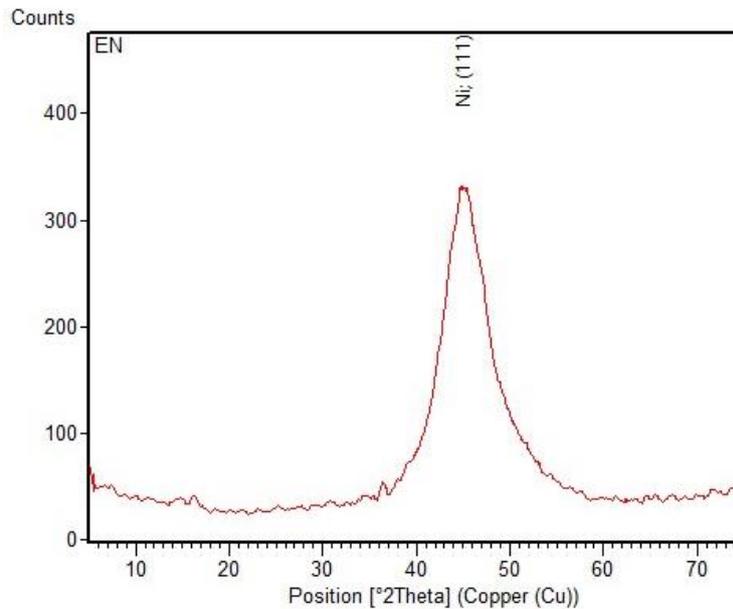


Figura 45: Difratoograma referente à amostra de Ni-P sem tratamento térmico EN S/T°T°.

A tabela 12 descreve o único e difuso pico encontrado para a amostra EN S/T°T° após análise em software específico para cristalografia.

Tabela 12: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN S/T°T°.

<i># Pico</i>	<i>Posição do Pico (ângulo 2θ)</i>	<i>Descrição da Fase</i>	<i>Intensidade (cts)</i>	<i>Intensidade (%)</i>
1	44,984	Ni {111}	405	100

Analisando-se os difratogramas referentes às amostras com tratamento térmico, começando pela EN 320-9, nota-se primeiramente que o material deixa de ser amorfo e passa a se encontrar na forma cristalina. Isso pode ser percebido pelo fato de que, além do pico visto anteriormente referente a coordenada {111}, aparece adicionalmente o pico referente ao níquel {200}. Além disso, percebe-se a precipitação da fase fosfeto de níquel (Ni₃P) evidenciado pelo aparecimento de mais 3 picos, conforme mostra a figura 46.

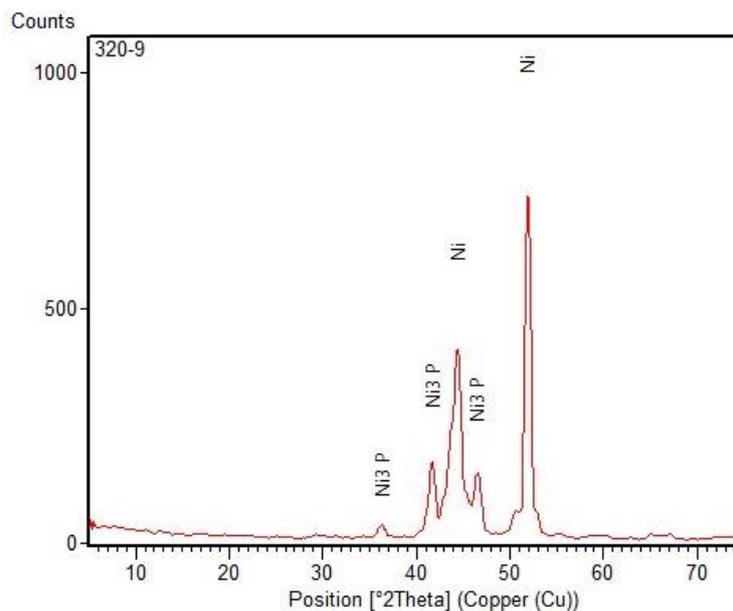


Figura 46: Difratoograma referente à amostra pós tratamento térmico EN 320-9.

A tabela 13 descreve os picos encontrados para a amostra EN 320-9 pós análise em software específico para cristalografia.

Tabela 13: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN 320-9.

<i># Pico</i>	<i>Posição do Pico (ângulo 2θ)</i>	<i>Descrição da Fase</i>	<i>Intensidade (cts)</i>	<i>Intensidade (%)</i>
1	36,325	Ni ₃ P	31	3
2	41,670	Ni ₃ P	217	23
3	44,402	Ni {111}	530	55
4	46,538	Ni ₃ P	188	19
5	51,915	Ni {200}	965	100

Já para a amostra com tratamento térmico EN 400-1 nota-se a mesma condição da amostra EN 320-9, com a diferença de uma maior quantidade de picos referentes à fase Ni₃P (ver figura 47). Este fato pode estar associado à temperatura mais elevada de tratamento térmico para esta análise, proporcionando uma formação maior de precipitados, fato este que vai ao encontro com diversos autores na literatura (61,67,71,85).

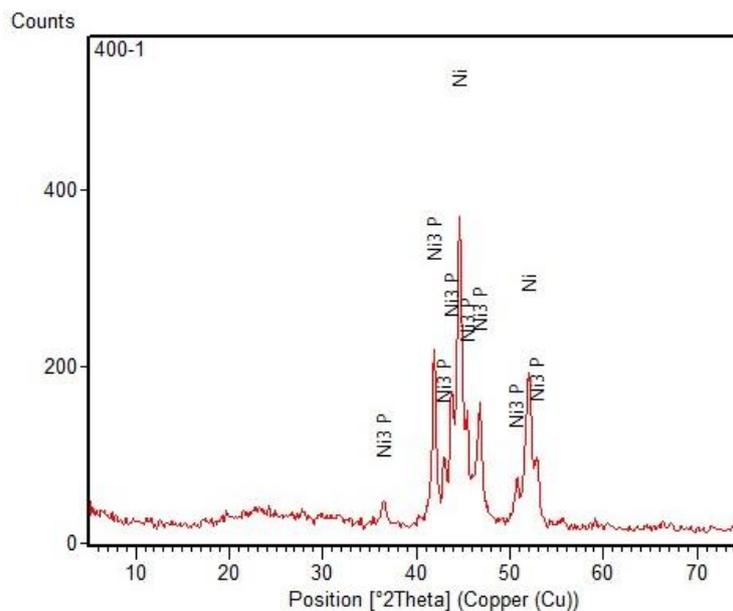


Figura 47: Difratoograma referente à amostra pós tratamento térmico EN 400-1.

A tabela 14 descreve os picos encontrados após tratamento térmico através da técnica de difração de raios-X para a amostra EN 400-1.

Tabela 14: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN 400-1.

<i># Pico</i>	<i>Posição do Pico (ângulo 2θ)</i>	<i>Descrição da Fase</i>	<i>Intensidade (cts)</i>	<i>Intensidade (%)</i>
1	36,515	Ni ₃ P	51	11
2	41,912	Ni ₃ P	275	58
3	42,975	Ni ₃ P	114	24
4	43,803	Ni ₃ P	211	45
5	44,603	Ni {111}	470	100
6	45,379	Ni ₃ P	183	38
7	46,776	Ni ₃ P	194	40
8	50,818	Ni ₃ P	85	17
9	52,005	Ni {200}	238	51
10	52,891	Ni ₃ P	115	24

Para a amostra tratada termicamente em 500°C (EN 500-1), houve o mesmo comportamento evidenciado para a amostra EN 320-9, aparecendo os dois picos referentes a fase níquel e a precipitação do fosfeto de níquel, conforme figura 48. Comparando-se com a amostra EN 400-1, houve uma redução do número de picos, o que vai de encontro ao que foi encontrado até agora na literatura, no qual diz que quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior seria a quantidade de picos referentes à precipitação da fase fosfeto de níquel (61,67,71,85).

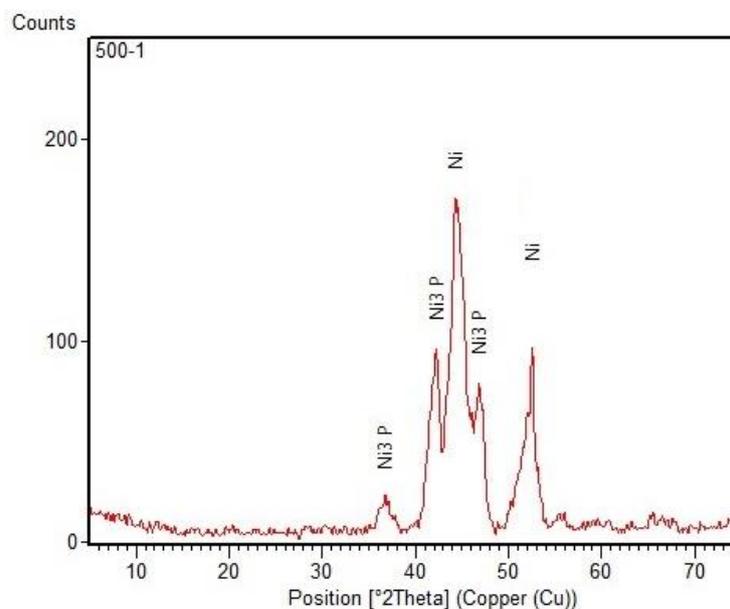


Figura 48: Difratoograma referente à amostra pós tratamento térmico EN 500-1

A tabela 15 descreve os picos encontrados após tratamento térmico através da técnica de difração de raios-X para a amostra EN 500-1.

Tabela 15: Descrição dos picos encontrados na difração de raios-X para a amostra EN 500-1.

<i># Pico</i>	<i>Posição do Pico (ângulo 2θ)</i>	<i>Descrição da Fase</i>	<i>Intensidade (cts)</i>	<i>Intensidade (%)</i>
1	36,735	Ni ₃ P	21	12
2	42,230	Ni ₃ P	95	56
3	44,396	Ni {111}	170	100
4	46,865	Ni ₃ P	78	46
5	52,520	Ni {200}	125	74

A partir dos resultados obtidos na análise de DRX e aplicando-se a equação de Scherrer anteriormente citada, foi possível mensurar o tamanho do grão médio para os revestimentos de Ni-P, sempre considerando os cristalitos de Ni {111} para o cálculo. Os resultados encontram-se na tabela 16. O interessante desta análise é o quão pequeno é o tamanho de grão dos revestimentos obtidos a partir da deposição de Ni-P. Em contrapartida, este resultado vai em desacordo ao já publicado pela literatura, no qual cita que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, tem-se um aumento do tamanho de grão (71,93,94).

Tabela 16: Tamanho médio do grão para os revestimentos de Ni-P.

<i>Amostra</i>	<i>Tamanho Médio do Cristalito</i>
EN 320 – 9	17 nm
EN 400 – 1	14 nm
EN 500 – 1	5 nm

5.1.1 Considerações Parciais

Após análise de DSC da amostra EN S/T°T°, verifica-se claramente que há um pico exotérmico na janela de temperaturas entre 320°C a 360°C. Este pico é amplamente citado na literatura, e é referente a transformação da estrutura amorfa em cristalina, aliada a precipitação dos compostos intermetálicos duros de fosfeto de níquel e cristalitos de níquel cúbico de face centrado, o que foi comprovado através da análise de DRX.

Uma questão importante foi verificada na amostra EN 400-1. Verificou-se que o pico de 340°C na análise da curva DSC remanesce o mesmo após tratamento térmico, indicando que o conjunto temperatura/tempo deste tratamento não foi suficiente para a completa transformação de fase e a chegada no estado de equilíbrio. Este resultado já fora verificado por TAHERI (56) para tratamentos térmicos em 300°C, porém, o mesmo autor verificou que 400°C por 1 hora seria suficiente para se chegar em seu estado de equilíbrio.

Pela análise de difração de raios-X, verificou-se que o tratamento térmico nas amostras de Ni-P faz com que as mesmas deixem de ser amorfas e se tornem cristalinas, evidenciado pela precipitação de cristalitos de níquel {111} e {200}, e da fase fosfeto de níquel (Ni₃P). Para teores aproximados de fósforo de 9,5% já era esperado, e devidamente citado na revisão bibliográfica deste trabalho, que sua estrutura fosse amorfa quando ausente de tratamento térmico e se tornasse cristalina após o tratamento, bem como o aumento do número de picos com aumento da temperatura de tratamento, verificado se comparando as amostras EN 320-9 com a EN 400-1 (70–75). Porém, a explicação para a diminuição dos picos para a amostra EN 500-1 não está bem clara, podendo até mesmo estar relacionada com a característica física da amostra, uma vez que a amostra EN 500-1 fora analisada diretamente sobre a peça, diferentemente da amostra EN 400-1 que estava na forma de pó.

5.2 Avaliação Microestrutural dos Revestimentos

O teor de fósforo para os revestimentos de Ni-P tratados termicamente, além do revestimento sem tratamento nenhum foram analisados, bem como a espessura dos depósitos de Ni-P e de cromo duro. O teor de fósforo foi medido através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) e a espessura do revestimento medida após corte transversal e análise em Microscópio Óptico. Os resultados estão dispostos na tabela 17.

Tabela 17: Teor de fósforo e espessura dos revestimentos nas amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Teor de Fósforo*</i>	<i>Espessura do Revestimento*</i>
Cromo	-	5,0 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$
EN S/T°T°	9 % $\pm 0,5\%$	5,7 $\mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$
EN 320 – 9	9 % $\pm 0,5\%$	6,4 $\mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$
EN 400 – 1	10 % $\pm 0,5\%$	6,2 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$
EN 500 – 1	10 % $\pm 0,5\%$	5,2 $\mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$

* Média obtida após quatro medições.

Como visto na tabela 15, o teor de fósforo médio dos revestimentos de Ni-P varia entre 9,1% para a condição EN 320-9 até 10,1% para a condição de EN 400-1. De acordo com a literatura, teores acima de 9% em peso de fósforo são classificados como revestimentos de alto fósforo, e a variação encontrada entre os depósitos está dentro da margem de erro da medição.

A espessura dos revestimentos de Ni-P varia entre 5,2 μm para a condição EN 500-1 até 6,4 μm para EN 320-9. A amostra de cromo apresentou uma espessura de camada de 5,0 μm . Considerando o desvio padrão das medições, a diferença entre os revestimentos é bastante pequena, e acredita-se que não influirá de maneira significativa nos demais ensaios. Na figura 49 estão dispostas as médias e desvios padrões das espessuras dos revestimentos.

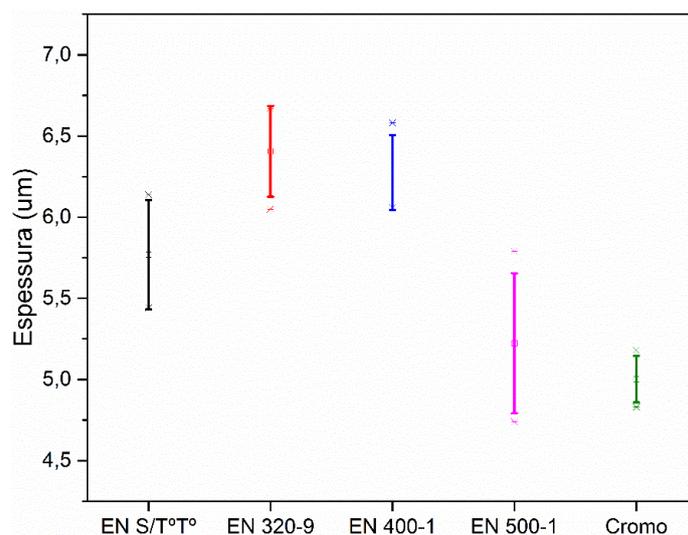


Figura 49: Média e desvio padrão das medições de espessura dos revestimentos.

Nas figuras 50 e 51 estão dispostas as micrografias das secções transversais dos revestimentos, realizadas em Microscópio Óptico. Nota-se um depósito bem homogêneo e aderente para todas as amostras, com exceção da condição EN S/T°T°. Esta condição apresenta baixa adesão ao substrato, ficando evidente uma lacuna entre o revestimento e o aço inoxidável.

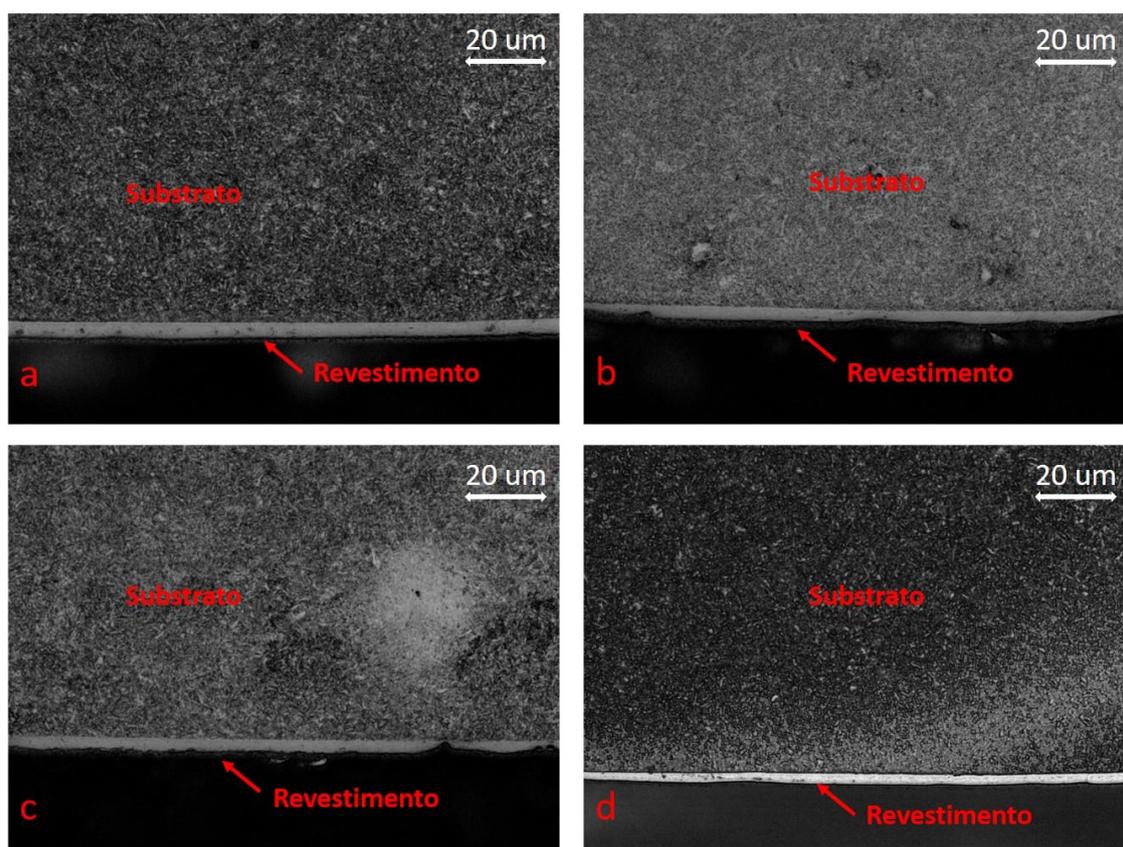


Figura 50: Secção transversal dos revestimentos analisados em microscópio óptico: a) EN 320-9; b) EN 400-1; c) EN 500-1; d) Cromo.

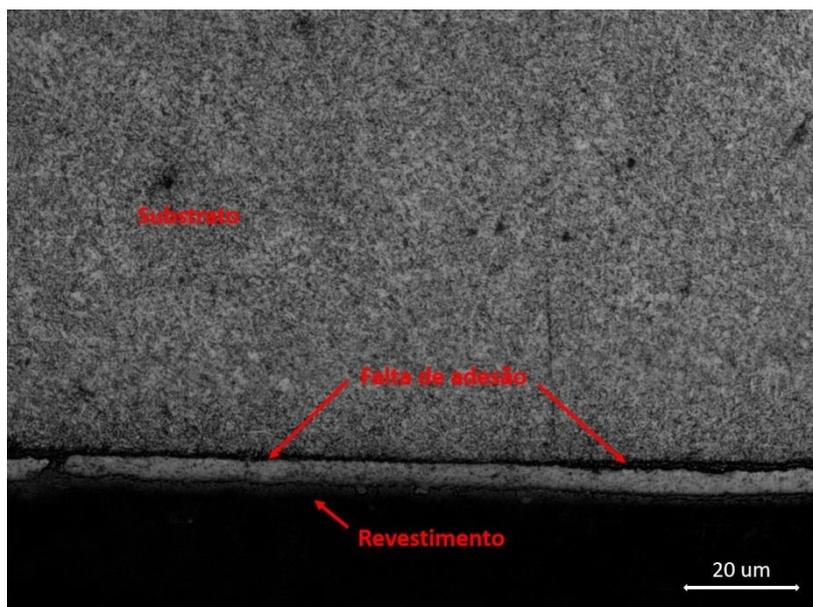


Figura 51: Secção transversal do revestimento de EN S/T°T° em microscópio óptico.

Na figura 52, espectrometrias obtidas através de MEV/EDS mostram as composições químicas dos revestimentos de EN para as amostras citadas na tabela 17. Os picos dos elementos níquel e fósforo estão bem evidenciados na análise no caso das amostras de Ni-P, não sendo possível verificar a presença de elementos que poderiam remeter ao substrato de aço inoxidável, como ferro, indicando que o recobrimento foi homogêneo nesta região.

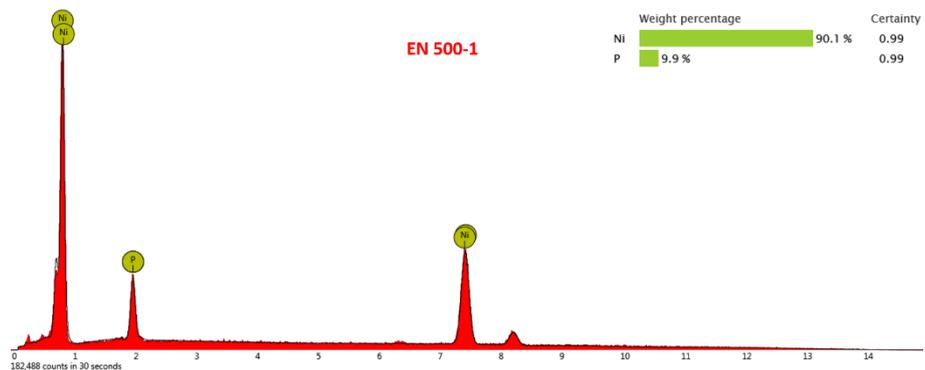
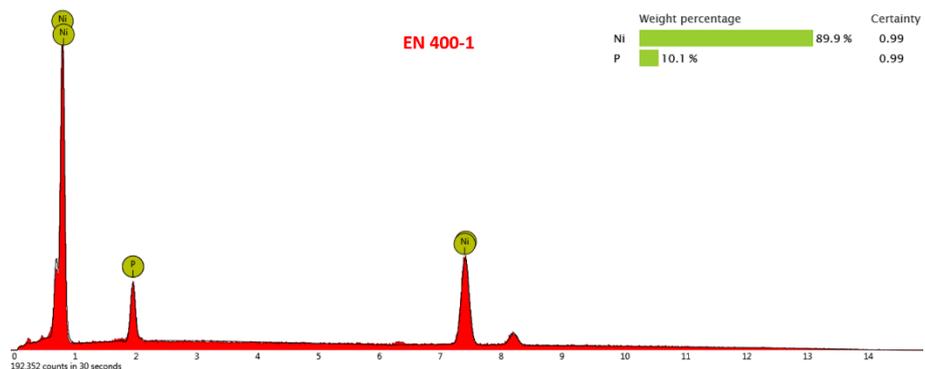
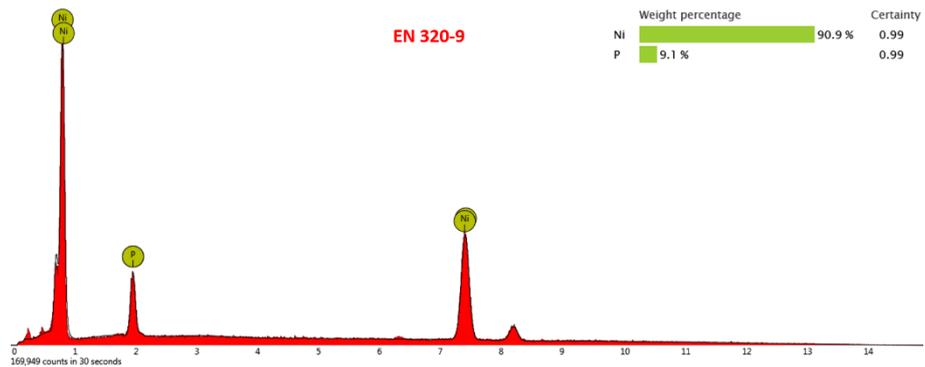
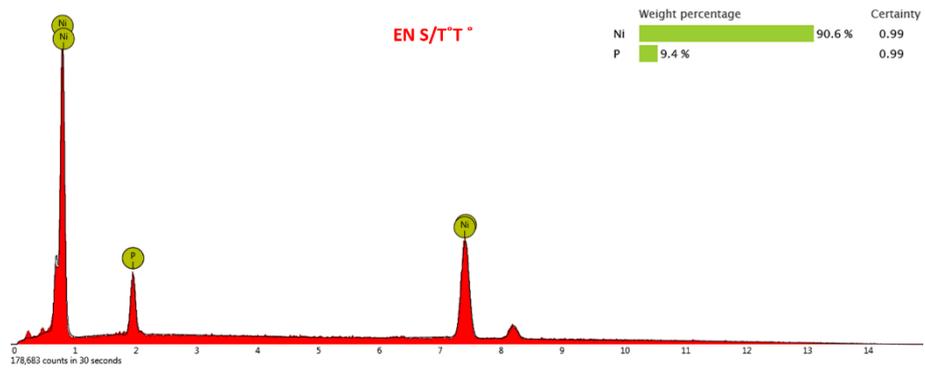


Figura 52: Avaliação do teor de fósforo das amostras via espectrometria de energia dispersiva (EDS).

A título de informação tão somente, pois as amostras já foram adquiridas com os revestimentos originais, as amostras de cromo duro foram analisadas quanto a sua composição. De acordo com a espectrometria de energia dispersiva EDS, o revestimento contém 80% de cromo em sua composição química, sendo o resto dividido entre carbono e oxigênio. O oxigênio provavelmente está relacionado com a formação de óxido de cromo na superfície do depósito, e o carbono deve ser oriundo de alguma contaminação superficial. Os resultados estão expostos na figura 53.

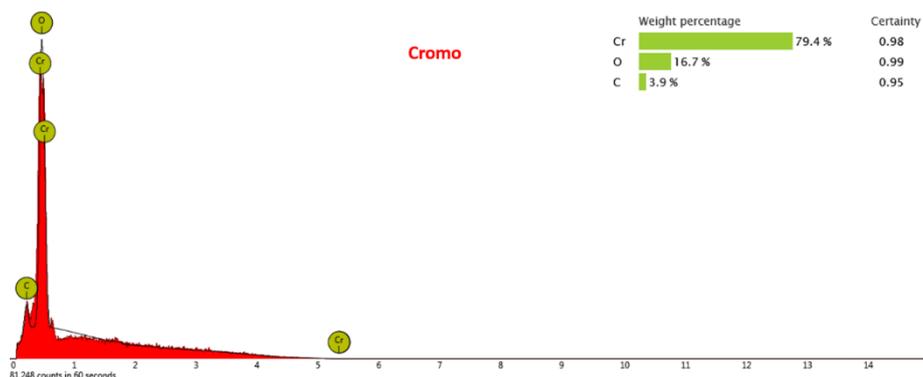


Figura 53: Avaliação da composição química da amostra revestida com cromo via EDS.

Quanto a morfologia dos revestimentos de Ni-P e cromo duro, há uma diferença bastante acentuada entre os dois tipos de depósitos. Como já era esperado, o revestimento de cromo duro apresenta uma rede de trincas, que segundo a literatura, são provenientes da liberação de H_2 durante a deposição (97–100). Estas microtrincas irão afetar seriamente as propriedades de corrosão, como veremos nos próximos capítulos. A figura 54 exemplifica a rede de microtrincas encontrada na superfície do revestimento de cromo duro.

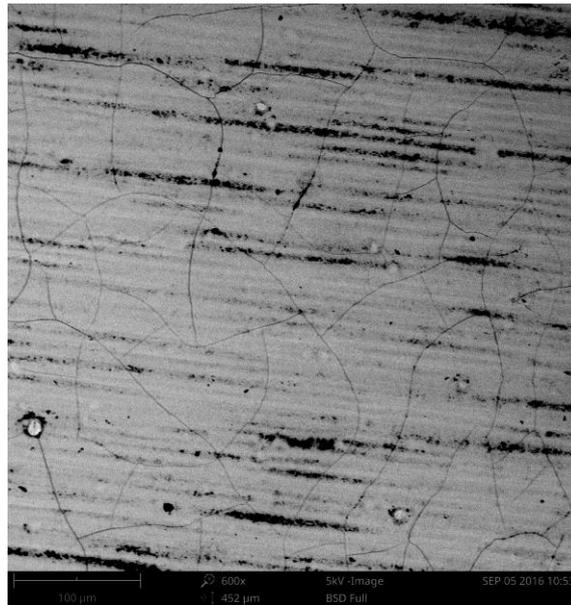


Figura 54: Micrografia obtida em MEV evidenciando a presença de uma rede de microtrincas na superfície do revestimento de cromo duro.

Diferentemente do cromo duro, os revestimentos de Ni-P não apresentam a rede de microtrincas. Uma morfologia globular pode ser vista, tanto na amostra sem tratamento térmico quanto após tratamento térmico, não indicando alterações provenientes do tratamento do ponto de vista morfológico (ver figura 55). Esta característica globular é amplamente citada na literatura para revestimentos de Ni-P (85,101).

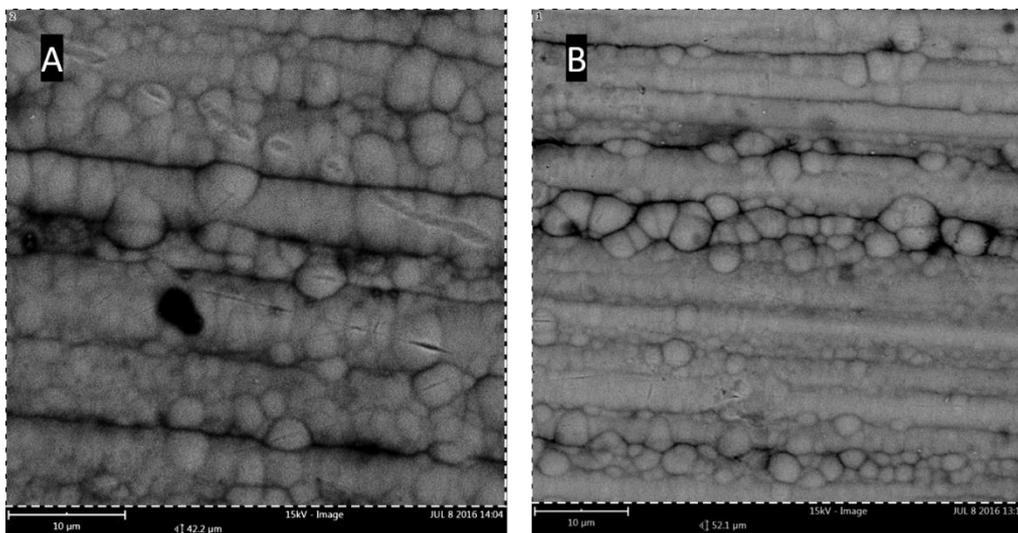


Figura 55: Micrografia obtida em MEV da morfologia dos revestimentos de Ni-P: A) sem tratamento térmico; B) após tratamento térmico em 400°C.

5.2.1 Considerações Parciais

Em relação ao produto final revestimento/substrato, verificou-se baixa adesão para o revestimento Ni-P como depositado, fato este que fora completamente suprimido através do tratamento térmico. Existem estudos relativos a dificuldade de adesão de revestimentos de Ni-P em materiais passivos, caso do aço inoxidável, e também de alternativas para contornar este problema, sendo uma delas o aquecimento da peça pós deposição. Este aquecimento faz com que o hidrogênio se liberte da peça e do revestimento, diminuindo a porção de co-difusão entre o depósito e o substrato.

Ainda sobre a adesão dos revestimentos de Ni-P, há estudos que remetem para a formação de camadas intermediárias e formação de compostos intermetálicos na região de contato entre o substrato e o revestimento. VOJTECH e equipe (94) citam que revestimentos de Ni-P quando depositados sobre substrato de ligas de alumínio tendem a formar compostos Al_3Ni e Al_3Ni_2 após sofrerem tratamentos térmicos em temperaturas superiores a $450^\circ C$, aumentando sua adesão.

Relativo a espessura dos revestimentos, os depósitos se encontram dentro da faixa especificada pela engenharia de motores para a válvula de escape, em específico 2 a $8\mu m$, ou seja, esta variação pode ocorrer até mesmo em peças originais de cromo e não devem apresentar efeitos deletérios caso as mesmas fossem utilizadas no campo. Com relação ao teor de fósforo dos depósitos de Ni-P, os valores encontrados estão no limite superior ao que era esperado para este banho de níquel (esperado foi entre 6 - 9%P) e bem próximos entre si. Considerando ainda que a técnica de MEV/EDS é considerada como semi-quantitativa, esta variação se torna aceitável.

Como já era esperado, a morfologia dos revestimentos de Ni-P se apresenta de forma globular e não mostra mudança significativa após tratamento térmico. Já a amostra de cromo duro apresenta uma morfologia característica deste tipo de revestimento, com as já esperadas microtrincas em toda sua superfície.

5.3 Avaliação Tribológica dos Revestimentos

Nesta secção, serão apresentados os valores obtidos nas medições de rugosidade superficial, bem como nos resultados obtidos para o ensaio de desgaste “ball on plate” para o substrato de aço inoxidável, os revestimentos de Ni-P e de cromo duro.

5.3.1 Rugosidade

Os resultados obtidos após a medição da rugosidade superficial média das amostras estão expostos na tabela 18. Como pode ser observado, considerando-se os desvios padrões das amostras de Ni-P e do substrato observa-se que não houve variação considerável da rugosidade superficial média após a deposição de níquel químico, nem tampouco há influência do tratamento térmico neste parâmetro. Já o revestimento de cromo apresenta um leve aumento no valor de rugosidade.

Tabela 18: Valores de rugosidade superficial média para os revestimentos e o substrato.

<i>Amostra</i>	<i>Rugosidade Média R_a</i>
Cromo	$0,39 \mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$
EN S/T°T°	$0,17 \mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
EN 320 – 9	$0,19 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$
EN 400 – 1	$0,23 \mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$
EN 500 – 1	$0,22 \mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$
Inox	$0,24 \mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$

Na figura 56 estão expostos de maneira gráfica os valores obtidos para a média e desvio padrão da rugosidade média (R_a) para os revestimentos de Ni-P, cromo duro e substrato sem revestimento algum.

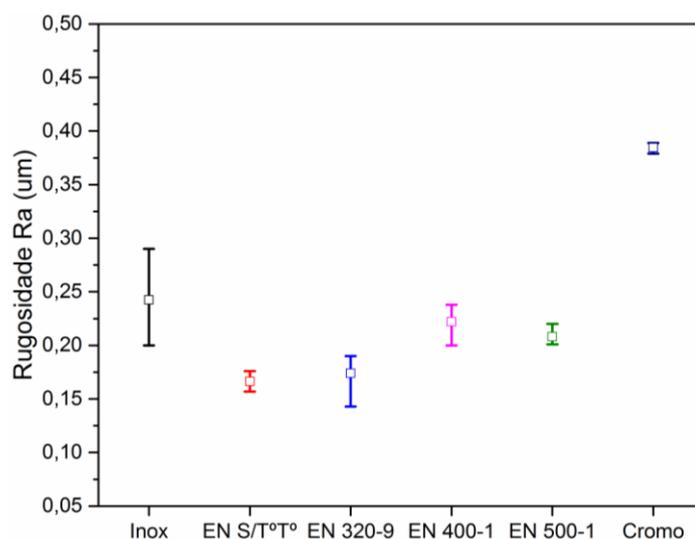


Figura 56: Média e desvio padrão da rugosidade para os diferentes revestimentos.

5.3.2 Resistência ao Desgaste

Na figura 57 é possível ver a variação do coeficiente de atrito do substrato de aço inoxidável quando se realiza o ensaio de desgaste “ball on plate”. Nota-se que logo nos primeiros momentos do ensaio o COF (coeficiente de atrito) já atinge valores da ordem de 0,4. A partir de 750 segundos de ensaio, o valor de COF se estabiliza em 0,6 permanecendo neste valor até o final do ensaio. Durante esta fase estável, verificam-se duas quedas bruscas do COF e logo procedidas pela volta até a posição normal. Estas duas quedas estão relacionadas a remoção das partículas provenientes do desgaste do substrato (terceiro corpo) que estavam atuando durante o ensaio e conseqüentemente reduzindo o valor do coeficiente de atrito naquele momento, para em seguida voltarem a atuar e retomar o valor médio de COF.

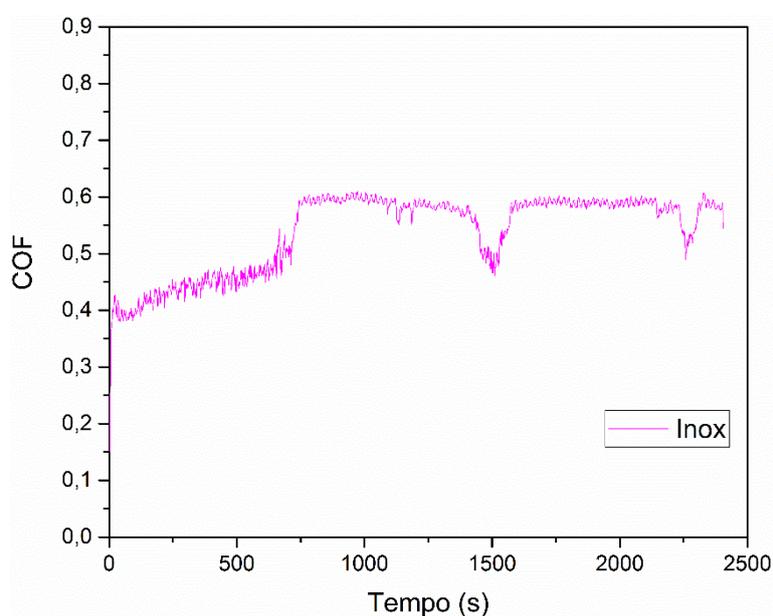


Figura 57: Variação do coeficiente de atrito para o aço inoxidável sem revestimento ao longo do tempo.

Após uma análise em microscópio da trilha deixada após o ensaio de desgaste para o substrato, verifica-se uma mescla de dois mecanismos distintos e já esperados, considerando uma das partes como material metálico. Através da figura 58a e 58b observa-se a presença de estrias relacionadas ao desgaste abrasivo, e observando a contra-face na figura 58c verifica-se material aderido proveniente da peça ensaiada, evidenciando desgaste adesivo. A largura da trilha fora medida em 563 μ m, representando sofrer um alto valor de desgaste.

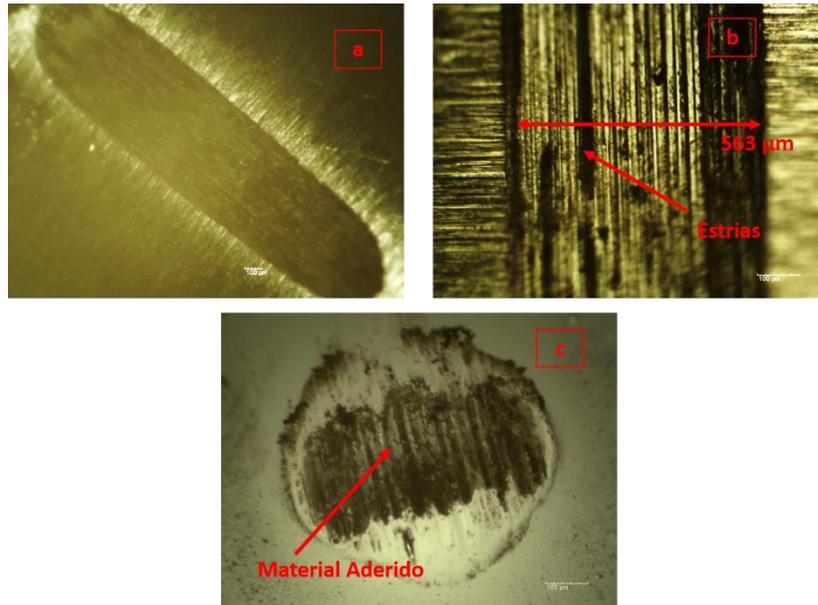


Figura 58: Aspecto do desgaste do substrato de aço inoxidável analisado através de microscopia óptica: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face.

Para a amostra de Ni-P sem tratamento térmico observa-se que, no início, o coeficiente de atrito gira em torno de 0,2, valor este conhecido para revestimentos de Ni-P (122). Com o passar do tempo, o valor de COF começa a subir gradualmente até ocorrer a quebra do filme, por volta de 1250 segundos de ensaio. Após isso, o coeficiente de atrito assume valores da ordem de 0,8 e se mantém constante até o final do ensaio. Ver figura 59.

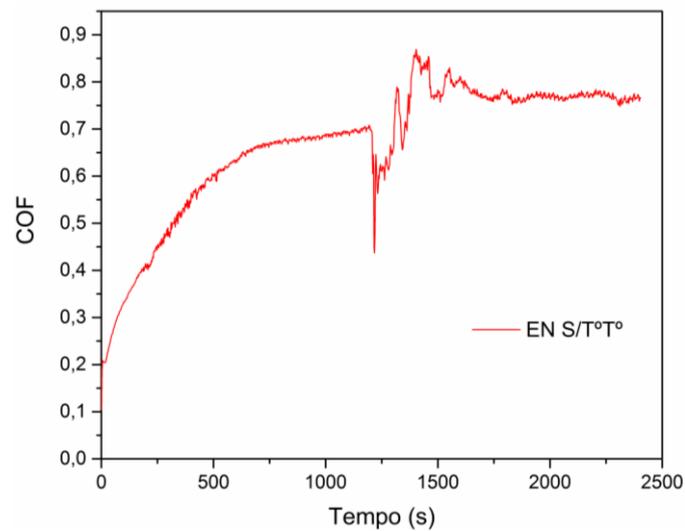


Figura 59: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P sem tratamento térmico ao longo do tempo.

Analisando-se as trilhas deixadas pelo ensaio de desgaste na amostra de Ni-P sem tratamento térmico, notam-se claramente estrias típicas de desgaste abrasivo, tanto na peça (fig. 60a) como na contra-face (fig. 60c). Estas estrias são bem visíveis e em grande quantidade, pois formam um ângulo de 90° com as marcas de usinagem da peça. É possível notar também material aderido na contra-face, sinal típico de desgaste adesivo. Estes dois mecanismos de desgaste encontrados apenas corroboram para o resultado que já era esperado em se tratando de materiais metálicos (103). Também na figura 60b verificamos que a largura da trilha de desgaste é de 463 μm .

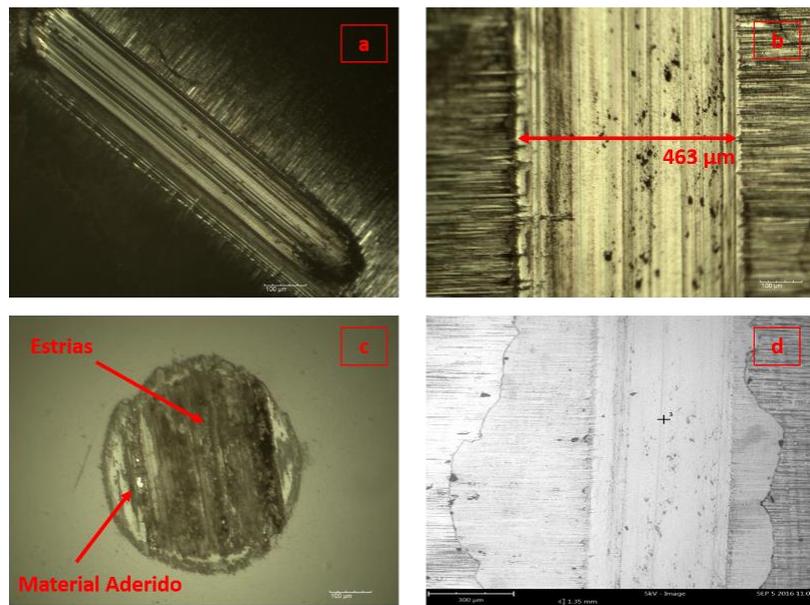


Figura 60: Aspecto do desgaste da amostra de Ni-P sem tratamento térmico analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.

Analisando-se os resultados do coeficiente de atrito para a amostra EN 320-9, nota-se que o valor de COF é novamente coerente com revestimentos de Ni-P e inicia-se em torno de 0,2. Há um aumento gradual do coeficiente de atrito, mas não se percebe a quebra por completo do filme, não atingindo o coeficiente de atrito do substrato, e sim em um valor máximo de 0,5. Ver figura 61.

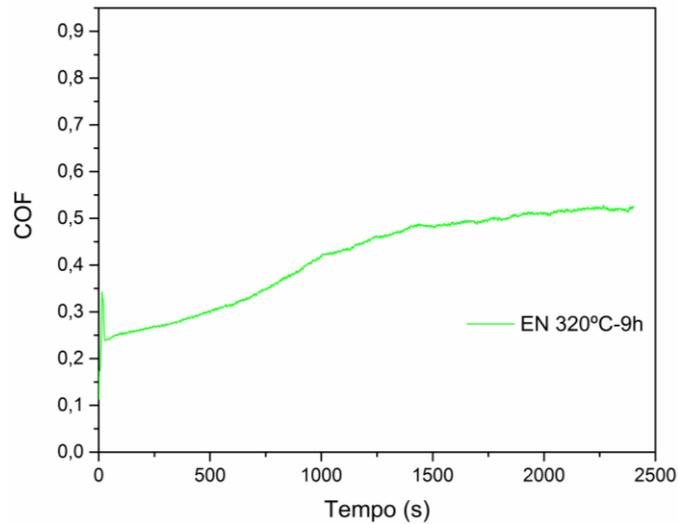


Figura 61: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P 320-9 ao longo do tempo.

Partindo-se para a análise das trilhas de desgaste, verifica-se que a amostra EN 320-9 também possui os dois mecanismos de desgaste típicos de materiais metálicos: abrasivo, evidenciado pelas estrias encontradas (figura 62b) e adesivo, pelo material aderido na contra-face (figura 62c). A quantidade de estrias verificada é bem menos evidente que para o caso do revestimento sem tratamento térmico, e o tamanho da trilha foi medido como sendo da ordem de 168 μm , valor inferior a amostra de Ni-P sem tratamento térmico.

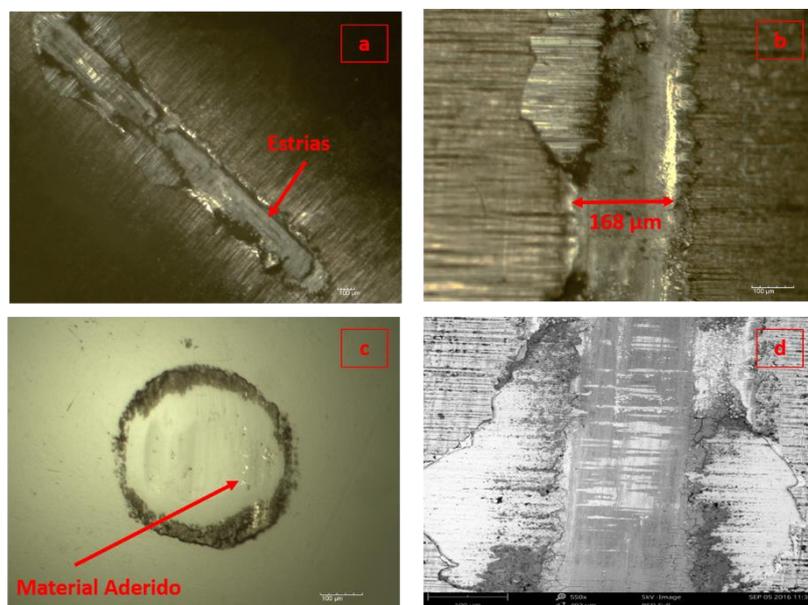


Figura 62: Aspecto do desgaste da amostra EN 320-9 analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.

O comportamento do coeficiente de atrito para a amostra EN 400-1 (figura 63) é muito similar ao da amostra EN 320-9, iniciando-se em valores da ordem de 0,2 e aumentando gradualmente até valores finais e estáveis um pouco maiores que a amostra anterior, em torno de 0,55. Porém, da mesma maneira não foi observado a ruptura do filme e a chegada no substrato.

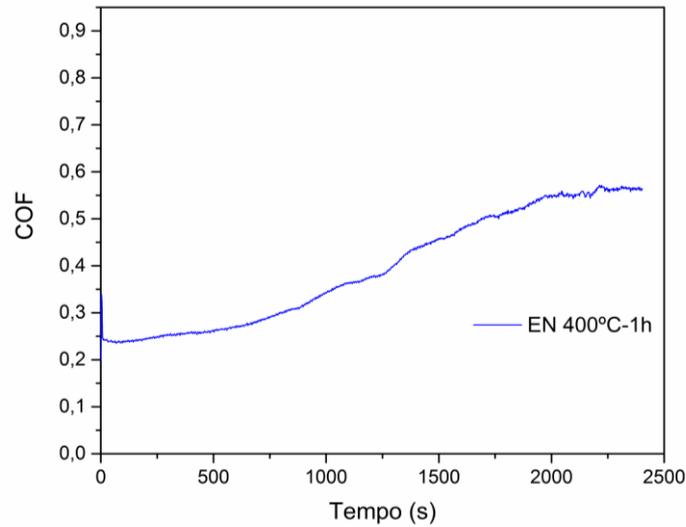


Figura 63: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P 400-1 ao longo do tempo.

Da mesma maneira que as amostras anteriores, verificou-se a presença dos dois mecanismos de desgaste, abrasivo (nível de estrias semelhante a amostra EN 320-9) e adesivo, conforme mostram as figuras 64 a-d abaixo. O tamanho da trilha foi medido em torno de 164 μm .

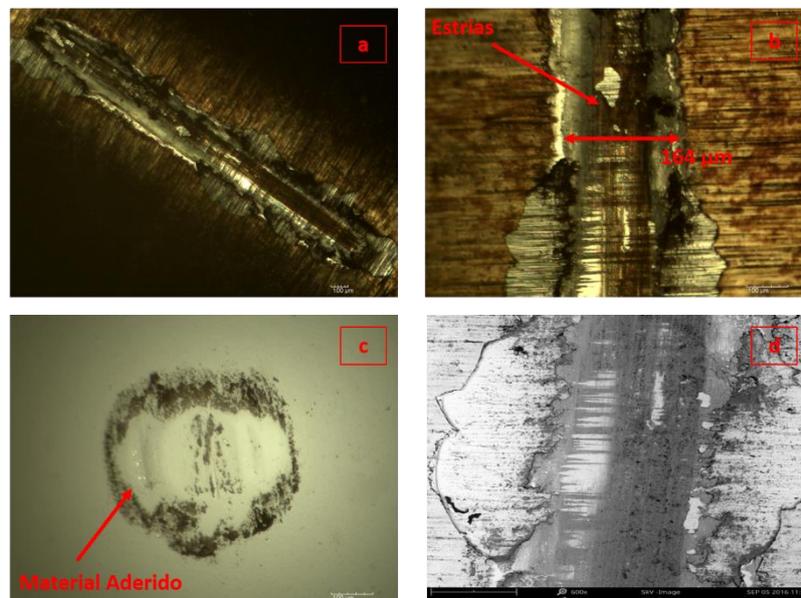


Figura 64: Aspecto do desgaste da amostra EN 400-1 analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.

Já o comportamento do coeficiente de atrito para a amostra EN 500-1 foi diferente dos dois outros após tratamento térmico. O COF apresentou um rápido aumento para 0,4 logo nos primeiros momentos do ensaio, aumentando gradualmente até chegar ao valor de 0,65. Este valor é levemente superior ao COF do substrato. Ver figura 65.

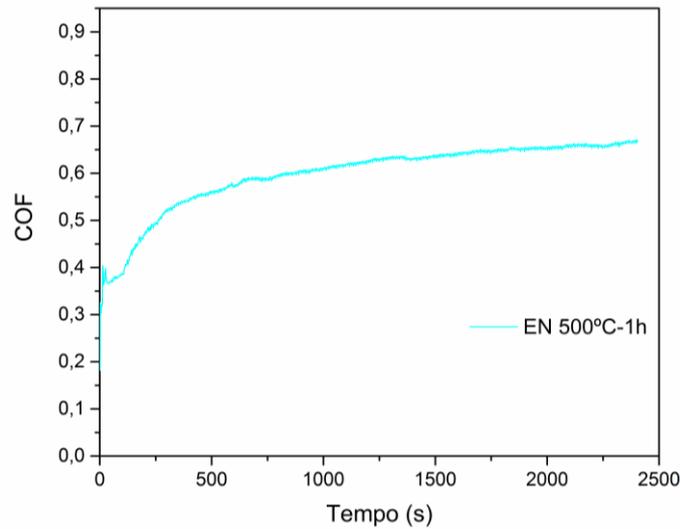


Figura 65: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de Ni-P 500-1 ao longo do tempo.

Analisando-se a trilha de desgaste da amostra EN 500-1 verificou-se largura de 204 μm , onde foi possível observar os dois mecanismos de desgaste novamente, abrasivo (verificado pela presença de estrias, figura 66 a-b) e adesivo (verificado pela presença de material aderido na contra-face, figura 66c).

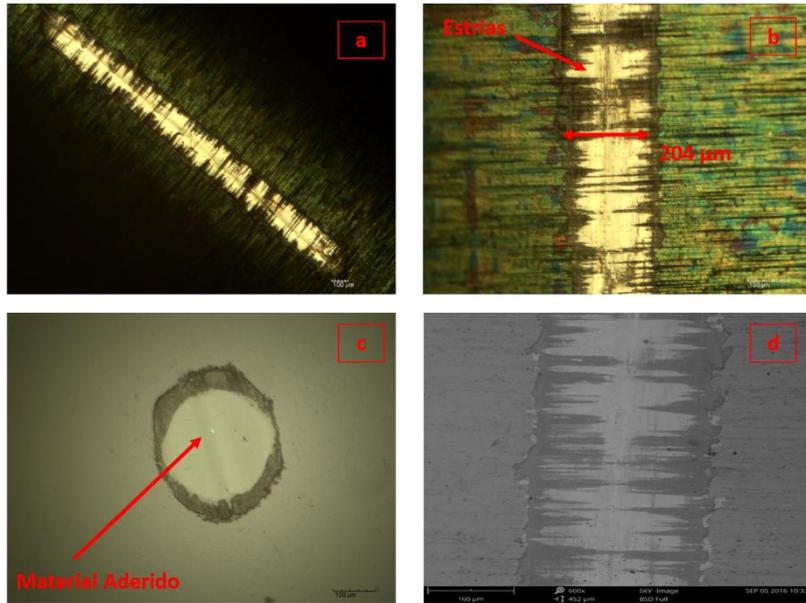


Figura 66: Aspecto do desgaste da amostra EN 500-1 analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.

Partindo para análise do coeficiente de atrito do revestimento de cromo (figura 67), nota-se que o valor permaneceu baixo, em torno de 0,1, no início, logo subindo para em torno de 0,6. A partir de então, há uma variação grande em torno deste valor, indicando que há uma intrusão de um terceiro corpo no sistema (103,104), para depois continuar crescendo até valores de COF bastante altos em comparação com as demais amostras.

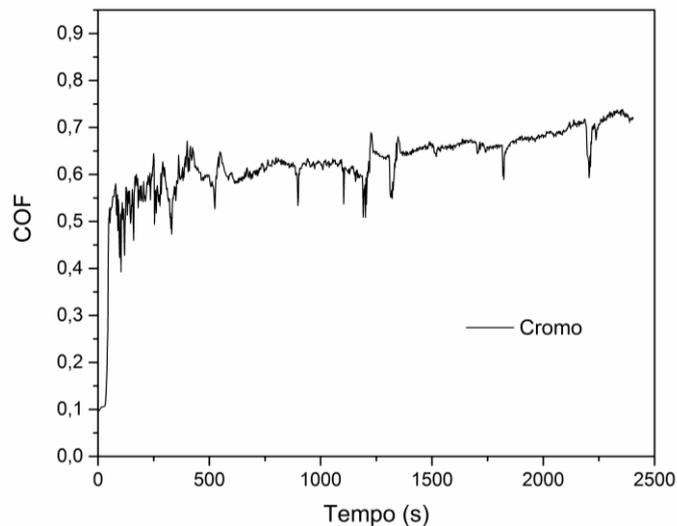


Figura 67: Variação do coeficiente de atrito para o revestimento de cromo ao longo do tempo.

Quando se parte para análise da trilha de desgaste do revestimento de cromo, observa-se claramente algo parecido com o que se viu no revestimento sem tratamento térmico, ou seja, uma grande presença de estrias de abrasão (figura 68 a-b). Na contra-face, também há uma grande quantidade de material aderido (figura 68c), bem como uma largura da trilha de 404 μm , indicando um desgaste bastante severo em relação às demais amostras de Ni-P.

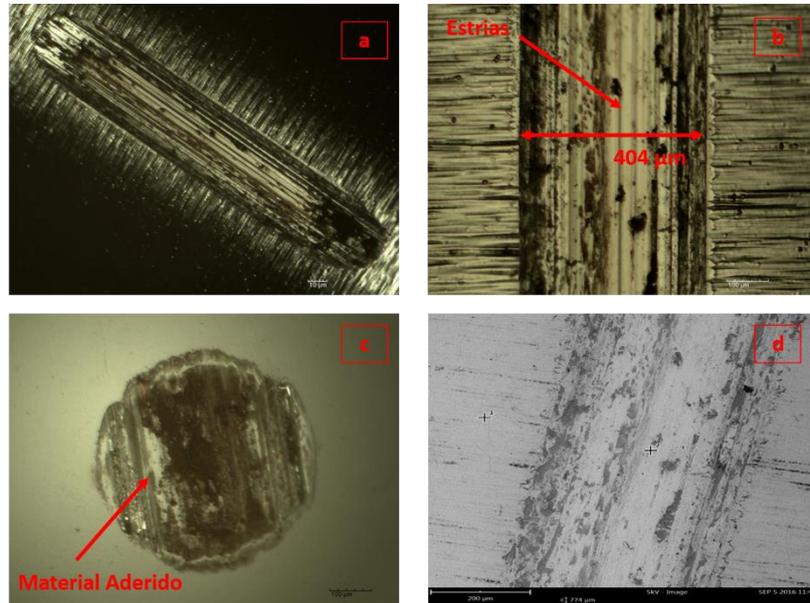


Figura 68: Aspecto do desgaste da amostra cromo analisado através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura: a) trilha; b) estrias de desgaste abrasivo; c) contra-face; d) trilha em MEV.

Comparando os coeficientes de atrito para todos os revestimentos, é nítido que os dois melhores comportamentos com relação ao desgaste são as amostras de Ni-P com tratamento térmico posterior, EN 320-9 e EN 400-1, sendo que a amostra EN 500-1 ocupa uma posição intermediária, superando até mesmo o valor de COF do substrato sem recobrimento. Os piores resultados foram verificados para as amostras de EN S/T^o e o revestimento de cromo, ultrapassando consideravelmente os valores de COF do substrato. Ver figura 69.

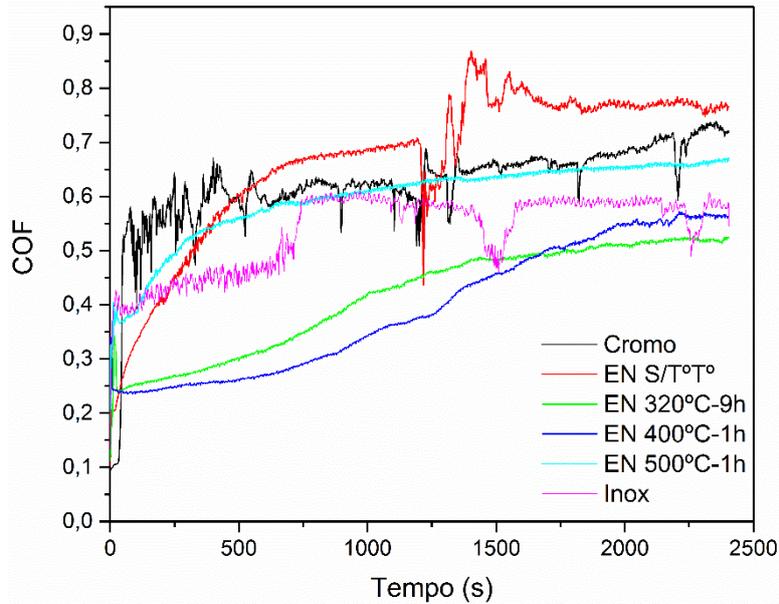


Figura 69: Comparativo dos resultados de variação de coeficiente de atrito entre todos os revestimentos, além do substrato de aço inoxidável.

Analisando-se somente a largura das trilhas de desgaste dos revestimentos, e comparando com a trilha do substrato, os resultados são bastante coerentes com o verificado nos valores obtidos para o COF (ver figura 70). As amostras de EN sem tratamento térmico e cromo apresentam um tamanho de trilha muito próximo do tamanho do substrato, ou seja, apresentam um desgaste severo, enquanto as amostras de Ni-P com tratamento térmico apresentam larguras de trilha bem abaixo do substrato.

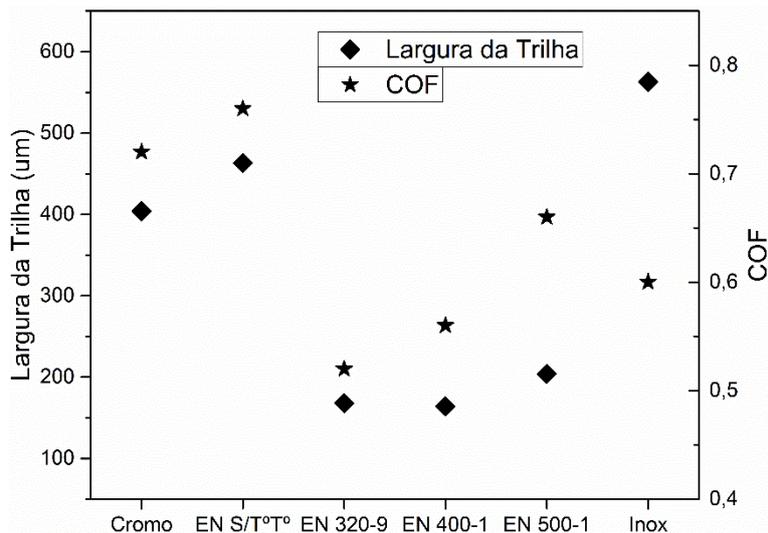


Figura 70: Largura da trilha de desgaste e COF para os revestimentos e para o substrato.

Foi realizada uma análise via MEV/EDS em pontos dentro das trilhas após os testes de desgaste para a melhor condição verificada nos valores de COF (EN 320-9) e nas piores condições, uma de Ni-P (EN S/T^oT^o) e o revestimento de cromo. O resultado é bastante interessante, pois comprova que de fato a amostra com tratamento térmico em 320°C não alcança o substrato após o ensaio de desgaste, pois não fica evidenciado a presença do elemento ferro (elemento majoritário no aço inoxidável), a não ser em traços de 1% juntamente com o elemento silício. Em sentido oposto, as amostras de Ni-P sem tratamento térmico e cromo, quebram o filme e mostram altos teores de ferro, elemento este apenas presente na composição química do substrato. Ver figura 71.

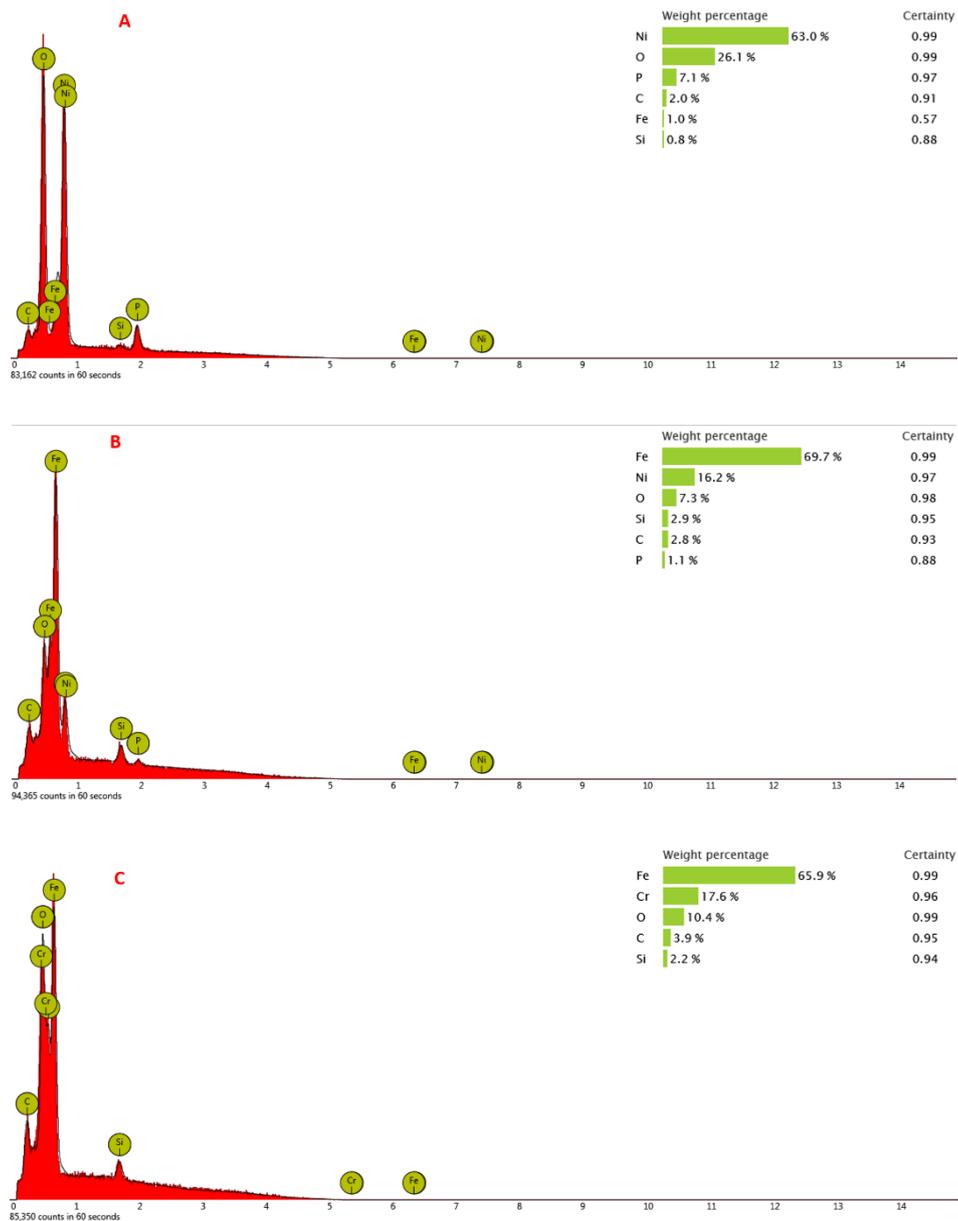


Figura 71: Espectrometria de energia dispersiva comparando as trilhas das amostras pós teste de desgaste: a) EN 320-9; b) EN S/T^oT^o; c) Cromo.

5.3.3 Considerações Parciais

A rugosidade superficial, como já conhecido (103), atua de forma negativa na resistência ao desgaste, proporcionando uma maior área de contato e aumentando a remoção de material da superfície. Verificou-se que o revestimento de cromo aumentou a rugosidade média superficial. Este fato pode ser explicado por uma característica intrínseca dos revestimentos eletrodepositados, como é o caso do cromo, de revestir de maneira desigual as “pontas”, ou seja, pode-se criar regiões com picos muito elevados enquanto que vales não são revestidos de maneira igual, fazendo com que a média da rugosidade aumente também. Já o níquel químico recobriu de maneira homogênea a superfície das amostras mantendo a rugosidade média do substrato, o que vai ao encontro com estudos já realizados pela literatura (105,106).

Em relação aos resultados obtidos após o ensaio de desgaste “ball on plate”, chega-se à conclusão de que valores baixos de coeficiente de atrito sozinho analisados não representam melhores resultados em termos de resistência ao desgaste. É preciso fazer uma análise mais abrangente e avaliar a largura da trilha deixada após o teste.

No caso das amostras EN 320-9 e EN 400-1, há uma relação direta entre, quanto menor o COF, menor a largura da trilha e conseqüentemente melhores resultados de desgaste. Já para a amostra EN 500-1, o valor final do COF foi até mesmo maior que o valor encontrado para o substrato sem revestimento, porém sua largura de trilha de desgaste foi bastante inferior à largura de trilha do substrato, indicando um melhor resultado atingido. Esta relação desproporcional entre COF e resistência ao desgaste em depósitos de Ni-P já fora verificada por diversos autores (105,107,108) e ainda não é bem entendida, porém há citações destes mesmos autores a respeito de um aumento do tamanho do grão em temperaturas de tratamento térmico superiores a 450°C, o que não foi verificado neste trabalho, ou até mesmo devido à difusão (favorecida pelo aumento da temperatura) dos elementos de liga do substrato para o revestimento formando compostos intermetálicos com o níquel na interface revestimento/substrato prejudicando suas propriedades mecânicas (102). Porém, a melhor performance dos revestimentos tratados termicamente em comparação com o substrato deve-se primordialmente à completa transformação da estrutura amorfa em cristalina, aliada a precipitação dos compostos intermetálicos duros de fosfeto de níquel e cristalitos de níquel cúbico de face centrado.

Com relação à diminuição da resistência ao desgaste verificada para o revestimento tratado em 500°C se comparado com 400°C, a primeira explicação encontrada na literatura é pelo crescimento de grão e maior formação de precipitados de Ni₃P com o aumento da temperatura, sobrepondo-se uns aos outros. Porém, como verificado neste trabalho o tamanho de grão diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico o que remeteria a um aumento de dureza e

resistência ao desgaste. Segundo o autor SADEGHHAZADEH e equipe (109), a explicação para a diminuição destas propriedades mesmo com o refinamento do grão pode estar relacionado aos precipitados de Ni_3P que deixam de ser semi-coerentes e passam para não-coerentes com a matriz, ocasionando assim uma ligação mais fraca entre matriz/precipitados.

Além disto, com relação a diminuição do COF para revestimentos de Ni-P após o tratamento térmico, este resultado provavelmente está associado com a formação de uma fina camada de óxidos na superfície devido ao aquecimento durante o tratamento. Estes óxidos agiriam como lubrificantes naturais, favorecendo a diminuição do COF (102). Importante ressaltar que esta formação de óxidos só foi evidenciada quando o tratamento térmico é realizado em atmosfera não controlada, ou seja, com oxigênio abundante (95).

Para as amostras EN S/T^oT^o e cromo há uma relação direta entre a largura da trilha e COF para justificar a baixa resistência ao desgaste. No caso do revestimento de Ni-P sem tratamento térmico, a explicação mais coerente está por conta da baixa adesão entre depósito/substrato verificada após análise microestrutural quanto pela microestrutura amorfa se comparado aos revestimentos tratados termicamente, coerente com os trabalhos publicados (108). Para o caso do cromo, este pior comportamento deve provavelmente estar associada à sua extensa rede de microtrincas, que com o andamento do ensaio tendem a se propagar e aumentar de tamanho, e seu natural comportamento frágil, no qual dificulta a deformação plástica do depósito durante o ensaio de desgaste. O resultado do cromo duro também vai ao encontro com o que a literatura já publicou até então (88).

Com relação ao mecanismo de desgaste, ficou claro, após a análise das trilhas, que o desgaste abrasivo é o principal elemento atuante, embora se encontre também mecanismo de desgaste adesivo. Isso é muito devido ao fato de haver partículas duras de Ni_3P , no caso dos revestimentos com tratamento térmico, favorecendo a abrasão (109). Para o caso do substrato e do revestimento de Ni-P sem tratamento térmico, a explicação para uma fraca atuação do mecanismo adesivo seria pelo fato de existir uma grande diferença de durezas entre os materiais empregados ao longo do ensaio.

5.4 Avaliação da Resistência à Corrosão

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às avaliações realizadas quanto a resistência à corrosão das amostras. Três métodos diferentes foram empregados no intuito de se fazer essa avaliação: polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e corrosão acelerada em câmara de névoa salina.

5.4.1 Polarização Potenciodinâmica

Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de Ni-P estão dispostas na figura 72. Como se pode observar, a condição que apresentou o potencial de corrosão mais nobre foi EN 400-1, seguido por potenciais praticamente idênticos para a condição EN S/T°T° e EN 320-9, e um potencial um pouco mais ativo para a condição de EN 500-1. Quanto às correntes de corrosão, desta vez a condição EN 500-1 apresentou os melhores resultados, seguida por EN 400-1, EN 320-9 e EN S/T°T°. Isto indica que o tratamento térmico agiu de maneira positiva na resistência a corrosão dos revestimentos de Ni-P, confirmando o que alguns autores já encontraram (75,105).

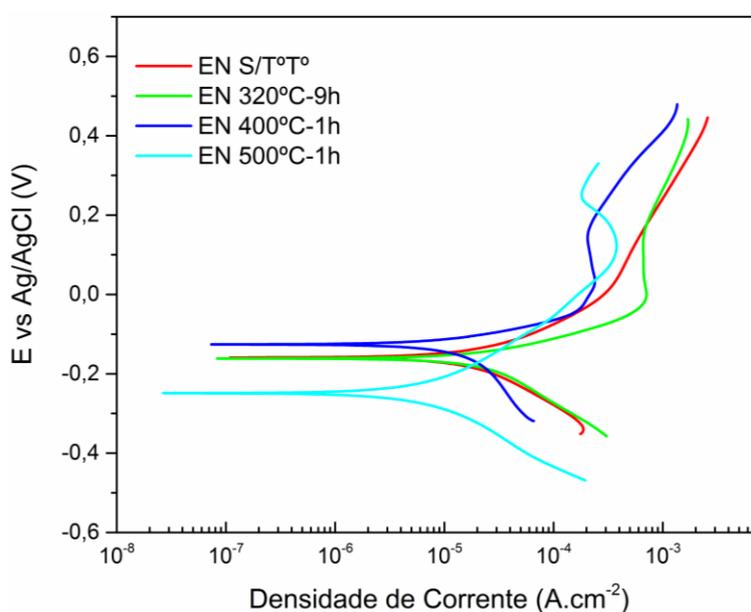


Figura 72: Curva de polarização potenciodinâmica para os revestimentos de Ni-P em meio de condensado sintético.

Adicionando-se os resultados do substrato e do revestimento de cromo na curva de polarização, verifica-se que o E_{corr} do aço inoxidável é mais ativo que todos os depósitos de Ni-P, sendo somente mais nobre que o revestimento de cromo, este que se apresenta bem mais ativo

que todos as amostras estudadas (figura 73). Analisando-se as correntes de corrosão, verifica-se uma grande diferença nos valores agora encontrados em comparação com os depósitos de Ni-P. Já o revestimento de cromo apresentou valores de i_{corr} muito maiores se comparados aos de Ni-P. Já o substrato de aço inoxidável apresentou valores de i_{corr} muito menores que todos os revestimentos de Ni-P.

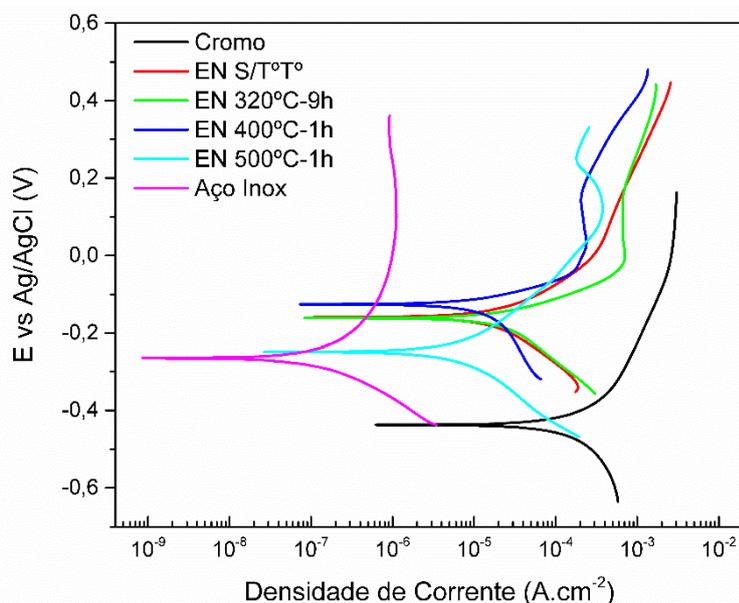


Figura 73: Curvas de polarização potenciodinâmica para o substrato e os revestimentos de Ni-P e cromo duro em meio de condensado sintético.

Os resultados obtidos após os ensaios de polarização potenciodinâmica expostos nas figuras 72 e 73 para os revestimentos e para o substrato de aço inoxidável estão descritos na tabela 19.

Tabela 19: Valores de potencial e corrente de corrosão para as amostras analisadas em meio de condensado sintético.

<i>Amostra</i>	<i>OCP (V)</i>	<i>E_{corr} (V)</i>	<i>I_{cor} (A.cm⁻²)</i>	<i>R de Polarização (Ω.cm²)</i>
Cromo	- 0,436	- 0,437	1,3 E-03	1,0 E+02
EN S/T°T°	- 0,153	- 0,159	4,9 E-07	6,9 E+02
EN 320 – 9	- 0,158	- 0,161	3,9 E-07	4,8 E+02
EN 400 – 1	- 0,120	- 0,126	2,1 E-07	8,4 E+02
EN 500 – 1	- 0,269	- 0,249	1,4 E-07	2,2 E+03
Inox	- 0,238	- 0,264	2,0 E-11	9,8 E+04

A figura 74 expõe de uma maneira mais clara em termos comparativos os resultados obtidos após os ensaios de polarização potenciodinâmica.

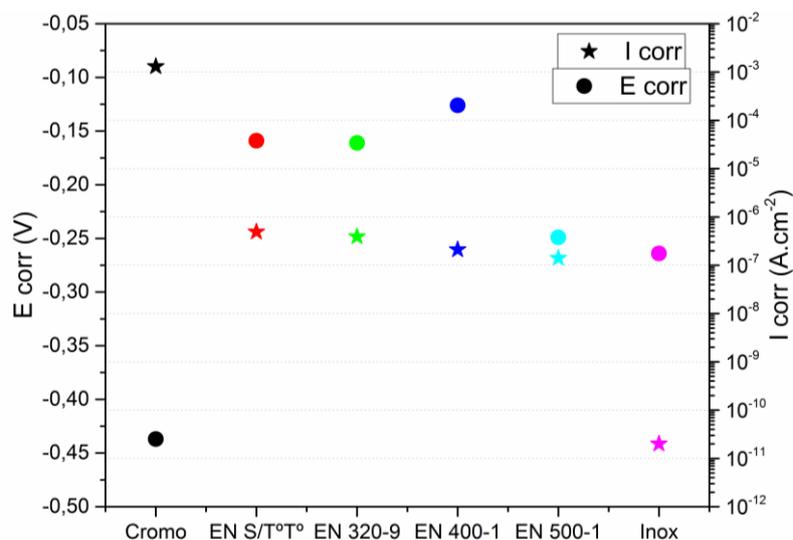


Figura 74: Comparativo dos valores de potencial e corrente de corrosão para as amostras analisadas.

5.4.2 Impedância Eletroquímica (EIS)

Através do diagrama de Nyquist apresentado na figura 75 para os revestimentos de Ni-P, nota-se que o tratamento térmico nos revestimentos de Ni-P apresentou melhoras significativas em termos de resistência à corrosão, especialmente para a amostra EN 500-1. Verifica-se um grande acréscimo na resistência desta condição, apresentando valores de resistência real cerca de 7 vezes maior se comparado a condição EN S/T°T°. Já para a condição EN 400-1 não se verificou melhora significativa na resistência a corrosão, e houve uma piora na resistência para a amostra EN 320-9, tudo em relação à condição sem tratamento térmico.

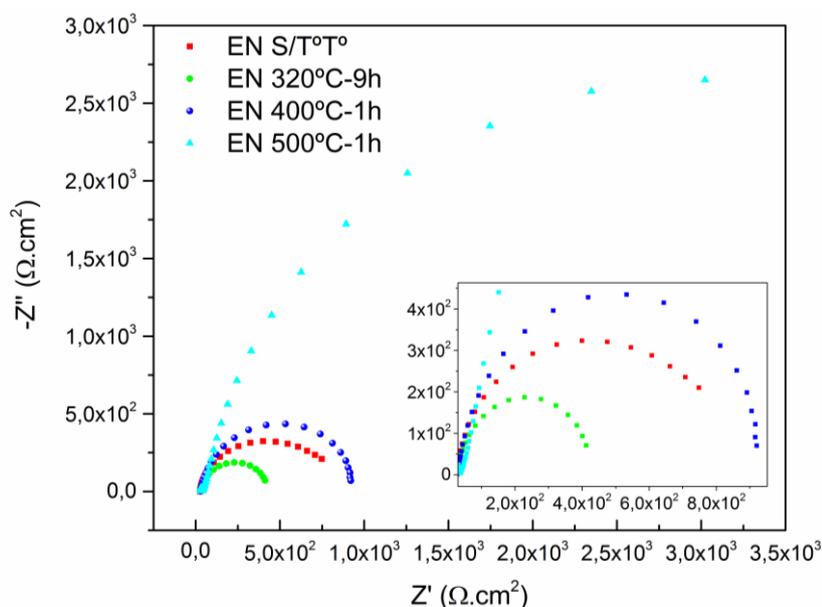


Figura 75: Digrama de Nyquist para os revestimentos de Ni-P antes e após o tratamento térmico em meio de condensado sintético após 30 minutos de estabilização do sistema.

Analisando-se os diagramas de Bode (figuras 76 a – b) para as amostras de Ni-P, nota-se claramente que há somente uma constante de tempo bem definida para todas as amostras, corroborando para o que já foi evidenciado anteriormente no diagrama de Nyquist com apenas um semicírculo. Estes picos encontram-se em regiões de frequências baixas, entre 10^0 Hz e 10^1 Hz e são coerentes com as pesquisas até então feitas (65,66,71,105).

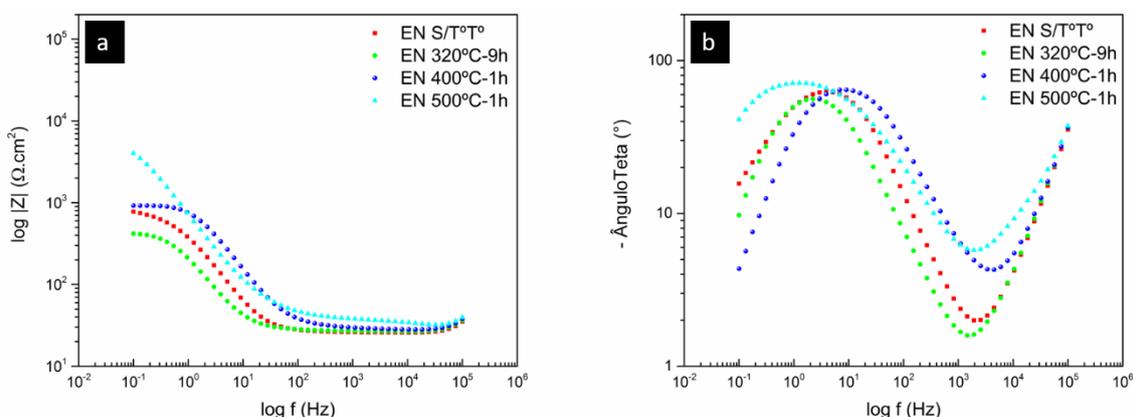


Figura 76: Diagramas de Bode para os revestimentos de Ni-P antes e após tratamento térmico em meio de condensado sintético para: a) Diagrama de Impedância; b) Diagrama de Fase.

Adicionando-se a amostra de cromo ao diagrama de Nyquist dos revestimentos de Ni-P, verifica-se claramente um pior comportamento do cromo frente ao ensaio de impedância (figura 77). Comparando-se os resultados do revestimento de cromo com o pior resultado obtido para os depósitos de Ni-P, ou seja, para a condição EN 320-9, nota-se que há um decréscimo de 6 vezes

em termos de resistência à corrosão. Comparando-se o cromo com a melhor condição de Ni-P (EN 500-1) há um decréscimo de aproximadamente 100 vezes na resistência à corrosão medida através do ensaio de impedância eletroquímica. Ainda é importante salientar que o revestimento de cromo duro, diferentemente dos revestimentos de Ni-P, apresenta dois semicírculos bem definidos. O segundo semicírculo pode estar representando que o eletrólito penetrou não só no revestimento, mas também atingiu o substrato de aço inoxidável (110).

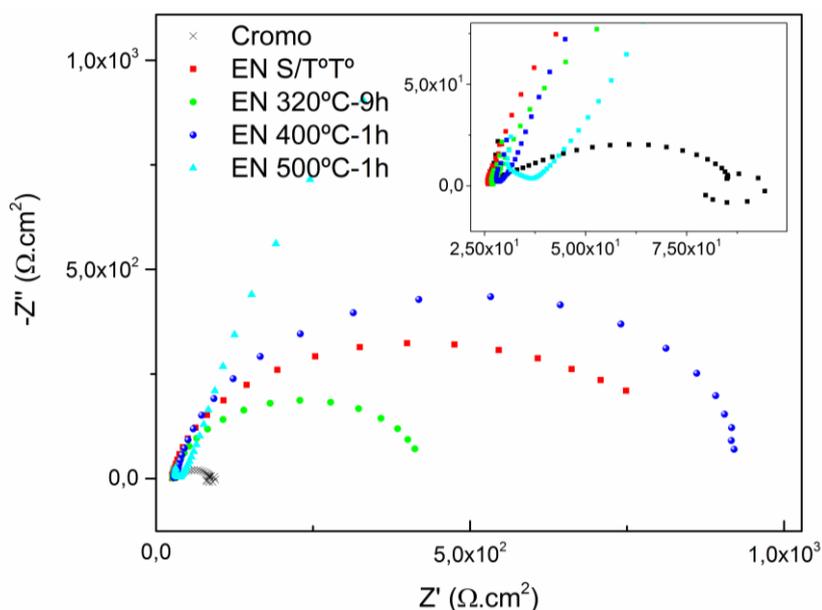


Figura 77: Diagrama de Nyquist para os revestimentos de Ni-P e cromo em meio de condensado sintético após 30 minutos de estabilização do sistema.

Através dos diagramas de Bode expostos nas figuras 78 a-b quando da adição do revestimento de cromo duro, verifica-se o que já foi apresentado no diagrama de Nyquist anterior. Na figura 78-a, percebe-se a grande redução no valor da impedância em relação aos revestimentos de Ni-P. Já na figura 78-b, representada pela plotagem da frequência e do ângulo teta, nota-se claramente duas constantes de tempo, sendo a primeira referente à resistência do poro (R_p), provavelmente mesmo fenômeno encontrado para os revestimentos de Ni-P. A segunda constante está provavelmente associada à reação substrato-eletrólito (110).

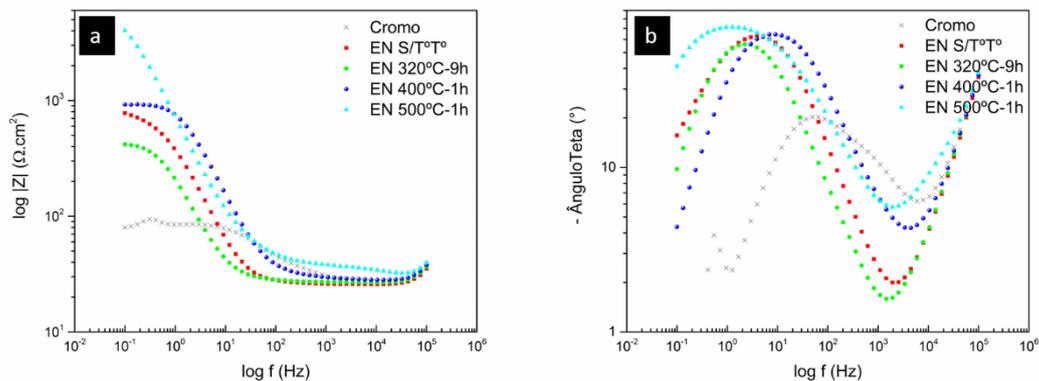


Figura 78: Diagramas de Bode para os revestimentos de Ni-P e cromo duro em meio de condensado sintético para: a) Diagrama de Impedância; b) Diagrama de Fase.

Na tabela 20 estão expostos os resultados obtidos após as análises quanto a resistência a corrosão no ensaio de impedância eletroquímica e previamente obtidos nas curvas apresentadas nas figuras 75 e 77.

Tabela 20: Valores de resistência à corrosão para as amostras analisadas após simulação em meio de condensado sintético.

Amostra	$R_{Eletrólito} (\Omega.cm^2)$	$R_{Revestimento} (\Omega.cm^2)$	CPE	
			CPE-Y0 ($\mu F.cm^2$)	CPE-n
Cromo	33,7	9,1 E1	1,1 E2	0,9974
EN S/T°T°	38,6	1,2 E3	5,8 E2	0,9952
EN 320 – 9	56,3	5,8 E2	1,1 E3	0,9984
EN 400 – 1	51,3	1,3 E3	1,7 E2	0,9996
EN 500 – 1	41,5	8,8 E3	3,7 E2	0,9991

5.4.3 Névoa Salina

No gráfico da figura 79 estão expostos os resultados obtidos através do ensaio de corrosão acelerada em câmara de nevoa salina. Como pode ser observado, o revestimento de cromo duro apresentou o pior resultado entre todos os avaliados. Na primeira semana de ensaio, o depósito já apresentou grau de corrosão V5, considerado como grau máximo de corrosão (corrosão vermelha total da peça), sendo após isso as peças retiradas da câmara.

Em seguida, as amostras de Ni-P EN 400-1 e EN 500-1 resistiram intactas (grau de corrosão V0) até o sexto dia (144 horas), a partir do qual evoluíram para o grau de corrosão V3 (áreas localizadas). Neste estado permaneceram até o trigésimo primeiro dia (744 horas), onde deixaram a câmara de nevoa salina com o grau de corrosão vermelha V5. Já a amostra sem tratamento térmico EN S/T°T° permaneceu isenta de corrosão (V0) até o final do ensaio, totalizando 2952 horas (123 dias), apresentando o melhor resultado dentre todas avaliadas.

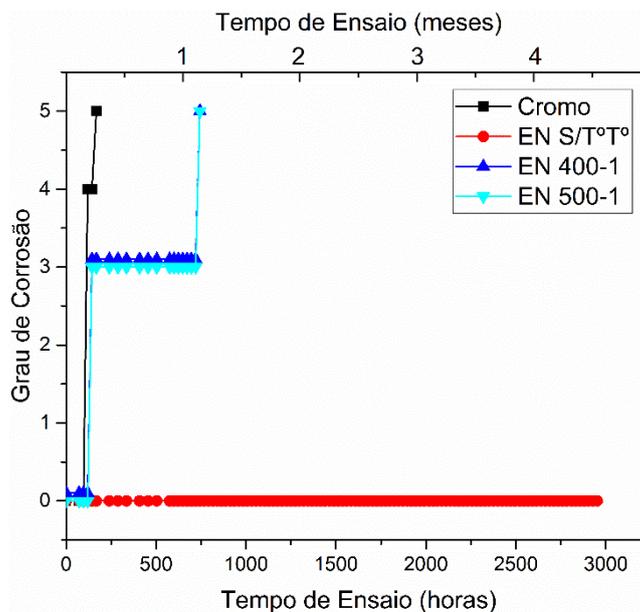


Figura 79: Resultados de corrosão acelerada em câmara de nevoa salina.

A figura 80 apresenta o aspecto final das amostras após exposição na câmara de névoa salina. É possível notar que as amostras de cromo duro, EN 400-1 e EN 500-1 apresentaram corrosão vermelha por toda a área avaliada. Em contrapartida, a amostra sem tratamento térmico EN S/T°T° apresentou-se intacta após o final do teste.



Figura 80: Apresentação das amostras após teste de névoa salina: 1) EN 500-1 após atingir grau V5; 2) EN 400-1 após atingir grau V5; 3) Cromo, após atingir grau V5; 4) EN S/T°T° após 123 dias.

5.4.4 Considerações Parciais

Nota-se, primeiramente, através do ensaio de polarização que o substrato de aço inoxidável apresentou resultados muito superiores em termos de resistência à corrosão se comparado com todos os revestimentos aplicados. Isto demonstra que a aplicação de cromo duro em válvulas de escape não está relacionada com a resistência à corrosão, e sim para obter melhora provavelmente na resistência ao desgaste.

A grande capacidade de resistir à corrosão dos revestimentos de Ni-P se deve, principalmente, ao fato de que ocorre a formação de uma região na superfície do revestimento enriquecida de fósforo devido à grande disponibilidade deste elemento, em se tratando de ligas com alto teor de P. Esta camada adsorvida reagiria com a água formando ânions hipofosfito (H_2PO_2^-), estes responsáveis por criar uma barreira para entrada da água no substrato, consequentemente aumentando a capacidade anticorrosiva. Esta ótima resistência à corrosão foi evidenciada neste trabalho, comparando-se qualquer condição de revestimento de Ni-P com o revestimento de cromo duro.

Comparando-se apenas os resultados obtidos para os revestimentos de Ni-P pelos ensaios de polarização e impedância eletroquímica, verifica-se que há um aumento da resistência à corrosão para as amostras com tratamento térmico, especialmente para a amostra EN 500-1. A explicação para esta melhora de acordo com a literatura seria: o tratamento térmico forma compostos termodinamicamente mais estáveis ($\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{P}$) em comparação com a fase metastável de revestimentos como depositados; o tratamento térmico realizado no ar forma óxidos,

especialmente NiO, na superfície do depósito agindo como barreira, principalmente quando realizado o tratamento em temperaturas acima de 450°C; o crescimento de grão proporcional a temperatura de tratamento térmico acabaria sendo benéfico, pois diminuiria a área potencialmente ativa para o ataque químico (75,105). Muito embora este trabalho encontrou o contrário em relação ao tamanho de grão, o que pode estar relacionado com a forma no qual foi realizado o ensaio de difração de raios-X (diretamente na peça e em pó para determinadas amostras). Estas considerações explicam a grande resistência à corrosão verificada pela amostra tratada em 500°C, sendo seguida pela amostra EN 400-1. A amostra EN 320-9 não apresentou melhora em relação a amostra EN S/T°T°, muito devido à baixa temperatura de tratamento térmico, impossibilitando a formação de óxido de níquel, e talvez pela falta de estabilidade das fases formadas, considerando que a temperatura de 320°C está muito próxima da temperatura de cristalização para os revestimentos Ni-P, verificada após ensaio de DSC.

O ensaio de impedância eletroquímica em si trouxe informações particulares interessantes. Enquanto todos os revestimentos de Ni-P analisados apresentaram somente um semicírculo, ou seja, o revestimento pode estar em processo de absorção de água e ocorre uma conseqüente redução da resistência do poro (R_p), como a literatura chama. Já para amostra de cromo duro, o segundo semicírculo é característico de revestimentos onde o eletrólito ultrapassa o depósito e atinge o substrato, reduzindo bastante seu comportamento frente a corrosão no eletrólito analisado.

O péssimo resultado obtido pela amostra de cromo duro nos ensaios de polarização e impedância eletroquímica se devem provavelmente pelo fato intrínseco e característico de revestimentos de cromo duro, que são suas microtrincas. Os íons agressivos provenientes do eletrólito do ensaio penetrariam nestas microtrincas e atacariam o substrato com facilidade, limitando sua proteção à corrosão.

No ensaio de nevoa salina, verificou-se novamente que a amostra de cromo duro apresentou o pior resultado, comparando-se a todos os revestimentos de Ni-P, muito provavelmente pelo mesmo fator exposto no parágrafo anterior: suas microtrincas e sua relativa baixa espessura de revestimento. Os íons cloreto (Cl^-) provenientes do NaCl penetrariam com facilidade por estas microtrincas, percorrendo o caminho aberto por elas e atacando o substrato muito rapidamente, visto que em apenas três dias as amostras apresentaram o grau máximo de corrosão vermelha.

Os resultados obtidos para os revestimentos de Ni-P após o ensaio de névoa salina foram desconexos com o obtido nos ensaios eletroquímicos. Isto se deve primordialmente pelos diferentes meios de corrosão em que os ensaios foram conduzidos. Nos ensaios eletroquímicos, o eletrólito utilizado foi uma solução de condensado sintético produzida para simular as condições

do sistema de escape no qual a válvula de exaustão está sujeita, ou seja, um meio contendo íons NO_3^- e SO_4^{2-} . Este meio possui uma certa característica oxidativa, e esta característica favorece as condições de revestimento nas quais há a formação de óxidos superficiais, como é o caso das amostras EN 400-1 e EN 500-1, fazendo com que haja uma formação constante de óxidos e consequentemente aumentando a proteção contra a corrosão. É uma situação parecida para o substrato de aço inoxidável neste mesmo eletrólito, visto que este material também forma uma camada de óxido naturalmente passiva, favorecido pelo meio oxidativo.

No caso da névoa salina, o eletrólito é composto somente por íons cloreto (Cl^-), ou seja, sem caráter oxidativo, não favorecendo a manutenção da camada de óxido sobre a peça. Uma vez que estes íons atravessam a barreira de óxido, encontram caminhos para atingir o substrato e corroer a peça, especialmente os revestimentos de Ni-P que sofreram tratamento térmico, pois são agora cristalinos e portadores de contornos de grão e precipitados de Ni_3P ao longo de sua matriz. Além disto, estes precipitados formam em conjunto com a matriz de Ni, áreas com diferentes potenciais agindo como pilhas e acelerando o processo corrosivo. Esta seria a explicação para a amostra EN S/T°T° ter um resultado bastante superior no ensaio de névoa salina, já que sua estrutura é totalmente amorfa.

6 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos deste trabalho, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Na faixa de temperaturas entre 320°C e 360°C ocorre transformação de fase nos revestimentos de Ni-P, comprovada pela análise em DSC;
- Os tratamentos térmicos realizados em todas as condições propostas neste trabalho, de fato, alteram completamente a microestrutura dos revestimentos de Ni-P. Além do que o tratamento térmico propicia melhora significativa na aderência do revestimento sobre o substrato de aço inoxidável;
- A resistência ao desgaste é amplamente melhorada após tratamento térmico para os revestimentos de Ni-P, com destaque para as amostras EN 320-9 e EN 400-1. A amostra EN 500-1 também apresenta melhora, mas com algumas restrições se comparadas com as outras condições de tratamento. Quando comparado com o depósito de cromo duro, com exceção da amostra EN S/T°T° que apresenta resultado semelhante, todas as condições tratadas termicamente apresentam resistência ao desgaste muito superiores;
- As amostras de Ni-P, quando tratadas termicamente, apresentam melhora considerável na proteção contra corrosão quando avaliadas em meio oxidativo. Quando comparadas com o depósito de cromo duro, a grande melhora na resistência à corrosão é claramente percebida até mesmo para a amostra de Ni-P sem tratamento térmico;
- O tratamento térmico realizado nas amostras de Ni-P proporciona redução na sua proteção contra a corrosão em meio salino. Mesmo assim, todas as amostras de Ni-P apresentam resultados superiores quando comparados aos depósitos de cromo duro.

Através das conclusões acima citadas, nota-se que os revestimentos de Ni-P com alto teor de fósforo obtidos neste trabalho, em paralelo com os tratamentos térmicos realizados, se mostram com grande potencial de substituição ao cromo duro em hastes de válvulas de escape, visto que a corrosão e o desgaste são os principais esforços sofridos pelo componente durante o funcionamento do motor.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de fadiga e corrosão-fadiga nas amostras de Ni-P e fazer uma comparação com os resultados obtidos para os depósitos de cromo duro, em virtude de que estas duas propriedades são importantes durante o funcionamento do motor;
- Realizar ensaios de tração na válvula após recobrimento de Ni-P, no sentido de verificar se não há uma ação deletéria nesta propriedade após a deposição;
- Realizar ensaio de desgaste lubrificado na presença do mesmo óleo lubrificante utilizado no motor, bem como com cargas mais elevadas, de modo a maximizar a reprodução dos ensaios com a realidade;
- Realizar uma medição das tensões residuais na superfície dos revestimentos de Ni-P, de modo a garantir que não haja, ou que seja minimizada, a presença de tensões trativas;
- Realizar todos os ensaios citados acima, porém após as válvulas ficarem expostas em altas temperaturas por longos períodos de tempo, no intuito de verificar a estabilidade de suas propriedades;
- Adicionar novos elementos de liga ao revestimento de Ni-P, formando ligas compósitas ternárias e verificar o resultado que proporciona;
- Por fim, realizar um teste prático das válvulas recobertas com Ni-P e tratadas termicamente nas condições propostas neste trabalho em um motor, de modo a se obter resultados verdadeiramente práticos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Guimarães MM, Carvalho ACMS, Silva MS. Effect of chromium supplementation on the glucose homeostasis and anthropometry of type 2 diabetic patients: Double blind, randomized clinical trial. *J Trace Elem Med Biol.* 2016 Jul;36:65–72.
2. Ma F, Zhang Z, Jiang J, Hu J. Chromium (VI) potentiates the DNA adducts (O6-methylguanine) formation of N-nitrosodimethylamine in rat: Implication on carcinogenic risk. *Chemosphere.* 2015 Nov;139:256–9.
3. Thompson CM, Bichteler A, Rager JE, Suh M, Proctor DM, Haws LC, et al. Comparison of in vivo genotoxic and carcinogenic potency to augment mode of action analysis: Case study with hexavalent chromium. *Mutat Res Toxicol Environ Mutagen.* 2016 Apr;800–801:28–34.
4. Forsberg P. Combustion Valve Wear A Tribological Study of Combustion Valve Sealing Interfaces [Internet]. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis; 2013 [cited 2016 Sep 4]. Available from: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:uu:diva-204636>
5. Policy P. Engine Valve Designs [Internet]. Engine Builder Magazine. 2000 [cited 2017 Feb 21]. Available from: <http://www.enginebuildermag.com/2000/06/engine-valve-designs-3/>
6. Bhushan B. Modern Tribology Handbook, Two Volume Set. 1 edition. Boca Raton, FL: CRC Press; 2000. 1760 p.
7. Mahle - Engine Components Program - Aftermarket Catalog. USA, 2008.
8. Mahle Tri-Ring Valve Train - Intake and Exhaust Valves Temperature Field Test Report - China, 2014.
9. Hamada AS, Sahu P, Porter DA. Indentation property and corrosion resistance of electroless nickel–phosphorus coatings deposited on austenitic high-Mn TWIP steel. *Appl Surf Sci.* 2015 Nov;356:1–8.
10. Oraon B, Majumdar G, Ghosh B. Application of response surface method for predicting electroless nickel plating. *Mater Des.* 2006 Jan;27(10):1035–45.
11. Yoon J-W, Park J-H, Shur C-C, Jung S-B. Characteristic evaluation of electroless nickel–phosphorus deposits with different phosphorus contents. *Microelectron Eng.* 2007 Nov;84(11):2552–7.
12. Rossi S, Chini F, Straffelini G, Bonora P., Moschini R, Stampali A. Corrosion protection properties of electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS₂ and Bronze/PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel. *Surf Coat Technol.* 2003 Aug;173(2–3):235–42.
13. Huang Y., Zeng X., Hu X., Liu F. Corrosion resistance properties of electroless nickel composite coatings. *Electrochimica Acta.* 2004 Oct;49(25):4313–9.
14. Crobu M, Scorciapino A, Elsener B, Rossi A. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni–P alloys. *Electrochimica Acta.* 2008 Mar;53(8):3364–70.

15. Malfatti C de F. Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al₂O₃ e SiC [Internet]. 2000 [cited 2016 Jun 7]. Available from: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/3428>
16. Basshuysen RV, Schafer F, editors. *Internal Combustion Engine Handbook: Basics, Components, Systems, and Perspectives*. Warrendale, Pa: SAE International; 2004. 868 p.
17. Abedin MJ, Imran A, Masjuki HH, Kalam MA, Shahir SA, Varman M, et al. An overview on comparative engine performance and emission characteristics of different techniques involved in diesel engine as dual-fuel engine operation. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016 Jul;60:306–16.
18. He B-Q. Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016 Jul;60:570–86.
19. J. Cavalieri F, Zenklusen F, Cardona A. Determination of wear in internal combustion engine valves using the finite element method and experimental tests. *Mech Mach Theory*. 2016 Oct;104:81–99.
20. Witek L. Failure and thermo-mechanical stress analysis of the exhaust valve of diesel engine. *Eng Fail Anal*. 2016 Aug;66:154–65.
21. Cerdoun M, Carcasci C, Ghenaiet A. An approach for the thermal analysis of internal combustion engines' exhaust valves. *Appl Therm Eng*. 2016 Jun;102:1095–108.
22. Forsberg P, Hollman P, Jacobson S. Wear mechanism study of exhaust valve system in modern heavy duty combustion engines. *Wear*. 2011 Jul;271(9–10):2477–84.
23. Elo R, Jacobson S. Formation and breakdown of oil residue tribofilms protecting the valves of diesel engines. *Wear*. 2015 May;330–331:193–8.
24. Cooper D, Thornby J, Blundell N, Henrys R, Williams MA, Gibbons G. Design and manufacture of high performance hollow engine valves by Additive Layer Manufacturing. *Mater Des*. 2015 Mar;69:44–55.
25. Sonsino CM. Fatigue design of structural ceramic parts by the example of automotive intake and exhaust valves. *Int J Fatigue*. 2003 Feb;25(2):107–16.
26. CUNTO JCD. Estudo da Resistência a Corrosão de Aços Inoxidáveis para Uso na Parte Fria dos Sistemas de Exaustão de Veículos [Internet]. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO; 2005 [cited 2016 Jun 18]. Available from: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Julio%20Cesar%20di%20Cunto_M.pdf
27. Tan YH, Abdullah MO, Nolasco-Hipolito C, Zauzi NSA, Abdullah GW. Engine performance and emissions characteristics of a diesel engine fueled with diesel-biodiesel-bioethanol emulsions. *Energy Convers Manag*. 2017 Jan 15;132:54–64.
28. Costa SMC, Reginaldo EI, Costa I. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE FERROS FUNDIDOS PERLÍTICO E BAINÍTICO EM UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE CONDENSADO A PARTIR DOS GASES DE COMBUSTÃO. *Tecnol Em Metal Mater E Min*. 2015;12(1):20–8.
29. Mallory GO, Hajdu JB, American Electroplaters and Surface Finishers Society. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Orlando, Fla.: The Society; 1990.

30. Wojewoda-Budka J, Wierzbička-Miernik A, Litynska-Dobrzynska L, Szczerba MJ, Mordarski G, Mosiałek M, et al. Microstructure characteristics and phase transformations of the Ni-P and Ni-P-Re electroless deposited coatings after heat treatment. *Electrochimica Acta*. 2016 Aug;209:183–91.
31. Shibli SMA, Chinchu KS. Development and electrochemical characterization of Ni-P coated tungsten incorporated electroless nickel coatings. *Mater Chem Phys*. 2016 Aug;178:21–30.
32. Voorwald H, Padilha R, Costa M, Pigatin W, Cioffi M. Effect of electroless nickel interlayer on the fatigue strength of chromium electroplated AISI 4340 steel. *Int J Fatigue*. 2007 Apr;29(4):695–704.
33. Chen Y-T, Tseng J-Y, Lin SH, Sheu TS. Effect of grain size on optical and electrical properties of Ni₈₀Fe₂₀ thin films. *J Magn Magn Mater*. 2014 Jun;360:87–91.
34. Ruffini A, Ploof L. Critical Factors that Affect the Microstructure of ENP Films: “Tools for Optimizing Deposit Performance.”
35. Lonyuk B, Apachitei I, Duszczak J. Effect of high-phosphorus electroless nickel coating on fatigue life of Al–Cu–Mg–Fe–Ni alloy. *Scr Mater*. 2007 Oct;57(8):783–6.
36. Singh DDN, Ghosh R. Electroless nickel–phosphorus coatings to protect steel reinforcement bars from chloride induced corrosion. *Surf Coat Technol*. 2006 Sep;201(1–2):90–101.
37. Guzmán C, Díaz N, Berríos JA, Pertuz A, Cabrera EP. Fatigue properties of a SAE 4340 steel coated with a Nimet HP autocatalytic nickel deposit. *Surf Coat Technol*. 2000;133:561–571.
38. Cavallotti PL, Magagnin L, Cavallotti C. Influence of added elements on autocatalytic chemical deposition electroless NiP. *Electrochimica Acta*. 2013 Dec;114:805–12.
39. He YD, Fu HF, Li XG, Gao W. Microstructure and properties of mechanical attrition enhanced electroless Ni–P plating on magnesium alloy. *Scr Mater*. 2008 Mar;58(6):504–7.
40. Balaraju JN, Rajam KS. Preparation and characterization of autocatalytic low phosphorus nickel coatings containing submicron silicon nitride particles. *J Alloys Compd*. 2008 Jul;459(1–2):311–9.
41. Szczygieł B, Turkiewicz A, Serafińczuk J. Surface morphology and structure of Ni–P, Ni–P–ZrO₂, Ni–W–P, Ni–W–P–ZrO₂ coatings deposited by electroless method. *Surf Coat Technol*. 2008 Feb;202(9):1904–10.
42. Cui G, Li N, Li D, Zheng J, Wu Q. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel–phosphorus black coatings. *Surf Coat Technol*. 2006 Aug;200(24):6808–14.
43. NICKEL SOE. The Properties of Electroless Nickel. *Electroless Plat Fundam Appl*. 1990;111.
44. Sahoo P, Das SK. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Mater Des*. 2011 Apr;32(4):1760–75.

45. Apachitei I, Duszczyc J. Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance. *Surf Coat Technol.* 2000 Oct;132(1):89–98.
46. Hu C-C, Bai A. Composition control of electroplated nickel–phosphorus deposits. *Surf Coat Technol.* 2001 Mar 15;137(2–3):181–7.
47. Rajam KS, Rajagopal I, Rajagopalan SR, Viswanathan B. DSC, X-ray and magnetic studies on electroless Ni-P films grown in alkaline ethanalamine baths. *Mater Chem Phys.* 1993 Mar 1;33(3):289–97.
48. Apachitei I, Tichelaar FD, Duszczyc J, Katgerman L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP–SiC coatings. *Surf Coat Technol.* 2002;149(2):263–278.
49. Bulasara VK, Thakuria H, Uppaluri R, Purkait MK. Combinatorial performance characteristics of agitated nickel hypophosphite electroless plating baths. *J Mater Process Technol.* 2011 Sep;211(9):1488–99.
50. Agarwal A, Pujari M, Uppaluri R, Verma A. Efficacy of reducing agent and surfactant contacting pattern on the performance characteristics of nickel electroless plating baths coupled with and without ultrasound. *Ultrason Sonochem.* 2014 Jul;21(4):1382–91.
51. Małecki A, Micek-Ilnicka A. Electroless nickel plating from acid bath. *Surf Coat Technol.* 2000;123(1):72–77.
52. Hu B, Sun R, Yu G, Liu L, Xie Z, He X, et al. Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys. *Surf Coat Technol.* 2013 Aug;228:84–91.
53. Sisti M, LaPlante J. EN Process Performance: Effect of Agitation, Loading and Stabilizer Level. In: *EN Conference Proceedings.* 1999.
54. Cheon S-Y, Park S-Y, Rhym Y-M, Kim D-H, Lee J-H. The effect of bath conditions on the electroless nickel plating on the porous carbon substrate. *Curr Appl Phys.* 2011 May;11(3):790–3.
55. ASTM B 733-97 Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal.pdf.
56. Taheri R. Evaluation of electroless nickel-phosphorus (EN) coatings [Internet]. University of Saskatchewan Saskatoon; 2002 [cited 2016 Sep 4]. Available from: <http://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk3/SSU/TC-SSU-02282003125442.pdf>
57. Hu B, Sun R, Yu G, Liu L, Xie Z, He X, et al. Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys. *Surf Coat Technol.* 2013 Aug;228:84–91.
58. Cavallotti PL, Magagnin L, Cavallotti C. Influence of added elements on autocatalytic chemical deposition electroless NiP. *Electrochimica Acta.* 2013 Dec;114:805–12.
59. Małecki A, Micek-Ilnicka A. Electroless nickel plating from acid bath. *Surf Coat Technol.* 2000;123(1):72–77.
60. Agarwal A, Pujari M, Uppaluri R, Verma A. Efficacy of reducing agent and surfactant contacting pattern on the performance characteristics of nickel electroless plating baths coupled with and without ultrasound. *Ultrason Sonochem.* 2014 Jul;21(4):1382–91.

61. Ruffini A, Ploof L. Critical Factors that Affect the Microstructure of ENP Films:“Tools for Optimizing Deposit Performance.”
62. Jiaqiang G, Yating W, Lei L, Bin S, Wenbin H. Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys. *Mater Lett*. 2005 Jun;59(13):1665–9.
63. ASM International, editor. *ASM handbook*. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International; 1990.
64. Sribalaji M, Arunkumar P, Babu KS, Keshri AK. Crystallization mechanism and corrosion property of electroless nickel phosphorus coating during intermediate temperature oxidation. *Appl Surf Sci*. 2015 Nov;355:112–20.
65. Yang H, Gao Y, Qin W, Li Y. Microstructure and corrosion behavior of electroless Ni–P on sprayed Al–Ce coating of 3003 aluminum alloy. *Surf Coat Technol*. 2015 Nov;281:176–83.
66. Murugan VK, Jia Z, Syaranamual GJ, Gan CL, Huang Y, Chen Z. An investigation into different nickel and nickel–phosphorus stacked thin coatings for the corrosion protection of electrical contacts. *Surf Coat Technol*. 2016 Aug;300:95–103.
67. Yoon J-W, Park J-H, Shur C-C, Jung S-B. Characteristic evaluation of electroless nickel–phosphorus deposits with different phosphorus contents. *Microelectron Eng*. 2007 Nov;84(11):2552–7.
68. Dejun K, Jinchun W, Guizhong F, Hao L. Friction and Wear Performances of Ni-P Coatings by Chemical Plating after Crystallization Treatment. *Rare Met Mater Eng*. 2015 Jun 1;44(6):1314–9.
69. Yan M, Ying HG, Ma TY. Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni–P coating. *Surf Coat Technol*. 2008 Aug;202(24):5909–13.
70. Franco M, Sha W, Aldic G, Malinov S, Çimenoglu H. Effect of reinforcement and heat treatment on elevated temperature sliding of electroless Ni–P/SiC composite coatings. *Tribol Int*. 2016 May;97:265–71.
71. Ma C, Wu F, Ning Y, Xia F, Liu Y. Effect of heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P–SiC nanocomposite coatings. *Ceram Int*. 2014 Aug;40(7):9279–84.
72. Vitry V, Delaunois F, Dumortier C. How heat treatment can give better properties to electroless nickel-boron coatings. *Metall Ital* [Internet]. 2009 [cited 2016 Sep 4];(4). Available from: <http://www.gruppofrattura.it/ors/index.php/aim/article/viewFile/392/361>
73. Wojewoda-Budka J, Wierzbicka-Miernik A, Litynska-Dobrzynska L, Szczerba MJ, Mordarski G, Mosiałek M, et al. Microstructure characteristics and phase transformations of the Ni-P and Ni-P-Re electroless deposited coatings after heat treatment. *Electrochimica Acta*. 2016 Aug;209:183–91.
74. Rabizadeh T, Allahkaram SR, Zarebidaki A. An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni–P electroless nano-coatings. *Mater Des*. 2010 Aug;31(7):3174–9.
75. Bigdeli F, Allahkaram SR. An investigation on corrosion resistance of as-applied and heat treated Ni–P/nanoSiC coatings. *Mater Des*. 2009 Dec;30(10):4450–3.

76. Wang L, Gao Y, Xu T, Xue Q. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni–P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits. *Appl Surf Sci.* 2006 Aug;252(20):7361–72.
77. Nava D, Davalos CE, Martinez-Hernandez A, Manriquez F, Meas Y, Ortega-Borges R, et al. Effects of heat treatment on the tribological and corrosion properties of electrodeposited Ni–P alloys. *Int J Electrochem Sci.* 2013;8:2670–2681.
78. Gao Y, Zheng Z., Zhu M, Luo C. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni–P and Ni–W–P alloys with various structures. *Mater Sci Eng A.* 2004 Sep;381(1–2):98–103.
79. Balamurugan GM, Duraiselvam M, Anandkrishnan V. Comparison of high temperature wear behaviour of plasma sprayed WC–Co coated and hard chromium plated AISI 304 austenitic stainless steel. *Mater Des.* 2012 Mar;35:640–6.
80. Espallargas N, Berget J, Guilemany JM, Benedetti AV, Suegama PH. Cr₃C₂–NiCr and WC–Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion–corrosion resistance. *Surf Coat Technol.* 2008 Jan;202(8):1405–17.
81. Saghi Beyragh MR, Sh. Khameneh Asl, Norouzi S. A comparative research on corrosion behavior of a standard, crack-free and duplex hard chromium coatings. *Surf Coat Technol.* 2010 Dec;205(7):2605–10.
82. Sarraf SH, Soltanieh M, Aghajani H. Repairing the cracks network of hard chromium electroplated layers using plasma nitriding technique. *Vacuum.* 2016 May;127:1–9.
83. Castro R de M. Avaliação das propriedades de superfície e do comportamento ao desgaste abrasivo de hastas de cilindros hidráulicos revestidas pelos processos HVOF e cromo duro eletrodepositado. 2012 [cited 2016 Jun 7]; Available from: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/70708>
84. Leahey MH. Replacement of hard chrome electroplating by tungsten carbide based high velocity oxygen fueled thermal spray [Internet]. Rensselaer Polytechnic Institute; 2009 [cited 2016 Jun 7]. Available from: <http://www.ewp.rpi.edu/~ernesto/SPR/Leahey-FinalReport.pdf>
85. Schlesinger M, others. Electroless deposition of nickel. *Mod Electroplat.* 2000;4:667–684.
86. Schlesinger M, Paunovic M, editors. *Modern Electroplating.* 5 edition. Hoboken, NJ: Wiley; 2014. 736 p.
87. Guffie RK. *The Handbook of Hard Chromium Plating.* Place of publication not identified: Gardner Pubns; 1986. 192 p.
88. El-Amoush AS, Abu-Rob A, Edwan H, Atrash K, Igab M. Tribological properties of hard chromium coated 1010 mild steel under different sliding distances. *Solid State Sci.* 2011 Mar;13(3):529–33.
89. Fedrizzi L, Rossi S, Bellei F, Deflorian F. Wear–corrosion mechanism of hard chromium coatings. *Wear.* 2002;253(11):1173–1181.
90. El-Amoush AS, Abu-Rob A, Edwan H, Atrash K, Igab M. Tribological properties of hard chromium coated 1010 mild steel under different sliding distances. *Solid State Sci.* 2011 Mar;13(3):529–33.

91. Allen RM, VanderSande JB. The structure of electroless Ni-P films as a function of composition. *Scr Metall.* 1982 Oct 1;16(10):1161-4.
92. Mallory GO, Hajdu JB, American Electroplaters and Surface Finishers Society, editors. *Electroless plating: fundamentals and applications.* Orlando, Fla: The Society; 1990. 539 p.
93. Palaniappa M, Seshadri SK. Structural and phase transformation behaviour of electroless Ni-P and Ni-W-P deposits. *Mater Sci Eng A.* 2007 Jul;460-461:638-44.
94. Vojtěch D, Novák M, Zelinková M, Novák P, Michalcová A, Fabián T. Structural evolution of electroless Ni-P coating on Al-12wt.% Si alloy during heat treatment at high temperatures. *Appl Surf Sci.* 2009 Jan;255(6):3745-51.
95. Apachitei I, Tichelaar FD, Duszczak J, Katgerman L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings. *Surf Coat Technol.* 2002;149(2):263-278.
96. Sahoo P, Das SK. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Mater Des.* 2011 Apr;32(4):1760-75.
97. Balamurugan GM, Duraiselvam M, Anandakrishnan V. Comparison of high temperature wear behaviour of plasma sprayed WC-Co coated and hard chromium plated AISI 304 austenitic stainless steel. *Mater Des.* 2012 Mar;35:640-6.
98. Espallargas N, Berget J, Guilemany JM, Benedetti AV, Suegama PH. Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance. *Surf Coat Technol.* 2008 Jan;202(8):1405-17.
99. Voorwald H, Padilha R, Costa M, Pigatin W, Cioffi M. Effect of electroless nickel interlayer on the fatigue strength of chromium electroplated AISI 4340 steel. *Int J Fatigue.* 2007 Apr;29(4):695-704.
100. Mandich NV, Snyder DL. Electrodeposition of chromium in modern electroplating. *Mod Electroplat.* 2000;4:289-360.
101. Parente MMV, Mattos OR, Diaz SL, Neto PL, Miranda FF. Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition. *J Appl Electrochem.* 2001;31(6):677-683.
102. Palaniappa M, Seshadri SK. Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings. *Wear.* 2008 Aug;265(5-6):735-40.
103. Menezes PL, Nosonovsky M, Ingole SP, Kailas SV, Lovell MR, editors. *Tribology for Scientists and Engineers [Internet].* New York, NY: Springer New York; 2013 [cited 2016 Sep 4]. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-1945-7>
104. Falcade T. Eletrodeposição de filmes de carbono sobre a liga de titânio Ti6Al4V: influência da adição do líquido iônico prótico lactato de 2 hidroxietanolamina ao eletrólito de N,N-Dimetilformamida [Internet]. 2015 [cited 2017 Feb 15]. Available from: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/115547>
105. Lee CK. Corrosion and wear-corrosion resistance properties of electroless Ni-P coatings on GFRP composite in wind turbine blades. *Surf Coat Technol.* 2008 Jun;202(19):4868-74.

106. Vitry V, Delaunois F, Dumortier C. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments. *Surf Coat Technol.* 2008 Apr;202(14):3316–24.
107. Novák M, Vojtěch D, Vítů T. Influence of heat treatment on microstructure and adhesion of Al₂O₃ fiber-reinforced electroless Ni–P coating on Al–Si casting alloy. *Mater Charact.* 2010 Jun;61(6):668–73.
108. Novák M, Vojtěch D, Novák P, Vítů T. Tribological properties of heat-treated electroless Ni–P coatings on AZ91 alloy. *Appl Surf Sci.* 2011 Sep;257(23):9982–5.
109. Sadeghzadeh-Attar A, AyubiKia G, Ehteshamzadeh M. Improvement in tribological behavior of novel sol-enhanced electroless Ni-P-SiO₂ nanocomposite coatings. *Surf Coat Technol* [Internet]. 2016 Oct [cited 2016 Nov 4]; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897216310209>
110. Olivier M-G, Poelman M. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances. 2012 [cited 2017 Mar 16]; Available from: <http://www.intechopen.com/books/recent-researches-in-corrosion-evaluation-and-protection/use-of-electrochemical-impedance-spectroscopy-eis-for-the-evaluation-of-electrocoatings-performances>