CRISTIANO CARDOSO

**REVESTIMENTOS DE NÍQUEL QUÍMICO PARA PROTEÇÃO
CONTRA CORROSÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

**São Paulo
2006**

CRISTIANO CARDOSO

**REVESTIMENTOS DE NÍQUEL QUÍMICO PARA PROTEÇÃO
CONTRA CORROSÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais

Orientadora:
Prof. Dra. Zehbour Panossian

**São Paulo
2006**

FICHA CATALOGRÁFICA

Cardoso, Cristiano

Revestimentos de níquel químico para proteção contra corrosão / Cristiano Cardoso. -- São Paulo, 2006. 276 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Revestimento 2. Níquel químico 3. Água do mar

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

“Fé e Razão (*Fides et Ratio*) constituem como
que as duas asas pelas quais o espírito humano
se eleva para a contemplação da verdade.”

João Paulo II

Ao grande presente de Deus,
à minha Rainha Claudia

AGRADECIMENTOS

À amiga Professora Dra. Zehbour Panossian que, sempre com incansável dedicação e entusiasmo, orientou este trabalho.

Aos meus pais, pela vida, amor, dedicação e compreensão. Aos meus irmãos e irmãs pelo companheirismo e amizade.

À Professora Dra. Maria Elena Santos Taqueda que, valiosamente, contribuiu com este estudo. Ao Professor Dr. Hercílio Gomes de Melo pela valiosa colaboração na interpretação dos resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e à Professora Dra. Idalina Vieira Aoki por ceder gentilmente o seu laboratório para condução de alguns dos ensaios eletroquímicos.

À Patrícia Luciana Camargo que sempre com presteza e delicadeza participou das etapas experimentais.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Corrosão e Proteção pelas diversas formas de contribuição, de maneira especial à Eng^a. Natália Fedumentti.

À PETROBRAS pelo apoio técnico, em particular à Dra. Nara Guidacci Berry e aos engenheiros Gutemberg de Souza Pimenta, M. Sc.; Marcelo Torres Piza Paes, M. Sc. e Luis Alexandre Soares da Silva M. Sc.

Aos técnicos e responsáveis das empresas GP Isolamentos Mecânicos Ltda., Super Finishing do Brasil e Cookson Electronics.

À FINEP, cujo patrocínio foi absolutamente indispensável.

A todos que direta e indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

RESUMO

O revestimento de níquel químico é largamente utilizado na proteção contra a corrosão de equipamentos e estruturas utilizados na exploração de petróleo em águas profundas. Apesar de ser considerado um dos revestimentos mais adequados para esta finalidade, são muitos os casos em que se verificam falhas prematuras do revestimento em serviço. Isto tem sido atribuído às diferenças nas características do revestimento decorrentes das diferenças do processo de aplicação e da natureza e preparação da superfície dos substratos a serem protegidos. Estas diferenças decorrem do fato de não existirem especificações abrangentes que definam as características necessárias do revestimento para uma garantia de qualidade. Diante disto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a influência dos principais fatores sobre o desempenho dos revestimentos de níquel químico utilizando ferramentas estatísticas como: planejamento fatorial, seleção dos melhores subconjuntos de regressão, regressão múltipla e curvas de nível. Os fatores considerados neste estudo foram: tipo e estado superficial do substrato, idade do banho, teor de fósforo no revestimento, natureza e teor de contaminantes no revestimento, espessura do revestimento e tipo de tratamento térmico. A caracterização dos revestimentos de níquel químico foi realizada conforme sugerida na norma ISO 4527 e o desempenho dos revestimentos foi verificado por meio dos ensaios de exposição à névoa salina (1 536 h), exposição ao dióxido de enxofre (10 ciclos) e imersão em água do mar sintética (120 dias). Ensaios eletroquímicos (polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica) foram realizados somente com o intuito de compará-los ao ensaio de exposição à névoa salina e, assim, ter um ensaio capaz de verificar revestimentos de bom desempenho em um período de tempo menor. Dentro dos intervalos estudados, verificou-se que o desempenho do revestimento de níquel químico é influenciado pelo tipo de substrato, pela espessura da camada depositada, pelo teor de fósforo, pela idade do banho, pelo tratamento térmico e pelos teores dos seguintes contaminantes: enxofre, chumbo, magnésio, cobre, ferro e manganês. A metodologia estatística adotada permitiu verificar a interação entre os fatores influenciadores, fato não considerado na literatura consultada. Além disto, foi possível constatar que os ensaios adotados nas normas internacionais atuais são adequados para verificar a qualidade dos

revestimentos. Verificou-se também que os ensaios eletroquímicos, apesar de adequados para o estudo da resistência intrínseca à corrosão do revestimento de níquel químico, não se mostraram adequados para detectar a presença de porosidade que é o principal indicativo da qualidade de proteção por barreira de revestimentos catódicos como o níquel químico. Com os resultados obtidos, será possível a elaboração de uma especificação para se obter revestimentos de níquel químico com bom desempenho.

ABSTRACT

The autocatalytic nickel-phosphorus (NiP) or electroless nickel (EN) coatings are widely used to protect equipment and structures against corrosion and erosion, used in the exploitation of petroleum in deep waters. Even though NiP is considered as the most appropriate coating for this purpose, many premature failures are verified in service. This has been attributed to the differences in the characteristics of the coating due to the differences in the application processes and in the nature and preparation of the substrate surfaces. The lack of broad specifications that define the required characteristics of the good quality coating is responsible for those differences. The present work had as its objective to identify the main factors related to the NiP performance using statistical tools as: factorial design, best subset regression, multiple regression and contour diagram. The considered factors were: substrate type, substrate surface finishing, bath age, phosphorus content, thickness, heat treatment and impurities. The NiP coatings were characterized in agreement with the ISO 4527 and their performance was verified through the salt spray test (1 536 h), the Kesternish test (10 cycles) and the synthetic sea water immersion test (120 days). Electrochemical tests (linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy) were conducted in order to compare them to the salt spray test and thus reducing the testing time. In the studied range, it was verified that the NiP performance is influenced by the following factors: substrate type, thickness coating, phosphorus content, bath age (MTO), heat treatment and the impurities: sulfur, lead, magnesium, copper, iron and manganese. It was possible to verify that the types of accelerated corrosion tests adopted in the current international standards are appropriate to verify the quality of the coatings. It was also verified that the electrochemical tests, despite being suitable to indicate the NiP intrinsic corrosion resistance, are not appropriate to verify the NiP porosity (which is the main indication of a cathodic coating quality). With the obtained results, it will be possible to establish a better specification in order to obtain NiP with good quality.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 HISTÓRICO	5
2.2 APLICAÇÕES.....	5
2.3 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA	6
2.4 ASPECTOS METALÚRGICOS DO NiP	15
2.5 PROPRIEDADES DO NiP	19
2.5.1 Resistência à corrosão	20
2.5.1.1 Tipo e estado superficial do substrato	29
2.5.1.2 Idade do banho	31
2.5.1.3 Composição dos banhos, aditivos e impurezas	312
2.5.1.4 Espessura da camada depositada.....	42
2.5.1.5 Teor de fósforo	45
2.5.1.6 Contaminantes.....	51
2.5.1.7 Pós-tratamento: tratamento químico e tratamento térmico	59
2.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO NiP	62
2.6.1 Avaliação do NiP por meio de ensaios eletroquímicos.....	65
2.7 ESTATÍSTICA	84
2.7.1 Seleção de fatores.....	86
2.7.1.1 Planejamento fatorial	86
2.7.1.2 Seleção de fatores – melhores subconjuntos.....	91
2.7.2 Análise de regressão.....	92
3. MATERIAIS E MÉTODOS	95
3.1 SELEÇÃO DOS FATORES INFLUENCIADORES DO DESEMPENHO DO NiP	95
3.2 ELABORAÇÃO DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS.....	98
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	100
3.3.1 Análise da composição química.....	100
3.4 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	100

3.4.1	Jateamento e rugosidade superficial.....	102
3.5	APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	102
3.5.1	Controle do banho	103
3.5.2	Taxa de deposição	103
3.6	EXECUÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO	103
3.6.1	Aderência dos revestimentos.....	104
3.6.2	Medida de espessura	105
3.6.3	Teores de fósforo e contaminantes.....	106
3.6.4	Ensaio de desempenho	106
3.6.4.1	Exposição à névoa salina	107
3.6.4.2	Exposição ao dióxido de enxofre	108
3.6.4.3	Imersão em água do mar sintética.....	109
3.6.4.4	Ensaio eletroquímico	110
3.7	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS	112
3.7.1	Quantificação e normalização das avaliações visuais.....	112
3.7.2	Transformação das variáveis discretas em contínuas.....	115
3.7.3	Análise dos dados.....	116
4.	RESULTADOS.....	117
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	118
4.1.1	Composição química dos substratos	119
4.1.2	Estado superficial (rugosidade).....	119
4.2	APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	121
4.2.1	Idade dos banhos	121
4.2.2	Taxa de deposição	124
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	125
4.3.1	Aderência	125
4.3.2	Espessura da camada depositada e de interdifusão	126
4.3.2.1	Camada depositada.....	126
4.3.2.2	Camada de interdifusão.....	128
4.3.3	Teor de fósforo	130
4.3.4	Teor de contaminantes dos revestimentos.....	132
4.4	DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS	134

4.4.1	Exposição à névoa salina	136
4.4.2	Exposição ao dióxido de enxofre	136
4.4.3	Imersão em água do mar sintética	137
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO DESEMPENHO DO NiP	139
4.5.1	Codificação dos fatores	139
4.5.2	Análise dos resultados - ensaio de exposição à névoa salina	142
4.5.3	Análise dos resultados - ensaio de exposição ao dióxido de enxofre	145
4.5.4	Ensaio eletroquímico	151
4.5.4.1	Potencial de corrosão em função do tempo	151
4.5.4.2	Polarização linear	154
4.5.4.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica	160
5.	DISCUSSÕES	172
5.1	EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA	172
5.2	EXPOSIÇÃO AO DIÓXIDO DE ENXOFRE	182
5.3	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	188
5.4	DISCUSSÕES GERAIS	193
5.4.1	Substrato	197
5.4.2	Idade do banho	198
5.4.3	Espessura	199
5.4.4	Teor de fósforo	200
5.4.5	Tratamento térmico	200
5.4.6	Teor dos contaminantes	201
5.4.6.1	Manganês e magnésio	202
5.4.6.2	Cobre	203
5.4.6.3	Ferro	204
5.4.6.4	Enxofre e chumbo	2057
6.	CONCLUSÕES	208
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	210
	LISTA DE REFERÊNCIAS	211

LISTA DE SOFTWARES	218
APÊNDICE A - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NiP	220
A.1 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	220
A.2 - DUREZA E DUCTILIDADE	221
A.3 - RESISTÊNCIA AO DESGASTE	227
A.4 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	228
APÊNDICE B - PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE TRITRIMÉTICA DOS BANHOS DE NiP	230
B.1 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS DE NÍQUEL	230
B.2 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS HIPOFOSFITO	230
APÊNDICE C - ANÁLISE MICROESTRUTURAL E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SUBSTRATOS	232
C.1 - MICROESTRUTURA	232
C.2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS SUBSTRATOS	233
APÊNDICE D - REGISTROS FOTOGRÁFICOS E PONTUAÇÕES REFERENTES AO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE NiP NO ENSAIO DE EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA, APÓS 1 536 h, JUNTAMENTE COM ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO, DO BANHO E DO REVESTIMENTO	235
APÊNDICE E - REGISTROS FOTOGRÁFICOS E PONTUAÇÕES REFERENTES AO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE NiP NO ENSAIO DE EXPOSIÇÃO AO DIÓXIDO DE ENXOFRE, APÓS 10 CICLOS, JUNTAMENTE COM ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO, DO BANHO E DO REVESTIMENTO	244
APÊNDICE F - REGISTROS FOTOGRÁFICOS E PONTUAÇÕES REFERENTES AO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE NiP NO ENSAIO DE IMERSÃO EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA, APÓS 120 h, JUNTAMENTE COM ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO, DO BANHO E DO REVESTIMENTO	253

APÊNDICE G - SIMULAÇÕES COM CIRCUITOS EQUIVALENTES DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	271
G.1 - LOTE 17 (STT) COM CIRCUITO RC SIMPLES	271
G.2 - LOTE 17 (STT) COM CIRCUITO RC DUPLO.....	272
G.3 - LOTE 17 (STT) COM CIRCUITO CPE	273
G.4 - LOTE 17 (STT) COM CIRCUITO PROPOSTO POR BAI; CHUANG; HU (2003)...	274
G.5 - LOTE 26 (TT A 650°C) COM CIRCUITO CPE	275
G.6 - LOTE 26 (TT A 650°C) COM CIRCUITO PROPOSTO POR BAI; CHUANG; HU (2003).....	276

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Efeito do pH sobre o teor de fósforo do NiP	10
Figura 2.2 – Efeito do pH sobre a taxa de deposição de NiP.....	11
Figura 2.3 – Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição NiP.....	12
Figura 2.4 – Teor de fósforo em função da concentração de íons de níquel no banho	14
Figura 2.5 – Teor de fósforo em função da concentração de hipofosfito no banho...	14
Figura 2.6 – Espectros de difração de raios X de NiP com diferentes teores de fósforo	16
Figura 2.7 – Diagrama de fases estáveis do Ni-P.....	17
Figura 2.8 – Diagrama de fases metaestáveis do Ni-P	18
Figura 2.9 – Densidade do NiP em função do teor de fósforo.....	19
Figura 2.10 – Esquema da ação protetora do revestimento de sacrifício.....	21
Figura 2.11 – Esquema da ação protetora do revestimento de nobre.....	22
Figura 2.12 – Efeito da concentração dos íons de chumbo sobre a taxa de deposição do NiP	36
Figura 2.13 – Efeito do teor de fósforo sobre a taxa de corrosão do NiP sem tratamento térmico em solução de HCl 10%.....	48
Figura 2.14 – Efeito do teor de fósforo sobre a passividade do NiP imerso em HNO ₃	49
Figura 2.15 – Efeito do teor de fósforo sobre desempenho do NiP submetido ao ensaio em câmara de névoa salina	50

Figura 2.16 – Efeito do pH do banho sobre o teor de cobre no revestimento.....	58
Figura 2.17 – Efeito da concentração dos íons de Cu^+ e Cu^{2+} sobre o teor de cobre no revestimento	59
Figura 2.18 – Curva de polarização anódica do NiP (10% P e 12,5 μm) em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 . Velocidade de varredura=2 mV/s	67
Figura 2.19 – Curva de polarização catódica do NiP (10% P e 12,5 μm) em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 . Velocidade de varredura =2 mV/s	68
Figura 2.20 – Curvas de polarização do NiP (10% P e 12,5 μm) e níquel 200 em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 . Velocidade de varredura =2 mV/s.....	69
Figura 2.21 – Efeito do tipo de estabilizador sobre a polarização anódica do NiP (10% P e 12,5 μm) em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 . Velocidade de varredura=2 mV/s	70
Figura 2.22 – Curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH=7). Velocidade de varredura =1 mV/s	72
Figura 2.23 – Curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH=10). Velocidade de varredura =1 mV/s	72
Figura 2.24 – Curva de polarização para o NiP (teor de fósforo entre 10% e 11%) em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	74
Figura 2.25 – Potencial de corrosão em função do tempo de imersão de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo em solução de NaOH 50% naturalmente aerada	75
Figura 2.26 – Diagrama de Bode – módulo de Z para o NiP (10% P a 11% P) em função do tempo de imersão em NaCl 5%.....	78
Figura 2.27 – Diagrama de Bode – ângulo de fase para o NiP (10% P a 11% P) em função do tempo de imersão em NaCl 5%.....	78

Figura 2.28 – Diagrama de Bode – módulo de impedância para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 7; 50 μ m para os NiP > 4,8%P e 30 μ m para o NiP 4,8%P	80
Figura 2.29 – Representação de Bode – ângulo de fase para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 7; 50 μ m para os NiP > 4,8%P e 30 μ m para o NiP 4,8%P	80
Figura 2.30 – Diagrama de Bode – módulo de impedância para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 10; 50 μ m para os NiP > 4,8%P e 30 μ m para o NiP 4,8%P	81
Figura 2.31 – Representação de Bode – ângulo de fase para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 10; 50 μ m para os NiP > 4,8%P e 30 μ m para o NiP 4,8%P	81
Figura 2.32 – Circuito equivalente para os revestimentos de NiP em solução de NaCl 3,5% desaerada	82
Figura 2.33 – Ajuste dos diagramas de Bode obtidos para o NiP (12,8%) em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH 10) e a curva simulada	82
Figura 2.34 – Efeito do teor de fósforo sobre R_p de revestimentos de NiP em solução de NaCl 3,5% desaerada em pH 7 e 10	84
Figura 3.1 – Formato dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de desempenho	101
Figura 3.2 – Formato dos corpos-de-prova utilizados no ensaio de aderência	102
Figura 3.3 – Rugosímetro utilizado	102
Figura 3.4 – Esquema dos tratamentos térmicos realizados: (a) tratamento a 200°C, (b) tratamento a 600°C e (c) tratamento a 650°C.	104
Figura 3.5 – Dispositivo utilizado no ensaio de dobramento	105

Figura 3.6 – Câmara utilizada para o ensaio de exposição à névoa salina.....	108
Figura 3.7 – Câmara utilizada para o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre, marca Equilam modelo KE 300 M.....	109
Figura 3.8 – Câmara utilizada para o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre, marca Bass modelo UK 01.....	109
Figura 3.9 – Disposição dos corpos-de-prova dentro da cuba de vidro no ensaio de imersão em água do mar sintética.	110
Figura 4.1 – Rugosidade superficial dos substratos antes e após o jateamento com microesferas de vidro.	121
Figura 4.2 – Corpos-de-prova submetidos ao ensaio de dobramento: (a) sem tratamento térmico; (b) com tratamento térmico 650°C.	126
Figura 4.3 – Aspecto micrográfico da seção transversal de um dos corpos-de-prova do Lote 02 utilizado para medição da espessura da camada depositada. Ataque: Nital 5%.....	127
Figura 4.4 – Aspecto micrográfico da seção transversal de corpos-de-prova utilizados para medição da espessura da camada de interdifusão: (a) Lote 03 tratado a 600°C/10 h; (b) Lote 25 tratado a 650°C/10 h.	130
Figura 4.5 – Potencial de corrosão em função do tempo de imersão em solução de NaCl 5% (naturalmente aerada e à temperatura ambiente).....	152
Figura 4.6 – Curva de polarização linear do Lote 17 (STT).	155
Figura 4.7 – Curva de polarização linear do Lote 32 (STT).	155
Figura 4.8 – Curva de polarização linear do Lote 01 (TT 200°C).	156
Figura 4.9 – Curva de polarização linear do Lote 09 (TT 200°C).	156
Figura 4.10 – Curva de polarização linear do Lote 04 (TT 600°C).	157

Figura 4.11 – Polarização linear do Lote 14 (TT 600°C).	157
Figura 4.12 – Polarização linear do Lote 07 (TT 650°C).	158
Figura 4.13 – Polarização linear do Lote 26 (TT 650°C).	158
Figura 4.14 – Diagramas de impedância do Lote 17 (STT) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	161
Figura 4.15 – Diagramas de impedância do Lote 32 (STT) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	162
Figura 4.16 – Diagramas de impedância do Lote 01 (TT 200°C) em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.	163
Figura 4.17 – Diagramas de impedância do Lote 09 (TT 200°C) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	164
Figura 4.18 – Diagramas de impedância do Lote 04 (TT 600°C) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	165
Figura 4.19 – Diagramas de impedância do Lote 14 (TT 600°C) imerso imersão em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	166
Figura 4.20 – Diagramas de impedância do Lote 07 (TT 650°C) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	167
Figura 4.21 – Diagramas de impedância do Lote 26 (TT 650°C) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.....	168
Figura 5.1 – Curvas de nível do desempenho do NiP (75 μ m e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 1020, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.3); (b) para a eq.(5.4); (c) para a eq.(5.5); (d) para a eq.(5.6); (e) para a eq.(5.7); (f) para a eq.(5.8).	176

Figura 5.2 – Curvas de nível do desempenho do NiP (75 μm e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 1020, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.9); (b) para a eq.(5.10); (c) para a eq.(5.11); (d) para a eq.(5.12); (e) para a eq.(5.13); (f) para a eq.(5.14)..... 177

Figura 5.3 – Curvas de nível do desempenho do NiP (75 μm e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 4140, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.15); (b) para a eq.(5.16); (c) para a eq.(5.17); (d) para a eq.(5.18); (e) para a eq.(5.19); (f) para a eq.(2.20)..... 179

Figura 5.4 – Curvas de nível do desempenho do NiP (75 μm e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 4140, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.21); (b) para a eq.(5.22); (c) para a eq.(5.23); (d) para a eq.(5.24); (e) para a eq.(5.25); (f) para a eq.(5.26)..... 180

Figura 5.5 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de enxofre e de chumbo: (a) para a eq.(5.27); (b) para a eq.(5.28); (c) para a eq.(5.29)..... 183

Figura 5.6 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de chumbo e enxofre: (a) para a eq.(5.30); (b) para a eq.(5.31); (c) para a eq.(5.32); (d) para a eq.(5.33). 185

Figura 5.7 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de chumbo e enxofre: (a) para a eq.(5.34); (b) para a eq.(5.35); (c) para a eq.(5.36); (d) para a eq.(5.37). 186

Figura 5.8 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de chumbo e enxofre: (a) para a eq.(5.38); (b) para a eq.(5.39); (c) para a eq.(5.40); (d) para a eq.(5.41).	187
Figura A.1 – Efeito do teor de fósforo sobre a magnetização específica do NiP sem tratamento térmico	220
Figura A.2 – Efeito do teor de fósforo sobre a dureza do NiP sem tratamento térmico	222
Figura A.3 – Efeito do teor de fósforo sobre a ductilidade do NiP STT	222
Figura A.4 – Efeito da tensão residual (TR) sobre a microdureza do NiP sem tratamento térmico. (+) TR de tração; (-) TR de compressão	223
Figura A.5 – Efeito do tratamento térmico sobre a microdureza do NiP	224
Figura A.6 – Efeito do TT 200°C sobre a dureza do NiP	225
Figura A.7 – Variação da dureza do NiP quando TT 600°C	226
Figura A.8 – Efeito do teor de fósforo sobre a resistência à abrasão do NiP STT	227
Figura A.9 – Efeito do teor de fósforo sobre a resistência à tração do NiP STT	228
Figura C.1 – Microestrutura do aço COPANT 1020. Aumento: 200 x. Ataque: Nital 5%	232
Figura C.2 – Microestrutura do aço COPANT 4140. Ataque: Picral 1%	233
Figura G.1 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito RC simples.	271
Figura G.2 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito RC duplo.	272

Figura G.3 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito CPE	273
Figura G.4 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito Bai; Chuang; Hu (2003).....	274
Figura G.5 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito CPE	275
Figura G.6 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito Bai; Chuang; Hu (2003).....	276

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição e a porosidade do NiP	13
Tabela 2.2 – Efeito da concentração de quatro estabilizadores sobre a taxa de deposição do NiP	35
Tabela 2.3 – Concentração de estabilizadores a base de metais utilizados para minimizar o efeito prejudicial do enxofre.....	37
Tabela 2.4 – Tolerância, origem e efeitos de alguns aditivos e/ou impurezas.....	41
Tabela 2.5 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ASTM B733	44
Tabela 2.6 – Espessuras mínimas requeridas pela norma DIN 50 966.....	44
Tabela 2.7 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ISO 4527.....	44
Tabela 2.8 – Métodos empregados para medir a espessura das camadas de NiP e suas restrições	46
Tabela 2.9 – Tipo, teor de fósforo e aplicação dos revestimentos de NiP segundo a norma ISO 4527	47
Tabela 2.10 – Taxa de corrosão de revestimentos de NiP (25 µm) com diferentes teores de fósforo.....	52
Tabela 2.11 – Concentração de alguns estabilizadores e teor esperado no revestimento, juntamente com o efeito quando a concentração máxima no banho é excedida	54
Tabela 2.12 – Notas atribuídas à resistência à corrosão e à porosidade dos revestimentos de NiP obtidos com a adição de estabilizadores a base de tálio, vanádio, zinco, estanho, tungstênio.....	56

Tabela 2.13 – Tempo mínimo para o surgimento de produto de corrosão do substrato de aço em ensaio de exposição à névoa salina de revestimentos de NiP (9% P) com teor de cobre em torno de 3%	57
Tabela 2.14 – Comparação dos períodos de ensaio de exposição à névoa salina e ao dióxido de enxofre	65
Tabela 2.15 – E_{corr} e i_{corr} obtidos por extrapolação de Tafel em solução de NaCl 5% naturalmente aerada	71
Tabela 2.16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação de Tafel a partir da curva apresentada na Figura 2.24	74
Tabela 2.17 – Taxa de corrosão do NiP, com diferentes teores de fósforo, em NaOH 50% naturalmente aerada	76
Tabela 2.18 – E_{corr} e i_{corr} para revestimentos de NiP em solução de HCl 1 mol/L desaerada	77
Tabela 2.19 – Parâmetros eletroquímicos estimados para cada cm^2 de área dos revestimentos de NiP em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH 7 e 10).....	83
Tabela 2.20 – Delineamento de experimentos para um planejamento fatorial completo 2^3	88
Tabela 2.21 – Sinais para a interação entre os fatores x_1 e x_2	90
Tabela 3.1 – Fatores e níveis selecionados para o estudo do desempenho do NiP....	95
Tabela 3.2 – Planejamento dos experimentos para obtenção dos revestimentos.....	99
Tabela 3.3 – Pontuação atribuída às avaliações visuais.....	114
Tabela 4.1 – Composição química dos substratos	119
Tabela 4.2 – Valor médio da rugosidade superficial.....	120
Tabela 4.3 – Data da aplicação dos revestimentos.....	122

Tabela 4.4 – Idade dos banhos	123
Tabela 4.5 – Taxa de deposição	124
Tabela 4.6 – Espessura da camada depositada.....	128
Tabela 4.7 – Espessura das camadas de interdifusão.....	129
Tabela 4.8 – Teor de fósforo preestabelecido e real, juntamente com o pH e temperatura do banho.....	131
Tabela 4.9 – Teor de contaminantes dos revestimentos.....	133
Tabela 4.10 – Notas dos ensaios de exposição à névoa salina, de exposição ao dióxido de enxofre e imersão em água do mar sintética	135
Tabela 4.11 – Condições de obtenção, resultados dos ensaios de caracterização e Notas dos lotes submetidos aos ensaios acelerados de corrosão.....	140
Tabela 4.12 – Valores reais (máximo, mínimo e médio) de cada fator juntamente com os respectivos valores codificados	141
Tabela 4.13 – Seleção do melhor subconjunto de regressão (principais fatores) para os resultados do ensaio de exposição à névoa salina	143
Tabela 4.14 – Fatores e interações significativas ao desempenho do NiP no ensaio de exposição à névoa salina	144
Tabela 4.15 – Análise de variância para o modelo da eq.(4.1)	144
Tabela 4.16 – Resíduos do modelo proposto para o ensaio de exposição à névoa salina	146
Tabela 4.17 – Seleção do melhor subconjunto de regressão (principais fatores) para os resultados do ensaio de exposição ao dióxido de enxofre.....	147
Tabela 4.18 – Fatores e interações significativas ao desempenho do NiP no ensaio de exposição ao dióxido de enxofre.....	148

Tabela 4.19 – Análise de variância para o modelo da eq.(4.2)	149
Tabela 4.20 – Resíduos do modelo proposto para o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre.....	150
Tabela 4.21 – Valores de R_p para cada cm^2 e E_{corr} obtidos pelo de ensaio de polarização linear	159
Tabela 4.22 – Valores de $ Z $ para cada cm^2 obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica	170
Tabela 5.1 – Equações para o desempenho do NiP sobre o aço COPANT 1020 submetido ao ensaio de exposição à névoa salina (espessura 75 μm , teor de enxofre 300 ppm)	175
Tabela 5.2 – Equações para o desempenho do NiP sobre o aço COPANT 4140 submetido ao ensaio de exposição à névoa salina (espessura 75 μm , teor de enxofre 300 ppm)	175
Tabela 5.3 – Equações para o desempenho do NiP tratado a 650°C submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre.....	184
Tabela 5.4 – Notas obtidas no ensaio de exposição à névoa salina (N_{NS}), em ordem decrescente, juntamente com os resultados de R_p e $ Z $ para cada cm^2 , após 48 h, obtidos por polarização linear e por espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente.....	188
Tabela 5.5 – Aspectos visuais dos corpos-de-prova (lotes STT e TT a 200°C) submetidos à 1 536 h de exposição à névoa salina, juntamente com a N_{NS} , o tempo de aparecimento de pontos vermelhos na superfície dos corpos-de-prova, R_p meio e $ Z $ médio para cada cm^2	190
Tabela 5.6 – Aspectos visuais dos corpos-de-prova (lotes TT a 600°C e TT a 650°C) submetidos à 1 536 h de exposição à névoa salina, juntamente com a N_{NS} , o tempo de aparecimento de pontos vermelhos na superfície dos corpos-de-prova, R_p meio e $ Z $ médio para cada cm^2	191

Tabela 5.7 – Comentários sobre a influencia dos fatores tipo de substrato, idade do banho, espessura, teor de fósforo e tratamento térmico	195
Tabela 5.8 – Comentários sobre a influencia do fator contaminantes (manganês, magnésio, ferro, enxofre, chumbo e cobre).....	196
Tabela 5.9 – Data da aplicação e teores de manganês e magnésio dos 12 primeiros lotes de NiP aplicados.	203
Tabela 5.10 – Idade de alguns banhos juntamente com o teor de ferro do respectivo revestimento obtido	205
Tabela C.1 – Resultados de dureza e tração dos substratos.	233

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- AISI: *American Iron and Steel Institute*.
- ANOVA: *Analysis of Variance* (análise de variância).
- ASTM: *American Society for Testing and Materials*.
- COPANT: Comissão Pan-americana de Normas Técnicas.
- CP: corpos-de-prova.
- CTT: com tratamento térmico.
- DIN: *Deutscher Institut für Normung*.
- DMAB: dimetilaminoborato.
- ECS: eletrodo de calomelano saturado.
- EIS: *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (espectroscopia de impedância eletroquímica).
- Esp: espessura da camada depositada.
- GL: graus de liberdade.
- HPLC: *high performance liquid chromatography* (cromatografia líquida de alto desempenho).
- IC: intervalo de confiança.
- ICP: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* (espectrômetro de emissão atômica de plasma).
- ISO: *International Standard Organization*.
- MEV: microscopia eletrônica de varredura.
- MQ: média quadrática.
- MQE_m: média quadrática do erro do modelo proposto.
- MQE_m: média quadrática do erro.
- MTO: *metal turn over*.
- NACE: *National Association of Corrosion Engineers*.
- PC: ponto de corrosão.
- PCB: ponto de corrosão na borda.
- PCS: ponto de corrosão na superfície.
- PPB: ponto preto na borda.

- PPS: ponto preto na superfície.
- Rug: rugosidade superficial do substrato.
- SQ: soma quadrática.
- SQE_p : soma quadrática do erro do modelo proposto.
- SQE_p : soma quadrática do erro do modelo.
- STT: sem tratamento térmico.
- Sub: substrato.
- TT: tratamento térmico.
- TT 200°C: tratamento térmico a 200°C/10 h.
- TT 600°C: tratamento térmico a 600°C/10 h.
- TT 650°C: tratamento térmico a 650°C/10 h.
- X: número de pontos de corrosão nas bordas.
- Y: número de pontos de corrosão na superfície.

LISTA DE SÍMBOLOS

- A, B, C: processos indústrias de aplicação de revestimentos de níquel químico.
- α : nível de significância.
- β_0 : constante do modelo, coeficiente linear da equação.
- β_1 e β_2 : coeficientes dos fatores x_1 e x_2 , respectivamente.
- β_{12} : coeficiente da interação entre os fatores x_1 e x_2 .
- α -Ni: alfa níquel.
- b_a : constante de Tafel anódica.
- b_c : constante de Tafel catódica.
- C_{dce} : capacitância da dupla camada elétrica.
- C_f : capacitância do filme passivo.
- C_p : C_p de Mallows.
- CPE: *constant phase element*.
- ε : erro associado à determinação experimental.
- E: potencial.
- E_{corr} : potencial de corrosão.
- E_{crit} : potencial crítico.
- E_{pite} : potencial de pite.
- espessura': espessura preestabelecida.
- F: distribuição F, estimador de significância.
- i_{corr} : densidade de corrente de corrosão.
- i_{crit} : densidade de corrente crítica.
- i_p : densidade de corrente de passivação.
- k: número de fatores.
- m: todos fatores considerados para seleção dos fatores significativos.
- MTO: idade do banho.
- MTO': idade do banho preestabelecida.
- n: número de níveis.
- N: Nota.
- $N_{imersão}$: Nota no ensaio de imersão em água do mar sintética.

- N_{NS} : Nota no ensaio de exposição à névoa salina.
- $N_{NS-1020}$: Nota no ensaio de exposição à névoa salina para revestimentos sobre o aço COPANT 1020.
- $N_{NS-4140}$: Nota no ensaio de exposição à névoa salina para revestimentos sobre o aço COPANT 4140.
- N_{SO_2} : Nota no ensaio de exposição ao dióxido de enxofre.
- Ni-P: liga níquel-fósforo.
- NiB: revestimento de níquel químico com boro.
- NiP: revestimento de níquel químico com fósforo.
- n^k : planejamento fatorial com n número de níveis e k fatores.
- % P: porcentagem em massa do teor de fósforo.
- %P': porcentagem em massa do teor de fósforo preestabelecido.
- p: estimador p, resposta da análise de hipótese.
- p': número de fatores considerados no modelo por meio do método dos melhores subconjuntos.
- r: número de experimentos realizados.
- R^2 : coeficiente de correlação.
- $R^2_{ajustado}$: coeficiente de correlação ajustado.
- R_a : média aritmética da rugosidade.
- R_{dce} : resistência da dupla camada elétrica.
- R_e : resistência do eletrólito.
- R_f : resistência do filme passivo.
- R_p : resistência de polarização.
- $R_{p(48\text{ h})}$: resistência de polarização após 48 h de imersão.
- $R_{p(96\text{ h})}$: resistência de polarização após 96 h de imersão.
- R_{tc} : resistência associada à transferência de carga.
- s: erro padrão.
- t: teste t de *student*, estimador de variância.
- W: impedância de Warburg.
- x: fatores.

- x_i : valor codificado.
- y : respostas obtidas em um planejamento estatístico.
- $\overline{y_-}$: média das respostas do nível mais baixo.
- $\overline{y_+}$: média das respostas do nível mais alto.
- ω : (ômega) frequência.
- θ : (teta) ângulo de fase.
- 2θ : ângulo de difração.
- z_i^0 : valor médio da variável.
- z_i : valor original da variável.
- Δz_i diferença entre o maior e o menor valor da variável.
- Z : impedância total.
- $|Z|$: módulo da impedância.

CAPÍTULO PRIMEIRO

1. INTRODUÇÃO

A produção de petróleo no Brasil vem crescendo de forma significativa nos últimos anos, com perspectivas altamente positivas em função do descobrimento de novos campos e dos investimentos de produção em águas profundas. Neste contexto, a proteção contra corrosão dos equipamentos em aço, utilizados na exploração de petróleo em águas profundas, tem importância econômica, social e tecnológica muito grande. Conhecer as causas e os efeitos da corrosão, bem como a maneira de contornar ou reduzir sua ação é primordial para este setor, pois a corrosão é um processo destrutivo que pode ocasionar graves acidentes e enormes gastos diretos e indiretos. Por exemplo, a corrosão dos equipamentos em aço utilizados na exploração de petróleo em águas profundas pode levar a sérios acidentes e cada intervenção para manutenção de tais equipamentos pode custar em média 100 mil dólares.

Uma das alternativas de minimizar a ocorrência de um processo corrosivo é a interposição de uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, pela aplicação, por exemplo, de um revestimento metálico. Com esta finalidade, o revestimento de níquel químico (NiP¹) é largamente utilizado na exploração de petróleo em águas profundas para a proteção contra corrosão dos componentes ou equipamentos como os conectores de linhas flexíveis, os componentes de umbilicais submarinos, os *risers*, o *armour pot*, a caixa de emenda, a cabeça de tração, o olhal de ancoragem e manuseio, o resistor de curvatura, as flanges, o *hang off* e o olhal de bóia.

Os revestimentos de NiP são obtidos a partir banhos contendo sais de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio, sem aplicação de corrente externa. A utilização do NiP é devida, principalmente, a sua uniformidade macroscópica e a sua excelente resistência intrínseca à corrosão e ao desgaste abrasivo.

¹ O níquel químico com fósforo tratado neste estudo será sempre simbolizado por NiP, como sugerido pela norma ISO 4527 (ISO, 2003).

No entanto, o NiP é um revestimento mais nobre que os substratos ferrosos, portanto para obter longo tempo de proteção, é fundamental a ausência de descontinuidades capazes de expor o substrato ao meio corrosivo.

Na prática, existem casos de equipamentos revestidos com NiP em excelentes condições mesmo após 20 anos de uso. Por outro lado, existem casos de equipamentos que precisam receber manutenção após poucos anos devido a falhas no revestimento. Na literatura, estes comportamentos diferenciados são atribuídos a vários fatores relacionados às características do substrato, do banho, do revestimento ou do pós-tratamento. No entanto, não se sabe exatamente quais destes fatores influenciam significativamente o desempenho do NiP. Existem muitas dúvidas, como por exemplo, se o desempenho do NiP é influenciado pela composição ou pela rugosidade superficial do substrato, se os revestimentos obtidos a partir de banhos novos possuem melhor desempenho, se os revestimentos com maior teor de fósforo são melhores, se revestimentos com espessuras maiores oferecem melhor proteção que os revestimentos com espessuras menores, se tratamentos térmicos a altas temperaturas melhoram o desempenho. O esclarecimento de tais questionamentos, entre outros, refletiriam diretamente na melhoria da qualidade dos revestimentos de NiP, reduzindo os riscos de acidentes e os gastos com manutenção e substituição de equipamentos. Devido às dúvidas citadas e à inexistência de especificações abrangentes que garantam a qualidade do NiP, o crescimento da aplicação deste revestimento tem sido restrito.

Assim, o presente estudo teve como objetivo identificar, por meio de ferramentas estatísticas, os fatores que influenciam significativamente o desempenho do NiP. Com base em uma ampla pesquisa bibliográfica e em discussões técnicas com profissionais que produzem e fazem uso do NiP, os seguintes fatores foram selecionados para alcançar o objetivo proposto: tipo e estado superficial do substrato, idade do banho, teor de fósforo no revestimento, teor de contaminantes (carbono, enxofre, chumbo, cádmio, cobalto, silício, manganês, cobre, ferro, magnésio e zinco), espessura do revestimento e tratamento térmico.

Como o número de fatores e níveis selecionados era muito elevado, foram utilizadas ferramentas estatísticas para o desenvolvimento do trabalho. A partir de um planejamento fatorial assimétrico fracionário foi possível a redução do número

de tipos de revestimentos de 576 para 32, os quais representavam todas as combinações dos fatores estudados e que foram denominados de lotes.

Os 32 lotes de revestimentos foram produzidos em duas empresas aplicadoras do revestimento, utilizando três formulações diferentes. Os processos de aplicação foram monitorados quanto à composição, idade, temperatura e pH do banho, tempo de deposição e o tratamento térmico. A composição química e a rugosidade do substrato foram monitorados. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto à composição química e espessura.

O desempenho dos revestimentos foi verificado por meio de ensaios acelerados de corrosão (exposição à névoa salina, exposição ao dióxido de enxofre e imersão em água do mar sintética). Ensaio eletroquímico foram realizados em alguns lotes com o objetivo de verificar a possibilidade de substituir os tradicionais ensaios acelerados de corrosão.

A partir dos resultados dos ensaios de exposição à névoa salina e de exposição ao dióxido de enxofre, foi possível a identificação dos principais fatores influenciadores do desempenho do NiP e a obtenção de modelos empíricos que relacionassem tais fatores com o desempenho.

O presente trabalho está apresentado em sete capítulos e sete apêndices.

No presente capítulo (Capítulo Primeiro), é apresentada a justificativa, o objetivo e a estrutura do trabalho.

No Capítulo Segundo, é apresentada uma ampla revisão bibliográfica sobre o NiP, sobre os ensaios mais utilizados para verificação do desempenho do NiP e um resumo sobre as ferramentas estatísticas utilizadas neste trabalho.

No Capítulo Terceiro, é apresentada a metodologia adotada com a descrição dos ensaios de caracterização e de desempenho, juntamente com os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

No Capítulo Quarto, são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização e de desempenho com breves comentários e, no Capítulo Quinto, os resultados dos ensaios de desempenho são discutidos com mais detalhes.

No Capítulo Sexto, são apresentadas as conclusões e, no Capítulo Sétimo, as sugestões para trabalhos futuros.

Em seguida é apresentada a lista de referências e os apêndices, que são:

- APÊNDICE A: propriedades mecânicas do NiP;
- APÊNDICE B: procedimentos de análise tritrimétrica dos banhos de NiP;
- APÊNDICE C: análise microestrutural e algumas propriedades dos substratos;
- APÊNDICE D: registros fotográficos e pontuações referentes ao desempenho dos revestimentos de NiP no ensaio de exposição à névoa salina, após 1 536 h, juntamente com algumas características do substrato, do banho e do revestimento;
- APÊNDICE E: registros fotográficos e pontuações referentes ao desempenho dos revestimentos de NiP no ensaio de exposição ao dióxido de enxofre, após dez ciclos, juntamente com algumas características do substrato, do banho e do revestimento;
- APÊNDICE F: registros fotográficos e pontuações referentes ao desempenho dos revestimentos de NiP no ensaio de imersão em água do mar sintética, após 120 h, juntamente com algumas características do substrato, do banho e do revestimento;
- APÊNDICE G: simulações com circuitos equivalentes dos resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

CAPÍTULO SEGUNDO

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico

Segundo Gutzeit e Mapp (1956), Wurtz descobriu que o íon de níquel era reduzido a níquel metálico quando se aquecia, por volta de 100°C, uma solução contendo hipofosfito de níquel. Depois, em 1911, Breteau descobriu que esta reação era autocatalítica e o níquel metálico obtido continha fósforo.

Na realidade, o advento do NiP deu-se nos anos de 1940, quando Brenner, em suas pesquisas, procurava eliminar a oxidação dos constituintes do banho de níquel eletrolítico por meio da adição de agentes redutores. Ele percebeu que utilizando hipofosfito de sódio, a quantidade de níquel depositada era superior à prevista pela Lei de Faraday, evidenciando a deposição de níquel sem aplicação de corrente elétrica externa, sendo este processo inicialmente catalisado pela superfície do catodo e, depois, tornando-se autocatalítico (SHIPLEY, 1984). Segundo Gutzeit e Mapp (1956), o banho de níquel químico descoberto por Brenner não tinha aplicação industrial, pois a deposição ocorria de maneira descontrolada. Logo, desenvolveram-se banhos aplicáveis às indústrias de tratamento de superfície de alumínio, aço, cobre, plástico e outros materiais.

2.2 Aplicações

O NiP é largamente utilizado devido a sua boa resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo (SCHENZEL; KREYE, 1990), encontrando grande aplicação nas indústrias aeronáutica, automobilística, alimentícia, petrolífera, eletrônica e microeletrônica, principalmente por depositar-se sobre condutores e não-condutores, produzindo camadas uniformes e com baixa porosidade (BAUDRAND, 1983; GUTZEIT; MAPP, 1956).

Na indústria automobilística, o NiP é utilizado em peças que requerem alta resistência ao desgaste como os componentes de freio. Outra importante aplicação, primeiramente desenvolvida no Brasil e que viabilizou o carro a álcool nos anos de 1980, foi a proteção contra corrosão das partes do carburador que entravam em contato com o combustível (WOLYNEC, 1983). Atualmente, os automóveis novos

não possuem carburador, a injeção de combustível é eletrônica, mas, devido às limitações quanto ao uso de aditivos no combustível e à busca de combustíveis mais econômicos e menos poluentes, como a mistura entre gasolina e álcool, o NiP poderá ter novamente um futuro promissor neste segmento de mercado da indústria automobilística (HADJU; ZABROCKY, 2000).

O revestimento de peças plásticas, para posterior eletrodeposição de outros metais, é outra importante aplicação do NiP, porém tem sido limitada pelo surgimento de processos alternativos mais baratos como a eletrodeposição direta, sem o processo intermediário de aplicação de NiP. Mesmo assim, o revestimento de plásticos ainda encontra grande aplicação, principalmente, na indústria automobilística que utiliza a maior quantidade de peças plásticas metalizadas. Uma outra aplicação do NiP é o revestimento de moldes para a injeção de peças plásticas (HADJU; ZABROCKY, 2000).

Na indústria microeletrônica, o emprego do NiP tem aumentado e apresenta um mercado muito promissor; um exemplo é a proteção de metais leves, como alumínio e magnésio, utilizados em conectores de telefones celulares. Filmes de NiP com altos teores de fósforo (entre 11% e 12%) são utilizados na fabricação de discos rígidos de computadores, porém a utilização vem sendo limitada devido ao surgimento de novos materiais vítreos e cerâmicos (HADJU; ZABROCKY, 2000).

A proteção de equipamentos e de componentes utilizados na exploração de petróleo em águas profundas, na exploração de minérios e na indústria química é uma aplicação clássica do NiP, sendo usado originalmente nos equipamentos e componentes e/ou na manutenção destes.

O NiP pode encontrar muitas aplicações no futuro, devido à obtenção de vários tipos de revestimento com diferentes teores de fósforo que podem apresentar diversas propriedades, porém esta grande variedade no teor de fósforo tem gerado confusão e má utilização do revestimento por não se ter conhecimento pleno das suas propriedades (HADJU; ZABROCKY, 2000).

2.3 Processos de deposição química

O nome consagrado em inglês, *electroless nickel*, não é muito adequado, pois sugere uma deposição sem elétrons (SHIPLEY, 1984). No entanto, é evidente que há transferência de elétrons. Talvez o nome *autocatalytic nickel-phosphorus*, sugerido

pelas norma ISO 4527 e ASTM B733, seja mais adequado (ISO, 2003; ASTM, 1997).

No Brasil, a denominação “níquel químico” também não é muito adequada, pois a deposição do NiP ocorre por meio de uma reação de oxi-redução de natureza eletroquímica. Isto porque, a transferência de elétrons não ocorre diretamente entre o redutor e o oxidante (em nível atômico). Esta transferência ocorre envolvendo um condutor eletrônico. Os íons de níquel sofrem redução recebendo os elétrons deixados pelo redutor na fase metálica. Há, portanto, corrente elétrica envolvida, porém esta não é externa e é de curta distância.

Um outro equívoco cometido quanto à nomenclatura do revestimento é que as denominações *electroless nickel* e “níquel químico” são consagradas para a deposição de NiP. Porém existem outros tipos de revestimentos de níquel obtidos pelo mesmo processo, alguns diferem, principalmente, quanto ao agente redutor empregado e, por consequência, quanto ao revestimento obtido. São exemplos (SHIPLEY, 1984):

- níquel puro, que se obtém utilizando hidrazina (H_2NNH_2) como agente redutor;
- níquel-boro (NiB), que se obtém utilizando como agente redutor o boroidreto de sódio (NaBH_4);
- as poliligas de NiP ou NiB com outros metais que co-depositam com o níquel, como o cobre², cobalto em meio ácido, tungstênio, rênio, zinco, estanho, ferro e molibdênio;
- os compósitos formados entre o NiP e partículas finamente dispersas no banho que se depositam por arraste, como o grafite, o carbetto de cromo, o carbetto de tungstênio, o óxido de alumínio, o carbetto de titânio, o carbetto de silício, o carbetto de boro, o diamante e o Teflon[®].

O NiP é obtido pela redução de íons complexos de níquel tendo o hipofosfito de sódio³ como agente redutor, sem aplicação de corrente elétrica externa e havendo incorporação de fósforo. A deposição é inicialmente catalisada pela superfície do substrato, tornando-se posteriormente autocatalítica. Os banhos são geralmente

² Segundo Laitinen (1981), a liga Ni-Cu-P apresenta excelente resistência à corrosão.

ácidos com pH entre 4,5 e 5,0 e operam entre 85°C e 90°C. No entanto, existem formulações de banhos alcalinos. A eficiência do agente redutor, hipofosfito de sódio, varia entre 20% e 40% e é função da razão entre a área das peças a serem revestidas e o volume do banho (MALLORY, 1979).

Existe uma série de outros compostos adicionados ao banho, os quais agem como aceleradores de deposição (paládio, ródio, cobalto), agentes estabilizadores ou retardadores de deposição (chumbo e estanho), agentes complexantes, agentes tamponantes (ácidos orgânicos) e abrillantadores (cádmio). Por exemplo, metais pesados em pequenas concentrações são adicionados para estabilizar o banho, evitar a decomposição descontrolada e a formação de um precipitado preto que compromete a operacionalidade do banho e a qualidade do revestimento (SHIPLEY, 1984; GUTZEIT; MAPP, 1956). As propriedades do NiP estão diretamente ligadas à composição e às condições de operação do banho (PARKER, 1981). Os efeitos de alguns dos compostos adicionados ao banho sobre as propriedades do NiP serão tratados nos itens 2.5.1.2 e 2.5.1.6.

Os banhos ácidos são mais utilizados do que os alcalinos devido ao fato de terem maior taxa de deposição, maior estabilidade, maior facilidade de controle do processo e permitirem obter revestimentos com alto teor de fósforo (LAITINEN, 1981; BALARAJU; SESHADRI, 1999). No entanto, atualmente os processos de deposição de NiP a partir de banhos alcalinos estão bastante desenvolvidos e sua utilização tem crescido.

Para o controle do pH do banho durante o processo de deposição são empregados, geralmente, o hidróxido de sódio ou o hidróxido de amônio. Estes não apresentam diferenças evidentes quanto à taxa de deposição e à resistência à corrosão do revestimento (LIU; GAO; YANG, 2002). No entanto, devido à evaporação de amônia, alguns aplicadores de NiP preferem utilizar a trietanolamina como agente regulador de pH ao invés do hidróxido de amônio (RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990).

³ O agente redutor utilizado para a obtenção do NiP é normalmente chamado de hipofosfito de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No entanto o nome correto é diidrogenofosfito de sódio diidratado.

Existem milhares de formulações de banhos de NiP. Segundo Shipley (1984) e Parker (1981), o NiP pode ser obtido com diferentes teores de fósforo⁴ o qual, de maneira geral, pode ser classificado em:

- NiP baixo fósforo (abaixo de 7% P);
- NiP médio fósforo (de 7% P a 10% P);
- NiP alto fósforo (acima de 10% P).

Atualmente, a maioria das aplicações do NiP emprega revestimentos com médio e alto fósforo, pois o processo de obtenção dos revestimentos com baixo fósforo é recente e sua aplicação vem crescendo, visto que apresenta boa resistência química e mecânica (HADJU; ZABROCKY, 2000). Para o processo de obtenção de revestimentos com baixo fósforo, geralmente, são empregados banhos alcalinos (SHIPLEY, 1984).

Várias teorias têm sido elaboradas para tentar explicar os mecanismos de deposição do NiP (MALLORY, 1979). As eqs.(2.1), (2.2), (2.3) e (2.4) apresentam, de maneira geral, as reações que ocorrem durante o processo de deposição (SALVAGO; CAVALLOTTI, 1972; DONAHUE; YU, 1970; MALLORY, 1990; RIEDEL, 1991):

O aumento do pH favorece o sentido da reação apresentada na eq.(2.1), sentido do fornecimento de elétrons que serão utilizados para a redução do níquel apresentada na eq.(2.2). Portanto, o aumento do pH aumenta a taxa de deposição. No entanto, o aumento do pH desfavorece o sentido da redução do fósforo apresentada na eq.(2.3). Desta maneira, o teor de fósforo no revestimento diminui com o aumento do pH. Devido à necessidade de operar em pH mais baixo, os processos de deposição

⁴ O teor de fósforo será sempre tratado como porcentagem em massa (% P em massa).

do NiP alto fósforo possuem taxas de deposição menores que a do NiP médio fósforo. Se o pH do banho não se manter constante durante o processo de deposição, o banho pode tornar-se instável e ter sua vida útil reduzida (LIU; GAO; YANG, 2002; SINGH; BALASUBRAMANIAM; DUBE, 1995).

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram o efeito do pH sobre o teor de fósforo e a taxa de deposição do NiP, respectivamente. Embora as Figuras 2.1 e 2.2 não tenham sido obtidas a partir do mesmo banho, pode-se ver que, de um modo geral, o teor de fósforo diminui e a taxa de deposição aumenta com o aumento do pH.

Figura 2.1 – Efeito do pH sobre o teor de fósforo do NiP
FONTE - SONG; YU, 2002.

Na Figura 2.1, observa-se uma diminuição contínua do teor de fósforo com o aumento do pH. Para a taxa de deposição, Figura 2.2, observam-se dois patamares, um entre pH 3,0 e 4,0 e outro entre pH 4,7 e 5,5. Nestes patamares, as taxas de deposição permanecem praticamente constantes. Entre pH 4,0 e 4,7 e acima de 5,5, é nítido o aumento da taxa de deposição com o aumento do pH. Esta Figura deixa bem claro o efeito do pH sobre a taxa de deposição, mas ela representa a relação pH/taxa de deposição somente de uma determinada formulação de banho sobre o qual se basearam os autores. Para outras formulações, provavelmente, obter-se-iam curvas semelhantes.

Figura 2.2 – Efeito do pH sobre a taxa de deposição de NiP
 FONTE - LIU; GAO; YANG, 2002.

Segundo Shipley (1984), a temperatura também pode influenciar o teor de fósforo no revestimento e, segundo Zhijum (1995) *apud* Liu, Gao e Yang (2002), a deposição de NiP é catalisada pela superfície do substrato somente quando o banho atinge temperatura superior a 55°C; a partir desta temperatura a taxa de deposição torna-se maior com o aumento da temperatura. Abaixo de 75°C, a taxa de deposição ainda é pequena e, acima de 95°C, a estabilidade do banho é ruim e os revestimentos obtidos são rugosos e apresentam baixa resistência à corrosão (LIU; GAO; YANG, 2002). Para alguns autores, abaixo de 90°C, a taxa de deposição do NiP é mais lenta e há grande possibilidade de co-deposição de impurezas (BRENNER; RIDDEL, 1946 *apud* PEREIRA, 1988). A Figura 2.3 apresenta a taxa de deposição em função da temperatura de um banho de NiP com pH entre 4 e 5.

Por meio da Figura 2.3, observa-se que a taxa de deposição é relativamente baixa para temperaturas da ordem de 66°C, mas aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. No entanto, não se deve trabalhar com temperaturas muito elevadas, pois elevadas taxas de deposição podem determinar o aumento da porosidade do revestimento.

Figura 2.3 – Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição NiP
FONTE – MALLORY, 1979.

A Tabela 2.1 apresenta o efeito da temperatura sobre a taxa de deposição e a porosidade do NiP. Apesar dos autores não apresentarem as espessuras das camadas depositadas, os dados apresentados nesta Tabela mostram que a taxa de deposição e a porosidade do NiP aumentam com o aumento da temperatura do banho e, conseqüentemente, com o aumento da taxa de deposição. A taxa de deposição tem grande influência no que diz respeito à cobertura dos defeitos superficiais do substrato. Baixas taxas de deposição têm maior tendência em cobrir os defeitos do substrato, acarretando, deste modo, revestimentos menos porosos (HYNER; GRADOWSKI, 1981; JOHNSON; MORRIS, 1981). Além do que, banhos com altas taxas de deposição são bastante instáveis (LAITINEN, 1981).

Tabela 2.1 – Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição e a porosidade do NiP

Temperatura (°C)	Taxa de deposição ($\mu\text{m/h}$)	Tempo para surgimento de produto de corrosão⁵ (s)
70	5,89	364
75	6,28	360
80	9,16	358
85	11,92	326
90	16,83	299
95	19,70	241

FONTE - LIU; GAO; YANG, 2002.

Além do pH e da temperatura do banho, o teor de fósforo pode também ser influenciado pela concentração dos íons de níquel e de hipofosfito. As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam, respectivamente, a variação do teor de fósforo em função da concentração destes dois íons.

Por meio da Figura 2.4, observa-se que o teor de fósforo no revestimento diminui com o aumento da concentração dos íons de níquel no banho, até atingir um patamar a partir do qual não há alteração no teor de fósforo do revestimento para qualquer aumento da concentração dos íons de níquel. Além disso, altas concentrações de íons de níquel podem ter efeitos prejudiciais no revestimento, podendo também levar à decomposição espontânea do banho (MALLORY, 1990). Na Figura 2.5, nota-se que o teor de fósforo no revestimento aumenta com o aumento da concentração de hipofosfito no banho. Portanto, para se obter um revestimento homogêneo, é imprescindível que as concentrações dos íons de níquel e hipofosfito, a temperatura e o pH sejam rigorosamente controlados durante todo o processo de deposição.

⁵ A porosidade do NiP foi verificada a partir do tempo para o surgimento de produto de corrosão do substrato, quando imerso em solução de HCl 1:1.

Figura 2.4 – Teor de fósforo em função da concentração de íons de níquel no banho
FONTE - MALLORY, 1990.

Figura 2.5 – Teor de fósforo em função da concentração de hipofosfito no banho
FONTE - MALLORY, 1990.

2.4 Aspectos metalúrgicos do NiP

Diferente do revestimento de níquel eletrodepositado que possui estrutura cristalina, o NiP sem tratamento térmico, encontra-se num estado metaestável, ora como microcristalino ora como amorfo, dependendo do teor de fósforo, e apresenta estrutura lamelar que varia com o pH e a composição do banho (GOLDENSTEIN; ROSTOKER; SCHOSSBERGER, 1957 *apud* PARKER, 1981; DUNCAN, 1996). O NiP pode ser descrito como sendo uma solução sólida de fósforo numa matriz de níquel (GRAHAM; LINDSEY; READ, 1965 *apud* SHIPLEY, 1984). Segundo Schenzel e Kreye (1990), o NiP é amorfo quando o teor de fósforo excede 8,5% e a boa resistência à corrosão atribuída ao NiP é devido a sua estrutura amorfa (RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990).

Segundo Duncan (1996) e Lo *et al.* (1994), o NiP possui uma estrutura vítrea. Geralmente, esta estrutura possui maior resistência à corrosão do que as estruturas policristalinas, devido à ausência de contornos de grão, que são regiões ativas à corrosão. Nas estruturas policristalinas, impurezas segregam nos limites entre as fases causando descontinuidades na superfície que são regiões suscetíveis ao início de corrosão.

A Figura 2.6 mostra espectros de difração de raios X de revestimentos de NiP com quatro diferentes teores de fósforo. A partir desta Figura, pode-se notar que somente o espectro do NiP 4,8% P apresenta um pico de difração bastante intenso para o Ni (111), indicando uma estrutura cristalina. Nos espectros dos demais revestimentos com teores de fósforo a partir de 8% não há picos característicos de uma estrutura cristalina. Muitos trabalhos têm mostrado que o NiP com teores de fósforo acima de 7% já apresenta estrutura amorfa, porém tratamentos térmicos acima de 350°C podem conferir estrutura cristalina a estes revestimentos (LO *et al.*, 1994). Segundo Beer (1983), os resultados de análises da microestrutura do NiP por difração de raios X não são suficientes para descartar a possibilidade do NiP, sem tratamento térmico, possuir microestrutura cristalina, pois o NiP pode apresentar grãos extremamente pequenos que não são detectáveis pelo método.

Figura 2.6 – Espectros de difração de raios X de NiP com diferentes teores de fósforo
 FONTE - LO et al., 1994.

Em 1908, muitos anos antes da descoberta do revestimento de níquel químico, Konstantinov desenvolveu o diagrama de fases em equilíbrio Ni-P, aprimorado por Hansen e Koeneman em 1943 e depois por Metcalfe em 1958 (DUNCAN, 1996). A Figura 2.7 mostra o diagrama de fases estáveis (em equilíbrio) Ni-P para teores menores que 16% P. Segundo Duncan (1996), neste diagrama, verifica-se a existência:

- de duas fases abaixo da temperatura de fusão:
 - uma solução sólida α -Ni que ocupa uma pequena região à esquerda do diagrama, constituída por uma matriz de níquel com teor de fósforo inferior a 0,17%;
 - um composto intermetálico, fosfeto de níquel (Ni_3P), formado com 15% P;

- entre 0,17% P e 15% P coexistem as fases α -Ni e Ni_3P , porém alguns autores dizem que na matriz α -Ni estão presentes também outros fosfetos além do Ni_3P ;
- de uma mistura eutética para o teor de fósforo de 11%, tendo ponto de fusão de 880°C (PARKER, 1981). Acima da temperatura de 880°C, têm-se as misturas:
 - α -Ni pró-eutético e eutético α -Ni + Ni_3P para teores inferiores a 11%;
 - Ni_3P pró-eutético e eutético α -Ni + Ni_3P para teores entre 11% e 15%.

Figura 2.7 – Diagrama de fases estáveis do Ni-P
 FONTE - DUNCAN, 1996.

Segundo Duncan (1996) e Beer (1983), o NiP como depositado não está em equilíbrio, portanto, sua estrutura não pode ser descrita pelo diagrama de fases estáveis. Então para a compreensão das suas propriedades, devem ser consideradas as fases metaestáveis. Com esta finalidade, foi construído um diagrama de fases metaestáveis, não muito preciso, pois para a sua construção foram considerados os dados obtidos a partir de diferentes técnicas em diversas investigações

- na região das fases β e γ puras (menos de 4,5% P e mais de 11% P, respectivamente), somente ocorre a conversão da respectiva fase metaestável em α -Ni e Ni_3P . Esta reação ocorre, aproximadamente, entre 330°C e 460°C na fase β e entre 340°C e 380°C na fase γ ;
- na região onde coexistem as fases β e γ , ocorre uma segunda reação por volta de 250°C e 290°C; a fase β converte-se em α -Ni que se precipita na forma de finas partículas e, somente quando a temperatura é elevada entre 310°C e 330°C, a fase γ e a fase β ainda remanescente convertem-se em α -Ni e Ni_3P (DUNCAN, 1996; PARKER, 1981).

2.5 Propriedades do NiP

As propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do NiP dependem principalmente do teor de fósforo e do tratamento térmico em que o revestimento é submetido. Muito se tem discutido sobre a dependência das propriedades do NiP com relação ao teor de fósforo como, por exemplo, a densidade do NiP apresentada na Figura 2.9, que diminui, de maneira linear, com o aumento do teor de fósforo no revestimento.

Figura 2.9 – Densidade do NiP em função do teor de fósforo
FONTE - WEIL; PARKER, 1990.

Segundo Duncan (1996), algumas propriedades realmente dependem da estrutura do NiP e das fronteiras entre as regiões das fases β -($\beta+\gamma$) e ($\beta+\gamma$)- γ do diagrama de fases metaestáveis. Estas fronteiras produzem transições em muitas propriedades como magnetismo, ductilidade, dureza, resistência à abrasão, resistência à tração, tensão residual e resistência à corrosão. Para Parker (1981), as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do NiP dependem da composição do revestimento que, por sua vez, está diretamente ligada à composição (agentes complexantes e tamponantes) e às condições de operação (pH e temperatura) do banho. No entanto, o NiP sofre mais mudanças em suas propriedades devido ao tratamento térmico do que devido à sua composição (DUNCAN, 1996; PARKER, 1981). Devido ao fato de que as propriedades do NiP mudam significativamente com a temperatura do tratamento térmico, na prática, é comum os revestimentos serem submetidos a diferentes tratamentos térmicos. No item 2.5.1.7, o efeito do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão do NiP será melhor abordado.

O presente estudo foi focado na resistência à corrosão do NiP, por este motivo, este tema será discutido com detalhes. Outras propriedades do NiP, como as propriedades mecânicas, não serão discutidas neste Capítulo por não serem objeto deste estudo. No entanto, foi realizada uma revisão bibliográfica e elaborado um texto acerca destas propriedades, o qual está apresentado no APÊNDICE A.

2.5.1 Resistência à corrosão

Para entender a capacidade de proteção dada pelo NiP aos substratos de aço, é interessante primeiramente conhecer a classificação dos revestimentos empregados na proteção contra corrosão. Um primeiro tipo, chamado de revestimentos de sacrifício ou anódicos, é constituído por metais ou ligas metálicas que apresentam comportamento menos nobre que o metal do substrato no meio de exposição considerado. São exemplos, os revestimentos de zinco, alumínio e cádmio sobre o aço em meio aquoso cloretado. Um segundo tipo, chamado de revestimentos nobres ou catódicos, é constituído por metais ou ligas metálicas que apresentam comportamento mais nobre que o metal do substrato no meio de exposição considerado. São exemplos, o NiP sobre o aço imerso em água do mar e cobre sobre o aço em meio aquoso cloretado (PANOSSIAN, 1993).

Independente do método de obtenção, com ou sem aplicação de corrente elétrica externa, os revestimentos metálicos possuem, em maior ou menor grau, descontinuidades, por exemplo, poros passantes capazes de expor o substrato ou poros não-passantes. Nas Figuras 2.10 e 2.11, são apresentados esquemas da ação protetora dos revestimentos de sacrifício e nobre, respectivamente.

Figura 2.10 – Esquema da ação protetora do revestimento de sacrifício.

Pela Figura 2.10, pode-se verificar que o revestimento de sacrifício contendo poros passantes (Figura 2.10a) permite que o meio corrosivo entre em contato com o substrato. No entanto, é consumido (corroído) primeiro, oferecendo proteção catódica ao substrato. O alcance desta proteção será função da condutividade do meio. Assim, nas vizinhanças dos poros passantes, a corrosão do revestimento é intensificada devido à formação do par galvânico revestimento/substrato.

No caso de revestimentos de sacrifício, a preocupação é aumentar a vida útil do revestimento que é conseguida, principalmente, com o aumento da espessura das camadas. Com isto, obviamente, obtém-se também aumento da vida útil do substrato.

Nos revestimentos nobres, a corrosão do substrato é imediata quando há a presença de poros passantes (Figuras 2.11a e 2.11d). Devido à formação de par galvânico constituído por uma grande área catódica (revestimento) e por minúsculas áreas anódicas (substrato exposto) ocorre elevadas taxas de corrosão do substrato (PANOSSIAN, 1993). Neste tipo de revestimento, há também poros não-passantes (Figuras 2.11b, 2.11c). Neste caso, a corrosão do substrato não é imediata, sendo garantida uma proteção por barreira por um período de tempo. Com o decorrer do

tempo, os poros não-passantes podem evoluir por meio de um tipo de corrosão localizada até se tornarem passantes (Figura 2.11d).

Figura 2.11 – Esquema da ação protetora do revestimento de nobre.

A formação de poros passantes ou não-passantes do NiP pode ser devido a muitos fatores: à passivação de uma área do substrato que impede a deposição localizada do NiP, à não-homogeneidade do revestimento, às inclusões, às microtrincas não-passantes formadas devido às elevadas tensões residuais.

Além disto, o desempenho dos revestimentos nobres também depende da resistência intrínseca à corrosão do próprio revestimento. Se num determinado meio o revestimento for susceptível à corrosão, o substrato pode ser exposto de maneira:

- generalizada: se o revestimento corroer de maneira generalizada;
- localizada: se o revestimento corroer de maneira localizada.

O NiP passiva-se e, como todo metal passivável, é susceptível à corrosão localizada, principalmente do tipo pite. Além disso, quanto melhor as propriedades da camada passiva, maior será o teor de cloreto (ou de outros agentes) necessário para ocorrência de corrosão por pite (RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990; PANOSSIAN, 1993).

A maioria dos trabalhos diz que o NiP é largamente utilizado devido, principalmente, a sua excelente resistência à corrosão. No entanto, muitos trabalhos, não deixam claro se estão se referindo à corrosão intrínseca do revestimento (passividade) ou à capacidade de proteção por barreira do substrato (ausência de poros passantes ou não-passantes). Para os americanos, os termos *corrosion resistance* e *chemical resistance* são sinônimos, no entanto apresentam diferenças quanto a sua definição (RIEDEL, 1991):

- *chemical corrosion*, que seria a resistência à corrosão intrínseca;
- *corrosion resistance*, que seria a proteção por barreira do NiP.

O NiP tem sido empregado para proteger equipamentos da indústria de petróleo desde 1960 (DUNCAN, 1983). Atualmente, dentre os principais equipamentos, revestidos com NiP, utilizados na exploração de petróleo em águas profundas pela indústria brasileira, encontram-se os conectores de linhas flexíveis. Na prática, o NiP tem tido sucesso na proteção destes equipamentos, aumentando a vida útil e reduzindo o número de falhas (DUNCAN, 1981). No entanto, têm havido restrições para o crescimento de sua aplicação, por causa da dificuldade em elaborar especificações. Isto devido ao fato de que o desempenho do NiP em função das suas propriedades não ter sido amplamente estudado. A falta de casos históricos pertinentes e de dados do desempenho em condições reais tem sido um grande obstáculo para validar a qualidade do NiP. São relatados casos em que o NiP apresenta anos de excelente proteção contra corrosão e outros em que ocorreram falhas em poucos anos. Segundo Duncan (1981), as causas dos problemas de corrosão do NiP, nos equipamentos utilizados na exploração de petróleo, são bastante complexas e o desempenho diferenciado pode estar relacionado com as diferenças de:

- composição do petróleo;
- concentração de sais dissolvidos no meio;
- concentração de gases presentes no meio;
- temperatura;
- pressão;
- velocidade e viscosidade dos fluidos;
- ou mesmo aos diferentes tipos de NiP.

Devem-se considerar dois ambientes nos quais são expostos os equipamentos em aços revestidos com NiP quando utilizados na exploração de petróleo em águas profundas (DUNCAN, 1981):

- ambiente externo: tendo como principal agente corrosivo a água do mar que é constituída, principalmente, pelos sais cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, cloreto de bário, carbonato de sódio e sulfato de sódio entre outros;

- ambiente interno: por onde passa o petróleo bruto contendo, como principais agentes corrosivos, a água do mar, o dióxido de carbono (CO_2), o sulfeto de hidrogênio (H_2S), além de outros compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio. E, ainda, as condições de corrosão podem ser agravadas pela alta temperatura, pela alta pressão e pela viscosidade/velocidade do fluido.

O CO_2 causa corrosão severa generalizada aos substratos ferrosos, com eventual corrosão localizada. Seu efeito corrosivo aumenta com o aumento da sua pressão parcial, que no ambiente interno é bastante elevada. A utilização do revestimento de NiP é uma excelente opção para proteção dos substratos ferrosos em meios contendo CO_2 . Porém o NiP tem sua resistência reduzida quando na presença de CO_2 puro, sendo ainda pior quando em meios com temperatura superior a 100°C e na presença de H_2S (DUNCAN, 1981).

O H_2S causa danos de duas maneiras (DUNCAN, 1981):

- quando dissolvido em água produz ácido sulfuroso causando corrosão localizada nos substratos ferrosos. Em meios ácidos, contendo H_2S e CO_2 , a corrosão torna-se catastrófica;
- quando na forma de H_2S , mesmo em pequenas quantidades, causa microtrincas devido à corrosão sob tensão nos aços de alta resistência (*stress corrosion cracking*).

Além da natureza dos compostos, a temperatura, a pressão e a viscosidade/velocidade do fluido podem exercer influência significativa no processo de corrosão interna. O aumento da pressão aumenta a corrosão devido ao aumento da pressão parcial e da solubilidade dos gases. A viscosidade/velocidade do fluido pode agravar a corrosão devido à remoção de filmes protetores causando também a corrosão-erosão (DUNCAN, 1981).

Para contornar estes possíveis problemas de corrosão interna, uma opção seria o uso de aços ou ligas metálicas mais resistentes à corrosão. No entanto, isto é inviabilizado principalmente pelo alto custo destes materiais. Por esta razão, o uso de revestimentos como o NiP torna-se economicamente viável, sendo por esta razão largamente utilizado na proteção de componentes metálicos ferrosos utilizados em águas profundas. Revestimentos de NiP, com teor de fósforo entre 10,2% e 10,8%,

imersos em soluções a 95°C contendo os sais encontrados na água do mar apresentam (DUNCAN, 1983):

- leve corrosão, quando também há a presença de CO₂;
- nenhuma corrosão quando somente na presença de H₂S;
- nenhuma corrosão na presença de CO₂ e H₂S;
- aumentando-se a temperatura da solução de 95°C para 180°C, não há aumento da corrosão do NiP.

No entanto, o NiP tem apresentado, ao longo dos anos, falhas em serviço. Segundo declarações verbais de técnicos brasileiros da indústria do petróleo, os casos de falhas de equipamentos revestidos com NiP têm, principalmente, origem interna. No entanto, com menor número de incidência, existem casos de corrosão iniciada a partir do lado externo. As superfícies externas destes equipamentos, via de regra, são protegidas catodicamente. Na realidade, a proteção catódica é aplicada a outros componentes metálicos do sistema de equipamentos de exploração de petróleo, beneficiando também as superfícies revestidas com NiP. Desta maneira, os casos de corrosão externa ocorrem nas regiões onde a proteção catódica não é efetiva, como por exemplo, as regiões de frestas. As partes internas dos equipamentos em aço revestidos com NiP não recebem a proteção catódica e por esta razão sofrem mais devido ao meio corrosivo.

Nos equipamentos em aço utilizados na exploração de petróleo, o NiP comporta-se como um revestimento nobre, portanto, a porosidade é importantíssima e, para aumentar a vida útil do substrato, é necessário reduzir o número de poros, tanto os passantes como os não-passantes (SINGH; BALASUBRAMANIAM; DUBE, 1995; GUTZEIT; MAPP, 1956).

A porosidade do NiP, de maneira geral, depende dos seguintes fatores (LAITINEN, 1981; JOHNSON; MORRIS, 1981; RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990):

- substrato: dependendo do tipo e do estado superficial do substrato, sujeiras ou impurezas podem levar ao bloqueio da deposição em uma região localizada, determinando a formação de poros passantes ou não-passantes. De maneira geral, dependendo da rugosidade do substrato, o revestimento obtido pode ter maior ou menor porosidade;

- banho: a composição e a falta de controle do banho podem acarretar a deposição não-homogênea. A composição do banho é a chave para a boa resistência intrínseca do NiP e isto, aparentemente, afeta a porosidade e a homogeneidade do fósforo no revestimento. O controle das concentrações dos constituintes e impurezas do banho, o controle da temperatura e do pH são importantíssimos para a obtenção de revestimentos homogêneos com menor número de regiões ativas suscetíveis à corrosão localizada;
- características do revestimento: a espessura da camada depositada, o teor de fósforo, a tensão residual são exemplos de algumas características do revestimento que podem influenciar seu desempenho. Com o aumento da espessura do revestimento, menor é a possibilidade de ocorrência de poros passantes. O teor de fósforo do revestimento pode melhorar a resistência intrínseca à corrosão fazendo com que os poros não-passantes levem mais tempo para tornarem-se passantes. Altas tensões residuais podem acarretar microtrincas;
- pós-tratamento: o tratamento térmico é o principal pós-tratamento realizado nos revestimentos de NiP, podendo ser realizado em diferentes temperaturas e com tempo de tratamento variado. Os principais tratamentos térmicos realizados são:
 - por volta de 200°C para o alívio de tensões. Este tratamento parece melhorar também a resistência à corrosão intrínseca do NiP. Muito provavelmente, o alívio de tensões residuais diminui a probabilidade de aparecimento de microtrincas;
 - por volta de 400°C para o aumento da dureza. Este tratamento piora a resistência à corrosão do NiP devido a recristalização do níquel que leva ao surgimento de microtrincas e fissuras;
 - acima de 600°C para melhorar a resistência à corrosão intrínseca devido à formação de um filme de óxido de níquel na superfície e, possivelmente, diminuir a porosidade devido à formação de uma camada de interdifusão, entre o substrato e o revestimento, que é capaz de selar os poros passantes. O aumento da resistência à corrosão devido à formação da camada de interdifusão é um fato já bem conhecido para os revestimentos de estanho. Praticamente todas as chapas de aço estanhadas utilizadas para a fabricação

de latas sanitárias são submetidas a um tratamento térmico (*reflowing* ou *refusing*) para a selagem de possíveis poros existentes (PANOSSIAN, 2001).

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

Em relação à resistência à corrosão do NiP, existem muitos dados do seu desempenho em diferentes meios (DUNCAN, 1981; BEER, 1983; DUNCAN, 1986; RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990), a saber:

- apresenta descolorações devido à formação de filmes passivos na superfície quando submetido a ensaios de imersão em vários meios;
- é bastante resistente a álcalis, a ácidos orgânicos, a agentes redutores, a soluções salinas e ao petróleo;
- a taxa de corrosão em óleos, solventes, hidrocarbonetos e álcoois é muito pequena. A maior taxa de corrosão é quando imerso em formaldeído (5 $\mu\text{m}/\text{ano}$);
- tem excelente resistência à corrosão em ácidos orgânicos concentrados porém a corrosão é acelerada quando diluídos;
- tem resistência à corrosão limitada em ácidos inorgânicos redutores e péssima resistência em ácidos oxidantes. Em ácido sulfúrico, seu desempenho dependerá da concentração pois, até a concentração de 85% o ácido sulfúrico age como redutor, acima de 85% age como oxidante. Os ácidos clorídrico e fluorídrico são ácidos redutores e acarretam taxas de corrosão muito menores que o ácido nítrico que é um ácido oxidante;
- revestimentos com teor de fósforo de 10,5% P são menos resistentes ao ácido nítrico diluído (6%) do que revestimentos com teores menores de fósforo;
- em solução concentrada de hidróxido de amônio, a taxa de corrosão é de aproximadamente 8 $\mu\text{m}/\text{ano}$, mas quando este hidróxido está diluído esta taxa aumenta;
- soluções de sais de haletos oxidantes, como cloreto cúprico e férrico, causam severo ataque ao NiP;

- apresenta boa resistência quando em contato com produtos alimentícios. No entanto, quando exposto por longos períodos pode haver dissolução do níquel mas em níveis abaixo do limite de toxicidade;
- em solução saturada de NaCl a 95°C borbulhada com dióxido de enxofre, a taxa de corrosão do NiP é por volta de 5 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Nas mesmas condições apresentadas anteriormente, borbulhando também sulfeto de hidrogênio, não há corrosão devido à formação de um filme superficial que aumenta a passividade do revestimento;
- quando imerso em soluções contendo somente H_2S ou H_2S e CO_2 misturados, não apresenta nenhuma perda de massa devido à formação de uma fina camada de sulfeto na superfície, este filme aumenta a passividade do revestimento e é dificilmente removido por ação mecânica ou por lavagem com ácidos inorgânicos;
- em soluções salinas contendo CO_2 ou H_2S a 100°C, observou-se que:
 - nas soluções contendo CO_2 a resistência à corrosão do NiP diminui;
 - nas soluções contendo H_2S , mesmo em quantidades pequenas, a passividade do NiP não é alterada com o aumento de temperatura.

A seguir, serão discutidos os fatores do processo e do próprio revestimento que apresentam influência no desempenho do NiP. Para facilitar, serão apresentados os tópicos a serem tratados:

- fatores do substrato;
 - tipo;
 - estado superficial;
- fatores do banho;
 - idade;
 - composição;
- fatores do revestimento;
 - espessura;
 - teor de fósforo;
 - contaminantes;
 - tratamento térmico.

Para evitar equívocos, convém citar que serão adotados os seguintes termos:

- aditivos: compostos adicionados intencionalmente ao banho;
- impurezas: compostos presentes no banho (introduzidos não intencionalmente);
- contaminantes: elementos, diferentes de Ni e P, presentes no revestimento.

2.5.1.1 Tipo e estado superficial do substrato

Nas etapas iniciais de deposição, o NiP depende, de maneira especial, do substrato para depositar-se. O substrato age como catalisador inicial da deposição e, somente depois, o NiP torna-se autocatalítico. Por esta razão, é razoável supor que o substrato tenha influência nas características e propriedades do NiP e, para Das *et al.* (1997), o substrato é um fator chave para o controle da porosidade do NiP. De fato, vários trabalhos encontrados na literatura citam a influência do tipo e estado superficial do substrato, a saber:

- o tipo de substrato pode afetar a estrutura do NiP e, assim, afetar a sua resistência à corrosão (GUTZEIT; MAPP, 1956);
- a morfologia da superfície do substrato é um fator chave na maximização da ação protetora do NiP. Sobre substratos com superfícies lisas, isentas de poros e defeitos, obtêm-se, com maior probabilidade, revestimentos com menor número de poros (MALLORY, 1981; DENG; MÖLLER, 1994);
- quanto maior a rugosidade, a porosidade e o número de defeitos superficiais do substrato, maior a porosidade do NiP (DUBE; SINGH, 1996);
- substratos com rugosidade superficial R_a entre 2,5 μm e 10 μm apresentam de seis a sete poros por cm^2 enquanto substratos menos rugosos (R_a entre 0,2 μm e 1,2 μm) apresentam de um a dois poros por cm^2 quando aplicado de 8 μm a 11 μm de espessura de NiP a partir de banhos alcalinos (RIEDEL, 1991);
- substratos contendo inclusões de elementos como o chumbo, podem acarretar a adsorção preferencial dos estabilizadores de deposição em certas regiões do substrato causando a formação de poros no revestimento (MALLORY, 1981);
- aços com menor teor de carbono em sua composição proporcionam a obtenção de revestimentos menos porosos quando comparado com revestimentos aplicados sobre aços com maior teor de carbono (DAS *et al.*, 1997);

- o estado superficial do substrato (rugosidade) deve ser considerado ao sugerir espessuras mínimas (ISO, 2003), pois a porosidade do NiP diminui com a diminuição da rugosidade superficial do substrato (DAS *et al.*, 1997), considerando revestimentos com espessuras na mesma ordem de grandeza;
- o jateamento de substratos de aço prejudica a resistência à corrosão dos revestimentos de NiP com espessura em torno de 25 μm , devido ao aumento da rugosidade superficial do substrato (JOHNSON; MORRIS, 1981);
- um pré-tratamento superficial inadequado dos substratos ferrosos pode acarretar a não-deposição localizada e assim determinar a deposição não-uniforme, causando a formação de poros passantes ou não-passantes (DENG; MÖLLER, 1994);
- o pré-tratamento requer grande cuidado e controle pois está diretamente ligado à porosidade do revestimento. No entanto, muitas vezes, é a etapa mais negligenciada pelos aplicadores de NiP (DENG; MÖLLER, 1994);
- durante o processo de aplicação, a atenção dos aplicadores é maior para o controle do banho, porém mesmo utilizando a melhor formulação de banho, se o pré-tratamento for inadequado o revestimento apresentará falhas (DENG; MÖLLER, 1994);
- no processo de aplicação de NiP, as principais etapas do pré-tratamento são: a limpeza mecânica, as limpezas química e eletroquímica e o pré-processamento (banho toque de níquel⁶). Cada uma destas etapas pode interferir na aderência, na morfologia e na estrutura do revestimento e, conseqüentemente, na resistência intrínseca à corrosão e na porosidade de NiP. As duas primeiras etapas estão relacionadas à limpeza superficial do substrato e podem modificar a rugosidade superficial deste. A aplicação de banho toque de níquel confere ao substrato superfícies mais lisas devido ao recobrimento de inclusões ou defeitos, proporcionando revestimentos com menor porosidade. Quanto maior a espessura da camada aplicada com o banho toque menor será a porosidade do NiP. O polimento mecânico e o eletropolimento do substrato também podem reduzir a porosidade do NiP (DENG; MÖLLER, 1994; DAS *et al.*, 1997);

⁶ *Nickel strike.*

- revestimentos de NiP depositados sobre substratos com superfícies lisas, submetidos ao ensaio de exposição à névoa salina, apresentaram a formação de produtos de corrosão após milhares de horas de exposição, evidenciando a ausência de poros inicialmente passantes. Sobre os substratos rugosos, o surgimento de produtos de corrosão foi de, no máximo, 96 h (BAUDRAND, 1983). Os dados deste trabalho levam a supor que substratos rugosos acarretam a obtenção de revestimentos com mais defeitos e falhas. No entanto, estes resultados não podem ser generalizados, pois o autor não apresentou a espessura da camada depositada.

Pode-se verificar o grande número de autores que afirmam que o desempenho do NiP depende do tipo e estado superficial do substrato. No entanto, nenhum destes trata o assunto de maneira sistemática. A grande maioria das citações foi apresentada na parte introdutória dos trabalhos, na forma de comentários e sem resultados experimentais. O único trabalho que tratou do assunto mais detalhadamente foi o de Deng e Möller (1994). No entanto, estes autores trabalharam com espessuras em torno de 5 μm . Face a isto, parece razoável supor que o tipo e o estado superficial do substrato tenham grande influência no desempenho do NiP com espessuras baixas. Para espessuras acima de 50 μm , Beer (1981) comenta que o tipo e a composição das soluções utilizadas no pré-tratamento do substrato podem influenciar a porosidade do NiP.

Para as normas ASTM B733, ISO 4527 e DIN 50 966, o estado superficial do substrato é importante para definição da espessura (ASTM, 1997; ISO, 2003 e DIN, 1988). No item 2.5.1.4 este assunto será melhor abordado.

2.5.1.2 Idade do banho

A vida útil dos banhos de NiP é medida pelo número de *metal turn over* (MTO). Devido à diminuição da concentração dos íons de níquel no banho, durante o processo de deposição, são adicionadas quantidades sucessivas de sulfato de níquel de modo a controlar a concentração dos íons de níquel. Quando a quantidade de sulfato de níquel adicionada atinge a quantidade utilizada inicialmente na formulação do banho, diz-se que o banho atingiu um MTO; quando a quantidade adicionada atinge o dobro, dois MTO e assim sucessivamente.

Em geral, devido à diminuição da solubilidade dos componentes com o envelhecimento do banho, a vida útil destes é de aproximadamente 6 MTO. Após 6 MTO, o banho torna-se muito instável e, dependendo das condições, há precipitação de produtos insolúveis que podem chegar a 45% do volume do banho (MALLORY, 1981). Alguns autores dizem que a vida útil pode ser expandida por mais de 16 MTO. Para tal, aumenta-se a concentração do agente complexante e reduz-se o pH do banho. No entanto, isto pode diminuir a taxa de deposição e alterar a composição química do revestimento (MALLORY, 1981; PARKER, 1981; RIEDEL, 1991). Um dos procedimentos mais importantes para aumentar a vida útil dos banhos é a filtração, não somente para este fim mais também para retirar do banho partículas suspensas e precipitados, principalmente, de fosfito. Atualmente, existe um processo comercial de eletrodíálise dos banhos de níquel químico que é capaz de expandir a vida útil dos banhos, segundo os fabricantes, a centenas de MTO sem que sejam alteradas as propriedades do revestimento. Até o momento, não há nenhum equipamento deste operando no Brasil devido ao seu alto custo.

Como já comentado, os hidróxidos de sódio e de amônio são utilizados para controlar o pH dos banhos. O hidróxido de amônio, além das vantagens apresentadas no item 2.3, é preferido por aumentar a vida útil dos banhos. No entanto, a resistência à corrosão dos revestimentos de NiP piora com o envelhecimento do banho (LIU; GAO; YANG, 2002). A qualidade do NiP é prejudicada com o envelhecimento do banho e isto reflete diretamente na resistência à corrosão. Os revestimentos com espessura entre 25 µm e 30 µm apresentam excelente resistência à corrosão quando obtidos até 5,5 MTO e revestimentos obtidos a partir de 5,5 MTO apresentam péssimo desempenho quando submetidos à exposição ao SO₂ (RIEDEL, 1991).

2.5.1.3 Composição dos banhos, aditivos e impurezas

Nas formulações dos banhos ácidos de NiP, além dos sais de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio, são adicionados outros compostos (“aditivos”) como os agentes complexantes, tamponantes, estabilizadores, abrillantadores, aceleradores de deposição e os surfactantes. Estes aditivos conferem características especiais ao banho, como estabilidade, aumento ou diminuição da taxa de deposição; ou características especiais ao revestimento como, por exemplo, brilho.

O fosfito também é um importante constituinte do banho, pois apresenta-se em concentrações significativas durante o processo de deposição, devido ao fato de ser o principal subproduto das reações.

Muitos trabalhos têm mostrado que a resistência à corrosão do NiP depende da composição do banho, que por sua vez influencia a composição química do revestimento, não somente o teor de fósforo mas também a natureza e a quantidade de outros elementos co-depositados (contaminantes). Dependendo do tipo e da concentração dos aditivos no banho, há um aumento da porosidade (LAITINEN, 1981), ou então uma melhora da resistência à corrosão do NiP. A concentração elevada de hipofosfito, por exemplo, também pode influenciar a qualidade do revestimento. Uma discussão mais detalhada acerca dos elementos co-depositados é feita no item 2.5.1.6.

Os principais reagentes constituintes do banho (sulfato de níquel e hipofosfito de sódio) podem ser considerados como a primeira fonte de impurezas no banho e, conseqüentemente, contaminação dos revestimentos. Nos sais de sulfato de níquel, geralmente, encontram-se traços de cobalto, cobre e ferro e, no hipofosfito de sódio, algumas impurezas orgânicas (ACOSTA, 1979). A seguir, serão abordados os principais grupos de aditivos empregados.

Agentes estabilizadores

Os agentes estabilizadores encontram-se entre os aditivos essenciais ao processo de deposição do NiP. Os estabilizadores são responsáveis pela viabilidade do processo, agindo de modo a evitar a deposição descontrolada de NiP ou mesmo a precipitação de fosfito de níquel que acarreta o comprometimento do banho e a obtenção de revestimentos rugosos e com baixa resistência à corrosão (SHIPLEY, 1984; GUTZEIT; MAPP, 1956). Alguns estabilizadores podem melhorar as propriedades do banho ou do revestimento, enquanto outros podem prejudicar. Por exemplo, podem aumentar ou diminuir a taxa de deposição e a porosidade dos revestimentos (MALLORY, 1979).

Existem atualmente, quatro principais grupos de aditivos utilizados como agentes estabilizadores (GUTZEIT; MAPP, 1956; SHIPLEY, 1984; MALLORY, 1990), a saber:

- os metais pesados (chumbo, estanho, cádmio, mercúrio);

- os compostos orgânicos sulfurados;
- os compostos inorgânicos contendo selênio ou telúrio;
- os ânions contendo oxigênio (AsO_2^- , IO_3^- , MoO_4^{2-}).

Geralmente, a concentração dos agentes estabilizadores presentes no banho varia de 0,1 ppm a 200 ppm, sendo essencial o controle da concentração destes, pois:

- quando a concentração é **muito baixa**, a deposição torna-se desgovernada de modo a ocorrer a deposição de níquel até mesmo nas paredes do tanque;
- quando a concentração é **muito alta**, a taxa de deposição torna-se muito baixa podendo ocorrer (MALLORY, 1979):
 - precipitação de alguns compostos;
 - adsorção preferencial dos agentes estabilizadores nos cantos e bordas das peças, resultando em porosidade e falhas;
 - completo bloqueio da deposição.

A Tabela 2.2 apresenta o efeito da concentração de quatro tipos de estabilizadores sobre a taxa de deposição do NiP. Para todos os estabilizadores apresentados nesta Tabela, observa-se que:

- a taxa de deposição aumenta, até uma certa concentração e depois diminui;
- existe um valor de concentração na qual a deposição é totalmente bloqueada.

Sob condições constantes de operação, principalmente pH e temperatura, a taxa de deposição do NiP pode ser um bom indicativo da concentração dos agentes estabilizadores no banho. A diminuição significativa da taxa de deposição é um forte indicativo da elevada concentração do estabilizador. A Figura 2.12 apresenta o efeito da concentração dos íons de chumbo presentes no banho, agente estabilizador largamente utilizado, sobre a taxa de deposição do NiP. Pode-se observar, por meio desta Figura, que a taxa de deposição do NiP em função da concentração dos íons de chumbo é típica, tendo um comportamento semelhante aos estabilizadores apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Efeito da concentração de quatro estabilizadores sobre a taxa de deposição do NiP

Estabilizador	Concentração (ppm)	Taxa de deposição (μm/h)
Ácido selênico (H ₂ SeO ₄)	0	21,6
	0,1	22,1
	1	27,0
	2	28,2
	4	29,6
	6	24,8
	10	13,2
	20	0
Tiourea (SH ₄ N ₂ O)	0	21,6
	0,01	19,4
	0,1	36,6
	0,5	39,9
	0,75	38,7
	1,0	29,0
	1,5	0,6
	2	0
Tiocianato de potássio (KSCN)	0	21,6
	0,1	28,8
	0,2	29,1
	1	27,2
	2	0,2
	10	0
Cloreto de cádmio (CdCl ₂)	0	21,6
	0,1	21,1
	1	17,2
	10	11,5
	100	0,9

FONTE: USA, 1960.

Figura 2.12 – Efeito da concentração dos íons de chumbo sobre a taxa de deposição do NiP⁷

FONTE – METHENY; BROWAR, 1959.

A co-deposição de enxofre, que muitas vezes é introduzido como sulfeto (S^{2-}) por meio de aditivos, é prejudicial ao banho e ao revestimento. Uma forma de evitar a presença de S^{2-} no banho é precipitá-lo com alguns cátions. Talmey e Gutzeit (1956) determinaram a concentração ideal de alguns estabilizadores para a formação de compostos insolúveis com o S^{2-} sem que haja grandes prejuízos à taxa de deposição. A Tabela 2.3 apresenta os estabilizadores utilizados neste estudo, juntamente com suas respectivas concentrações no banho. Em relação aos dados apresentados nesta Tabela, nota-se que vários compostos a base de metais podem agir como estabilizadores. No entanto, seria interessante saber:

- o teor dos metais co-depositados;
- a influência do teor co-depositado, principalmente, sobre a porosidade e a resistência à corrosão do revestimento.

⁷ Na referência, a unidade original da taxa de deposição é *mil/h* (milésimo de polegada por hora).

Tabela 2.3 – Concentração de estabilizadores a base de metais utilizados para minimizar o efeito prejudicial do enxofre

Estabilizadores	Intervalo de concentração (ppm)
Chumbo (Pb^{2+})	0,01 e 0,07
Estanho (Sn^{2+})	2,0 e 50,0
Manganês (Mn^{2+})	1,0 e 4,0
Selênio (SeO^{2+})	Acima de 5,0
Telúrio (Te^{4+})	Por volta de 0,1
Bismuto (Bi^{3+})	1,0 e 5,0
Cobre I (Cu^{+})	Acima de 10,0
Cobre II (Cu^{2+})	20,0 e 50,0
Rênio (Re^{2+})	Por volta de 5,0
Tório (Th^{4+})	1,0 e 5,0
Titânio III (Ti^{3+})	Por volta de 1,0
Titânio IV (Ti^{4+})	Por volta de 5,0
Zinco (Zn^{2+})	Por volta de 20,0

FONTE - TALMEY; GUTZEIT, 1956.

Devido à toxicidade dos metais pesados e à baixa resistência intrínseca à corrosão dos revestimentos produzidos na presença de estabilizadores que contêm enxofre, surgiu a necessidade de utilizar estabilizadores ecologicamente corretos e que não prejudiquem o desempenho do NiP. Neste contexto, os compostos oxigenados têm sido considerados como uma boa alternativa. Por exemplo, um banho contendo óxido de molibdênio (MoO_3) apresenta excelente estabilidade quando comparado com um mesmo banho, porém sem estabilizador. O uso do MoO_3 , além de conferir estabilidade ao banho, também permite a operação do banho em temperaturas mais baixas (JENDRZYNSKI, 1959).

Agentes complexantes/tamponantes

Em algumas formulações, os agentes complexantes não são necessários, porém são muito úteis (GULLA, 1974). Uma das principais funções dos agentes complexantes é regular a concentração de íons de níquel no banho. Pois como comentado no item 2.3, altas concentrações de íons de níquel prejudicam a qualidade do revestimento e a estabilidade do banho. Os agentes complexantes também agem como controladores do pH (agentes tamponantes), mantendo o pH do banho em um

intervalo no qual a composição do revestimento seja a mais homogênea possível. Dentre os principais agentes complexantes/tamponantes podem ser citados os compostos que contêm (MALLORY, 1979):

- acetato;
- succinato;
- hidroxiaacetato (ácido glicólico);
- aminoacetato;
- malonato;
- pirofosfato;
- malato;
- aspartato;
- citrato.

Na grande maioria das vezes, os agentes complexantes/tamponantes são adicionados ao banho na forma de ácidos orgânicos e estes podem acarretar mudança das propriedades do NiP, como por exemplo, a adição do ácido láctico ou ácido tartárico pode reduzir a porosidade do NiP (LIU; GAO; YANG, 2002).

Para Mallory (1979), a porosidade do NiP pode estar relacionada com o tipo e a concentração dos agentes complexantes/tamponantes utilizados e a resistência à corrosão é mais influenciada por estes compostos do que pela espessura ou mesmo pelo teor de fósforo do revestimento. Em geral, os agentes complexantes/tamponantes tridentados e aqueles que formam anéis de cinco lados levam à obtenção de revestimentos com quantidades mínimas de poros.

Fosfito

Como comentado anteriormente, o fosfito é um constituinte muito importante do banho, pois sua concentração aumenta durante o processo de deposição. Alguns banhos toleram grandes concentrações de fosfito (LAITINEN, 1981), outros no entanto, não. A tolerância de fosfito pode ser aumentada com a utilização de agentes complexantes como o ácido láctico, cítrico ou glicólico (MALLORY, 1979). Quando o limite de solubilidade do fosfito é excedido pode ocorrer:

- a redução da taxa de deposição;
- um pequeno aumento do teor de fósforo no revestimento;

- a precipitação de fosfito de níquel, causando aumento da rugosidade do depósito e eventual decomposição do banho (MALLORY, 1979).

Outros compostos

O processo de deposição de NiP é afetado pela presença de impurezas orgânicas (óleos, solventes, compostos orgânicos constituintes do banho como os agentes complexantes/tamponantes), impurezas inorgânicas (silicatos, nitratos) e impurezas metálicas. As impurezas orgânicas acarretam a obtenção de revestimentos leitosos, sem aderência e estriados. As impurezas inorgânicas diminuem a taxa de deposição ou bloqueiam por completo a deposição, podendo acarretar a obtenção de revestimentos leitosos e porosos. As impurezas metálicas têm um efeito muito grande sobre o banho e sobre as propriedades do revestimento e podem ser introduzidas no banho por meio de arraste, dissolução do substrato, pela má limpeza superficial do substrato ou pela água utilizada para preparação dos banhos ou pela matéria prima (sulfato de níquel e hipofosfito de sódio) (KUNCES, 1981; RIEDEL, 1991).

Segundo Riedel (1991), as principais impurezas metálicas podem ser classificadas em dois grupos, a saber:

- as que afetam a taxa de deposição mesmo em pequenas concentrações. Estas são incorporadas ao depósito proporcionalmente à quantidade presente no banho, podendo ser eliminadas ou reduzidas por meio da deposição seletiva;
- as que não co-depositam com o NiP no intervalo de pH de 4,6 e 4,8, que é o pH da maioria dos banhos ácidos. Por esta razão, estas impurezas metálicas têm maior tolerância e interferem menos nas propriedades do NiP.

De maneira geral, as impurezas orgânicas e metálicas são as principais causas de problemas, tanto para o banho quanto para o revestimento, a saber (RIEDEL, 1991; KUNCES, 1981; ALEKSINAS, 1990):

- no banho:
 - instabilidade e decomposição espontânea;
 - deposição lenta ou não-deposição;
 - deposição em etapas;
- no revestimento:
 - deposição não-uniforme (falhas);

- espessura não-uniforme;
- rugosidade;
- estrias;
- porosidade;
- baixa resistência à corrosão;
- escurecimento;
- bolhas;
- falta de aderência.

O limite de concentração aceitável para cada impureza e/ou aditivo depende do tipo de banho em questão e, por esta razão, nenhum valor específico de concentração é estabelecido na literatura. Na Tabela 2.4, são apresentadas a origem e as concentrações de alguns elementos⁸ que podem afetar o banho e/ou o revestimento de NiP, bem (RIEDEL, 1991; KUNCES, 1981; ALEKSINAS, 1990).

Por meio dos dados apresentados na Tabela 2.4, observa-se que:

- a concentração sem efeitos prejudiciais de alguns elementos, como o alumínio e o ferro, é maior do que para outros contaminantes, como por exemplo o chumbo e o cádmio;
- a maioria dos elementos apresentados origina-se do substrato ou do estabilizador;
- são apresentados dois teores muito diferentes para o cobre, obtidos de referências distintas o que indica que o teor máximo das impurezas e/ou aditivos depende da composição do banho;
- as concentrações de cálcio e de magnésio não são apresentadas, pois pode variar dependendo da origem da água. No entanto, atualmente as empresas aplicadoras de NiP têm utilizado água deionizada;
- a concentração de manganês também não é apresentada, as referências apenas comentam o seu efeito;
- acerca da concentração de zinco no banho, em alguns banhos o teor é elevado e isto não apresenta efeito apreciável no banho. Porém, eventualmente pode afetar as propriedades do revestimento (LAITINEN, 1981).

Tabela 2.4 – Concentração, origem e efeitos de alguns aditivos e/ou impurezas

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

FONTE – RIEDEL, 1991; KUNCES, 1981; ALEKSINAS, 1990.

⁸ Não é possível saber se os elementos são ou não adicionados intencionalmente, ou seja, se aditivos ou impurezas.

⁹ Segundo Riedel (1991) e Kunces (1981).

¹⁰ Segundo Aleksinas (1990).

De maneira geral, a concentração das impurezas orgânicas pode ser determinada por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e a concentração das impurezas metálicas pode ser determinada por espectroscopia de emissão atômica de plasma ou simplesmente espectroscopia de plasma (ICP). No entanto, muitas vezes, a concentração destas impurezas apresenta-se abaixo do limite de detecção destas técnicas (RIEDEL, 1991).

2.5.1.4 Espessura da camada depositada

Conforme já comentado, o processo de deposição do NiP independe da aplicação de corrente externa. Depende somente do contato do banho com as partes da peça que se deseja revestir e, assim, determina a obtenção de camadas macroscopicamente uniformes em todas as partes do substrato, mesmo em peças de geometria complexa. Entretanto, a uniformidade microscópica pode ser afetada pelos agentes estabilizadores (MALLORY, 1981) que podem se depositar, preferencialmente, em uma dada região do substrato impedindo a deposição no local.

O NiP pode ser obtido com espessuras da ordem de 1 μm a 250 μm (DUNCAN, 1983), porém existem limitações para a deposição de camadas muito espessas devido à presença de certos contaminantes¹¹ e sólidos em excesso no banho (NACE, 1987), que levam à obtenção de revestimentos rugosos e com pites. No entanto, existem formulações e processos que viabilizam a obtenção de camadas de NiP bastante espessas (LAITINEN, 1981).

É muito comum a afirmação de que quanto maior a espessura, melhor a proteção por barreira do NiP (MALLORY, 1981), pois há uma tendência de diminuição da quantidade de poros passantes com o aumento da espessura. Cabe ressaltar que se deve tomar cuidado com esta afirmação, pois, além da dificuldade em se obter espessuras elevadas, estas podem determinar altos níveis de tensões residuais que provocam o surgimento de microtrincas (LAITINEN, 1981). Em contrapartida, é possível obter baixa porosidade com espessuras menores, desde que o revestimento seja homogêneo, sem inclusões, sem microtrincas e sem falhas. Jamais se deve avaliar a qualidade do NiP baseando-se somente em sua espessura. Devem ser

¹¹ O efeito de alguns contaminantes será discutido no item 2.5.1.6.

considerados também o número de poros passantes, as propriedades mecânicas e a resistência intrínseca à corrosão (DIN, 1988). Para Hadju e Zabrocky (2000), é um grande desafio obter revestimentos com baixas espessuras e sem poros.

Nas especificações técnicas internacionais de aplicação do NiP, ASTM B733, ISO 4527 e DIN 50 966, as espessuras são recomendadas de acordo com as condições de serviço as quais o revestimento será submetido. Somente a norma ISO 4527 recomenda a espessura mínima para a condição de exploração de petróleo em águas profundas. Nenhuma das normas relaciona, explicitamente, a espessura com a porosidade. No entanto, todas elas apresentam ensaios de aceitação com base em ensaios acelerados de corrosão que, em última análise, avaliam a porosidade (ASTM, 1997; ISO, 2003; DIN, 1988).

Vale a pena comentar que em nenhuma das normas há uma citação clara e abrangente sobre a relação da espessura com a rugosidade do substrato, porém cada uma delas faz comentários, provavelmente, na tentativa de ressaltar a importância deste fator, são eles:

- as espessuras mínimas apresentadas pela norma ISO 4527 são recomendadas para substratos com rugosidade (R_a) inferior a $0,2 \mu\text{m}$;
- a norma ASTM B733 apenas comenta que o estado superficial do substrato é fundamental para a minimizar a porosidade;
- na norma DIN 50 966, é citada que a espessura mínima requerida é função das condições de serviço, do tipo e do estado superficial do substrato e do tipo e qualidade do pré-tratamento superficial do substrato.

Nas Tabelas 2.5, 2.6 e 2.7, são apresentadas as espessuras mínimas requeridas para algumas condições de serviço segundo as normas ASTM B733, DIN 50 966 e ISO 4527, respectivamente.

Tabela 2.5 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ASTM B733

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

FONTE - ASTM, 1997.

Tabela 2.6 – Espessuras mínimas requeridas pela norma DIN 50 966

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

FONTE - DIN, 1988.

Tabela 2.7 – Espessuras mínimas requeridas pela norma ISO 4527¹²

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

FONTE - ISO, 2003.

¹² A versão anterior da norma ISO 4527 (versão de 1987) não recomendava nenhuma espessura mínima. A ISO 4527 (versão 2003) é a primeira norma a sugerir a espessura de 125 µm para a condição específica de exploração de petróleo.

Parece consenso entre as normas, que o estado superficial do substrato é importante para a definição da espessura. Portanto, estas poderiam apresentar as espessuras mínimas em função também do estado superficial do substrato (rugosidade).

Em relação à porosidade, alguns autores ressaltam a importância da rugosidade do substrato ao sugerir que, para substratos rugosos, são necessárias camadas espessas entre 50 μm e 75 μm para garantir baixa porosidade do revestimento (PARKER, 1981; WEIL; PARKER, 1990). No entanto, estes autores não apresentam informações sobre o quanto rugoso pode ser o substrato.

Um fato é certo: a condição de serviço não influencia na porosidade do revestimento. Para qualquer que seja o meio de exposição de uma peça revestida com NiP, primeiramente, a ausência de poros passantes é fundamental para uma boa ação protetora como barreira.

Para a medição da espessura da camada de NiP são empregados métodos destrutivos ou não-destrutivos. A Tabela 2.8 apresenta os métodos empregados para medir a espessura da camada de NiP e suas restrições. O método microscópico é indicado para esclarecer dúvidas quanto à espessura medida por outros métodos (ISO, 2003). O método de correntes parasitas não é indicado para realizar medidas das camadas de NiP, devido à variação de condutividade do revestimento com a mudança do teor de fósforo (ASTM, 1997).

2.5.1.5 Teor de fósforo

A grande maioria das propriedades do NiP está relacionada com o teor de fósforo presente no revestimento. Conforme já discutido, o teor de fósforo do revestimento depende, principalmente, da composição e das condições de controle do banho. Dentre as condições de controle do banho, é fundamental o ajuste do pH e da temperatura. De um modo geral, o teor de fósforo no revestimento aumenta com a diminuição do pH ou da temperatura. Se durante o processo de deposição não houver um rigoroso controle do pH e da temperatura, os teores de fósforo podem oscilar acarretando a obtenção de revestimentos não-homogêneos e rugosos (SINGH; BALASUBRAMANIAM; DUBE, 1995; LIU; GAO; YANG, 2002).

Tabela 2.8 – Métodos empregados para medir a espessura das camadas de NiP e suas restrições

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

FONTE - ISO, 2003; ASTM, 1997; DIN, 1988.

O teor de fósforo dos revestimentos de NiP pode variar dentro de uma larga faixa, desde teores desprezíveis de fósforo até teores por volta de 15%. Em geral, nos equipamentos utilizados para exploração de petróleo em águas profundas, são utilizados revestimentos de NiP com teores de fósforo acima de 10%. Empregam-se os chamados revestimentos alto fósforo, com teores aproximados entre 10% e 13%.

A ISO (2003) especifica cinco tipos de revestimentos de NiP conforme o teor de fósforo e a finalidade, os quais estão apresentados na Tabela 2.9. Dos cinco tipos de revestimentos apresentados nesta Tabela, quatro são realmente uma classificação quanto ao teor de fósforo, sendo o primeiro um tipo de revestimento de uso geral sem especificação do teor de fósforo. Estes dados levam a supor que a resistência à corrosão do NiP aumenta com o aumento do teor de fósforo. De fato, na literatura, muitos autores afirmam que quanto maior o teor de fósforo, melhor a resistência à corrosão do NiP. Isto é devido ao fato de que a resistência à corrosão do NiP depende de sua estrutura, que por sua vez é função do teor de fósforo (RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990; DUNCAN, 1996; SCHENZEL; KREYE, 1990). Para Duncan (1996) e Schenzel e Kreye (1990), somente revestimentos com teor de fósforo superior a 11% tornam-se completamente passivos à corrosão, pois sua estrutura torna-se totalmente amorfa.

Tabela 2.9 – Tipo, teor de fósforo e aplicação dos revestimentos de NiP segundo a norma ISO 4527

Tipo	Teor de fósforo (% em massa)	Finalidade
1	Não especificado	Geral
2 (Baixo fósforo)	1 a 3	Para condutividade elétrica e soldagem
3 (Baixo fósforo)	2 a 4	Resistência à abrasão em revestimentos com alta dureza
4 (Médio fósforo)	5 a 9	Uso geral na qual se necessita de resistência à corrosão e à abrasão
5 (Alto fósforo)	Mais que 10	Alta resistência à corrosão, não-magnética, flexibilidade

FONTE - ISO, 2003.

No entanto, o fato do NiP ter melhor desempenho quanto maior o teor de fósforo pode estar relacionado com a taxa de deposição, pois, como discutido no item 2.3, os banhos que operam em pH mais baixo para se obter revestimentos com alto teor de fósforo apresentam taxas de deposição menores (JOHNSON; MORRIS, 1981) e, conseqüentemente, em revestimentos com melhor desempenho (maior resistência à corrosão e menor porosidade) (LAITINEN, 1981). Para Hyner e Gradowski (1981), a taxa de deposição tem um grande efeito na redução de defeitos superficiais do substrato e taxas menores de deposição possibilitam uma correção mais efetiva dos defeitos superficiais.

Na literatura, encontram-se alguns trabalhos que apresentam dados incompletos sobre o comportamento do NiP com diferentes teores de fósforo. Por exemplo, nas Figuras 2.13 e 2.14, é apresentada a taxa de corrosão do NiP em ácido clorídrico 10% e o tempo para surgimento de produto de corrosão do substrato quando em ácido nítrico em função do teor de fósforo, respectivamente (DUNCAN, 1996).

Figura 2.13 – Efeito do teor de fósforo sobre a taxa de corrosão do NiP sem tratamento térmico em solução de HCl 10%
 FONTE - DUNCAN, 1996.

Com base na Figura 2.13, observa-se que:

- a taxa de corrosão diminui com o aumento do teor de fósforo entre 2% e 4%, aproximadamente;
- entre 4% e 5%, aproximadamente, a taxa de corrosão aumenta com o aumento do teor de fósforo;
- entre 5% e 10,5%, aproximadamente, a taxa de corrosão diminui com o aumento do teor de fósforo;
- acima de 10,5%, a taxa de corrosão é constante e muito pequena quando comparada com a taxa de corrosão de revestimentos de NiP com teores de fósforo menores.

No trabalho em que a Figura 2.13 foi obtida, informações fundamentais para a interpretação do desempenho do NiP como o tipo de substrato, o tempo de duração do ensaio, a espessura e a porosidade do revestimento não foram apresentadas. Acredita-se que os dados para a determinação da taxa de corrosão foram obtidos por perda de massa. Se o substrato utilizado foi o aço-carbono, pode ter sido computada, nos cálculos, a perda de massa do substrato caso o revestimento tivesse poros passantes ou mesmo poros não-passantes que durante o ensaio se tornaram passantes.

Figura 2.14 – Efeito do teor de fósforo sobre a passividade do NiP imerso em HNO_3

FONTE – DUNCAN, 1996.

Com base na Figura 2.14, observa-se que:

- o tempo para falha diminui com o aumento do teor de fósforo entre os teores de 2% e 4,5%, aproximadamente;
- entre 4,5% e 10% de fósforo, aproximadamente, o tempo para falha do NiP é baixo;
- o tempo para a falha aumenta com o aumento do teor de fósforo a partir de 10%.

No trabalho em que a Figura 2.14 foi obtida, a espessura do revestimento não foi informada, espera-se que pelo menos, tenha sido utilizada a mesma espessura para todos ensaios. Este tipo de dado é muito interessante para prever o tempo de evolução dos poros não-passantes a poros passantes ou a preexistência de poros passantes.

Para Duncan (1996), a baixa resistência à corrosão do NiP com teores de fósforo entre 4,5% e 11% é, provavelmente, devido à existência de regiões com diferentes composições (fases β e γ), as quais são capazes de formar células de corrosão. Para alguns autores o desempenho dos revestimentos com baixos teores de fósforo é muito semelhante ao desempenho dos revestimentos com alto teor de fósforo (JACKSON; MACARRY; SHAWHAN, 1990 *apud* DUNCAN, 1996). No entanto,

não há nenhuma evidência de uso de revestimentos com baixo teor de fósforo em equipamentos em aço utilizados na exploração de petróleo em águas profundas.

Segundo Parker (1981) e Duncan (1996), o desempenho do NiP em câmara de névoa salina também é afetado pelo teor de fósforo como pode ser visto na Figura 2.15. Nota-se a partir desta Figura, que o desempenho do NiP melhora com o aumento do teor de fósforo. No entanto, o autor novamente não informa o substrato utilizado e nem a espessura do revestimento. Para o NiP, o ensaio de exposição à névoa salina é realizado para verificar a porosidade. Esta Figura, portanto, leva a entender que, quanto maior o teor de fósforo, maior é o tempo para que os poros não-passantes tornem-se passantes.

Figura 2.15 – Efeito do teor de fósforo sobre desempenho do NiP submetido ao ensaio em câmara de névoa salina
FONTE - DUNCAN, 1996.

Parece consenso na literatura, que a resistência intrínseca à corrosão do NiP aumenta com o aumento do teor de fósforo devido a sua estrutura amorfa. Para esclarecer o efeito do teor de fósforo sobre a proteção contra corrosão dos substratos ferrosos, é interessante saber:

- primeiro, se o teor de fósforo influencia na porosidade do revestimento, pois o NiP, antes de tudo, é um revestimento mais nobre do que os substratos de aço quando em meio salino;

- segundo, verificar o efeito do teor de fósforo sobre a resistência intrínseca à corrosão, de maneira a saber qual o teor de fósforo, no qual os poros não-passantes do NiP levarão mais tempo a se tornarem passantes;
- se a maior resistência à corrosão do NiP alto fósforo é devida ao teor de fósforo, propriamente dito, ou ao fato de ter menor porosidade em consequência à menor taxa de deposição.

Quanto aos métodos de determinação do teor de fósforo no revestimento, a ISO (2003) sugere os métodos de espectroscopia de plasma (ICP) e espectroscopia de absorção molecular. Na prática, para determinar a composição do revestimento, deposita-se o NiP sobre chapas de alumínio. Posteriormente, o alumínio é dissolvido em solução concentrada de hidróxido de sódio, obtendo desta maneira, somente uma película de NiP. Esta película é dissolvida em uma solução de ácido nítrico que posteriormente é analisada. Apesar de ser um ensaio normalizado e utilizado pelas empresas aplicadoras de NiP, há citações na literatura de que soluções alcalinas concentradas podem dissolver também o fósforo presente no revestimento, mascarando deste modo o teor real de fósforo no revestimento (WEIL; PARKER, 1990).

2.5.1.6 Contaminantes

Comentou-se no item 2.5.1.3 que as mudanças na composição dos banhos podem acarretar grandes alterações nas propriedades do NiP. Muitos elementos presentes no banho podem ser co-depositados com o níquel e o fósforo, alterando a composição do revestimento. Estes podem impedir, de maneira localizada, a deposição do NiP e determinar a obtenção de revestimento com poros passantes ou de revestimentos heterogêneos, que podem sofrer corrosão localizada. No entanto, alguns elementos co-depositados podem melhorar a resistência à corrosão ou diminuir a porosidade do revestimento (MIMANI; MAYANNA, 1996).

Compostos orgânicos contendo enxofre em sua estrutura são bons estabilizadores. No entanto, estudos de revestimentos, os quais foram obtidos utilizando estabilizadores organosulfurados, mostraram que a resistência à corrosão do NiP diminui em até dez vezes devido à presença de enxofre no revestimento. Por esta razão, a utilização de estabilizadores contendo enxofre tem sido evitada (LIU;

GAO; YANG, 2002; WEIL; PARKER, 1990; MACK; BAYES, 1984). Segundo Mallory (1979), os revestimentos obtidos a partir de banhos nos quais foram empregados estabilizadores que contêm selênio e telúrio, que são elementos do mesmo grupo da classificação periódica do enxofre, apresentam porosidade mais elevada do que revestimentos obtidos com outros tipos de estabilizadores.

Para Duncan (1983), a resistência do NiP não depende somente do teor de fósforo, mas também do tipo de estabilizador empregado, pois estes compostos podem ser co-depositados. Os metais pesados são muito eficientes como estabilizadores. No entanto, em quantidades excessivas, podem acarretar a contaminação dos revestimentos ou até mesmo bloquear as reações de deposição (LIU; GAO; YANG, 2002). A Tabela 2.10 apresenta a taxa de corrosão de seis revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo obtidos a partir de banhos com diferentes estabilizadores (REIDEL, 1991). Por meio dos dados apresentados nesta Tabela, fica evidente que a resistência à corrosão do NiP é afetada pelo tipo de estabilizador empregado, embora os teores de fósforo dos revestimentos sejam diferentes. Isto pode ser evidenciado comparando os revestimentos obtidos pelo processos **A** e **D** que apresentam teores de fósforo semelhantes, mas diferem quanto ao estabilizador utilizado.

Tabela 2.10 – Taxa de corrosão de revestimentos de NiP (25 µm) com diferentes teores de fósforo

Processo¹³	Teor de fósforo (% em massa)	Estabilizador	Taxa de corrosão¹⁴ (µm/ano)
A	10,2	Orgânico	5
B	11,8	Orgânico	7
C	8,3	Cádmio	24
D	10,3	Chumbo	15
E	8,0	Enxofre	15
F	10,4	Chumbo e cádmio	11

FONTE – DUNCAN, 1983.

¹³ Banhos comerciais de NiP.

¹⁴ Taxa de corrosão em água do mar saturada com CO₂.

Além dos dados apresentados na Tabela 2.10, Riedel (1991) apresenta mais alguns dados, a saber:

- os revestimentos **A** e **B** são comerciais e não são apresentados os tipos de estabilizadores utilizados. No entanto, é informado que o revestimento **A** contém um teor de 0,04% de estanho;
- o revestimento **C** contém 0,05% de cádmio;
- o revestimento **D** contém 0,12% de chumbo;
- o revestimento **E** contém 0,13% de enxofre;
- o revestimento **F** contém 0,05% de chumbo e 0,08% de cádmio.

Estes dados complementares levam a algumas considerações, tais como:

- a evidência do efeito dos contaminantes no desempenho do NiP;
- o estanho parece não prejudicar tanto quanto os outros contaminantes;
- para os revestimentos com teor de fósforo por volta de 8%, o cádmio tem um efeito muito prejudicial. No entanto, para revestimentos com teor de fósforo maior (por volta de 10%) o cádmio não apresenta o mesmo efeito prejudicial, embora o revestimento contenha também chumbo. Parece que o efeito simultâneo do cádmio e do chumbo no NiP é melhor do que o efeito de cada um individualmente;
- o efeito do enxofre em revestimentos com teor de fósforo por volta de 8% é semelhante ao efeito do chumbo em revestimentos com teor de fósforo por volta de 10%.

Metais como o vanádio, o tálio, o zinco, o estanho e o tungstênio também podem ser utilizados como estabilizadores. Estes são co-depositados com o NiP formando poliligas com boa resistência à corrosão e baixa porosidade, principalmente quando se adiciona mais do que um destes metais simultaneamente. O teor destes metais no revestimento deve estar, preferencialmente, entre 1,5% e 5% (ZOLLA, 1979). A Tabela 2.11 apresenta a concentração de vanádio, de tálio, de zinco, de estanho e de tungstênio no banho para se obter os teores desejáveis destes metais no revestimento. Nesta Tabela, também são apresentados os teores desejáveis no revestimento e o efeito quando a concentração no banho é excedida.

Tabela 2.11 – Concentração de alguns estabilizadores e teor esperado no revestimento, juntamente com o efeito quando a concentração máxima no banho é excedida

Metal	Concentração no banho (mg/L)¹⁵	Teor (% em massa)	Efeito quando se excede o valor máximo
Tl	20,44 a 61,31	0,05 a 0,4	Aumento da porosidade e fragilidade
V	15,28 a 30,57	0,05 e 1,0	Diminuição da taxa de deposição
Zn	19,62 a 65,39	0,1 e 2,5	Deterioração de algumas propriedades mecânicas como a dureza e a ductilidade
Sn	35,61 a 118,7	0,1 e 2,1	
W	36,77 a 147,1	0,1 e 3,0	

FONTE - ZOLLA, 1979.

Observado os dados da Tabela 2.11 nota-se que:

- a concentração dos elementos estanho e tungstênio e o teor destes no revestimento são maiores quando comparados aos demais. Isto leva a supor que estes elementos:
 - são mais toleráveis no banho;
 - são mais co-depositáveis no NiP;
- a concentração dos elementos tálio e vanádio e o teor destes no revestimento são menores quando comparados aos demais. Isto leva a supor que estes elementos:
 - são menos toleráveis no banho;
 - são menos co-depositáveis no NiP;
- apesar da concentração de zinco ser aproximadamente semelhante à do tálio, seu teor no revestimento é maior do que a do tálio, sendo semelhante aos elementos estanho e tungstênio que estão presentes, no banho, em maior quantidade.

Quando os teores dos estabilizadores, apresentados na Tabela 2.11, forem menores que os respectivos limites inferiores, não se observa nenhum efeito prejudicial ao revestimento e o teor presente no revestimento pode ser considerado desprezível (ZOLLA, 1979).

Para verificar a influência dos metais apresentados na Tabela 2.11 sobre a resistência à corrosão e a porosidade, dez tipos de revestimentos de NiP foram obtidos a partir de banhos padrões (pH 5,5; temperatura de 90°C; 0,09 mol/L íons de

níquel; 0,20 mol/L de hipofosfito; 0,40 mol/L de ácido glicólico e 0,70 mol/L de acetato de amônio). A estes banhos foram adicionados um ou mais metais estabilizadores. A resistência à corrosão e a porosidade destes revestimentos foram avaliadas da seguinte maneira (ZOLLA, 1979):

- resistência à corrosão: imersão dos corpos-de-prova em ácido nítrico concentrado à temperatura de 50°C por 15 min. Depois de lavados e secos, o desempenho dos corpos-de-prova foi visualmente avaliado;
- porosidade: imersão dos corpos-de-prova em uma solução NaCl 3% e H₂O₂ 1,5% por 20 min. Depois de lavados e secos, o desempenho dos corpos-de-prova foi visualmente avaliado.

Na Tabela 2.12, são apresentados os resultados desse estudo. A nota **onze** atribuída representa o melhor desempenho e a nota **um** o pior desempenho. A partir dos dados apresentados nesta Tabela, nota-se que:

- os revestimentos contendo tálio e vanádio possuem maior resistência à corrosão, levando à conclusão de que estes elementos contribuem para o aumento da resistência à corrosão;
- os revestimentos contendo zinco, estanho e o tungstênio possuem menor porosidade, levando à conclusão de que estes elementos contribuem para a redução da porosidade;
- o emprego de mais de um dos metais como estabilizador pode levar à obtenção de revestimentos com maior resistência à corrosão e menor porosidade.

Os íons de cobre também podem ser utilizados como agentes estabilizadores, agindo de maneira a aumentar a estabilidade do banho sem porém diminuir a taxa de deposição. A adição de uma pequena quantidade de íons de cobre no banho de NiP acarreta a obtenção de um liga ternária de Ni-Cu-P. Esta liga apresenta-se lisa, brilhante, sem poros, sem defeitos e com boa resistência à corrosão. Tanto os íons cuprosos (Cu⁺) quanto os íons cúpricos (Cu²⁺) podem ser empregados para que o banho ou o revestimento tenha as propriedades anteriormente apresentadas. No entanto, é preferível a adição de Cu⁺ (GULLA, 1974). Para obter os benefícios da adição de cobre, o banho deve ser isento de cianetos e compostos sulfurados

¹⁵ Na referência, a unidade original da concentração é mol/L.

(GULLA, 1974; WANG; XIAO; DENG, 1992). O desempenho dos revestimentos de NiP contendo cobre melhora com o aumento da espessura da camada depositada, fato que pode ser observado a partir dos dados apresentados na Tabela 2.13.

Tabela 2.12 – Notas atribuídas à resistência à corrosão e à porosidade dos revestimentos de NiP obtidos com a adição de estabilizadores a base de tálio, vanádio, zinco, estanho, tungstênio

Revestimentos ¹⁶	Concentração dos estabilizadores no banho (mg/L)	Notas atribuídas	
		Resistência à corrosão	Porosidade
NiP ¹⁷	-	1	2
NiP com Tl	Tl: 20,44 a 61,31	6	1
NiP com V	V: 15,28 a 30,57	5	4
NiP com Zn	Zn: 19,62 a 65,39	2	8
NiP com Sn	Sn: 35,61 a 118,7	4	8
NiP com W	W: 36,77 a 147,1	4	8
NiP-Tl-V	Tl: 30,66 a 71,53 V: 5,094 a 15,28	7	4
NiP com Tl, V e Zn	Tl: 30,66 a 71,53 V: 5,094 a 15,28 Zn: 19,62 a 65,39	9	8
NiP com Tl, V, Zn e Sn	Tl: 30,66 a 71,53 V: 5,094 a 15,28 Zn: 19,62 a 65,39 Sn: 35,61 a 118,7	9	11
NiP com Tl, V, Zn e W	Tl: 30,66 a 71,53 V: 5,094 a 15,28 Zn: 19,62 a 65,39 W: 36,77 a 147,1	11	11
NiP com Tl, V, Zn, Sn e W	Tl: 30,66 a 71,53 V: 5,094 a 15,28 Zn: 19,62 a 65,39 Sn: 35,63 a 118,7 W: 36,77 a 147,1	11	11

FONTE – ZOLLA, 1979.

¹⁶ Revestimentos obtidos pela deposição durante 60 min. Esta é a única estimativa da espessura depositada.

¹⁷ Revestimento obtido sem adição de nenhum tipo de estabilizador.

Tabela 2.13 – Tempo mínimo para o surgimento de produto de corrosão do substrato de aço em ensaio de exposição à névoa salina de revestimentos de NiP (9% P) com teor de cobre em torno de 3%

Espessura¹⁸ (μm)	Tempo (h)
5,1	48
7,6	96
12,7	240
25,4	500

FONTE – GULLA, 1974.

A co-deposição do cobre é influenciada por três principais fatores, a saber:

- temperatura do banho;
- pH do banho;
- concentração dos íons de cobre no banho.

Com relação à temperatura, tem sido observado que o teor de cobre no revestimento é maior quando o banho opera por volta de 88°C. A influência do pH do banho e a concentração de íons de cobre no banho estão apresentadas nas Figuras 2.16 e 2.17, respectivamente.

É interessante destacar que, no trabalho de Gulla (1974), são apresentadas tabelas com os dados utilizados para obter as Figuras 2.16 e 2.17. Nestas tabelas, verificou-se que, com um banho no qual não foi adicionado compostos a base de cobre, foi obtido um revestimento que apresentava um teor de 0,01% de cobre. Talvez a origem do cobre seja o sulfato de níquel ou hipofosfíto utilizados na preparação do banho.

As normas internacionais ASTM B733, DIN 50 966 e a ISO 4527 apontam o teor de fósforo como sendo um requisito essencial para especificar um revestimento de NiP e os teores dos outros elementos (contaminantes) como sendo opcionais (ASTM, 1997; DIN, 1988; ISO, 2003). No entanto, estas normas trazem metodologias de análise do teor de alguns elementos como o alumínio, o cádmio, o cobalto, o cromo, o cobre, o ferro, o chumbo, o estanho e o zinco¹⁹.

¹⁸ Na referência, a unidade original da espessura é *mil* (milésimo de polegada).

¹⁹ A norma DIN 50 966 faz referência ao uso dos métodos de análise utilizados na ISO 4527 versão de 1987 para determinação da composição química (DIN, 1988).

A versão da norma ISO 4527 de 1987 trazia o teor total tolerável de 0,05% em massa para os contaminantes. Esta versão considerava os seguintes elementos como contaminantes: alumínio, astato, boro, carbono, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, hidrogênio, manganês, molibdênio, nitrogênio, nióbio, chumbo, enxofre, estanho, selênio, silício, antimônio, vanádio e zinco, embora não mencionasse a metodologia para a determinação da concentração de todos estes elementos. Na versão de 2003 da norma ISO 4527, não é feita qualquer menção acerca destes contaminantes. No entanto, sugere o método de ICP para determinar o teor para a determinação dos elementos: alumínio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, chumbo, estanho e zinco, talvez pelo motivo de que estes possam influenciar o desempenho do NiP (ISO, 2003).

Figura 2.16 – Efeito do pH do banho sobre o teor de cobre no revestimento²⁰

FONTE - GULLA, 1974.

²⁰ Dados obtidos a partir de um banho com 200 ppm de Cu^+ e o pH sendo ajustado com hidróxido de amônio.

Figura 2.17 – Efeito da concentração dos íons de Cu^+ e Cu^{2+} sobre o teor de cobre no revestimento
 FONTE - GULLA, 1974.

2.5.1.7 Pós-tratamento: tratamento químico e tratamento térmico

Em geral, o NiP não necessita de um pós-tratamento químico (RIEDEL, 1991). Quando realizado, a cromatização é o pós-tratamento químico mais utilizado, o qual consiste em imergir a peça revestida em uma solução de ácido crômico 1% por aproximadamente 15 min (MALLORY, 1981; WEIL; PARKER, 1990). Este procedimento aumenta significativamente a resistência à corrosão, devida à formação de uma fina camada de cromato de níquel na superfície do revestimento (MALLORY, 1981; SMITH, 1981). Porém, segundo a NACE (1987), a melhora do desempenho do NiP, na realidade, é devida à passivação do substrato exposto pelos poros passantes do revestimento.

Sem dúvida, o tratamento térmico é o principal pós-tratamento, sendo realizado em diferentes temperaturas, períodos e atmosferas. Este é realizado, principalmente, para aumentar a aderência e alterar certas propriedades como a dureza, a ductilidade, a tensão residual, a coersividade magnética, a resistência ao desgaste e a resistência à corrosão (NACE, 1987).

A atmosfera utilizada durante o tratamento pode ser inerte (a vácuo ou contendo nitrogênio) ou oxidante (ar atmosférico). Revestimentos tratados termicamente em

atmosfera oxidante apresentam melhor resistência à corrosão devido à formação de óxidos de níquel fortemente aderidos à superfície. Estes selam os poros e criam uma barreira contínua e passiva à corrosão (NACE, 1987; ASTM, 1997). Deve-se evitar atmosferas contendo H_2 , pois a resistência à corrosão do NiP é prejudicada devido à formação de microtrincas causadas por tensões geradas pela difusão do hidrogênio (PARKER, 1981).

A mudança na coloração da superfície do NiP é a primeira alteração observada quando se realiza o tratamento térmico em atmosfera oxidante. Entre 250°C e 300°C o NiP, inicialmente de cor característica metálica (fosco ou brilhante), torna-se amarelado. Acima de 300°C apresenta vários nuances de azul a laranja devido à formação de óxidos de níquel (PARKER, 1981) e quando tratado, por volta de 600°C e 650°C, torna-se verde. O tratamento em atmosfera inerte pode ser utilizado para evitar a formação de óxidos coloridos (ISO, 2003).

As normas ASTM B733, DIN 50 966 e a ISO 4527 fazem referência, principalmente, aos tratamentos térmicos realizados para:

- alívio de tensões;
- desidrogenação;
- aumento da dureza
- aumento de aderência.

Somente a ISO (2003) cita a influência do tratamento térmico na resistência à corrosão do NiP. De maneira geral, são realizados os seguintes tratamentos térmicos (ASTM, 1987; DIN, 1988; ISO, 2003):

- por volta de 200°C para eliminação de hidrogênio, alívio de tensões e aumento da aderência;
- por volta de 400°C para aumento da dureza;
- acima de 450°C, mais necessariamente entre 500°C e 650°C, para aumento da aderência e aumento da resistência à corrosão.

Nos revestimentos de NiP, o tratamento térmico causa maiores alterações estruturais do que o teor de fósforo. É evidente a transformação estrutural sofrida pelo NiP após certos tratamentos térmicos. Por exemplo, revestimentos com teor de

fósforo entre 10% e 11%, que apresentam estrutura amorfa, depois de tratados à 400°C/1 h, apresentam estrutura cristalina devido à precipitação de Ni_3P .

Como o intuito deste trabalho é estudar o efeito do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão do NiP, o efeito do tratamento térmico sobre outras propriedades do NiP, como por exemplo a dureza, não será discutido.

Para Beer (1983), o tratamento a 200°C melhora a resistência à corrosão do NiP e abaixo de 200°C a resistência não é prejudicada (ISO, 2003). No entanto, entre 250°C e 300°C o NiP sofre grandes alterações estruturais (BEER, 1983). Estas alterações são devidas à precipitação de Ni_3P que se inicia por volta de 220°C (NACE, 1987; ISO, 2003). Devido à precipitação de Ni_3P , os tratamentos realizados entre 250°C e 450°C reduzem significativamente a resistência à corrosão por causa da redução de volume e surgimento de microtrincas (PARKER, 1981; BEER, 1983; RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990). Portanto, os tratamentos realizados para o aumento de dureza do NiP levam à obtenção de revestimentos com baixo desempenho contra corrosão.

Quando o NiP é tratado entre 500°C e 650°C em atmosfera oxidante, a resistência à corrosão é melhorada, pois neste intervalo de temperatura ocorre:

- a formação de um filme protetor e passivo de óxido de níquel, capaz de selar os poros do revestimento;
- a formação de uma camada de interdifusão entre o níquel do revestimento e o ferro do substrato, cuja a espessura é diretamente proporcional à temperatura e ao tempo de tratamento térmico. Esta camada de interdifusão é bastante resistente à corrosão e melhora a aderência do NiP (PARKER, 1981; BEER, 1983). Com a difusão do níquel para o substrato, o revestimento torna-se mais rico em fósforo podendo este migrar para a superfície e reagir com o oxigênio disponível e vir a formar P_2O_5 (PARKER, 1981). Segundo Vojtiskova (1969) *apud* Parker (1981), obtém-se boa resistência à corrosão quando o NiP é tratado acima de 700°C devido à formação de uma espessa camada de interdifusão.

Muitos autores dizem que a realização do tratamento térmico melhora a resistência à corrosão. No entanto, é preciso deixar bem claro em qual temperatura, pois conforme visto, existem tratamentos que prejudicam ao invés de melhorar o desempenho contra a corrosão.

2.6 Avaliação do desempenho do NiP

O desempenho dos revestimentos de NiP pode ser verificado levando em consideração:

- a **porosidade**: referente aos poros passantes, significando que tão logo o revestimento seja exposto ao meio, aparecem produtos de corrosão do substrato;
- a **resistência à corrosão intrínseca**: referente à formação de discontinuidades no revestimento, capazes de expor o substrato seja pela transformação de poros não-passantes a passantes ou pela ocorrência de corrosão localizada do NiP (pites). Para verificar este tipo de desempenho do NiP é imprescindível que seja utilizado um substrato inerte (RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990).

O desempenho do NiP pode ser avaliado por meio de ensaios não-acelerados como exposição atmosférica em certos ambientes ou por meio de ensaios acelerados realizados em laboratório. Os resultados obtidos nos ensaios não-acelerados dão a informação do desempenho do NiP em determinado ambiente real de uso. Os resultados dos ensaios acelerados são, especialmente, recomendados para avaliações comparativas ou controle de qualidade e não existe correlação entre os resultados obtidos nestes dois tipos de ensaios (RIEDEL, 1991).

Nos ensaios acelerados de corrosão, corpos-de-prova são expostos a meios artificiais com características específicas, as quais normalmente os tornam mais agressivos que os meios naturais. Procura-se nestes ensaios, a não ser em alguns casos especiais, acelerar a corrosão e, desta forma, diminuir o tempo de ensaio. Dentre eles, os mais conhecidos e utilizados industrialmente são os que usam uma câmara fechada, dentro da qual os corpos-de-prova são expostos à ação de uma atmosfera artificial específica (exposição à névoa salina ou exposição ao dióxido de enxofre). Os ensaios eletroquímicos também se enquadram como ensaios acelerados de corrosão. No entanto, não são muito utilizados pelas indústrias, embora estes ensaios permitam verificar o desempenho do NiP de maneira mais rápida que os ensaios citados anteriormente.

A maioria dos ensaios acelerados de corrosão é normalizada. No entanto, as normas ASTM B733, DIN 50 966 e ISO 4527 não apresentam plena concordância entre os tipos de ensaios a serem realizados para caracterizar o desempenho do NiP (ASTM, 1997; DIN, 1988; ISO, 2003).

A seguir, serão descritos os ensaios de desempenho do NiP sobre substratos ferrosos sugeridos em cada uma dessas normas.

ASTM B733 (ASTM, 1997)

- Ensaios de porosidade:
 - ferroxil: imersão, durante 30 s, de parte da peça em uma solução contendo 25 g/L de ferricianeto de potássio ($[K_3Fe(CN)_6]$) e 15 g/L de cloreto de sódio a 25°C;
 - imersão em água quente: imersão da peça em água nas condições ambientes de aeração e temperatura. Em seguida, aquecimento da água até ebulição e permanência da peça imersa por 30 min na água em ebulição;
 - imersão em água aerada: imersão da peça por 4 h em água vigorosamente aerada e a $(25 \pm 2)^\circ C$;
- Ensaios de resistência à corrosão: não apresenta nenhum tipo de ensaio.

DIN 50 966 (DIN, 1988)

- Ensaios de porosidade:
 - sugere os ensaios especificados na norma ISO 4527 versão de 1987;
- Ensaios de resistência à corrosão:
 - exposição à névoa salina neutra ou acética;
 - exposição ao dióxido de enxofre 0,2 L ou 2,0 L.

ISO 4527 (ISO, 1987)

- Ensaios de porosidade:
 - ferroxil e imersão em água quente semelhante aos sugeridos pela ASTM B733 (ASTM, 1997);
 - exposição à névoa salina neutra, acética ou cupro-acética;
- Ensaios de resistência à corrosão²¹:
 - perda de massa;
 - eletroquímicos (potencial de pite, polarização linear).

ISO 4527 (ISO, 2003)

²¹ A norma ISO não especifica nenhum tipo de eletrólito.

- Ensaios de porosidade:
 - não faz referência a nenhum ensaio específico;
- Ensaios de resistência à corrosão:
 - exposição à névoa salina neutra, acética ou cupro-acética;
 - nesta versão, nenhum ensaio eletroquímico é apresentado.

É importante comentar que a norma DIN 50 966 (DIN, 1988), possivelmente, fazia referência aos ensaios de porosidade sugeridos na norma ISO 4527 versão 1987. A norma DIN 50 966 ainda está em vigor. No entanto, a norma ISO 4527 possui uma versão atualizada de 2003, a qual, conforme citado, não faz referência de nenhum ensaio específico de porosidade.

O ensaio com ferroxil é muito utilizado, pelas empresas nacionais aplicadoras de NiP, para verificação da porosidade. Conforme mencionado, este ensaio consiste em imergir a peça ou molhar parte desta com solução de ferroxil que, ao entrar em contato com o substrato, começa a corroê-lo, levando à formação de um produto de coloração azul (ferricianeto férrico) caracterizando a presença de poros passantes. Este ensaio evidencia somente a presença de poros passantes devido à corrosão do substrato ser imediata, porém, não contempla os poros não-passantes que também comprometem, de maneira geral, o desempenho do NiP. O ensaio de ferroxil tem uma vantagem em relação aos outros ensaios de porosidade, por exemplo: os equipamentos revestidos com NiP utilizados na exploração de petróleo em águas profundas são grandes de modo a inviabilizar a realização de outros ensaios de porosidade.

Os ensaios de exposição à névoa salina e ao dióxido de enxofre podem também ser realizados para verificar a porosidade do NiP e para alguns autores, o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre é melhor do que o ensaio de exposição à névoa salina (RIEDEL, 1991; GUTZEIT; MAPP, 1956). Segundo Duncan (1986), o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre é mais agressivo que o ensaio de exposição à névoa salina. Desta maneira pode-se ter o resultado da resistência à corrosão em menor tempo quando se adota o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre. A Tabela 2.14 apresenta uma comparação dos períodos de ensaio de exposição à névoa salina e de exposição ao dióxido de enxofre, para verificar a resistência à corrosão mínima requerida para o NiP em diferentes ambientes. A partir desta Tabela,

verifica-se que, para o grau de agressividade extrema, são necessárias 960 h de exposição à névoa salina e apenas 192 h de exposição ao dióxido de enxofre.

Tabela 2.14 – Comparação dos períodos de ensaio de exposição à névoa salina e ao dióxido de enxofre

Grau de corrosividade	Névoa salina neutra (h)	Dióxido de enxofre - 2,0 L (ciclos²²)
Baixo	12	-
Moderado	192	-
Alto	480	4 (96 h)
Extremo	960	8 (192 h)

FONTE - DIN, 1988.

2.6.1 Avaliação do NiP por meio de ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos são empregados, principalmente, para avaliar a qualidade (resistência intrínseca à corrosão) do NiP (PAUNOVIC, 1983; ZELLER; SALVATI, 1994). Porém, também podem ser empregados para avaliar a proteção por barreira (porosidade) (DAS *et al.*, 1997; DUBE; SINGH, 1996). Estes ensaios servem como um método rápido de avaliar a resistência à corrosão em vários meios (ALTURA; MALLORY, 1983). No entanto, são empregados, principalmente, em centros de pesquisa, não sendo utilizados pelas indústrias brasileiras aplicadoras de NiP. Os principais ensaios eletroquímicos empregados para avaliação do NiP são:

- medidas do potencial de corrosão em função do tempo (E_{corr} x tempo);
- curvas de polarização:
 - extrapolação da reta de Tafel para obtenção da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e das constantes de Tafel (anódica e catódica, b_a e b_c respectivamente);
 - polarização linear, também conhecida como resistência de polarização (R_p), para obtenção do i_{corr} a partir da resistência de polarização;

²² Ciclo constituído por 8 h de exposição ao dióxido de enxofre em câmara fechada e 16 h com a câmara aberta em condições ambientais.

- no caso de metais que sofrem passivação, obtenção da densidade de corrente crítica (i_{crit}) e seu potencial correspondente (E_{crit}), da densidade de corrente de passivação (i_p) e do potencial de pite (E_{pite});
- para um estudo apenas qualitativo;
- espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para determinar:
 - a resistência do filme passivo formado na superfície (R_f);
 - a capacitância do filme passivo (C_f);
 - a resistência de transferência de cargas (R_{tc});
 - a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce});
 - a resistência de polarização (R_p);
 - a resistência do eletrólito (R_e).

As principais soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos para avaliar o desempenho dos revestimentos de NiP são:

- soluções salinas (principalmente NaCl);
- soluções alcalinas (principalmente de NaOH);
- soluções ácidas (HCl, H_2SO_4 e HNO_3 diluídos ou soluções salinas contendo CO_2 e H_2S).

Essas soluções podem ser naturalmente aeradas, aeradas borbulhando O_2 , desaeradas com N_2 ou saturadas com H_2S e/ou CO_2 (ALTURA; MALLORY, 1983; RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990; ZELLER, 1991; ZELLER; SALVATI, 1994; BALARAJU; SESHADRI, 1999).

A seguir, serão apresentados e discutidos alguns trabalhos que fizeram uso de técnicas eletroquímicas para estudar o desempenho do NiP. Cabe ressaltar que a grande maioria dos trabalhos consultados estudou a resistência à corrosão de revestimentos de NiP sem tratamento térmico. Os poucos trabalhos encontrados que abordaram revestimentos tratados termicamente, ou realizaram o tratamento em atmosfera inerte, o qual não é um tratamento realizado nos revestimentos de NiP para proteção contra corrosão, ou em atmosfera oxidante, porém por volta de $400^\circ C$, que prejudica drasticamente a resistência à corrosão do NiP. Portanto, não se obteve nenhum dado a cerca da resistência à corrosão, por meio de ensaios eletroquímicos, de revestimentos de NiP tratados termicamente com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão (tratado acima de $600^\circ C$).

Altura e Mallory (1983) obtiveram curvas de polarização anódicas e catódicas do NiP (teor de fósforo por volta de 10%) em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 , as quais estão apresentadas nas Figuras 2.18 e 2.19. A partir destas Figuras, os autores realizaram análises qualitativas e verificaram a existência de:

- uma região ativa entre aproximadamente -0,620 V, ECS e -0,200 V, ECS;
- uma região passiva entre os potenciais de -0,200 V, ECS e 0,284 V, ECS, caracterizada pela formação de um filme passivo na superfície do NiP;
- uma região de transpassivação para potenciais acima de 0,284 V, ECS, na qual, provavelmente, há o início da quebra do filme passivo (possível corrosão localizada).

Figura 2.18 – Curva de polarização anódica do NiP (10% P e 12,5 μ m) em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 . Velocidade de varredura=2 mV/s

FONTE - ALTURA; MALLORY, 1983.

*Figura 2.19 – Curva de polarização catódica do NiP (10% P e 12,5 μm) em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 . Velocidade de varredura = 2 mV/s
 FONTE - ALTURA; MALLORY, 1983.*

Além da análise qualitativa, esses autores determinaram alguns parâmetros eletroquímicos, a saber:

- $E_{\text{corr}} = -0,62 \text{ V, ECS};$
- $i_{\text{corr}} = 2,14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a partir do R_p obtido pelo método de polarização linear e das constantes de Tafel;
- i_{crit} aproximadamente $10^5 \text{ nA}/\text{cm}^2$ que é muito próximo da densidade de corrente de passivação (i_p) ;
- $E_{\text{crit}} = -0,200 \text{ V, ECS};$
- $E_{\text{pite}} = 0,284 \text{ V, ECS}.$

Em relação aos parâmetros eletroquímicos obtidos por Altura e Mallory (1983), vale a pena destacar que os coeficientes de Tafel, para os cálculos de i_{corr} por polarização linear, foram obtidos num trecho ativo das curvas de polarização na qual não se tem uma reta bem definida como pode ser visto nas Figuras 2.18 e 2.19 (o trecho linear não abrange um intervalo de no mínimo uma década).

Por meio de uma análise qualitativa das curvas de polarização do NiP (aproximadamente 10% de fósforo) e de uma liga de Ni, as quais estão apresentadas na Figura 2.20, os autores verificaram que a presença de fósforo aumenta a resistência à corrosão localizada na região de passivação, quando comparado ao níquel puro.

*Figura 2.20 – Curvas de polarização do NiP (10% P e 12,5 μm) e níquel 200 em solução de NaCl 1% desaerada com N_2 . Velocidade de varredura = 2 mV/s
FONTE - ALTURA; MALLORY, 1983.*

Altura e Mallory (1983) também avaliaram, por meio de curvas de polarização, o efeito da presença dos estabilizadores no revestimento de NiP. A Figura 2.21 apresenta as curvas de polarização anódica de três revestimentos de NiP (sem estabilizador e com estabilizadores a base de chumbo e enxofre). Por meio desta Figura, os autores constataram que o revestimento, no qual foi utilizado o estabilizador a base de enxofre, possui maior tendência a sofrer corrosão localizada do que o revestimento obtido no banho estabilizado com chumbo ou sem estabilizador.

*Figura 2.21 – Efeito do tipo de estabilizador sobre a polarização anódica do NiP (10% P e 12,5 μm) em solução de NaCl 1% des aerada com N₂. Velocidade de varredura=2 mV/s
 FONTE - ALTURA; MALLORY, 1983.*

Por meio das curvas de polarização apresentadas na Figura 2.21, os autores constataram que:

- a curva de polarização do revestimento obtido a partir do banho, no qual empregou-se o estabilizador a base de chumbo, assemelha-se à curva do NiP obtido sem estabilizador;
- o E_{crit} do NiP não se altera com a utilização dos diferentes estabilizadores;
- o E_{pite} depende do estabilizador utilizado, sendo menor para o NiP obtido com estabilizador a base de enxofre;
- a utilização de enxofre como estabilizador é prejudicial ao revestimento, pois leva à obtenção de revestimentos mais susceptíveis à corrosão localizada.

Altura e Mallory (1983) verificaram também o efeito da presença de CO₂ e H₂S na solução de NaCl 1% e constataram que:

- a presença do CO₂ aumenta o i_{corr} do NiP;
- a presença de H₂S na solução leva à formação de um filme passivo com propriedade protetora.

Utilizando o método de extrapolação da reta de Tafel, Balaraju e Seshadri (1999) obtiveram os valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono, o níquel eletrodepositado e o NiP (teor de fósforo entre 10% e 11%). Estes dados foram obtidos em solução de NaCl 5% naturalmente aerada e estão apresentados na Tabela 2.15. Por meio desta Tabela, pode-se notar que o NiP apresenta um potencial de corrosão mais nobre que o níquel eletrodepositado e o aço-carbono. O i_{corr} do NiP é, apreciavelmente, menor que o dos outros materiais apresentados.

Tabela 2.15 – E_{corr} e i_{corr} obtidos por extrapolação de Tafel em solução de NaCl 5% naturalmente aerada

Eletrodo	E_{corr} (V, ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Aço-carbono	-0,650	55
Níquel eletrodepositado	-0,610	38
NiP (10% P a 11% P)	-0,320	8

FONTE – BALARAJU; SESHADRI, 1999.

Lo *et al.* (1994) conduziram um estudo para verificar a resistência à corrosão do NiP com diferentes teores de fósforo. A espessura dos revestimentos com teor de fósforo acima de 8% foi de, aproximadamente, 50 μm e para o NiP com 4,8% P foi de 30 μm . Inicialmente, os autores polarizaram catodicamente os corpos-de-prova (-1,5 V, ECS por 10 min) e depois levantaram a curva anódica. Os meios utilizados foram soluções de NaCl 3,5%, neutra e alcalina, desaeradas com N_2 . Estes autores obtiveram as curvas de polarização apresentadas nas Figuras 2.22 e 2.23 e verificaram qualitativamente que:

- o comportamento do NiP é diferente nas soluções de NaCl 3,5% neutra e alcalina;
- com o aumento do teor de fósforo, o E_{corr} é deslocado para regiões menos ativas;
- as densidades de corrente anódicas aumentam rapidamente para potenciais acima do E_{corr} para o revestimento com teor de fósforo de 4,8%. Os autores atribuíram este fato à estrutura microcristalina do revestimento;
- na solução alcalina (pH 10), o E_{corr} aumenta de -0,38 V, ECS para -0,14 V, ECS com o aumento do teor de fósforo de 4,8% para 12,8%;

Figura 2.22 – Curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH=7). Velocidade de varredura = 1 mV/s
 FONTE - LO et al., 1994.

Figura 2.23 – Curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH=10). Velocidade de varredura = 1 mV/s
 FONTE - LO et al., 1994.

- nas soluções neutra e alcalina de NaCl 3,5%, verificaram que as curvas de polarização dos revestimentos com teor de fósforo acima de 4,8% apresentam duas regiões, a saber:
 - região ativa compreendia entre o E_{corr} e aproximadamente 0,2 V, ECS, caracterizada pela dissolução do NiP, na qual a densidade de corrente anódica aumenta lentamente com o aumento do potencial;
 - região transpassiva para potenciais acima de 0,2 V, ECS, na qual o NiP dissolve-se transpassivamente.

Em relação às últimas discussões apresentadas, em alguns casos, nitidamente nota-se a presença de três regiões (exemplo para o NiP com 8% P) e não duas como Lo *et al.* (1994) afirmaram. Estas três regiões seriam:

- uma região ativa como apresentada pelos autores;
- uma região passiva entre aproximadamente -0,2 V, ECS e zero volt (ECS) onde há, provavelmente, a formação de um filme passivo na superfície do NiP;
- uma outra região para potenciais acima de zero volt (ECS), onde se inicia a dissolução do filme passivo (ou talvez corrosão localizada).

Lo *et al.* (1994) comentaram que os revestimentos permaneceram brilhantes e não se detectou a formação de pites. No entanto, os autores não informaram como foi avaliada a presença dos pites. Se esta avaliação foi realizada a olho desarmado, os pites poderiam ser pequenos o suficiente para não serem detectados. Como algumas das curvas de polarização apresentadas (Figuras 2.22 e 2.23) são características da quebra da camada passiva de metais, muito provavelmente, se os autores observassem as superfícies ensaiadas com acessórios de aumento, como lupas ou microscópios, teriam detectado a presença de pites.

Zeller (1991) verificou que o E_{corr} , inicialmente igual a -0,34 V, ECS, de revestimentos de NiP com teor de fósforo entre 10% e 11%, torna-se mais positivo com o passar do tempo em solução de NaCl 5% naturalmente aerada. Após 20 minutos de imersão, o E_{corr} torna-se aproximadamente -0,30 V, ECS e após 25 dias, -0,21 V, ECS. Segundo o autor, durante estas medidas, a superfície do NiP permanece brilhante e sem indícios de formação de pites. Este autor também não cita a maneira com a qual foi inspecionada a presença de pites.

A partir da curva de polarização apresentada na Figura 2.24, Zeller (1991), por extrapolação de Tafel, obteve os parâmetros apresentados na Tabela 2.16.

*Figura 2.24 – Curva de polarização para o NiP (teor de fósforo entre 10% e 11%) em solução de NaCl 5% naturalmente aerada
FONTE - ZELLER, 1991.*

Tabela 2.16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação de Tafel a partir da curva apresentada na Figura 2.24

E_{corr} (V, ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (V/década)	b_c (V/década)
-0,224	0,810	0,204	-0,193

FONTE – ZELLER, 1991.

Em relação às constantes de Tafel da Tabela 2.16, pode-se verificar que os valores obtidos são bastante altos. Isto, provavelmente, se deve ao fato da curva, apresentada na Figura 2.24, não apresentar somente polarização por ativação.

A Figura 2.25 apresenta o potencial de corrosão de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo em função do tempo de imersão em solução de NaOH 50% naturalmente aerada (ZELLER; SALVATI, 1994). Por meio desta Figura, pode-se observar que:

- o potencial do NiP (10% P) pouco se altera com o tempo;
- os revestimentos de NiP com 5% P e 2% P têm seu E_{corr} deslocado para valores mais positivos com o tempo, caracterizando a formação de um filme passivo na superfície do revestimento. No entanto para o NiP 5%, o filme formado começa a perder suas características protetoras a partir de aproximadamente sete dias.

Figura 2.25 – Potencial de corrosão em função do tempo de imersão de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo em solução de NaOH 50%²³ naturalmente aerada
 FONTE - ZELLER; SALVATI, 1994.

Em meio alcalino (NaOH 50% naturalmente aerado), Zeller e Salvati (1994) obtiveram o i_{corr} por meio dos métodos de extrapolação de Tafel, de polarização linear e de espectroscopia de impedância eletroquímica para diferentes revestimentos de níquel, os quais estão apresentados na Tabela 2.17. Por meio destes valores, pode-se observar que o i_{corr} :

²³ Os autores não informam se o eletrodo de calomelano é saturado. Na referência, os teores de fósforo são apresentados em % atômica.

- aumenta, em relação ao Ni puro, com a presença de aproximadamente 2% de fósforo no revestimento;
- diminui para o NiP com aproximadamente 5% de fósforo;
- volta a aumentar para o NiP com 10% de fósforo.

Tabela 2.17 – Taxa de corrosão do NiP, com diferentes teores de fósforo, em NaOH 50% naturalmente aerada

Método	i_{corr} ($\mu\text{A/ano}$)			
	Ni puro	2% P	5% P	10% P
Polarização linear	0,73	2,29	0,70	2,17
Polarização de Tafel	0,71	1,10	0,68	2,67
Impedância	0,69	1,43	0,55	4,35

FONTE – ZELLER; SALVATI, 1994.

Rajam, Rajagopal e Rajagopalan (1990) obtiveram o E_{corr} e i_{corr} , por extrapolação de Tafel, de revestimentos de NiP com diferentes teores de fósforo (espessura de 4,5 μm) em solução de HCl 1 mol/L desaerada com N_2 . A Tabela 2.18 apresenta os dados obtidos por estes autores.

Observando dados da Tabela 2.18, nota-se que o i_{corr} , para os diferentes revestimentos, não apresenta grande diferença. Possivelmente, isto se deve ao fato dos revestimentos terem baixa espessura (4,5 μm) e apresentarem poros. Portanto, segundo os autores, o i_{corr} medido também leva em consideração o substrato. Este fato levou os autores à conclusão de que, para avaliar a resistência intrínseca à corrosão do NiP, deve-se utilizar um substrato inerte. Segundo os autores, os ensaios eletroquímicos são capazes de verificar a presença de poros passantes no NiP quando se obtém os valores de i_{corr} ou de E_{corr} próximos aos valores que seriam do substrato.

Tabela 2.18 – E_{corr} e i_{corr} para revestimentos de NiP em solução de HCl 1 mol/L desaerada

Teor de fósforo (% em massa)	E_{corr}²⁴ (mV, ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
4,5	-355	45
9,0	-380	43
12,5	-365	47
15,5	-360	45,5

FONTE – RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990.

Zeller (1991) realizou ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para verificar o desempenho de revestimentos de NiP, com teor de fósforo entre 10% P e 11% P e espessura entre 50 μm e 60 μm , em solução de NaCl 5% naturalmente aerada. Os espectros de impedância foram obtidos em função do tempo de imersão e o intervalo de frequência utilizado foi de 10^5 Hz a 5×10^{-2} Hz. Nas Figuras 2.26 e 2.27, estão apresentados os diagramas de Bode obtidos. O autor mediu o potencial de corrosão antes e após as medidas de impedância e observou que o potencial quase não variou. Isto leva a considerar os espectros coerentes, pois a obtenção de bons espectros de impedância não devem acarretar grandes alterações no sistema. No entanto, o autor, com base nos espectros de impedância, fez algumas considerações um tanto equivocadas, a saber:

- comenta a existência de um filme passivo na superfície do NiP. No entanto, ao interpretar os espectros não o considera. O autor considera apenas a reação de transferência de carga e afirma haver apenas uma constante de tempo a qual se refere a esta reação. No entanto, ao observar a Figura 2.27 (Bode – ângulo de fase) verifica-se que o espectro é bastante achatado para o ângulo de fase próximo a -90° e, na região de baixas frequências (menor que 10^{+1} Hz), parece haver um desvio das curvas, o que leva a imaginar a existência de uma sobreposição de espectros;

²⁴ Os valores de E_{corr} na referência original são positivos. Portanto, como estes potenciais, segundo os autores, são relativos ao substrato, os valores devem ser, provavelmente, negativos.

Figura 2.26 – Diagrama de Bode – módulo de Z para o NiP (10% P a 11% P) em função do tempo de imersão em NaCl 5%²⁵
 FONTE – ZELLER, 1991.

Figura 2.27 – Diagrama de Bode – ângulo de fase para o NiP (10% P a 11% P) em função do tempo de imersão em NaCl 5%²⁶
 FONTE – ZELLER, 1991.

²⁵ Na referência, o tempo de imersão é dado em dias. Os tempos de imersão de alguns espectros não puderam ser identificados, pois não se conseguiu diferenciá-los.

²⁶ Idem nota 26.

- não apresenta nenhum circuito equivalente para o sistema estudado, mas leva à conclusão de que são consideradas apenas a resistência do eletrólito (R_e), a resistência de transferência de carga (R_{tc}) e a capacitância da dupla camada (C_{dc}), pois a partir de programas computacionais, o autor, obteve somente estes elementos. As constantes de Tafel, obtidas por meio de curvas de polarização, juntamente com os valores R_{tc} e C_{dc} foram utilizadas para calcular a taxa de corrosão do NiP em função do tempo de imersão.

Zeller e Salvati (1994) cometeram os mesmos tipos de equívocos que Zeller (1991) ao estudarem o desempenho de revestimentos de NiP em solução de NaOH 50% naturalmente aerada por meio de impedância. Estes autores até consideraram a formação do filme passivo. No entanto, não o consideraram ao propor um circuito equivalente e ao interpretar os dados de impedância.

Lo *et al.* (1994) verificaram a resistência à corrosão de revestimentos de NiP, sem tratamento térmico, em solução de NaCl 3,5% desaerada, com pH 7 e 10, por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores obtiveram os dados de impedância aplicando frequências de 10^{-3} Hz a 10^5 Hz com perturbação de 10 mV. As Figuras 2.28 e 2.29 apresentam os diagramas de Bode obtidos para o pH 7 e as Figuras 2.30 e 2.31 para o pH 10.

Por meio das Figuras 2.29 e 2.31, os autores constataram a presença de dois máximos (em módulo), um na região de 10 Hz e outro por volta de 0,02 Hz, os quais variam um pouco dependendo do teor de fósforo. Este fato, implica na existência de duas constantes de tempo, ou seja, o sistema apresenta dois capacitores, um referente ao filme passivo formado na superfície do NiP e outro à dupla camada elétrica.

Com base nos resultados obtidos, apresentados nas Figuras 2.28 a 2.31, Lo *et al.* (1994) propuseram o circuito equivalente ao sistema, o qual é mostrado na Figura 2.32 onde:

- R_e é a resistência do eletrólito;
- R_f é a resistência do filme passivo;
- R_{tc} é a resistência associada à reação de transferência de carga;
- C_f é a capacitância do filme passivo;
- C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica.

Figura 2.28 – Diagrama de Bode – módulo de impedância para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 7; 50 μm para os NiP > 4,8%P e 30 μm para o NiP 4,8%P
 FONTE - LO et al., 1994.

Figura 2.29 – Representação de Bode – ângulo de fase para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 7; 50 μm para os NiP > 4,8%P e 30 μm para o NiP 4,8%P
 FONTE - LO et al., 1994.

Figura 2.30 – Diagrama de Bode – módulo de impedância para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 10; 50 μm para os NiP > 4,8%P e 30 μm para o NiP 4,8%P
 FONTE - LO et al., 1994.

Figura 2.31 – Representação de Bode – ângulo de fase para o NiP com diferentes teores de fósforo em solução desaerada de NaCl 3,5% de pH 10; 50 μm para os NiP > 4,8%P e 30 μm para o NiP 4,8%P
 FONTE – LO et al., 1994.

Figura 2.32 - Circuito equivalente para os revestimentos de NiP em solução de NaCl 3,5% desaerada
 FONTE - LO et al., 1994.

A partir do circuito apresentado na Figura 2.32, os autores simularam espectros de impedância, por meio de recursos computacionais, as quais se assemelharam bastante aos resultados experimentais como pode ser visto na Figura 2.33. A partir destas curvas, os autores obtiveram R_f , C_f , R_{tc} , C_{dc} e a resistência de polarização (R_p , sendo esta a soma de R_f e R_{tc}) que estão apresentadas na Tabela 2.19.

Figura 2.33 – Ajuste dos diagramas de Bode obtidos para o NiP (12,8%) em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH 10) e a curva simulada
 FONTE - LO et al., 1994.

Tabela 2.19 – Parâmetros eletroquímicos estimados para cada cm² de área dos revestimentos de NiP em solução de NaCl 3,5% desaerada (pH 7 e 10)

pH	% P	R _f (Ω)	C _f (μF)	R _{tc} (Ω)	C _{dc} (μF)	R _p (Ω)
7	12,8	14 242	26,0	11 141	180,4	25 383
	11,0	11 215	27,8	7 315	679,4	18 530
	8,0	6 375	22,1	7 926	665,8	14 301
	4,8	1 257	43,9	7 185	51,3	8 442
10	12,8	15 927	25,2	11 617	402,3	27 544
	11,0	15 159	21,2	8 039	1 058,0	23 198
	8,0	6 572	30,8	6 925	628,1	13 467
	4,8	1 178	16,5	6 823	19,7	80 01

FONTE – LO *et al.*, 1994.

Por meio dos dados apresentados na Tabela 2.19, os autores constataram que:

- o NiP apresenta comportamento diferenciado que depende do teor de fósforo;
- o comportamento do NiP, nas soluções neutras e alcalinas, é um pouco diferente;
- o teor de fósforo tem grande influência sobre a R_f e C_f. O R_f aumenta e o C_f diminui com o aumento do teor de fósforo. Este efeito é um pouco mais pronunciado em meio alcalino. Isto indica que as características do filme passivo melhoram com o aumento do teor de fósforo, fato este não comentado pelos autores;
- a R_{tc} aumenta com o aumento do teor de fósforo;
- a C_{dc} também aumenta com o aumento do teor de fósforo de 4,8% até 11%. Para o teor de 12,8%, observa-se uma acentuada redução;
- a R_p aumenta com o aumento do teor de fósforo. Na Figura 2.34, é apresentada a R_p em função do teor de fósforo dos revestimentos de NiP em solução de NaCl 3,5% desaerada em pH neutro e alcalino. Por meio desta Figura, pode-se evidenciar o aumento de R_p, conseqüentemente aumento da resistência à corrosão, com o aumento do teor de fósforo.

Figura 2.34 – Efeito do teor de fósforo sobre R_p de revestimentos de NiP em solução de NaCl 3,5% des aerada em pH 7 e 10
 FONTE - LO et al., 1994.

Com este último trabalho, fica claro que a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é muito útil para estudar a resistência intrínseca do NiP.

2.7 Estatística

Quando se têm muitos dados históricos de um determinado processo, é interessante o uso de ferramentas estatísticas para tratar estes dados e assim obter informações de maneira ordenada e clara. Em pesquisas, o planejamento de experimentos torna mais confiáveis as ferramentas estatísticas, levando a conclusões mais precisas.

Muitas vezes, nos meios industriais e acadêmicos, surgem situações problemáticas, para as quais se tem o interesse de verificar propriedades que são afetadas por alguns fatores, surgindo alguns questionamentos:

- quais os principais fatores que influenciam as propriedades de interesse?
- como investigar os efeitos de todos os fatores sobre as propriedades?
- como minimizar o trabalho e o custo dos experimentos?
- como melhorar as propriedades?

Quando não se utilizam ferramentas estatísticas como o planejamento e otimização de experimentos, as pesquisas realizadas para responder tais questionamentos, muitas vezes, têm alto custo e são demoradas. Por meio dos recursos estatísticos, as respostas aos questionamentos são obtidas em etapas, sendo a determinação dos principais fatores a primeira resposta a ser obtida.

Neste estudo, as ferramentas estatísticas foram empregadas com o objetivo de selecionar os principais fatores que influenciam o desempenho dos revestimentos de NiP aplicados sobre equipamentos utilizados na exploração de petróleo em águas profundas. E posteriormente, para propor modelos empíricos para obtenção de revestimentos com boa ação protetora.

Para melhor entendimento das ferramentas utilizadas, é interessante o conhecimento de algumas definições, a saber:

- **variáveis dependentes:** são as **respostas** das propriedades de interesse, também chamadas de variáveis de saída, por exemplo rendimento de uma reação química;
- **variáveis independentes:** são os **fatores** ou **parâmetros** que influenciam a resposta, também chamadas de variáveis de entrada, por exemplo a temperatura e a concentração de reagentes em uma reação química;
- **níveis:** são os valores dos fatores a serem estudados, cada valor escolhido representa um nível;
- **variáveis discretas:** são os fatores que podem assumir apenas determinados níveis;
- **variáveis contínuas:** são as variáveis que, entre dois níveis, podem assumir quaisquer valores;
- **codificação das variáveis independentes:** para simplificar o planejamento e a análise estatística, é conveniente codificar os fatores em um sistema de coordenadas adimensionais. Por exemplo, quando se têm os níveis de temperatura de 20°C e de 80°C. Para o nível mais baixo (20°C), é dado o valor **codificado -1** e, para o nível mais alto (80°C), o valor **codificado +1**. Para o valor médio entre o menor e maior nível (50°C)²⁷, é estabelecido o valor **codificado 0**. De maneira geral, a codificação dos fatores é dada pela eq.(2.6):

²⁷ $(20^{\circ}\text{C}+80^{\circ}\text{C})/2=50^{\circ}\text{C}$

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{(\Delta z_i / 2)} \quad (2.6)$$

onde x_i é o valor codificado, z_i é o valor original da variável, z_i^0 é o valor médio entre o maior e o menor valor original e Δz_i é a diferença entre o maior e o menor valor original;

- **delineamento de experimentos:** é a seqüência dos experimentos a serem realizados, obtida por ferramentas de planejamento de experimentos, na qual são incluídas combinações dos níveis dos fatores a serem estudados;
- **aleatorização:** realização dos experimentos em uma seqüência puramente casual. Este procedimento aumenta a probabilidade de eliminação dos efeitos das variáveis não consideradas e melhora a análise dos resultados;
- **fatores significativos:** fatores que têm maior influência sobre as respostas;
- **fatores não-significativos:** fatores que, dentro dos intervalos considerados, não apresentam efeito significativo sobre as respostas.

2.7.1 Seleção de fatores

Já foi comentado anteriormente, que a seleção dos fatores significativos é uma das primeiras etapas para a otimização de um processo. Neste contexto, serão abordadas duas ferramentas estatísticas de seleção de fatores: planejamentos fatoriais (completos e fracionários) e melhores subconjuntos de regressão.

2.7.1.1 Planejamento fatorial

Sem sombra de dúvidas, a etapa mais importante de um planejamento estatístico é projetar os experimentos capazes de fornecer as informações necessárias, porém, antes de qualquer coisa, é preciso ter um conhecimento prévio do processo.

O planejamento fatorial permite uma combinação dos fatores em todos os níveis considerados, obtendo-se a análise de um fator, sujeito a todas as combinações dos demais fatores (método multivariado). O planejamento fatorial é útil para medir os efeitos ou influências de um ou mais fatores e é a única maneira de se prever interações entre os fatores (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Os planejamentos fatoriais, considerando k fatores com n níveis, são representados por n^k . Por exemplo, tendo dois fatores ($k=2$) com dois níveis ($n=2$), tem-se um planejamento 2^2 e o número de experimentos é igual a quatro. Tendo três níveis ($k=3$) ao invés de dois, o experimento seria 3^2 e número de experimentos igual a nove. Denomina-se **planejamento fatorial simétrico**, aquele em que todos os fatores possuem o mesmo número de níveis e o número de experimentos é calculado como apresentado anteriormente. Quando os fatores apresentam número de níveis diferentes, tem-se um **planejamento fatorial assimétrico**. Para este tipo de planejamento o número de experimentos totais é dado da seguinte maneira: tendo-se três fatores ($k=3$), dois fatores com dois níveis ($n=2$) e um fator com três níveis ($n=3$) o número de experimentos será igual a $2^2 \times 3^1 = 12$.

Quando se realizam todos os experimentos de um planejamento fatorial é dito que se tem um **planejamento fatorial completo**. Por exemplo, para um planejamento 2^5 são necessários 32 experimentos. No entanto, percebe-se que, nos planejamentos fatoriais, o número de experimentos cresce exponencialmente com o aumento do número de fatores e de níveis tornando-se, muitas vezes, inviável a realização de todos os experimentos de um planejamento fatorial completo. Para contornar esta situação, realiza-se um **planejamento fatorial fracionário** que visa, principalmente, reduzir o número de experimentos de modo a realizar apenas uma fração do número de experimentos do planejamento fatorial completo. Por exemplo, quando se pretende verificar o efeito de cinco fatores com dois níveis (2^5 , 32 experimentos), pelo método fatorial fracionário pode-se realizar apenas 16 ou 8 experimentos (metade ou um quarto do número total de experimentos do fatorial completo 2^5). É importante informar que a redução do número de experimentos traz como consequência o **confundimento** entre efeitos principais e interações ou entre somente interações. Este confundimento, em alguns planejamentos fatoriais fracionários, não permite determinar os efeitos e as interações separadamente devido ao número reduzido de experimentos, o que em linguagem estatística significa dizer “devido à falta de graus de liberdade”. No entanto, é possível realizar uma fração de experimentos a qual possua um número de experimentos suficientes para estimar, no mínimo, os efeitos principais sem confundimentos com as interações entre dois fatores, pois os efeitos entre mais de dois fatores são hierarquicamente menos

significativos, a ponto de poderem ser desprezados (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

A seguir, serão abordados os conceitos básicos para o entendimento dos planejamentos fatoriais simétricos completos de fatores com dois níveis, estes conceitos podem ser facilmente aplicados a qualquer fatorial completo ou fracionário (simétricos ou assimétricos).

Escolha dos fatores e níveis

A escolha dos fatores e dos níveis a serem estudados é a primeira fase de um planejamento fatorial. Nesta fase, o conhecimento do processo a ser estudado é de extrema importância para que seja escolhido, principalmente, um intervalo abrangente entre os níveis. No entanto, não tão extenso de maneira que não seja sensível o efeito.

Delineamento de experimentos

Para se obter a sequência de experimentos a ser realizada, obtida a partir de um planejamento fatorial completo 2^3 , por exemplo, necessita-se de oito experimentos. A Tabela 2.20 apresenta o delineamento dos experimentos para este planejamento.

Tabela 2.20 – Delineamento de experimentos para um planejamento fatorial completo 2^3

Experimentos	Fatores			Resposta
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7	-1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	y_8

Normalmente, costuma-se identificar o nível mais baixo e mais alto de um fator por **-1** e **+1**, respectivamente, conforme o procedimento de codificação das variáveis

contínuas apresentadas anteriormente. Por exemplo, o **experimento 1** consiste em ser realizado nos níveis mais baixos dos três fatores. Os delineamentos de experimentos são facilmente obtidos a partir dos programas estatísticos.

Análise das respostas

Sendo obtidas as repostas a partir do delineamento de experimentos, apresentado na Tabela 2.20, por exemplo, inicia-se a análise dos resultados de maneira a estimar os efeitos e as interações.

O efeito de cada fator, denominado **efeito principal**, é a diferença entre a média das respostas dos experimentos no nível mais alto ($\bar{y}_+$) e a média das respostas do nível mais baixo ($\bar{y}_-$):

$$\text{Efeito principal} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (2.7)$$

Por exemplo, para o cálculo do efeito do x_1 , tem-se as respostas y_2, y_4, y_6, y_8 quando o **Fator 1** está no **nível mais alto (+1)** e y_1, y_3, y_5, y_7 quando no **nível mais baixo (-1)** Portanto, o efeito principal do **Fator 1** é dado por:

$$\text{efeito principal } (x_1) = \frac{(y_2 + y_4 + y_6 + y_8)}{4} - \frac{(y_1 + y_3 + y_5 + y_7)}{4} \quad (2.8)$$

Para calcular a **interação** entre dois fatores é necessário multiplicar os sinais dos fatores em questão e depois realizar os cálculos como anteriormente apresentado para o efeito principal. Por exemplo, para determinar o efeito de interação entre os fatores x_1 e x_2 da Tabela 2.20, multiplica-se os sinais de cada fator e obtém-se uma nova coluna de sinais para a interação, como apresentado na Tabela 2.21. Semelhante ao cálculo apresentado na eq.(2.7), determina-se o efeito de interação como apresentado na eq.(2.9):

$$\text{Interação } (x_1, x_2) = \frac{(y_1 + y_4 + y_5 + y_8)}{4} - \frac{(y_2 + y_3 + y_6 + y_7)}{4} \quad (2.9)$$

Tabela 2.21 – Sinais para a interação entre os fatores x_1 e x_2

Experimentos	Fatores		Interação x_1 e x_2	Resposta
	x_1	x_2		
1	-1	-1	+1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	+1	y_4
5	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	-1	y_6
7	-1	+1	-1	y_7
8	+1	+1	+1	y_8

Interpretação dos sinais dos efeitos e das interações

Se o efeito principal de um determinado fator tiver sinal positivo, isto significa que, se forem alteradas as condições experimentais do nível mais baixo para o mais alto, há um acréscimo no valor da resposta (aumento de rendimento de uma reação, por exemplo). Porém, se o sinal do efeito for negativo, realizando o mesmo procedimento da alteração dos níveis de um fator, como apresentado anteriormente, há um decréscimo do valor da resposta (diminuição do rendimento).

Os sinais das interações devem ser considerados da seguinte maneira:

- **positivo:** se os fatores considerados têm o mesmo sinal, ambos têm sinal positivo ou negativo. Por exemplo, um efeito de interação temperatura/concentração de reagentes sobre a velocidade de reação é positiva, isto significa que se obtém maiores velocidades com o aumento ou diminuição, concomitante, da temperatura e da concentração;
- **negativo:** se os fatores considerados têm sinais trocados, ou seja, um fator é positivo e outro negativo. Para que a influência, neste caso, seja positiva, os fatores devem ter sinais diferentes (se um fator estiver em um nível baixo, com sinal negativo, o outro deverá estar em um nível alto, com sinal positivo).

A partir dos maiores valores absolutos dos efeitos principais e de interações, são determinados os efeitos significativos à resposta. Quando há possibilidade de se realizar experimentos em replicatas é possível aplicar o teste de hipóteses para

verificar a significância dos efeitos e das interações. Os programas *STATISTICA*® Release 5.1 e o *MINITAB*™ Release 13.0 utilizam o **estimador p** como resposta do teste de hipótese nula (hipótese de que o fator não seja significativo). Quando o valor de p de um efeito ou interação é menor ou igual ao nível de significância²⁸ (α), rejeita-se a hipótese nula, ou seja, o efeito ou interação é dito ser significativo. Se o valor de p for maior que α aceita-se a hipótese nula, ou seja, o efeito ou interação não é significativo.

2.7.1.2 Seleção de fatores – melhores subconjuntos

A seleção de fatores é uma ferramenta valiosa em análise de dados, particularmente nas fases preliminares de elaboração de um modelo empírico. Pode-se citar duas ocasiões nas quais a seleção de fatores por meio dos melhores subconjuntos é utilizada:

- quando se tem um número muito grande de variáveis e mesmo com um planejamento fatorial fracionário, o número de experimentos é muito grande;
- quando se têm respostas de um processo em que foram registrados os valores de um grande número de variáveis contínuas e se deseja identificar os principais fatores que influenciam o processo.

Neste contexto, os melhores subconjuntos de regressão podem ser utilizados, com segurança, na seleção dos grupos de fatores mais significativos por seus efeitos lineares²⁹, pois não se necessita de um planejamento prévio de experimentos e pode ser aplicado, principalmente, quando os fatores estudados são, em sua grande maioria, variáveis contínuas (HOCKING, 1976).

O método dos melhores subconjuntos de regressão geralmente é realizado por programas estatísticos. Neste método, é estimado um grande número de regressões lineares múltiplas, as quais são consideradas grupos com diferentes números de fatores. Desta maneira, seleciona-se o menor grupo de fatores que cumpre, de melhor forma, o critério dos mínimos quadrados. Para selecionar o melhor grupo de fatores, os seguintes parâmetros estatísticos são empregados:

²⁸ Um valor do nível de significância freqüentemente usado é 0,05.

²⁹ Regressão linear será abordada com mais detalhes no item 2.7.2.

- **coeficiente de correlação ajustado** (R^2_{ajustado}): normalmente, para verificar a qualidade do ajuste de um modelo obtido por regressão utiliza-se o coeficiente de correlação R^2 . No entanto, no método dos melhores subconjuntos utiliza-se o R^2_{ajustado} , pois se compara o ajuste de modelos com números de fatores diferentes (HOCKING, 1976);
- **C_p de Mallows** (C_p): que é determinado pela eq.(2.10):

$$C_p = (SQE_p / MQE_m) - (r - 2p') \quad (2.10)$$

onde SQE_p é a soma quadrática do erro do modelo proposto considerando os p' fatores contidos no modelo, MQE_m é a média quadrática do erro do modelo proposto por todos os m fatores; r é o número de experimentos realizados e p' é o número de fatores considerados no modelo proposto pelo método dos melhores subconjuntos.

O melhor subconjunto de regressão corresponde ao grupo de fatores que apresenta:

- o valor de R^2_{ajustado} mais próximo de um;
- o C_p de menor valor e mais próximo do número de fatores inclusos na regressão. Portanto, o valor de C_p não pode ser negativo. Quando o valor de C_p é muito maior que o número de fatores utilizados na regressão, tem-se grande falta de ajuste do modelo. Quando o valor de C_p é menor que o número de fatores, supõe-se que o erro da regressão, com os fatores selecionados, pode ser considerado menor que o erro para a regressão empregando todos os fatores (MALLOWS, 1973; NETER; WASSERMAN; KUTNER, 1983; RONCHETTI; STAUDTE, 1994);
- ou então, quando as considerações apresentadas anteriormente não são obtidas, pode-se considerar o subconjunto que possui o valor de C_p mais próximo de zero (BREYFOGLE, 1999).

2.7.2 *Análise de regressão*

A análise de regressão é uma ferramenta estatística utilizada para se obter uma relação entre a variável dependente (resposta) e as variáveis independentes

(fatores)³⁰. De maneira geral, a análise da regressão fornece modelos que podem descrever, controlar ou prever um certo processo.

O modelo obtido pela regressão nada mais é do que uma representação algébrica que descreve a relação entre as respostas e os fatores, sendo a regressão ajustada pelos método de mínimos quadrados. De maneira geral, um modelo obtido por regressão pode ser representado por:

$$y = \beta_0 + \beta_1.x_1 + \beta_2.x_2 + \varepsilon \quad (2.12)$$

onde y é a resposta, x_1 e x_2 são os fatores, ε é o erro associado à determinação experimental e β_0 , β_1 e β_2 são os coeficientes do modelo.

Se forem consideradas as interações, o modelo pode ser reescrito como:

$$y = \beta_0 + \beta_1.x_1 + \beta_2.x_2 + \beta_{12}.x_1.x_2 + \varepsilon \quad (2.13)$$

onde β_{12} corresponde ao coeficiente da interação entre os fatores x_1 e x_2 .

Para um modelo obtido a partir de um planejamento fatorial, β_0 corresponde ao valor da média das respostas e os outros coeficientes correspondem à metade do respectivo fator ou interação de fatores.

Para verificar a qualidade do ajuste do modelo às respostas, determina-se o resíduo que é a diferença entre o valor da resposta observada e o valor de resposta prevista pelo modelo. Quanto menor e mais próximo de zero for o resíduo, melhor é o ajuste do modelo. A verificação do ajuste do modelo também poder ser feita pela análise de variância (ANOVA). Porém, para a obtenção de informações e modelos mais precisos é interessante a realização de replicatas de alguns experimentos (NETER; WASSERMAN; KUTNER, 1983; BOX; HUNTER; HUNTER, 1978, NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Os modelos empíricos, muitas vezes, são representados por meio de gráficos de superfície de respostas ou curvas de nível que são gráficos tridimensionais entre a resposta e dois fatores. Geralmente, os programas estatísticos, como o *STATISTICA*[®]

³⁰ Chama-se regressão linear múltipla quando se considera dois ou mais fatores.

Release 5.1 e o *MINITABTM Release 13.0*, possuem este recurso para a representação dos modelos empíricos.

CAPÍTULO TERCEIRO

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Seleção dos fatores influenciadores do desempenho do NiP

Com base na revisão bibliográfica e nas discussões realizadas com os técnicos das empresas nacionais dos setores de aplicação de NiP e exploração de petróleo, foram selecionados sete fatores que, potencialmente, influenciam o desempenho do NiP. Na Tabela 3.1, são apresentados os fatores e os níveis selecionados.

Tabela 3.1 – Fatores e níveis selecionados para o estudo do desempenho do NiP

Fatores	Níveis			
	1	2	3	4
Tipo de substrato (aço COPANT)	1020	4140	-	-
Estado superficial do substrato (rugosidade)	Usinado	Jateado	-	-
Idade do banho (MTO)	1,5 a 2,5	4,5 a 5,5	-	-
Teor de fósforo (% em massa)	7 a 9,5	9,6 a 12	-	-
Origem do banho (formulações)	Processo A	Processo B	Processo C	-
Espessura (μm)	50	75	100	-
Tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}/10\text{ h}$)	Sem tratamento	200	600	650

Os fatores e níveis foram selecionados com o objetivo de esclarecer as dúvidas quanto suas influências na obtenção de revestimentos de NiP com boa proteção contra corrosão. Tais fatores foram selecionados pelas seguintes razões:

- **tipo do substrato:** como verificado na literatura, o desempenho do NiP parece ser influenciado pelo substrato, por esta razão, optou-se em verificar o desempenho dos revestimentos de NiP aplicados sobre o aço-carbono e aço baixa

liga. Os aços COPANT 1020 e COPANT 4140³¹ foram selecionados devido ao fato de serem os principais materiais empregados na confecção dos equipamentos utilizados na exploração de petróleo em águas profundas;

- **estado superficial do substrato (rugosidade):** na literatura foram encontradas poucas citações da influência do estado superficial do substrato. No entanto, o estado superficial do substrato foi considerado devido ao fato de que algumas partes dos equipamentos utilizados na exploração de petróleo são jateadas com microesferas de vidro antes da limpeza química do substrato. Por esta razão, adotaram-se os níveis **usinado** (como recebido ou não-jateado) e **jateado** com microesferas de vidro;
- **teor de fósforo:** atualmente, a indústria nacional de exploração de petróleo exige revestimentos de NiP com alto teor de fósforo, entre 10% e 13% (PETROBRAS, 2002). Na literatura, é consenso que a resistência intrínseca à corrosão do NiP aumenta com o aumento do teor de fósforo, porém é importante saber se isto também se aplica com relação à ação protetora como barreira (porosidade) e, de maneira geral, sobre o desempenho do NiP. Por esta razão, optou-se em considerar o teor de fósforo com níveis de 7% a 9,5% (médio fósforo) e de 9,6% a 12% (alto fósforo). O médio fósforo foi escolhido com o objetivo de comparar o seu desempenho com o alto fósforo, pois os revestimentos com médio teor de fósforo são economicamente mais atrativos que os revestimentos alto fósforo por possuírem maior taxa de deposição;
- **origem do banho (processo):** na literatura, é citada a grande influência da composição dos banhos (especialmente do teor dos aditivos e das impurezas). Por esta razão, resolveu-se adotar a origem do banho como uma maneira indireta de verificar tais efeitos. Adotaram-se três níveis (três banhos comerciais diferentes), pois considerou-se que os banhos escolhidos possuem mesma formulação básica contendo sulfato de níquel e hipofosfíto de sódio, que muitas vezes são adquiridas de um mesmo fornecedor, porém diferenciam-se quanto aos aditivos específicos que cada empresa utiliza e, por consequência, os revestimentos

³¹ A composição nominal dos aços COPANT 1020 e COPANT 4140 são correspondentes à composição nominal dos aços AISI G1020 e AISI G4140, respectivamente (ASM, 1978).

obtidos diferenciar-se-iam quanto aos contaminantes incorporados no depósito de NiP;

- **idade do banho:** na literatura, foram encontradas poucas citações sobre a influência da idade do banho sobre o desempenho do NiP. A indústria nacional de exploração de petróleo especifica que a idade dos banhos não deve ser superior a 5 MTO devido aos seguintes fatos:
 - banhos com MTO superior a 5 acarretam a elevação do teor de fósforo no revestimento, porém não na forma de fósforo elementar, que é desejada, mas na forma de ortofosfito;
 - para a determinação da composição química dos revestimentos de NiP, deve-se utilizar banhos com, no máximo, 3 MTO e a composição obtida é representativa para banhos de até 5 MTO (PETROBRAS, 2002).

Com o intuito de verificar o efeito da idade do banho sobre o desempenho do NiP, foram selecionados banhos com MTO entre 1,5 a 2,5 (considerados banhos novos) e entre 4,5 a 5,5 (considerados banhos velhos, no final da vida útil);

- **espessura:** na literatura, principalmente nas normas internacionais ISO 4527, ASTM B733 e DIN 50 966, não há um consenso sobre a espessura de NiP a ser adotada para a proteção contra corrosão em condições de extrema agressividade como as condições de exploração de petróleo em águas profundas (ISO, 1987; ASTM, 1997; DIN, 1988). Por esta razão, resolveu-se incluir a espessura como um fator, sendo escolhidos três níveis: 50 μm , 75 μm e 100 μm . As espessuras de 75 μm e 100 μm foram escolhidas porque são exigidas atualmente pela indústria nacional de exploração de petróleo (PETROBRAS, 2002). Incluiu-se a espessura mais baixa de 50 μm para verificar a necessidade de aplicação de 75 μm ou 100 μm , uma vez que o custo da aplicação do NiP pode ser reduzido se a espessura mais baixa garantir boa ação protetora. Convém citar que durante a elaboração do planejamento dos experimentos, as normas vigentes de especificação dos revestimentos de NiP ainda não sugeriam a espessura de 125 μm para a condição de agressividade extrema (ISO, 2003);
- **tratamento térmico (TT):** conforme citado no item 2.5.1.5, o NiP sofre muitas alterações em suas propriedades devido ao tratamento térmico. Por este motivo, o

tratamento térmico foi considerado como um fator com quatro níveis: sem tratamento térmico, 200°C/10 h, 600°C/10 h e 650°C/10 h. Atualmente, a indústria nacional de exploração de petróleo exige que os revestimentos de NiP sejam tratados termicamente por volta de 610°C quando aplicados sobre aço baixa liga e 650°C quando aplicados sobre aço-carbono (PETROBRAS, 2002). Adotou-se o tratamento térmico de 650°C com o objetivo de verificar se o desempenho do NiP, quando aplicado sobre aço baixa liga, é melhorado com o aumento da temperatura devido à formação de uma camada de interdifusão maior. O tratamento à temperatura de 600°C foi adotado com o objetivo de verificar se o desempenho do NiP, aplicado sobre aço baixa liga e aço-carbono, é similar ao desempenho dos revestimentos tratados a temperaturas maiores significando redução de custos. O tratamento de 200°C foi considerado, pois na literatura é citado como um tratamento no qual o desempenho do NiP é melhorado. A condição sem tratamento térmico foi incluída para comparar o desempenho dos revestimentos sem e com tratamento térmico.

É interessante comentar que a adoção de alguns níveis com valores inferiores ao atualmente exigidos pela indústria nacional de exploração de petróleo foram considerados devido à possibilidade de que, por meio de interações entre fatores, possam melhorar o desempenho do NiP.

3.2 Elaboração do planejamento estatístico de experimentos

Com o número de fatores e níveis selecionados, seria necessária a aplicação de 576 diferentes revestimentos para obter todas as combinações possíveis dos níveis de cada fator (planejamento fatorial assimétrico completo $4 \times 3^2 \times 2^4$), tornando o estudo econômico e tecnicamente inviável. Por este motivo, o estudo foi conduzido por meio de um planejamento fracionário que reduziu para 32 o número de revestimentos a serem estudados (1/18 do planejamento completo).

Na Tabela 3.2, é apresentado o delineamento ou planejamento dos experimentos contendo as 32 condições dos revestimentos, obtidos por meio do planejamento fatorial fracionário assimétrico. Estas 32 condições serão considerados como lotes de revestimentos ou simplesmente lotes.

Tabela 3.2 – Planejamento dos experimentos para obtenção dos revestimentos

Lote	Substrato (COPANT)	Estado superficial do substrato	Processo	Idade do banho (MTO)	Teor de fósforo (%)	Espessura (μm)	TT ($^{\circ}\text{C}/10\text{ h}$)
01	1020	Jateado	A	4,5 a 5,5	7 a 9,5	50	200
02	1020	Usinado	B	4,5 a 5,5	9,6 a 12	50	650
03	4140	Jateado	A	4,5 a 5,5	7 a 9,5	100	600
04	4140	Usinado	A	4,5 a 5,5	9,6 a 12	75	600
05	4140	Jateado	B	4,5 a 5,5	7 a 9,5	75	Sem
06	1020	Jateado	B	4,5 a 5,5	7 a 9,5	75	200
07	1020	Jateado	C	4,5 a 5,5	7 a 9,5	75	650
08	1020	Jateado	A	4,5 a 5,5	7 a 9,5	50	650
09	4140	Jateado	A	1,5 a 2,5	9,6 a 12	100	200
10	4140	Usinado	A	4,5 a 5,5	9,6 a 12	75	Sem
11	4140	Jateado	A	4,5 a 5,5	7 a 9,5	100	Sem
12	1020	Jateado	A	1,5 a 2,5	9,6 a 12	50	Sem
13	1020	Usinado	C	4,5 a 5,5	9,6 a 12	50	200
14	1020	Jateado	B	1,5 a 2,5	9,6 a 12	75	600
15	4140	Jateado	A	1,5 a 2,5	9,6 a 12	100	650
16	1020	Usinado	C	1,5 a 2,5	7 a 9,5	50	600
17	4140	Usinado	C	4,5 a 5,5	9,6 a 12	100	Sem
18	4140	Jateado	C	4,5 a 5,5	7 a 9,5	75	600
19	1020	Usinado	A	4,5 a 5,5	9,6 a 12	75	200
20	4140	Jateado	C	1,5 a 2,5	9,6 a 12	75	200
21	4140	Usinado	B	1,5 a 2,5	7 a 9,5	100	200
22	4140	Usinado	B	4,5 a 5,5	9,6 a 12	100	600
23	1020	Usinado	B	1,5 a 2,5	7 a 9,5	50	Sem
24	1020	Usinado	A	4,5 a 5,5	9,6 a 12	75	650
25	4140	Usinado	C	1,5 a 2,5	7 a 9,5	100	650
26	4140	Jateado	B	1,5 a 2,5	9,6 a 12	75	650
27	4140	Usinado	A	1,5 a 2,5	7 a 9,5	75	200
28	1020	Jateado	A	1,5 a 2,5	9,6 a 12	50	600
29	4140	Usinado	A	1,5 a 2,5	7 a 9,5	75	650
30	1020	Usinado	A	1,5 a 2,5	7 a 9,5	75	600
31	1020	Jateado	C	1,5 a 2,5	9,6 a 12	75	Sem
32	1020	Usinado	A	1,5 a 2,5	7 a 9,5	75	Sem

A aplicação dos revestimentos foi realizada, sempre que possível, de forma aleatória como é sugerido quando se tem um planejamento estatístico de experimentos.

3.3 Caracterização dos substratos

Alguns fatores selecionados são relacionados ao substrato, por esta razão foram realizados exames e análises para a caracterização dos substratos. A seguir, são descritos os ensaios de caracterização do substrato.

3.3.1 Análise da composição química

A análise para a obtenção da composição química dos aços designados COPANT 1020 e COPANT 4140, utilizados como substrato, foi realizada da seguinte maneira³²:

- determinação dos teores de carbono e enxofre com o auxílio de um analisador de carbono e enxofre da marca Leco modelo CS-444;
- determinação dos teores de silício, manganês, fósforo, cromo, níquel, molibdênio e alumínio com o auxílio de um espectrômetro de emissão óptica da marca ARL modelo 3460.

3.4 Preparação dos substratos

O aço designado COPANT 1020 foi adquirido na forma de chapas com dimensões de 4 mm x 100 mm x 620 mm. Estas chapas foram cortadas de maneira a obter corpos-de-prova nas dimensões aproximadas de 4 mm x 50 mm x 70 mm. Foram adquiridos dois tarugos circulares do aço designado COPANT 4140, um com 185 mm e outro com 215 mm de comprimento, ambos com 130 mm de diâmetro interno e 470 mm de diâmetro externo. Estes tarugos foram cortados e usinados para a confecção de corpos-de-prova com dimensões aproximadas de 10 mm x 50 mm x 70 mm.

Cada um dos 32 lotes foi constituído por 22 corpos-de-prova nas dimensões apresentadas anteriormente e dois corpos-de-prova especiais com dimensões

³² Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

aproximadas de 4 mm x 25 mm x 100 mm para a realização do ensaio de aderência por dobramento³³.

Os corpos-de-prova foram preparados conforme o seguinte procedimento:

- realização de um furo com diâmetro aproximado de 4 mm, localizado de maneira centralizada e a 5 mm de uma das bordas menores;
- arredondamento dos cantos e das bordas com o auxílio de uma lixadeira da marca Baldam modelo LFH-2, utilizando lixa de grana 100;
- identificação dos corpos-de-prova por meio de impressão de quatro números de acordo com a seguinte codificação:
 - os dois primeiros números representando o número do lote;
 - os dois últimos números representando o número do corpo-de-prova;

obs.: para os corpos-de-prova especiais destinados ao ensaio de dobramento, ao invés do número do corpo-de-prova, colocaram-se as inscrições **STT** e **CTT** significando sem tratamento térmico e com tratamento térmico, respectivamente.

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam os formatos dos corpos-de-prova destinados aos ensaios de desempenho e de aderência, respectivamente.

Figura 3.1 – Formato dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de desempenho.

³³ O ensaio de dobramento para verificação da aderência será discutido no item 3.6.1.

Figura 3.2 – Formato dos corpos-de-prova utilizados no ensaio de aderência.

3.4.1 Jateamento e rugosidade superficial

Alguns lotes, segundo as condições estabelecidas pelo planejamento de experimentos, foram jateados com microesferas de vidro com diâmetro entre 80 μm e 106 μm à pressão aproximada de $5,5 \times 10^5$ Pa (80 psi).

A rugosidade superficial (R_a , cut off 2,5 x 5) de todos os corpos-de-prova foi medida imediatamente antes do processo de limpeza química, com um rugosímetro portátil da marca Mitutoyo modelo Surftest SJ-201, a Figura 3.3 mostra o rugosímetro utilizado. Em cada corpo-de-prova foi realizada apenas uma medida na região central da face oposta à identificação. A rugosidade do lote foi considerada como a média da rugosidade superficial dos 22 corpos-de-prova constituintes de cada lote.

Figura 3.3 – Rugosímetro utilizado.

3.5 Aplicação dos revestimentos

Foram utilizados três tipos de banhos comerciais diferentes. Duas empresas aplicadoras de NiP, detentoras de formulações próprias, aplicaram os revestimentos de NiP conforme seus respectivos procedimentos técnicos. O terceiro banho, que era

de uma empresa apenas formuladora do banho de NiP, foi aplicado em uma das empresas anteriormente citadas, conforme os procedimentos técnicos da aplicadora.

Alguns lotes de revestimentos foram aplicados juntos de maneira a aproveitar as condições preestabelecidas do teor de fósforo e idade do banho.

3.5.1 Controle do banho

O método de análise titrimétrica foi empregado pelas empresas aplicadoras para analisar a concentração dos íons de níquel e de hipofosfito³⁴, pois a concentração destas espécies diminui no decorrer do processo de deposição, sendo necessária a adição de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio³⁵. A partir das quantidades dos sais de níquel e hipofosfito adicionadas ao banho durante o processo foi possível determinar a idade do banho (MTO). O pH e a temperatura também foram acompanhados durante todo processo de deposição, sendo o pH ajustado com hidróxido de amônio.

3.5.2 Taxa de deposição

Após a aplicação do revestimento, a taxa de deposição média dos revestimentos de NiP foi determinada a partir da espessura real da camada depositada (medida pelo método microscópico) e do tempo total de deposição.

3.6 Execução do tratamento térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera não-controlada (ar atmosférico) sendo registrada a temperatura no decorrer do tempo. Com o objetivo de aproveitar as condições de tratamento térmico, alguns lotes foram tratados juntos.

A seguir, são apresentados os procedimentos dos tratamentos:

- tratamento a 200°C, realizado com manutenção da temperatura durante dez horas;

³⁴ O procedimento empregado para determinar as concentrações dos íons de níquel e hipofosfito no banho, por titrimetria, está apresentado no APÊNDICE B.

³⁵ É conveniente mencionar que, devido às altas espessuras adotadas, o tempo para obtenção dos revestimentos era longo, variando de 4 h a 18 h, o que requeria reposição durante a aplicação.

- tratamentos a 600°C e 650°C, realizados segundo o seguinte procedimento:
 - aumento da temperatura até 200°C;
 - manutenção a 200°C por uma hora;
 - aumento da temperatura até 400°C;
 - manutenção a 400°C por uma hora;
 - aumento da temperatura até 600°C ou 650°C;
 - manutenção a 600°C ou a 650°C por dez horas.

A Figura 3.4 mostra o esquema dos tratamentos térmicos realizados. Convém lembrar que, para o fator tratamento térmico, foram considerados quatro níveis, os três tratamentos apresentados anteriormente mais a condição sem tratamento térmico.

Figura 3.4 – Esquema dos tratamentos térmicos realizados: (a) tratamento a 200°C, (b) tratamento a 600°C e (c) tratamento a 650°C.

3.6.1 Aderência dos revestimentos

A aderência dos 32 lotes de revestimentos foi verificada por meio do ensaio de dobramento conforme especificado pela ASTM B 733, antes e após o tratamento térmico, nos corpos-de-prova especiais preparados para este ensaio (ASTM, 1997).

O ensaio de dobramento constituiu em dobrar o corpo-de-prova sobre ele mesmo, formando um ângulo de 180°, com o auxílio de um cutelo com diâmetro de aproximadamente quatro vezes a espessura do corpo-de-prova. Para verificar a

aderência, esfregou-se uma ferramenta pontiaguda e dura na região de dobramento. A aderência é considerada satisfatória se o revestimento não separar do substrato e não-satisfatória se o revestimento separar do substrato. A Figura 3.5 mostra o dispositivo utilizado para a realização do ensaio de dobramento.

Figura 3.5 – Dispositivo utilizado no ensaio de dobramento.

3.6.2 Medida de espessura

Para acompanhamento da espessura durante o processo de aplicação e aceitação dos lotes, a espessura foi medida, periodicamente em corpos-de-prova auxiliares, pelo método coulométrico. Em alguns casos, os métodos magnético ou dimensional (medido com micrômetro calibrado) também foram utilizados. Para aceitação das espessuras considerou-se uma faixa para cada nível de espessura estabelecido, a saber:

- **para 50 μm :** de 47,5 μm a 52,5 μm ;
- **para 75 μm :** de 72,5 μm a 82,0 μm ;
- **para 100 μm :** de 90 μm a 110 μm .

Para verificar a espessura realmente aplicada, a espessura foi novamente medida, pelo método microscópico. Para tal, a seção transversal de um corpo-de-prova de cada lote foi embutida, utilizando-se para isto uma embutidora marca AROTEC modelo PRE-30 e baquelite da marca Extec. Em seguida, foram preparadas metalograficamente e realizadas dez medidas de espessura ao longo da seção transversal com o auxílio de um microscópio óptico marca LEICA modelo DM R.

Nos lotes submetidos aos tratamentos térmicos de 600°C e 650°C, a espessura da camada de interdifusão foi medida em dez pontos ao longo da seção transversal com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL modelo 6300.

3.6.3 Teores de fósforo e contaminantes

Todo o procedimento de obtenção, preparação e análise³⁶ da composição química dos revestimentos foi realizado segundo o procedimento descrito na norma ISO 4527 versão 1987, pois no início do estudo não estava em vigor a ISO 4527 versão 2003.

Para a determinação da composição dos revestimentos, chapas de alumínio, isoladas em uma das faces, foram revestidas com NiP (entre 20 µm e 50 µm). Depois de revestidas, o isolamento foi removido e a chapa dissolvida em solução de hidróxido de sódio 10% em massa, de maneira a se obter somente o revestimento.

Em seguida, o revestimento foi dissolvido em ácido nítrico 40%. A partir desta solução, foram determinados os teores de fósforo e dos contaminantes. O teor de fósforo foi determinado pelo método de espectrometria de plasma (ICP) com o auxílio do espectrômetro de emissão atômica de plasma da marca Seiko modelo SPS 1700R.

Para a determinação dos teores dos contaminantes, inicialmente, foi realizada uma análise qualitativa com o objetivo de identificar os elementos presentes e, posteriormente, uma análise quantitativa para determinar o teor destes contaminantes. As seguintes técnicas de análise foram empregadas:

- espectrometria de plasma (ICP) com o espectrômetro de emissão atômica de plasma da marca Seiko modelo SPS 1700R;
- combustão com o analisador de carbono e enxofre da marca Leco modelo CS-444.

3.6.4 Ensaios de desempenho

Conforme comentado no item 2.6, não há um consenso entre as normas internacionais de especificação do NiP, quanto aos ensaios de caracterização do seu desempenho. Embora, a indústria nacional de exploração de petróleo exija que as

³⁶ Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise Químicas Inorgânicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

empresas aplicadoras realizem o ensaio de ferroxil para verificar a presença de poros passantes nas peças e equipamentos revestidos com NiP, neste estudo adotaram-se os ensaios acelerados de corrosão de exposição à névoa salina neutra e exposição ao dióxido de enxofre (2,0 L). Estes ensaios foram adotados para a verificação do desempenho do NiP pelas seguintes razões:

- serem recomendados pelas normas internacionais de especificação do NiP, seja como ensaios de porosidade ou de resistência à corrosão;
- terem sido indicados na literatura como ensaios realizados para verificar o desempenho do NiP;
- serem largamente utilizados no setor;
- serem ensaios acelerados de corrosão descrito por normas.

Além destes ensaios, realizou-se o ensaio de imersão em água do mar sintética com o objetivo de verificar o desempenho do NiP em um meio semelhante ao que é exposto na exploração de petróleo em águas marinhas e para efeito de comparação, foram realizados ensaios eletroquímicos em alguns lotes.

3.6.4.1 Exposição à névoa salina

Três corpos-de-prova de cada lote foram submetidos ao ensaio de exposição à névoa salina, utilizando uma câmara da marca Q-Panel modelo Q-Fog, a qual é mostrada na Figura 3.6, cujas características construtivas atendem a norma NBR 8094 (ABNT, 1983a)³⁷. Todas as condições de controle deste ensaio foram também conduzidas de acordo com esta norma.

Dentre as normas internacionais para o revestimento de NiP, somente a norma DIN 50 966 especifica um período de exposição à névoa salina, ela exige 960 h de exposição sem o surgimento de produtos de corrosão do substrato para a aprovação de revestimentos que serão submetidos à condição de extrema corrosividade (DIN, 1988). Neste estudo, os corpos-de-prova foram ensaiados durante o período de 1 536 h, pois acredita-se que um período maior de exposição melhora a diferenciação do desempenho dos revestimentos.

Os corpos-de-prova foram avaliados a olho desarmado e seu aspecto superficial foi registrado, por meio de fotos, a cada 168 h (sete dias). No entanto, serão

apresentados somente os registros fotográficos dos corpos-de-prova após 1 536 h de exposição à névoa salina.

Figura 3.6 – Câmara utilizada para o ensaio de exposição à névoa salina.

3.6.4.2 Exposição ao dióxido de enxofre

Três corpos-de-prova de cada lote foram submetidos ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre (2,0 L) utilizando-se duas câmaras, uma da marca Equilam modelo KE 300 M e outra da marca Bass modelo UK 01, as quais obedecem as características construtivas descritas na norma NBR 8096 (ABNT, 1983b)³⁸. As Figuras 3.7 e 3.8 mostram, respectivamente, as câmaras da marca Equilam e da marca Bass.

Dentre as normas internacionais para o revestimento de NiP, somente a norma DIN 50 966 especifica um período de exposição ao dióxido de enxofre, ela exige oito ciclos de exposição sem o surgimento de produtos de corrosão do substrato (DIN, 1988). Neste estudo, os corpos-de-prova foram ensaiados durante dez ciclos³⁹ para melhor diferenciar o desempenho dos revestimentos. A cada ciclo de exposição os corpos-de-prova foram avaliados visualmente a olho desarmado e foi registrado o aspecto superficial dos corpos-de-prova por meio de fotos. Neste trabalho, serão apresentados somente os registros fotográficos feitos no final do ensaio.

³⁷ Equivalente à ASTM B117 (ASTM, 2003a).

³⁸ Equivalente à ASTM D1654 (ASTM, 1992).

³⁹ Ciclo constituído por 8 h de exposição ao dióxido de enxofre em câmara fechada e 16 h com a câmara aberta em condições ambientais.

Figura 3.7 – Câmara utilizada para o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre, marca Equilam modelo KE 300 M.

Figura 3.8 – Câmara utilizada para o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre, marca Bass modelo UK 01.

3.6.4.3 Imersão em água do mar sintética

Três corpos-de-prova de cada lote foram submetidos ao ensaio de imersão em água do mar sintética (ASTM, 2003b), com a seguinte composição:

- 24,53 g/L de cloreto de sódio (NaCl);
- 5,20 g/L de cloreto de magnésio (MgCl₂);
- 4,09 g/L de sulfato de sódio (Na₂SO₄);
- 1,16 g/L de cloreto de cálcio (CaCl₂);
- 0,695 g/L de cloreto de potássio (KCl);
- 0,201 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO₃);
- 0,101 g/L de brometo de potássio (KBr);
- 0,027 g/L de ácido bórico (H₃BO₃);
- 0,025 g/L de cloreto de estrôncio (SrCl₂);

- 0,003 g/L de fluoreto de sódio (NaF).

Os corpos-de-prova ficaram imersos em aproximadamente 1,5 L de água do mar sintética (pH = 8,20), em cubas de vidro com dimensões aproximadas de 25 cm x 15 cm x 15 cm.

A Figura 3.9 apresenta a disposição dos corpos-de-prova imersos em água do mar sintética, os quais foram posicionados com o orifício voltado para baixo de modo a evitar o escoamento do produto de corrosão.

Figura 3.9 – Disposição dos corpos-de-prova dentro da cuba de vidro no ensaio de imersão em água do mar sintética.

Os corpos-de-prova foram ensaiados durante 120 dias sendo a solução renovada a cada 30 dias. As duas faces dos corpos-de-prova e as bordas foram avaliadas visualmente a olho desarmado semanalmente⁴⁰, sendo registrado o aspecto visual, por meio de fotos, a cada 30 dias. Porém, neste estudo serão apresentados apenas os registros fotográficos dos corpos-de-prova imersos por 120 dias.

3.6.4.4 Ensaios eletroquímicos

Ao término dos ensaios acelerados de corrosão (exposição à névoa salina, exposição ao dióxido de enxofre e imersão em água do mar sintética), realizaram-se alguns ensaios eletroquímicos com o objetivo de:

⁴⁰ A corrosão iniciada no orifício não foi considerada.

- comparar os resultados desses com os obtidos no ensaio de exposição à névoa salina;
- adotar ensaios mais rápidos para verificar o desempenho do NiP.

Neste estudo, foram realizados os seguintes ensaios eletroquímicos:

- potencial de corrosão ou de circuito aberto em função do tempo;
- polarização linear;
- espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para esses ensaios, foram utilizadas células constituídas de um cilindro de vidro cuja área da base foi de 16 cm^2 . Este cilindro foi colado aos corpos-de-prova com cola de silicone de cura neutra (Flexite - Alba). Para a realização dos ensaios empregou-se:

- área exposta do eletrodo de trabalho (NiP) igual a 16 cm^2 ;
- eletrodo de referência de calomelano saturado;
- ponte salina contendo solução de KCl saturada;
- eletrodo auxiliar de platina (tela no formato de cesta com área aproximada da tela de 56 cm^2);
- solução de NaCl 5% naturalmente aerada à temperatura ambiente;
- potenciostato marca PAR, modelo 273 A;
- analisador de resposta em alta frequência, marca PAR, modelo 1255.

Em um sistema montado exclusivamente para o monitoramento do potencial de corrosão em função do tempo, realizou-se medidas periódicas do potencial em função do tempo de imersão durante cinco dias.

A determinação da R_p pelo método de polarização linear ($\pm 10 \text{ mV}$ a partir do potencial de corrosão imediatamente antes do levantamento das curvas) foi realizada, em um sistema diferente do utilizado no monitoramento do potencial de corrosão. Neste caso, os valores do potencial de corrosão e da R_p (obtido por extrapolação do trecho linear) foram obtidos após 48 h e 96 h de imersão do corpo-de-prova.

No mesmo sistema utilizado para a determinação do R_p , conduziu-se o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica no intervalo de frequência de 10 kHz a 1 mHz com perturbação de 10 mV. Como resultados, foram obtidos os valores de impedância total ($|Z|$) na frequência de 1 mHz para 48 h e 96 h de imersão.

Estes ensaios eletroquímicos foram realizados em oito lotes, dois para cada tratamento térmico (um com desempenho satisfatório e outro com desempenho não-satisfatório no ensaio de exposição à névoa salina. Para verificar a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos, realizaram-se triplicatas em todos os lotes e foram selecionados pelo menos dois resultados concordantes. Os lotes ensaiados foram:

- STT: Lotes **17** e **32**;
- TT 200°C: Lotes **01** e **09**;
- TT 600°C: Lotes **04** e **14**;
- TT 650°C: Lotes **07** e **26**.

3.7 Tratamento estatístico dos resultados

Somente foram tratados estatisticamente os resultados dos ensaios de exposição à névoa salina, de exposição ao dióxido e de imersão em água do mar sintética, pois os ensaios eletroquímicos foram realizados apenas para comparação dos resultados.

Para a realização do tratamento estatístico, propriamente dito, houve a necessidade de se fazer alguns tratamentos e alterações prévias, a saber:

- quantificação e normalização das avaliações visuais;
- transformação de algumas variáveis discretas (fatores) em variáveis contínuas;
- alteração do método inicial de análise dos resultados.

3.7.1 *Quantificação e normalização das avaliações visuais*

De maneira geral, os critérios de avaliação do aspecto visual dos corpos-de-prova foram adaptados durante a execução dos ensaios, de modo a se obter boa diferenciação do desempenho dos revestimentos de NiP, em particular, considerados neste estudo. Os critérios adotados foram os mesmos para os ensaios de exposição à névoa salina, exposição ao dióxido de enxofre e imersão em água do mar sintética.

Os critérios de avaliação foram estabelecidos tendo como base todas as alterações ocorridas tanto na superfície ensaiada quanto nas bordas dos corpos-de-prova. Não se consideraram as alterações ocorridas no furo por onde o corpo-de-prova foi suspenso durante a aplicação do revestimento. Para cada tipo de alteração foram atribuídas pontuações, sendo estas tanto maiores quanto mais intensas e prejudiciais ao

desempenho do NiP. As avaliações visuais foram realizadas após a lavagem dos corpos-de-prova com água destilada e consistiram em⁴¹:

- quantificar pontos pretos nas bordas (PPB);
- quantificar pontos pretos na superfície ensaiada (PPS);
- quantificar a mudança de coloração e/ou aparecimento de manchas;
- quantificar pontos de corrosão nas bordas (PCB);
- quantificar os pontos de corrosão na superfície ensaiada (PCS),
- quantificar o escorrimento a partir dos pontos de corrosão;
- quantificar a ocorrência de deslocamento.

Na Tabela 3.3, estão apresentados os critérios adotados para atribuição da pontuação referente ao desempenho dos revestimentos. Por exemplo, um corpo-de-prova o qual foi observado um ponto de corrosão na superfície (1 PCS) e dois pontos de corrosão na borda (2 PCB) receberá a pontuação 26 (20 + 6). Para um outro corpo-de-prova que apresenta 3 PCS e 5 PCB receberá a pontuação 51 (40 + 11). Observa-se que quanto pior o desempenho do revestimento, maior a pontuação atribuída.

Cada um dos três corpos-de-prova submetido aos ensaios de desempenho recebeu pontuações individuais. Os três corpos-de-prova ensaiados nem sempre apresentaram o mesmo desempenho, por esta razão desprezou-se o corpo-de-prova com menor pontuação (melhor desempenho) e a pontuação do lote para os ensaios de exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre foi dada pela soma das duas maiores pontuações individuais (piores desempenhos). Cabe citar que, em geral, o aspecto visual dos corpos-de-prova com as duas maiores pontuações eram semelhantes. Para o ensaio de imersão em água do mar sintética, a pontuação do lote foi dada pela metade da soma das duas maiores pontuações individuais, devido ao fato de que neste ensaio avaliaram-se as duas faces dos corpos-de-prova.

Para a maior sensibilidade das ferramentas estatísticas, as pontuações dos lotes foram normalizadas em uma escala (de zero a dez) e o valor obtido foi denominado de **Nota**, da seguinte maneira:

⁴¹ Considera-se pontos de corrosão nas bordas ou na superfície o surgimento de produto de corrosão do substrato.

- a maior pontuação, dentre os 32 lotes, passou a valer zero (Nota = 0), referindo-se ao lote de pior desempenho;
- a menor pontuação, dentre os 32 lotes, passou a valer dez (Nota = 10), referindo-se ao lote de melhor desempenho;
- para os revestimentos que apresentaram desempenho intermediário, as Notas foram obtidas pela interpolação entre a maior e a menor pontuação dos lotes.

Tabela 3.3 – Pontuação atribuída às avaliações visuais

Observação	Pontuação
Nenhuma alteração	1
Até 5 PPB	2
Mais que 5 PPB	3
Até 5 PPS	4
Mais que 5 PPS	5
Mudança de coloração e/ou manchas	6
1 PCB	7
2 PCB	8
3 PCB	9
4 PCB	10
5 PCB	11
X PCB	$(X+6)$
1 PCS	20
2 PCS	30
3 PCS	40
4 PCS	50
5 PCS	60
Y PCS	$(10.Y)+10$
Escorrimento leve	+ 10 (por PC)
Escorrimento moderado	+ 20 (por PC)
Escorrimento severo	+ 30 (por PC)
Deslocamento	+ 50

Vale a pena ressaltar que, considerando as Notas, quanto pior o desempenho do NiP menor a Nota, quanto melhor o desempenho maior a Nota, o contrário da pontuação de cada lote.

Neste estudo, foi considerado como desempenho satisfatório os lotes que apresentaram Nota igual ou superior a nove. Esse critério foi adotado com base no aspecto visual dos corpos-de-prova ensaiados.

3.7.2 Transformação das variáveis discretas em contínuas

Durante os ensaios de caracterização dos revestimentos de NiP, verificou-se a necessidade de transformar algumas variáveis discretas em contínuas. Desta maneira, a análise dos resultados para seleção dos fatores mais significativos não pôde ser realizada pelo método de fatorial assimétrico, então a análise foi conduzida em etapas empregando o método dos melhores subconjuntos de regressão onde:

- o teor de fósforo e a espessura do revestimento foram considerados como variáveis contínuas. Adotaram-se os valores reais obtidos nos ensaios de caracterização do revestimento;
- os demais fatores foram considerados como variáveis discretas, conforme os níveis inicialmente preestabelecidos.

Esse tratamento revelou que o fator origem do banho (**teor de contaminantes**) era significativo. Devido a este fato, acreditou-se não ter sentido aprofundar este tipo de análise, pois a origem do banho foi estabelecida como uma maneira indireta de verificar o efeito dos contaminantes. Como se dispunha dos teores individuais dos contaminantes dos revestimentos, resolveu-se fazer uma nova análise, considerando desta vez os teores reais de todos os contaminantes, exceto o teor de alumínio. Além disso, decidiu-se adotar os seguintes critérios:

- o substrato como a única variável discreta;
- todos os teores individuais dos contaminantes presentes nos revestimentos, como novas variáveis contínuas;
- o estado superficial do substrato como variável contínua, considerou-se o valor médio da rugosidade superficial dos corpos-de-prova de cada lote;
- o tratamento térmico como variável contínua, supondo a condição sem tratamento térmico correspondente à temperatura de 20°C;
- a idade do banho como variável contínua, para cada lote foi considerado o valor médio do MTO;
- o teor de fósforo e a espessura dos revestimentos como variáveis contínuas.

Em face a todas as modificações, para a determinação dos fatores significativos adotou-se o seguinte procedimento:

- seleção dos principais fatores por meio dos melhores subconjuntos de regressão;
- obtenção de um modelo empírico por análise de regressão dos principais fatores.

3.7.3 *Análise dos dados*

Devido às considerações apresentadas anteriormente, o número de fatores tornou-se muito grande, 17 no total, levando ao emprego da técnica estatística dos melhores conjuntos de regressão para selecionar os principais fatores, para tal utilizou-se o *software* MINITABTM *Statistical Software Release* 13.0. Com o mesmo programa, foram realizadas regressões lineares, desta vez considerando as interações entre dois, tendo como objetivo a obtenção de um modelo matemático de melhor ajuste.

Devido à dificuldade de interpretação dos modelos matemáticos obtidos, pois estes foram função de um número consideravelmente alto de termos, fixaram-se os valores de alguns termos (transformando-os em constantes) de modo que o modelo passou a ser função de apenas dois fatores. A partir desta simplificação dos modelos, construiu-se curvas de níveis utilizando o *software* STATISTICA[®] Release 5.1 para melhor visualização e interpretação dos modelos.

CAPÍTULO QUARTO

4. RESULTADOS

Neste Capítulo serão apresentados, primeiramente, os resultados de caracterização dos substratos e alguns aspectos relevantes da aplicação e da caracterização dos revestimentos de NiP. Posteriormente, serão apresentados os resultados do desempenho dos revestimentos submetidos aos ensaios de exposição à névoa salina, exposição ao dióxido de enxofre e imersão em água do mar sintética. Serão apresentados, também, os resultados da análise estatística realizada para seleção dos principais fatores que influenciaram o desempenho do NiP nos ensaios de exposição à névoa salina, exposição ao dióxido de enxofre, juntamente com seus respectivos modelos empíricos. Para o ensaio de imersão em água do mar sintética não foi possível a seleção dos principais fatores e a obtenção de modelos empíricos.

Por fim, serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados em alguns lotes. Estes ensaios foram realizados apenas para comparar os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina e verificar se podem ou não ser utilizados em substituição aos ensaios acelerados.

Antes de apresentar os resultados, é necessário citar que os revestimentos não foram obtidos nas condições preestabelecidas no planejamento de experimentos apresentado na Tabela 3.2 e, em análises estatísticas preliminares, a origem do banho (teor de contaminantes) apresentou grande significância ao desempenho do NiP. Por estas razões, adotou-se a ferramenta estatística de seleção dos melhores subconjuntos de regressão, na qual se pode ter variáveis contínuas.

Diante destes fatos, somente o fator tipo de substrato permaneceu como variável discreta e todos os demais fatores foram transformados em variáveis contínuas.

A seguir, são apresentados os fatores considerados como possíveis influenciadores do desempenho do NiP e as denominações adotadas:

- **tipo de substrato:** aços COPANT 1020 e COPANT 4140;
- **estado superficial do substrato:** valor médio da rugosidade superficial, a qual será apresentada apenas como rugosidade;

- **idade do banho:** valor médio do MTO durante a aplicação do NiP, a qual será apresentada apenas como MTO, quando se fizer necessário referir-se à idade do banho preestabelecida utilizar-se-á **MTO'**;
- **espessura da camada:** valores reais obtidos pelo método microscópico, que será apresentada apenas como espessura, quando se fizer necessário referir-se à espessura preestabelecida utilizar-se-á **espessura'**;
- **teor de fósforo:** valores reais obtidos por ICP, que será apresentado apenas como teor de fósforo ou %P, quando se fizer necessário referir-se ao teor de fósforo preestabelecido utilizar-se-á **%P'**. Nas discussões prévias, onde for necessário classificar o banho ou o revestimento em alto e médio fósforo considerar-se-á o seguinte:
 - **médio fósforo:** teor de fósforo menor ou igual a 9,5%;
 - **alto fósforo:** teor de fósforo maior ou igual a 9,6%;
- **teor de carbono:** valores reais obtidos por combustão;
- **teor de enxofre:** valores reais obtidos por combustão;
- **teor de chumbo:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de cádmio:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de cobalto:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de silício:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de manganês:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de cobre:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de ferro:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de magnésio:** valores reais obtidos por ICP;
- **teor de zinco:** valores reais obtidos por ICP;
- **tratamento térmico:** 200°C, 600°C, 650°C e a condição sem tratamento térmico.

4.1 Caracterização dos substratos

Os substratos designados como aço COPANT 1020 e aço COPANT 4140 foram caracterizados quanto à composição e ao estado superficial (rugosidade). Algumas propriedades mecânicas e a análise microestrutural dos substratos estão apresentadas no APÊNDICE C. A seguir, serão apresentados os resultados dos ensaios de caracterização.

4.1.1 Composição química dos substratos

Os resultados das análises da composição estão apresentados na Tabela 4.1, juntamente com a composição nominal⁴² para estes aços.

A composição química dos aços designados como COPANT 1020 e COPANT 4140 estão de acordo com as respectivas composições nominais e apresentam os seguintes elementos residuais:

- cromo, níquel, molibdênio e alumínio no aço COPANT 1020;
- níquel e alumínio no aço COPANT 4140.

Tabela 4.1 – Composição química dos substratos

Elemento (% em massa)	COPANT 1020		COPANT 4140	
	Material adquirido	Composição Nominal	Material adquirido	Composição Nominal
Carbono	0,20 ± 0,01	0,18 a 0,23	0,39 ± 0,01	0,38 a 0,43
Silício	0,26 ± 0,01	-	0,26 ± 0,01	0,15 a 0,30
Manganês	0,56 ± 0,01	0,30 a 0,60	0,78 ± 0,01	0,75 a 1,00
Fósforo	0,018 ± 0,001	0,040 máx.	0,016 ± 0,001	0,035 máx.
Enxofre	0,005 ± 0,001	0,050 máx.	0,016 ± 0,001	0,040 máx.
Cromo	0,034 ± 0,001	-	0,88 ± 0,01	0,80 a 1,10
Níquel	0,017 ± 0,001	-	0,044 ± 0,001	-
Molibdênio	0,006 ± 0,001	-	0,17 ± 0,001	0,15 a 0,25
Alumínio	0,03 ± 0,01	-	0,04 ± 0,01	-

4.1.2 Estado superficial (rugosidade)

Na Tabela 4.2, são apresentados o valor médio e o desvio padrão da rugosidade superficial dos 22 corpos-de-prova de cada lote imediatamente antes da limpeza, juntamente com o tipo de substrato e estado superficial preestabelecido. A partir dos dados apresentados nesta Tabela, construiu-se a Figura 4.1 a qual apresenta a rugosidade média de cada tipo de substrato antes e após o jateamento.

⁴² A composição nominal dos aços COPANT 1020 e COPANT 4140 são correspondentes à composição nominal dos aços AISI G1020 e AISI G4140, respectivamente (ASM, 1978).

Tabela 4.2 – Valor médio da rugosidade superficial

Lote	Substrato (COPANT)	Estado superficial do substrato	Rugosidade⁴³ – R_a (μm)
01	1020	Jateado	1,75 ± 0,24
02	1020	Usinado	0,20 ± 0,10
03	4140	Jateado	0,97 ± 0,13
04	4140	Usinado	0,32 ± 0,11
05	4140	Jateado	1,34 ± 0,22
06	1020	Jateado	1,40 ± 0,17
07	1020	Jateado	1,71 ± 0,21
08	1020	Jateado	1,48 ± 0,18
09	4140	Jateado	1,53 ± 0,26
10	4140	Usinado	0,38 ± 0,16
11	4140	Jateado	1,24 ± 0,30
12	1020	Jateado	1,86 ± 0,13
13	1020	Usinado	0,36 ± 0,25
14	1020	Jateado	1,70 ± 0,25
15	4140	Jateado	1,27 ± 0,25
16	1020	Usinado	0,31 ± 0,23
17	4140	Usinado	0,36 ± 0,14
18	4140	Jateado	1,50 ± 0,22
19	1020	Usinado	0,27 ± 0,18
20	4140	Jateado	1,67 ± 0,16
21	4140	Usinado	0,45 ± 0,13
22	4140	Usinado	0,45 ± 0,13
23	1020	Usinado	0,32 ± 0,19
24	1020	Usinado	0,29 ± 0,15
25	4140	Usinado	0,33 ± 0,13
26	4140	Jateado	1,50 ± 0,17
27	4140	Usinado	0,47 ± 0,12
28	1020	Jateado	1,47 ± 0,09
29	4140	Usinado	0,42 ± 0,12
30	1020	Usinado	0,33 ± 0,22
31	1020	Jateado	1,77 ± 0,40
32	1020	Usinado	0,23 ± 0,08

⁴³ Valor da rugosidade utilizada nas análises estatísticas.

Figura 4.1 – Rugosidade superficial dos substratos antes e após o jateamento com microesferas de vidro.

Por meio da Figura 4.1 pode-se notar que, antes do jateamento, o aço COPANT 1020 apresentava rugosidade superficial menor do que o aço COPANT 4140. Após o jateamento, a rugosidade média do aço COPANT 1020 tornou-se maior que a do aço COPANT 4140. Isto, muito provavelmente, foi devido à ação mecânica das microesferas de vidro ter sido mais efetiva no material com menor dureza, ou seja, o aço COPANT 1020.

4.2 Aplicação dos revestimentos

A aplicação dos revestimentos nem sempre seguiu a ordem preestabelecida no planejamento de experimentos. Para aproveitar as condições do teor de fósforo e idade do banho, alguns lotes foram obtidos utilizando o mesmo banho. A Tabela 4.3 apresenta as datas de aplicação dos revestimentos, juntamente com as condições preestabelecidas do teor de fósforo (%P'), da idade do banho (MTO') e do tratamento térmico (TT). Os lotes, para os quais foi utilizado o mesmo banho de NiP, possuem a mesma composição química. Nota-se nesta Tabela que, às vezes, dois lotes foram tratados termicamente juntos, de modo a aproveitar as condições do tratamento.

4.2.1 Idade dos banhos

O processo de deposição dos revestimentos de NiP, dependendo do teor de fósforo, da idade do banho e da espessura da camada, durou de 4 h a 18 h. Por esta razão, durante a aplicação dos revestimentos, a idade dos banhos alterou-se devido aos reforços realizados (adição de sais de níquel e hipofosfita). A Tabela 4.4

apresenta a variação e o valor médio do MTO durante a aplicação dos revestimentos, juntamente com a origem do banho, o **MTO'**, o volume do tanque e as concentrações médias dos íons de níquel e hipofosfito. Observando os dados apresentados nesta Tabela, verifica-se que nem todos os banhos apresentaram o valor médio de MTO dentro dos intervalos preestabelecidos, este fato justifica ter considerado a idade do banho como uma variável contínua.

Tabela 4.3 – Data da aplicação dos revestimentos

Data	Lote	Processo	%P'	MTO'	TT (°C)
29-30/08/2002	02	B	9,6 a 12	4,5 a 5,5	650
25-26/09/2002	01	A	7 a 9,5	4,5 a 5,5	200
27-29/11/2002	03	A	7 a 9,5	4,5 a 5,5	600
	04	A	9,6 a 12	4,5 a 5,5	
20-21/01/2003	09	A	9,6 a 12	1,5 a 2,5	200
	12	A			Sem
22-23/01/2003	05	B	7 a 9,5	4,5 a 5,5	Sem
	06	B			200
06-07/02/2003	11	A	7 a 9,5	4,5 a 5,5	Sem
	08	A			650
	15	A	9,6 a 12	1,5 a 2,5	
11-12/02/2003	07	C	7 a 9,5	4,5 a 5,5	650
12-13/02/2003	14	B	9,6 a 12	1,5 a 2,5	600
17-18/02/2003	10	A	9,6 a 12	4,5 a 5,5	Sem
24-25/02/2003	16	C	7 a 9,5	1,5 a 2,5	600
24-25/02/2003	20	C	9,6 a 12	1,5 a 2,5	200
26-27/02/03	19	A	9,6 a 12	4,5 a 5,5	200
06-07/03/2003	18	C	7 a 9,5	4,5 a 5,5	600
	22	B	9,6 a 12	4,5 a 5,5	
11-12/03/2003	24	A	9,6 a 12	4,5 a 5,5	650
20-21/03/2003	13	C	9,6 a 12	4,5 a 5,5	200
	17	C			Sem
	23	B	7 a 9,5	1,5 a 2,5	
22-23/03/2003	28	A	9,6 a 12	1,5 a 2,5	600
24-25/03/2003	25	C	7 a 9,5	1,5 a 2,5	650
	26	B	9,6 a 12	1,5 a 2,5	
26-29/03/2003	30	A	7 a 9,5	1,5 a 2,5	600
	32	A			Sem
	27	A			200
	29	A			650
01-02/04/2003	21	B	7 a 9,5	1,5 a 2,5	200
14-15/04/2003	31	C	9,6 a 12	1,5 a 2,5	Sem

Tabela 4.4 – Idade dos banhos

Lote	Processo	MTO ⁴⁴	Varição do MTO	MTO44	Ni2+ (g/L)	Hipofosfito (mL/L)	Volume do tanque (L)
01	A	4,5 a 5,5	5,18 a 5,34	5,26	5,33	-	103
02	B	4,5 a 5,5	5,53 a 5,57	5,55	5,87	170,34	200
03	A	4,5 a 5,5	5,11 a 5,17	5,14	4,49	88,06	304
04	A	4,5 a 5,5	4,96 a 5,04	5,00	4,85	159,64	104
05	B	4,5 a 5,5	4,56 a 4,65	4,61	5,87	170,61	4500
06	B	4,5 a 5,5	4,56 a 4,65	4,61	5,87	170,61	4500
07	C	4,5 a 5,5	5,03 a 6,34	5,69	4,86	170,57	27,5
08	A	4,5 a 5,5	4,67 a 4,95	4,81	5,50	-	1838
09	A	1,5 a 2,5	2,27 a 2,56	2,42	5,70	158,54	304
10	A	4,5 a 5,5	4,22 a 4,50	4,36	5,32	173,21	304
11	A	4,5 a 5,5	4,67 a 4,95	4,81	5,50	-	1838
12	A	1,5 a 2,5	2,27 a 2,56	2,42	5,70	158,54	304
13	C	4,5 a 5,5	5,05 a 5,77	5,41	5,67	170,54	150
14	B	1,5 a 2,5	2,22 a 2,51	2,37	5,74	170,59	150
15	A	1,5 a 2,5	3,03 a 3,17	3,10	5,61	-	4444
16	C	1,5 a 2,5	2,12 a 2,52	2,32	4,93	170,56	50
17	C	4,5 a 5,5	5,05 a 5,77	5,41	5,67	170,54	150
18	C	4,5 a 5,5	4,70 a 5,36	5,03	5,54	170,55	50
19	A	4,5 a 5,5	5,27 a 5,33	5,30	5,57	191,67	304
20	C	1,5 a 2,5	2,00 a 2,38	2,19	5,74	169,54	150
21	B	1,5 a 2,5	2,46 a 2,81	2,64	5,67	170,56	200
22	B	4,5 a 5,5	5,08 a 5,47	5,28	5,81	170,56	150
23	B	1,5 a 2,5	1,80 a 2,29	2,05	5,60	170,57	200
24	A	4,5 a 5,5	5,23 a 5,43	5,33	5,49	-	304
25	C	1,5 a 2,5	1,93 a 2,98	2,46	5,33	170,56	50
26	B	1,5 a 2,5	1,53 a 1,78	1,66	5,67	170,56	200
27	A	1,5 a 2,5	0,83 a 0,91	0,87	5,86	108,36	1908
28	A	1,5 a 2,5	2,54 a 2,68	2,61	5,40	196,87	1200
29	A	1,5 a 2,5	0,91 a 1,19	1,05	5,27	-	1908
30	A	1,5 a 2,5	0,76 a 0,83	0,80	5,94	-	1838
31	C	1,5 a 2,5	2,16 a 2,41	2,29	5,74	170,54	150
32	A	1,5 a 2,5	0,76 a 0,83	0,80	5,93	-	1838

⁴⁴ Idade do banho (MTO) utilizada na análise estatística.

4.2.2 Taxa de deposição

Na Tabela 4.5, é apresentada a taxa de deposição dos revestimentos, juntamente com os valores reais de %P, MTO, a espessura e tempo de deposição. Para o cálculo da taxa de deposição foi considerada a espessura real, medida pelo método microscópico, a qual será apresentada no item 4.3.2.

Tabela 4.5 – Taxa de deposição

Lote	%P (% em massa)	MTO	Espessura (μm)	Tempo de deposição (h)	Taxa de deposição ($\mu\text{m/h}$)
01	8	5,26	51	4,1	12,50
02	11	5,55	53	10,5	5,05
03	10,0	5,14	103	10,8	9,55
04	9,7	5,00	67	14,3	4,69
05	9,3	4,61	78	8,5	9,18
06	9,3	4,61	83	9,8	8,44
07	9,2	5,69	62	7,8	8,00
08	7,0	4,81	50	3,8	12,99
09	10,5	2,42	92	11,6	7,94
10	11,1	4,36	76	9,2	8,30
11	7,0	4,81	89	6,8	13,09
12	10,5	2,42	46	5,3	8,76
13	13,0	5,41	67	10,5	6,38
14	8,5	2,37	90	8,3	10,80
15	11,0	3,10	99	13,2	7,52
16	9,8	2,32	85	6,5	13,14
17	13,0	5,41	117	17,0	6,88
18	10,0	5,03	96	8,3	11,52
19	11,3	5,30	84	9,7	8,62
20	11,5	2,19	79	10,7	7,40
21	10,8	2,64	125	9,6	13,05
22	12,3	5,28	69	13,8	4,99
23	10,8	2,05	62	4,8	12,84
24	14,8	5,33	75	10,5	7,14
25	10,5	2,46	160	11,5	13,91
26	12,0	1,66	88	9,7	9,10
27	13,5	0,87	83	7,8	10,60
28	12,5	2,61	51	4,9	10,35
29	13,5	1,05	75	7,8	9,58
30	13,5	0,80	78	7,0	11,14
31	11,0	2,29	91	12,2	7,43
32	13,5	0,80	85	7,6	11,14

Por meio dos dados apresentados na Tabela 4.5, calculou-se a taxa média de deposição para:

- os banhos médio fósforo velhos ($\%P \leq 9,5$ e $MTO > 2,5$): $(10,7 \pm 2,4) \mu\text{m/h}$;
- os banhos alto fósforo novos ($\%P \geq 9,6$ e $MTO \leq 2,5$): $(10,2 \pm 2,2) \mu\text{m/h}$;
- os banhos alto fósforo velhos ($\%P > 9,5$ e $MTO > 2,5$): $(8,0 \pm 2,6) \mu\text{m/h}$.

Para os banhos médio fósforo novos ($\%P \leq 9,5$ e $MTO \leq 2,5$) não foi calculada a taxa média de deposição, pois apenas um lote apresentou-se nesta condição e sua taxa foi de $10,8 \mu\text{m/h}$. Para os banhos alto fósforo utilizados, pode-se dizer que a taxa de deposição diminui com o envelhecimento do banho, o mesmo não pode ser dito para os banhos médio fósforo, pois o único banho médio fósforo novo possui taxa de deposição muito próxima da taxa média dos banhos médio fósforo velhos.

4.3 Caracterização dos revestimentos

Os revestimentos de NiP foram caracterizados quanto:

- à aderência;
- à espessura da camada depositada;
- à espessura da camada de interdifusão;
- à composição química (teor de fósforo e de contaminantes).

4.3.1 Aderência

Todos os lotes tiveram desempenho satisfatório no ensaio de dobramento, não apresentando deslocamento do revestimento nem antes e nem depois do tratamento térmico. A Figura 4.2 apresenta dois corpos-de-prova (um sem e outro com tratamento térmico 650°C) após o ensaio de dobramento.

Figura 4.2 – Corpos-de-prova submetidos ao ensaio de dobramento: (a) sem tratamento térmico; (b) com tratamento térmico 650°C.

4.3.2 Espessura da camada depositada e de interdifusão

4.3.2.1 Camada depositada

Para aceitação dos lotes de revestimentos nas empresas aplicadoras, a espessura das camadas depositadas foi medida empregando, principalmente, o método coulométrico. No entanto, foram utilizados em alguns casos os métodos magnético e dimensional (com micrômetro). Todos os lotes, durante a aplicação do NiP, tiveram a espessura dentro das faixas preestabelecidas, a saber:

- **50 μm :** de 47,5 μm a 55 μm ;
- **75 μm :** de 72,3 μm a 82,5 μm ;
- **100 μm :** de 90 μm a 110 μm .

No entanto, as camadas foram medidas, pelo método microscópico, para confirmação da espessura. A título de ilustração, na Figura 4.3, é apresentada a seção transversal da camada depositada de um dos corpos-de-prova utilizado para medição da espessura. Na Tabela 4.6, são apresentadas a faixa de espessura preestabelecida (**espessura'**) e a espessura medida pelo método microscópico. Observando os dados apresentados nesta Tabela, pode-se verificar que os valores de espessura real de dezenove lotes (apresentados em negrito) não apresentam concordância com os valores preestabelecidos de espessura. Destes, quatorze apresentaram espessura

superior ao preestabelecido e cinco apresentaram espessura inferior. Por esta razão, o fator espessura foi considerado como variável contínua.

A discordância entre a espessura das camadas deve-se ao fato de que o método coulométrico, principal método utilizado para aceitação da espessura durante a aplicação, é recomendado para espessuras de no máximo 50 μm (FISHER, 1997), espessura esta inferior às estudadas neste trabalho, com exceção do Lote 12 que apresentou espessura pouco inferior a 50 μm .

Figura 4.3 – Aspecto micrográfico da seção transversal de um dos corpos-de-prova do Lote 02 utilizado para medição da espessura da camada depositada. Ataque: Nital 5%⁴⁵.

⁴⁵ Solução alcóolica contendo 5% de ácido nítrico.

Tabela 4.6 – Espessura da camada depositada

Lote	Espessura' (μm)	Espessura (μm)
01	47,5 a 55	51,0 $\pm$ 2,0
02	47,5 a 55	53,0 $\pm$ 2,0
03	90 a 110	103 $\pm$ 4
04	72,3 a 82,5	67,0 $\pm$ 2,0
05	72,3 a 82,5	78,0 $\pm$ 2,0
06	72,3 a 82,5	83,0 $\pm$ 2,0
07	72,3 a 82,5	62,0 $\pm$ 2,0
08	47,5 a 55	50,0 $\pm$ 2,0
09	90 a 110	92,0 $\pm$ 3,0
10	72,3 a 82,5	76,0 $\pm$ 2,0
11	90 a 110	89,0 $\pm$ 2,0
12	47,5 a 55	46,0 $\pm$ 5,0
13	47,5 a 55	67,0 $\pm$ 1,0
14	72,3 a 82,5	90,0 $\pm$ 4,0
15	90 a 110	99,0 $\pm$ 3,0
16	47,5 a 55	85,0 $\pm$ 4,0
17	90 a 110	117 $\pm$ 5
18	72,3 a 82,5	96,0 $\pm$ 7,0
19	72,3 a 82,5	84,0 $\pm$ 2,0
20	72,3 a 82,5	79,0 $\pm$ 4,0
21	90 a 110	125 $\pm$ 4
22	90 a 110	69,0 $\pm$ 4,0
23	47,5 a 55	62,0 $\pm$ 2,0
24	72,3 a 82,5	75,0 $\pm$ 1,0
25	90 a 110	160 $\pm$ 16
26	72,3 a 82,5	88,0 $\pm$ 2,0
27	72,3 a 82,5	83,0 $\pm$ 2,0
28	47,5 a 55	51,0 $\pm$ 2,0
29	72,3 a 82,5	75,0 $\pm$ 1,0
30	72,3 a 82,5	78,0 $\pm$ 3,0
31	72,3 a 82,5	91,0 $\pm$ 2,0
32	72,3 a 82,5	85,0 $\pm$ 3,0

4.3.2.2 Camada de interdifusão

Na Tabela 4.7, estão apresentadas as espessuras das camadas de interdifusão dos lotes submetidos aos tratamentos térmicos de 600°C/10 h e 650°C/10 h, os

respectivos intervalos de confiança (IC) com nível de significância α de 0,05 juntamente com a indicação do tipo de substrato. Observando os intervalos de confiança apresentados nesta Tabela, pode-se concluir que a espessura da camada de interdifusão obtida com o tratamento térmico de 650°C é maior que a obtida com o tratamento térmico de 600°C. Isto era de se esperar, pois a velocidade de interdifusão é diretamente proporcional à temperatura. Pode-se observar, também, que a interdifusão entre o níquel do revestimento e o ferro do substrato, praticamente independe do tipo de substrato, visto que a espessura da camada de interdifusão sobre o aço COPANT 1020 é estatisticamente igual à camada sobre o aço COPANT 4140, considerando o mesmo tratamento térmico. A Figura 4.4 mostra duas micrografias, respectivamente, da camada de interdifusão de um lote tratado a 600°C/10 h e de outro tratado a 650°C/10 h.

Tabela 4.7 – Espessura das camadas de interdifusão

Lote	Camada de interdifusão (μm)	Substrato (COPANT)	IC (μm)	TT (°C/10 h)
02	4,26	1020	2,8 a 4,6	600
07	4,04			
08	3,07			
24	3,32			
03	4,29	4140	2,5 a 4,9	
04	3,61			
18	4,18			
22	2,65			
14	6,38	1020	5,1 a 8,7	650
16	8,36			
28	7,09			
30	5,74			
15	5,25	4140	4,3 a 7,1	
25	6,65			
26	4,71			
29	5,97

Figura 4.4 – Aspecto micrográfico da seção transversal de corpos-de-prova utilizados para medição da espessura da camada de interdifusão: (a) Lote 03 tratado a 600°C/10 h; (b) Lote 25 tratado a 650°C/10 h.

4.3.3 Teor de fósforo

Na Tabela 4.8, é apresentado o teor de fósforo preestabelecido (**%P'**) juntamente com o teor de fósforo real (**%P**), o pH médio e a temperatura média do banho em que os revestimentos foram obtidos. Observando os dados apresentados nesta Tabela, verifica-se que 16 lotes (realçados em negrito) apresentaram o teor de fósforo fora da faixa preestabelecida, a saber:

- dez lotes apresentaram teor de fósforo acima da faixa preestabelecida de 7% a 9,5%;
- cinco lotes apresentaram teor de fósforo acima da faixa preestabelecida de 9,6% a 12%;
- um lote apresentou teor de fósforo abaixo da faixa preestabelecida de 9,6% a 12%.

Conforme já discutido, no início deste Capítulo, devido à diferença entre os teores de fósforo preestabelecidos e os realmente obtidos, na análise final dos resultados, considerou-se o fator teor de fósforo como uma variável contínua (teores reais de fósforo).

Tabela 4.8 – Teor de fósforo preestabelecido e real, juntamente com o pH e temperatura do banho

Lote	%P' (% em massa)	%P⁴⁶ (% em massa)	pH	Temperatura (°C)
01	7 a 9,5	8	4,24	70
02	9,6 a 12	11	4,42	85
03	7 a 9,5	10,0 ±0,2	4,37	82
04	9,6 a 12	9,7 ±0,6	4,80	80
05	7 a 9,5	9,3 ±0,3	4,75	89
06	7 a 9,5	9,3 ±0,3	4,75	89
07	7 a 9,5	9,2 ±0,3	4,96	86
08	7 a 9,5	7,0 ±0,1	4,55	85
09	9,6 a 12	10,5 ±0,3	4,46	84
10	9,6 a 12	11,1 ±0,5	4,56	83
11	7 a 9,5	7,0 ±0,1	4,55	85
12	9,6 a 12	10,5 ±0,3	4,46	84
13	9,6 a 12	13,0 ± 0,1	4,84	85
14	9,6 a 12	8,5 ±1,1	4,35	83
15	9,6 a 12	11,0 ±0,1	4,60	84
16	7 a 9,5	9,8 ± 0,5	4,90	84
17	9,6 a 12	13,0 ± 0,1	4,84	85
18	7 a 9,5	10,5 ±0,5	4,61	85
19	9,6 a 12	11,3 ±0,6	4,51	81
20	9,6 a 12	11,5 ±0,4	4,84	84
21	7 a 9,5	10,8 ±0,4	4,53	86
22	9,6 a 12	12,3 ±0,4	4,54	85
23	7 a 9,5	10,8 ±0,4	4,78	85
24	9,6 a 12	14,8 ±0,3	4,53	83
25	7 a 9,5	10,5 ±0,8	4,72	85
26	9,6 a 12	12,0 ±0,4	4,54	84
27*	7 a 9,5	13,5 ±0,3	4,43	82
28	9,6 a 12	12,5 ±0,5	4,71	84
29	7 a 9,5	13,5 ±0,3	4,45	84
30	7 a 9,5	13,5 ±0,3	4,31	80
31	9,6 a 12	11,0 ±0,9	4,84	84
32	7 a 9,5	13,5 ±0,3	4,31	80

⁴⁶ Os teores de fósforo dos lotes 01 e 02 não foram determinados por ICP, os valores apresentados foram estimados a partir da média do teor de fósforo esperado em cada lote.

De maneira geral, as empresas aplicadoras utilizam banhos para obtenção de revestimentos com teor de fósforo acima de 10% e para este estudo cada empresa empregou uma única formulação para a obtenção de revestimentos com médio e alto fósforo, alterando apenas o pH, a temperatura e a concentração de alguns aditivos, sobre cuja natureza nada foi informada.

Os valores de pH e temperatura apresentados na Tabela 4.8 são valores médios, pois não foram informadas suas variações ao longo do tempo. Durante o processo de deposição, o pH e/ou a temperatura pode ter assumido valores mais baixos ou mais altos e esta variação pode ter sido a responsável pela discordância entre os teores de fósforo preestabelecido e os reais. No entanto, o teor de fósforo não varia somente com o pH e a temperatura do banho mas também com a concentração de níquel, de hipofosfito e de aditivos no banho (SONG; YU, 2002; LIU; GAO; YANG, 2002).

4.3.4 Teor de contaminantes dos revestimentos

Convém lembrar que a intenção inicial de estudar a origem do banho era uma maneira indireta de verificar a influência dos contaminantes. Como citado no início deste Capítulo, em uma análise preliminar, o fator origem do banho apresentou efeito significativo no desempenho do NiP, por esta razão considerou-se o teor de cada contaminante como um novo fator.

Na Tabela 4.9, é apresentado o teor dos contaminantes em cada lote. Nesta Tabela está apresentada também a soma total dos teores dos contaminantes, sem a inclusão do teor de alumínio, pois acredita-se que o contaminante alumínio é proveniente do substrato (chapa de alumínio) sobre o qual o revestimento, a ser analisado, foi aplicado. Cabe ressaltar que os revestimentos obtidos utilizando o mesmo banho (ver Tabela 4.3), possuem a mesma composição química.

Considerando o teor total de contaminantes apresentado na Tabela 4.9, verifica-se que apenas 11 lotes (em negrito) apresentam valor menor ou igual a 500 ppm (0,05%), valor máximo aceitável pela norma ISO 4527 versão 1987. Talvez seja por esta razão que a versão 2003 desta norma não especifica o valor máximo de 500 ppm e nem apresenta nenhum outro valor, pois parece difícil controlar o teor de contaminantes de modo a cumprir o que era estabelecido na versão 1987 (ISO, 1987; ISO, 2003).

Tabela 4.9 – Teor de contaminantes dos revestimentos

Lote	C (ppm)	S (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Si (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	Total (ppm)
01	1	210	10	120	150	10	0	20	50	1	6	40	578
02	70	40	10	1	140	10	0	90	1100	1	21	10	1483
03	0	0	10	38	170	120	1	22	530	5	49	150	945
04	66	80	10	66	180	10	2	14	10	5	12	820	455
05	0	0	140	1	170	21	8	40	400	5	14	10	799
06	0	0	140	1	170	21	8	40	400	5	14	10	799
07	0	0	19	1	190	10	5	50	400	2	11	60	688
08	150	400	10	480	180	10	1	13	50	1	1	60	1296
09	210	20	10	1	180	32	1	5	18	1	22	30	500
10	60	20	10	1	170	10	1	4	50	1	5	30	332
11	150	400	10	480	180	10	1	13	50	1	11	60	1306
12	210	20	10	1	180	32	1	5	18	1	22	30	500
13	100	40	10	1	180	10	1	5	6	1	1	107	355
14	60	180	160	1	180	10	1	9	50	1	12	40	664
15	60	20	10	1	180	10	10	5	50	1	1	16	348
16	80	210	24	1	180	10	1	49	16	1	4	37	576
17	100	40	10	1	180	10	1	5	6	1	1	107	355
18	140	600	10	1	300	10	2	88	60	1	7	3900	1219
19	60	20	10	13	170	10	1	9	50	1	5	12	349
20	60	20	10	1	170	10	1	16	50	1	5	10	344
21	120	60	180	1	170	10	1	59	33	1	8	110	643
22	100	90	72	1	180	10	1	81	12	1	3	363	551
23	120	60	180	1	170	10	1	59	33	1	8	110	643
24	400	60	10	1,5	174	10	0	3	7	1	17	11	683,5
25	100	300	10	1	450	10	1	55	45	1	35	57	1008
26	100	60	160	1	180	10	1	54	9	1	8	40	584
27	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	18	685
28	140	40	12	1	180	10	1	22	15	1	4	30	426
29	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	18	685
30	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	18	685
31	100	40	10	1	180	10	1	10	6	1	7	10	366
32	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	18	685

A partir do total de contaminantes apresentados na Tabela 4.9, calculou-se a média de contaminantes de acordo com a idade dos banhos, a saber:

- **banhos novos** ($MTO \leq 2,5$): (610 ± 170) ppm;
- **banhos velhos** ($MTO > 2,5$): (683 ± 320) ppm.

Observa-se que o teor de contaminantes nos banhos velhos é ligeiramente maior que o dos banhos novos evidenciando que a composição do revestimento pode ser influenciada pelo envelhecimento do banho, sendo maior a quantidade de contaminantes com o envelhecimento, fato inclusive citado pela literatura (MALLORY 1981; PARKER, 1981; RIEDEL, 1991).

4.4 Desempenho dos revestimentos

O desempenho dos revestimentos foi verificado por meio dos ensaios acelerados de corrosão (exposição à névoa salina, exposição ao dióxido de enxofre e imersão em água do mar sintética).

Por meio do aspecto visual dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de desempenho, foi possível diferenciar o desempenho dos revestimentos. No entanto, não foi possível tratar os resultados obtidos no ensaio de imersão em água do mar sintética.

A Tabela 4.10 apresenta as Notas dos ensaios de exposição à névoa salina, de exposição ao dióxido de enxofre e de imersão em água do mar sintética. Cabe citar que, em praticamente todos os corpos-de-prova submetidos aos ensaios de desempenho, foram observados pontos de corrosão do substrato na região dos furos por onde os corpos-de-prova ficaram suspensos durante a aplicação do revestimento. Estes pontos de corrosão não foram considerados.

Nos APÊNDICES D, E e F estão apresentados os registros fotográficos dos corpos-de-prova, juntamente com as pontuações e algumas características do substrato, do banho e do revestimento, respectivamente do ensaio de exposição à névoa salina, de exposição ao dióxido de enxofre e de imersão em água do mar sintética.

Tabela 4.10 – Notas dos ensaios de exposição à névoa salina, de exposição ao dióxido de enxofre e imersão em água do mar sintética

Lote	N_{NS}	N_{SO_2}	$N_{imersão}$
01	8,2	3,3	6,9
02	8,7	10,0	8,5
03	9,1	10,0	8,4
04	9,9	10,0	10,0
05	0,0	0,0	0,0
06	9,1	2,3	9,0
07	9,8	10,0	9,8
08	9,5	10,0	4,6
09	9,9	8,8	9,9
10	10,0	9,4	10,0
11	7,2	9,4	9,7
12	10,0	9,0	9,6
13	9,8	8,8	9,4
14	7,3	8,1	8,4
15	9,4	8,5	9,9
16	9,9	9,5	9,6
17	8,6	7,7	5,1
18	9,6	8,1	9,7
19	8,7	9,6	9,5
20	9,7	10,0	10,0
21	9,2	5,2	9,9
22	9,8	9,4	10,0
23	8,8	7,9	9,1
24	9,7	9,8	9,6
25	9,8	7,2	9,3
26	8,5	9,3	10,0
27	9,4	2,0	9,7
28	9,0	9,8	10,0
29	9,8	6,0	9,7
30	9,8	3,8	9,4
31	9,3	10,0	9,9
32	9,7	8,3	9,8

4.4.1 Exposição à névoa salina

Por meio do aspecto visual dos corpos-de-prova após 1 536 h de exposição à névoa salina, cujos registros fotográficos estão apresentados no APÊNDICE D, pode-se notar que todas as alterações apresentadas pelos corpos-de-prova ensaiados em câmara de névoa salina foram previstas nos critérios de pontuação adotados, ao contrário do que foi observado nos dois outros ensaios acelerados, conforme descrito a seguir.

4.4.2 Exposição ao dióxido de enxofre

Por meio do aspecto visual dos corpos-de-prova após dez ciclos de exposição ao dióxido de enxofre, apresentados no APÊNDICE E, pode-se notar alterações as quais não foram consideradas nos critérios de pontuação adotados, fato que dificultou a avaliação do desempenho. Estas alterações são apresentadas a seguir:

- **Lote 09:** formação de uma camada de produto vermelho/amarelo, que não tinha aspecto visual de produtos de corrosão típicos do substrato de aço⁴⁷;
- **Lote 10:** formação de uma camada de produto vermelho/amarelo, que não tinha aspecto visual de produto de corrosão típico do substrato de aço⁴⁸. Isto determinou um desempenho pior deste lote neste ensaio (Nota mais baixa), porém ainda com desempenho bom (Nota 9,4);
- **Lote 11:** formação de produto preto, que não comprometeu muito o seu desempenho;
- **Lote 12:** formação de uma camada de produto vermelho, que não tinha aspecto visual de produtos de corrosão típicos do substrato de aço⁴⁸. Isto determinou um desempenho pior deste lote neste ensaio em comparação ao ensaio em câmara de névoa salina;
- **Lote 21:** formação de uma camada de produto preto/amarelo com destacamento, que chegou a comprometer o desempenho do lote;
- **Lote 23:** formação de produto preto/amarelo, que não comprometeu muito o seu desempenho;

⁴⁷ Nos demais lotes, a ocorrência de corrosão do substrato ocorria de maneira localizada em descontinuidades do revestimento, com ou sem escorrimento, e não generalizada com formação de uma camada de produto vermelho. Sob a camada de produto vermelho, podia-se visualizar o revestimento praticamente intacto.

- **Lote 27:** formação de uma camada de produto preto/vermelho amarelado com destacamento, que chegou a comprometer o desempenho do lote⁴⁸;
- **Lote 30:** formação de uma camada de produto vermelho/amarelado, que chegou a comprometer o desempenho do lote⁴⁹;
- **Lote 32:** formação de uma camada de produto vermelho/amarelado⁴⁹ associado a produto escuro e esverdeado. Isto determinou um desempenho pior deste lote neste ensaio em comparação aos ensaios em câmara de névoa salina.

Os produtos de coloração preto/vermelho detectados sobre os corpos-de-prova dos **Lotes 09 e 32** foram analisados por difração de raios X. Foram detectados os seguintes compostos:

- **Lote 09:** material não-cristalino, sulfato de níquel hexaidratado (retgersita) e sulfato de ferro hidratado (quenstedtita);
- **Lote 32:** material não-cristalino, sulfato de níquel hexaidratado (retgersita), sulfato de ferro tetraidratado (rozenita) e possivelmente hidróxido de níquel (theophrastita).

Por meio dos resultados de difração de raios X, percebe-se que os compostos detectados são característicos da corrosão do revestimento e do substrato devido à ação do dióxido de enxofre.

4.4.3 Imersão em água do mar sintética

Por meio do aspecto visual dos corpos-de-prova após 120 dias de imersão em água do mar sintética, apresentados no APÊNDICE F, pode-se verificar que alguns lotes apresentaram formação de camadas de produtos de coloração branca ou escurecimento generalizado, além de pontos escuros, pontos de corrosão do substrato e escorrimento de produtos de corrosão. Os lotes que apresentaram estes tipos de comportamento foram:

- **Lote 04:** formação de uma camada de produto branco;
- **Lote 07:** formação de uma camada de produto branco, semelhante ao **Lote 04**;
- **Lote 10:** leve escurecimento da superfície dos corpos-de-prova;

⁴⁸ Nos demais lotes, a ocorrência de corrosão do substrato ocorria de maneira localizada em descontinuidades do revestimento, com ou sem escorrimento, e não generalizada com formação de uma camada de produto vermelho. Sob a camada de produto vermelho, podia-se visualizar o revestimento praticamente intacto.

- **Lote 11:** forte escurecimento generalizado da superfície dos corpos-de-prova;
- **Lote 15:** formação de uma camada de produto branco, menos uniforme e menos intensa do que às do **Lote 04** e do **Lote 07**;
- **Lote 18:** formação de uma fina camada de produto branco. A camada era mais fina do que às do **Lote 04** e do **Lote 07**, porém mais uniforme do que à do **Lote 15**;
- **Lote 19:** leve escurecimento generalizado da superfície dos corpos-de-prova;
- **Lote 21:** forte escurecimento generalizado da superfície dos corpos-de-prova;
- **Lote 22:** formação de camada de produto branco de maneira localizada;
- **Lote 23:** forte escurecimento generalizado da superfície dos corpos-de-prova;
- **Lote 26:** formação de uma camada de produto branco, menos intensa do que às do **Lote 04** e do **Lote 07**, porém mais uniforme do que à do **Lote 15**;
- **Lote 28:** formação de uma fina camada de produto branco, semelhante à do **Lote 26**;
- **Lote 29:** formação de uma fina camada de produto branco, semelhante à do **Lote 26**;
- **Lote 32:** forte escurecimento generalizado da superfície dos corpos-de-prova e de forma brilhante.

Os produtos formados na superfície dos corpos-de-prova foram analisados por difração de raios X, tendo sido detectados os seguintes compostos:

- **Lote 07 - produtos brancos:** ferro metálico, óxido de níquel (bunsenita), carbonato de cálcio (aragonita), níquel metálico
- **Lote 32 - produtos pretos:** material não-cristalino, silicato básico de magnésio (talco).

Muito provavelmente os compostos formados (por precipitação) na superfície dos corpos-de-prova são provenientes do meio de ensaio, pois na água do mar sintética, são adicionados sais de cálcio e de magnésio. A formação, tanto da camada de produto branco como do escurecimento generalizado, determinou, de maneira geral, um aumento da resistência à corrosão. Os lotes com tais alterações apresentaram Notas, quase que sistematicamente, maiores do que as correspondentes Notas do ensaio em câmara de névoa salina, visto que estes dois meios são cloretados. Por estas razões, não foi possível a obtenção de um modelo para o desempenho do NiP.

4.5 Análise estatística do desempenho do NiP

Face a todas ocorrências já citadas no início deste Capítulo, não foi possível usar a ferramenta estatística inicial para selecionar os principais fatores que influenciam o desempenho do NiP. Devido ao grande número de fatores introduzidos no estudo, optou-se pela seleção dos principais fatores por meio dos melhores subconjuntos de regressão. A análise estatística do desempenho do NiP será apresentada, separadamente, somente para os ensaios de exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre. A partir dos principais fatores foram adequados modelos empíricos para o desempenho do NiP. Para melhor visualização e discussão, os modelos empíricos foram simplificados e a partir destas simplificações construíram-se gráficos de curvas de nível. A análise estatística dos resultados do ensaio de imersão em água do mar sintética não permitiu selecionar os fatores influenciadores do desempenho dos revestimentos de NiP e por consequência não foi possível a obtenção de modelos empíricos.

4.5.1 Codificação dos fatores

Antes de iniciar a análise estatística, propriamente dita, considerou-se importante apresentar a Tabela 4.11 contendo todos os fatores considerados neste estudo, juntamente com as Notas obtidas nos três ensaios acelerados. Os dados desta Tabela foram codificados em uma escala adimensional de -1 a +1, onde o valor codificado -1 corresponde ao nível mais baixo de cada fator e o +1 ao nível mais alto de cada fator. Por exemplo, o teor de fósforo mais baixo é 7% (valor codificado -1) e o mais alto 14,8% (valor codificado +1). Para melhor visualização dos níveis estudados em cada fator, na Tabela 4.12 estão apresentados os valores reais (mínimo, médio e máximo) de cada fator, juntamente com seus respectivos valores codificados. Para o substrato, foram apresentados os dois valores discretos. Para o tratamento térmico, considerado como variável contínua somente para facilitar a análise estatística, foram apresentados os quatro níveis, pois tratamentos intermediários não foram realizados.

Tabela 4.11 – Condições de obtenção, resultados dos ensaios de caracterização e Notas dos lotes submetidos aos ensaios acelerados de corrosão

Lote	Sub	Rug . ($\mu\text{m-R}_a$)	MTO	% P	C (ppm)	S (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Si (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Zn (ppm)	Espessura (μm)	TT ($^{\circ}\text{C}/10\text{h}$)	N_{NS}	N_{SO_2}	$N_{imersão}$
01	1020	1,7	5,3	8,0	150	210	10	120	150	10	0	20	50	1	6	51	200	8,2	3,3	6,9
02	1020	0,2	5,6	11,0	70	40	10	1	140	10	0	90	1100	1	21	53	650	8,7	10,0	8,5
03	4140	0,9	5,1	10,0	0	0	10	38	170	120	1	22	530	5	49	103	600	9,1	10,0	8,4
04	4140	0,3	5,0	9,7	66	80	10	66	180	10	2	14	10	5	12	67	600	9,9	10,0	10,0
05	4140	1,3	4,6	9,3	0	0	140	1	170	21	8	40	400	5	14	78	Sem	0,0	0,0	0,0
06	1020	1,4	4,6	9,3	0	0	140	1	170	21	8	40	400	5	14	83	200	9,1	2,3	9,0
07	1020	1,7	5,7	9,2	0	0	19	1	190	10	5	50	400	2	11	62	650	9,8	10,0	9,8
08	1020	1,4	4,8	7,0	150	400	10	480	180	10	1	13	50	1	1	50	650	9,5	10,0	4,6
09	4140	1,5	2,4	11,0	210	20	10	1	180	32	1	5	18	1	22	92	200	9,9	8,8	9,9
10	4140	0,3	4,4	11,0	60	20	10	1	170	10	1	4	50	1	5	76	Sem	10,0	9,4	10,0
11	4140	1,2	4,8	7,0	150	400	10	480	180	10	1	13	50	1	11	89	Sem	7,2	9,4	9,7
12	1020	1,8	2,4	11,0	210	20	10	1	180	32	1	5	18	1	22	46	Sem	10,0	9,0	9,6
13	1020	0,3	5,4	13,0	100	40	10	1	180	10	1	5	6	1	1	67	200	9,8	8,8	9,4
14	1020	1,7	2,4	8,5	60	180	160	1	180	10	1	9	50	1	12	90	600	7,3	8,1	8,4
15	4140	1,2	3,1	11,0	60	20	10	1	180	10	10	5	50	1	1	99	650	9,4	8,5	9,9
16	1020	0,3	2,3	9,8	80	210	24	1	180	10	1	49	16	1	4	85	600	9,9	9,5	9,6
17	4140	0,3	5,4	13,0	100	40	10	1	180	10	1	5	6	1	1	117	Sem	8,6	7,7	5,1
18	4140	1,5	5,0	10,0	140	600	10	1	300	10	2	88	60	1	7	96	600	9,6	8,1	9,7
19	1020	0,2	5,3	11,0	60	20	10	13	170	10	1	9	50	1	5	84	200	8,7	9,6	9,5
20	4140	1,6	2,2	12,0	60	20	10	1	170	10	1	16	50	1	5	79	200	9,7	10,0	10,0
21	4140	0,4	2,6	11,0	120	60	180	1	170	10	1	59	33	1	8	125	200	9,2	5,2	9,9
22	4140	0,4	5,3	12,0	100	90	72	1	180	10	1	81	12	1	3	69	600	9,8	9,4	10,0
23	1020	0,3	2,1	11,0	120	60	180	1	170	10	1	59	33	1	8	62	Sem	8,8	7,9	9,1
24	1020	0,2	5,3	14,8	400	60	10	1,5	174	10	0	3	7	1	17	75	650	9,7	9,8	9,6
25	4140	0,3	2,5	11,0	100	300	10	1	450	10	1	55	45	1	35	160	650	9,8	7,2	9,3
26	4140	1,5	1,7	12,0	100	60	160	1	180	10	1	54	9	1	8	88	650	8,5	9,3	10,0
27	4140	0,4	0,9	14,0	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	83	200	9,4	2,0	9,7
28	1020	1,4	2,6	13,0	140	40	12	1	180	10	1	22	15	1	4	51	600	9,0	9,8	10,0
29	4140	0,4	1,1	14,0	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	75	650	9,8	6,0	9,7
30	1020	0,3	0,8	14,0	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	78	600	9,8	3,8	9,4
31	1020	1,7	2,3	11,0	100	40	10	1	180	10	1	10	6	1	7	91	Sem	9,3	10,0	9,9
32	1020	0,2	0,8	14,0	180	120	10	163	180	10	0	2	10	1	9	85	Sem	9,7	8,33	9,8

Tabela 4.12 – Valores reais (máximo, mínimo e médio) de cada fator juntamente com os respectivos valores codificados

Variável	Nível codificado	Valor real
Substrato (Sub)	-1	COPANT 1020
	+1	COPANT 4140
Rugosidade (Rug)	-1	0,20 μm - R_a
	0	1,03 μm - R_a
	+1	1,86 μm - R_a
Idade do banho (MTO)	-1	0,8 MTO
	0	3,25 MTO
	+1	5,7 MTO
Fósforo (P)	-1	7,0%
	0	10,9%
	+1	14,8%
Carbono (C)	-1	0 ppm
	0	200 ppm
	+1	400 ppm
Enxofre (S)	-1	0 ppm
	0	300 ppm
	+1	600 ppm
Chumbo (Pb)	-1	10 ppm
	0	95 ppm
	+1	180 ppm
Cádmio (Cd)	-1	1 ppm
	0	240,5 ppm
	+1	480 ppm
Cobalto (Co)	-1	140 ppm
	0	295 ppm
	+1	450 ppm
Silício (Si)	-1	10 ppm
	0	65 ppm
	+1	120 ppm
Manganês (Mn)	-1	0 ppm
	0	5 ppm
	+1	10 ppm
Cobre (Cu)	-1	2 ppm
	0	46 ppm
	+1	90 ppm
Ferro (Fe)	-1	6 ppm
	0	553 ppm
	+1	1100 ppm
Magnésio (Mg)	-1	1 ppm
	0	3 ppm
	+1	5 ppm
Zinco (Zn)	-1	1 ppm
	0	25 ppm
	+1	49 ppm
Espessura (Esp)	-1	46 μm
	0	103 μm
	+1	160 μm
Tratamento térmico (TT)	-1	Sem tratamento
	-0,43	200°C
	0,84	600°C
	+1	650°C

4.5.2 Análise dos resultados - ensaio de exposição à névoa salina

Utilizando a ferramenta estatística dos melhores subconjuntos de regressão do software MINITABTM Release 13.0, selecionaram-se os fatores influenciadores do desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição à névoa salina. Na Tabela 4.13, estão apresentados os resultados obtidos, juntamente com o número de fatores considerados, o coeficiente de correlação (R^2), o coeficiente de correlação ajustado (R^2_{ajustado}), o C_p de Mallows, a estimativa do erro padrão (s) e os fatores considerados em cada regressão (marcados com um X).

Para a seleção do melhor subconjunto de regressão, o valor do C_p de Mallows deve ser positivo e coincidir com o número de fatores a serem considerados na regressão (MALLOWS, 1973). O valor de C_p do subconjunto selecionado para os resultados de névoa salina é positivo. No entanto, não é igual ao número de fatores considerados na regressão, mas possui o maior R^2_{ajustado} (mais próximo de um), além de apresentar a menor estimativa de erro para a regressão. Os fatores considerados nesta regressão (os mais significativos para o desempenho dos NiP, marcados com um X, em negrito, na Tabela 4.13) foram:

- tipo de substrato;
- espessura;
- tratamento térmico;
- contaminantes: enxofre, chumbo, manganês, cobre e ferro.

O método dos melhores subconjuntos de regressão não considera interações nem termos quadráticos, por esta razão, para a condição selecionada na Tabela 4.13, o R^2_{ajustado} não representa um bom ajuste. Porém não deixa de ser uma ferramenta válida para a seleção dos principais fatores. Para melhorar o ajuste deste modelo, foram consideradas as interações entre dois fatores e os termos quadráticos. Estes foram escolhidos de acordo com seu nível de significância, juntamente com o coeficiente de correlação ajustado da regressão (R^2_{ajustado}). A Tabela 4.14 mostra os principais fatores, as interações e o termo quadrático que apresentaram nível de significância menor ou igual a 0,05, juntamente com seus respectivos coeficientes, erros padrões e nível de significância.

**Tabela 4.13 – Seleção do melhor subconjunto de regressão (principais fatores)
para os resultados do ensaio de exposição à névoa salina**

Nº de fatores	R ²	R ² ajustado	C _p	Erro padrão	Substrato	Rugosidade	MTO	%P	C	S	Pb	Cd	Co	Si	Mn	Cu	Fe	Mg	Zn	Espessura	TT
1	17,8	15,1	-3,0	1,649							X										
1	16,7	13,9	-2,7	1,660											X						
2	28,3	23,4	-4,2	1,566							X							X			
2	27,4	22,4	-3,9	1,576							X				X						
3	33,9	26,8	-3,9	1,531							X							X			X
3	33,1	25,9	-3,6	1,540							X				X						X
4	38,2	29,0	-3,2	1,507							X				X		X				X
4	37,2	27,9	-2,9	1,519							X				X			X			X
5	41,7	30,5	-2,3	1,492						X	X				X		X				X
5	41,6	30,3	-2,2	1,493							X	X			X		X				X
6	46,0	33,0	-1,6	1,464						X	X				X	X	X				X
6	44,0	30,6	-1,0	1,490						X	X				X		X	X			X
7	48,0	32,9	-0,2	1,466	X					X	X				X	X	X				X
7	47,2	31,8	0,1	1,477						X	X				X	X	X	X			X
8	49,6	32,1	1,3	1,474	X					X	X				X	X	X			X	X
8	48,9	31,1	1,5	1,485	X		X			X	X				X	X	X				X
9	50,6	30,3	3,0	1,493	X	X				X	X			X		X	X	X			X
9	50,5	30,2	3,1	1,495	X					X	X	X		X		X	X	X			X
10	52,6	30,0	4,4	1,497	X					X	X	X		X		X	X	X		X	X
10	51,7	28,7	4,7	1,510	X	X				X	X	X		X		X	X	X			X
11	53,4	27,7	6,2	1,521	X					X	X	X		X	X	X	X	X		X	X
11	52,9	27,0	6,3	1,528	X	X				X	X	X		X		X	X	X		X	X
12	53,6	24,3	8,1	1,557	X		X			X	X	X		X	X	X	X	X		X	X
12	53,4	24,0	8,2	1,559	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
13	53,8	20,4	10,1	1,597	X		X			X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
13	53,7	20,2	10,1	1,598	X		X			X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
14	53,8	15,8	12,0	1,642	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
14	53,8	15,8	12,0	1,642	X		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
15	53,9	10,7	14,0	1,690	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
15	53,9	10,6	14,0	1,691	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
16	54,0	4,8	16,0	1,745	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
16	53,9	4,8	16,0	1,746	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
17	54,0	0,0	18,0	1,806	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tabela 4.14 – Fatores e interações significativas ao desempenho do NiP no ensaio de exposição à névoa salina

Fatores	Coefficiente	Erro padrão	t	Nível de significância
Constante	5,176	0,780	6,634	0,000
Substrato (Sub)	-2,248	0,284	-7,925	0,000
S	-0,742	0,346	-2,147	0,047
Pb	-0,420	0,243	-1,729	0,10
Mn	-2,619	0,737	-3,552	0,002
Cu	1,873	0,446	4,195	0,001
Fé	-4,429	1,356	-3,266	0,005
Espessura (Esp)	0,765	0,351	2,179	0,044
TT	1,040	0,400	2,599	0,019
Sub.Mn	-2,540	0,327	-7,778	0,000
Pb.Cu	1,157	0,488	2,374	0,030
Mn.Fe	-4,380	1,445	-3,031	0,008
Esp.Cu	1,390	0,622	2,233	0,039
Cu ²	1,302	0,459	2,836	0,011

A partir dos coeficientes dos fatores apresentados na Tabela 4.14, foi possível propor o modelo geral para o desempenho do NiP quando submetido ao ensaio de exposição à névoa salina, a qual é apresentado pela eq.(4.1):

$$N_{NS} = 5,18 - 2,25 \cdot \text{Sub} - 0,74 \cdot \text{S} - 0,42 \cdot \text{Pb} - 2,62 \cdot \text{Mn} + 1,87 \cdot \text{Cu} - 4,43 \cdot \text{Fe} + 0,77 \cdot \text{Esp} + 1,04 \cdot \text{TT} - 2,54 \cdot \text{Sub.Mn} + 1,16 \cdot \text{Pb.Cu} - 4,38 \cdot \text{Mn.Fe} + 1,39 \cdot \text{Esp.Cu} + 1,30 \cdot \text{Cu}^2 \quad (4.1)$$

Uma análise de variância foi realizada para verificar a significância do modelo proposto na eq.(4.1), esta análise está apresentada na Tabela 4.15, onde **SQ** é a soma quadrática, **GL** são os graus de liberdade, **MQ** é a média quadrática, **F** e **p** são estimadores estatísticos da significância do modelo.

Tabela 4.15 – Análise de variância para o modelo da eq.(4.1)

Fonte	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	92,99	14	6,64	18,15	0,00
Erro	6,22	17	0,37	-	-
Total	99,21	31	-	-	-
R² = 0,94 R²_{ajustado} = 0,89					

Por meio dos dados da análise de variância da Tabela 4.15 pode-se concluir que a inclusão das interações e do termo quadrático melhora o ajuste do modelo devido:

- ao valor de **MQ** do modelo ser aproximadamente 18 vezes maior que a **MQ** do erro;
- ao valor do estimador **p** ser menor que o nível de significância de 0,05;
- ao valor de **F** ser maior que o valor teórico de $F_{17;15,95\%}$ que é igual a 2,31 (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978);
- ao valor do R^2_{ajustado} ser maior que o R^2_{ajustado} obtido sem se considerar as interações (Tabela 4.13);
- ao valor do R^2_{ajustado} estar mais próximo de um.

Uma outra forma de verificar o ajuste do modelo é analisar os resíduos, Notas experimentais menos as Notas preditas pela eq.(4.1). Quanto menor e mais próximo de zero forem os resíduos, melhor é o ajuste do modelo. Na Tabela 4.16 estão apresentados os resíduos para o modelo do ensaio de exposição à névoa salina. Por meio dos valores dos resíduos apresentados nesta Tabela, pode-se concluir mais uma vez que o modelo proposto para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição à névoa salina é muito bom, pois todos os resíduos tiveram valores absolutos menores ou iguais a um.

4.5.3 *Análise dos resultados - ensaio de exposição ao dióxido de enxofre*

Utilizando a ferramenta estatística dos melhores subconjuntos de regressão do software MINITABTM Realese 13.0, selecionaram-se os fatores significativos ao desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre. Na Tabela 4.17 estão apresentados os resultados obtidos. Nesta Tabela, são apresentados, para cada regressão, o número de fatores considerados, o coeficiente de correlação (R^2), o coeficiente de correlação ajustado (R^2_{ajustado}), o C_p de Mallows, a estimativa do erro padrão (**s**) e os fatores considerados (marcados com um X).

Tabela 4.16 – Resíduos do modelo proposto para o ensaio de exposição à névoa salina

Lote	N_{NS} experimental	N_{NS} predita	Resíduos
01	8,2	8,2	0,0
02	8,7	8,9	-0,2
03	9,1	8,6	0,5
04	10,0	9,6	0,4
05	0,0	0,2	-0,2
06	9,1	8,7	0,4
07	9,8	10,3	-0,4
08	10,0	9,4	0,6
09	9,9	9,5	0,4
10	10,0	9,4	0,6
11	7,2	8,0	-0,8
12	10,0	10,1	-0,1
13	9,8	10,1	-0,3
14	7,3	7,3	0,0
15	9,9	9,3	0,6
16	9,9	9,1	0,8
17	8,6	9,0	-0,4
18	9,9	9,4	0,5
19	10,0	9,7	0,3
20	9,7	9,0	0,7
21	9,2	9,4	-0,2
22	9,8	9,9	-0,1
23	8,8	8,3	0,5
24	9,7	9,6	0,1
25	9,8	10,0	-0,1
26	8,5	8,9	-0,4
27	9,4	9,7	-0,4
28	9,0	9,8	-0,7
29	9,8	10,1	-0,3
30	10,0	9,5	0,5
31	9,3	9,5	-0,2
32	10,0	9,0	1,0

A seleção do melhor subconjunto de regressão para o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre não seguiu os mesmos critérios adotados no ensaio de exposição à névoa salina. Neste caso, o melhor subconjunto de regressão foi considerado aquele que apresentou o valor de C_p mais próximo de zero (BREYFOGLE, 1999). Os fatores considerados nesta regressão (os mais significativos para o desempenho dos NiP marcados com um X, em negrito, na Tabela 4.17) foram:

- idade do banho;
- tratamento térmico;
- teor de fósforo;
- contaminantes: enxofre, chumbo e magnésio.

Para melhorar o ajuste do modelo, foram consideradas as interações entre dois fatores e os termos quadráticos. As interações e os termos quadráticos foram escolhidos de acordo com seu nível de significância, juntamente com o coeficiente de correlação ajustado da regressão (R^2_{ajustado}). Na Tabela 4.18, são apresentados os principais fatores, as interações e o termo quadrático que apresentaram nível de significância menor ou igual a 0,05, juntamente com seus respectivos coeficientes, erros padrões e nível de significância.

Tabela 4.18 – Fatores e interações significativas ao desempenho do NiP no ensaio de exposição ao dióxido de enxofre

Fatores	Coefficiente	Erro padrão	t	Nível de significância
Constante	6,613	0,712	9,288	0,000
MTO	-0,789	0,532	-1,482	0,015
TT	1,832	0,609	2,599	0,017
P.MTO	3,942	0,953	4,137	0,001
TT.MTO	0,896	0,520	1,724	0,049
P.S	- 2,532	1,052	-2,407	0,025
P.Pb	2,431	1,446	1,681	0,011
S.Pb	1,284	0,526	2,439	0,024
P.Mg	1,267	1,165	1,088	0,029
TT.Mg	1,413	0,651	2,170	0,042
TT ²	1,733	0,863	2,008	0,050

A partir dos coeficientes dos fatores apresentados na Tabela 4.18, foi possível propor o modelo geral para o desempenho do NiP quando submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre, o qual está apresentado na eq.(4.2).

$$N_{SO_2} = 6,61 - 0,79.MTO + 1,83.TT + 3,94.P.MTO + 0,90.TT.MTO - 2,53.P.S + 2,43P.Pb + 1,28.S.Pb + 1,27P.Mg + 1,41.TT.Mg + 1,73TT^2 \quad (4.2)$$

Uma análise de variância foi realizada para verificar a significância do modelo proposto na eq.(4.2), esta análise é apresentada na Tabela 4.19, onde **SQ** é a soma quadrática, **GL** são os graus de liberdade, **MQ** é a média quadrática, **F** e **p** são estimadores estatísticos da significância do modelo.

Tabela 4.19 – Análise de variância para o modelo da eq.(4.2)

FONTE	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	184,52	10	18,45	7,78	0,00
Erro	49,95	21	2,38	-	-
Total	234,78	31	-	-	-
R² = 0,78 R²_{ajustado} = 0,69					

Por meio dos dados da análise de variância da Tabela 4.19, pode-se concluir que as interações e o termo quadrático incluído melhora o ajuste do modelo devido:

- ao valor da média quadrática (MQ) do modelo ser bem maior que a MQ do erro;
- ao valor do estimador **p** ser menor que o nível de significância de 0,05;
- ao valor de **F** ser maior que o valor teórico de $F_{21;10;95\%}$ que é igual a 2,77 (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978);
- ao valor do **R²_{ajustado}** considerando a interações ser maior que o **R²_{ajustado}** sem as interações (Tabela 4.19);
- ao valor do **R²_{ajustado}** estar mais próximo de um.

Na Tabela 4.20, são apresentados os resíduos para o modelo proposto ao desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre.

Tabela 4.20 – Resíduos do modelo proposto para o ensaio de exposição ao dióxido de enxofre

Lote	N_{SO_2} experimental	N_{SO_2} preditas	Resíduos
01	3,3	6,0	-2,7
02	10	9,8	0,2
03	10	10	0
04	10	10	0
05	0	0,8	-0,8
06	2,3	1,3	1,0
07	10	8,9	1,1
08	10	10	0
09	8,8	8,7	0,1
10	9,4	8,6	0,8
11	9,4	8,7	0,7
12	9	10	1,0
13	8,8	8,0	0,8
14	9,8	7,5	2,3
15	8,5	9,7	-1,2
16	9,5	9,5	0,0
17	7,7	8,8	-1,1
18	8,1	7,5	0,6
19	10,0	7,3	2,7
20	10	8,1	1,9
21	5,2	6,1	-0,9
22	9,4	9,3	0,1
23	7,9	7,9	0,0
24	9,8	10	0,2
25	7,2	9,0	-1,8
26	9,7	7,7	2,0
27	3,8	4,8	-1,0
28	10,0	8,0	2,0
29	5,1	5,4	0,3
30	3,8	4,7	-0,9
31	10	9,9	0,1
32	8,3	6,5	1,8

Observando os valores apresentados na Tabela 4.20 verifica-se que **seis lotes** apresentaram valores absolutos maiores que **1,0** e menores que dois e **cinco lotes** tiveram resíduos maiores ou iguais a **2,0**, em módulo. Por esta razão o modelo apresentado não possui um ajuste tão bom quanto o proposto para ensaio de exposição à névoa salina. No entanto, pode prever, com certa margem de erro, o desempenho do NiP. O menor ajuste deste modelo, possivelmente, deve-se à formação dos produtos na superfície dos corpos-de-prova, fato que não ocorreu no ensaio de exposição à névoa salina.

4.5.4 Ensaios eletroquímicos

Como foi visto nos itens anteriores, os ensaios de exposição à névoa salina (1536 h) e exposição ao dióxido de enxofre (dez ciclos), apesar de permitirem verificar o desempenho do NiP, são muito demorados. Portanto, com o objetivo de comparar os resultados destes ensaios e verificar a possibilidade de adotar ensaios mais rápidos para avaliação do desempenho do NiP, ensaios eletroquímicos (potencial de corrosão em função do tempo, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica) foram conduzidos em alguns lotes, a saber:

- STT: Lotes **17** e **32**;
- TT 200°C: Lotes **01** e **09**;
- TT 600°C: Lotes **04** e **14**;
- TT 650°C: Lotes **07** e **26**.

No presente Capítulo, serão apresentados e comentados, de maneira geral e qualitativa, apenas os resultados dos ensaios eletroquímicos. A comparação dos resultados destes ensaios com os resultados dos ensaios acelerados de exposição à névoa salina será feita no Capítulo Quinto.

4.5.4.1 Potencial de corrosão em função do tempo

Na Figura 4.5, estão apresentadas as curvas de potencial de corrosão em função do tempo de imersão para os lotes selecionados. Observando esta Figura, verifica-se que em praticamente todos os lotes ensaiados há uma queda significativa do potencial nas primeiras dez horas de imersão. Esta queda de potencial foi mais acentuada para os lotes tratados termicamente a 600°C e 650°C. Após as dez horas

iniciais, a queda dos valores de potencial é mais gradativa, porém não se verifica uma plena estabilização dos sistemas, especialmente para os lotes tratados a 600°C e 650°C.

Figura 4.5 – Potencial de corrosão em função do tempo de imersão em solução de NaCl 5% (naturalmente aerada e à temperatura ambiente).

Esses resultados indicam que os revestimentos tornam-se mais ativos com o tempo de imersão, o que pode ser devido à dissolução da camada passiva, naturalmente formada nos revestimentos sem tratamento térmico ou formada por oxidação a altas temperaturas durante a realização dos tratamentos térmicos. De fato, no trabalho de Zeller (1991), que estuda o NiP sem tratamento térmico em solução de 5% de NaCl naturalmente aerada, afirma-se que no início da imersão ocorre dissolução do filme passivo formado em contato do ar.

A não estabilização do potencial de corrosão torna problemática a condução dos ensaios eletroquímicos, visto que tanto os dados de resistência de polarização linear como os de espectroscopia de impedância eletroquímica devem ser obtidos quando se atinge um estado estacionário (potencial constante). Neste estudo, para minimizar este efeito, os ensaios de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados após 48 h e 96 h de imersão.

Para verificar, se a adoção desse procedimento estava ou não adequado, o potencial de corrosão foi medido antes e após o levantamento das curvas de

polarização linear e dos espectros de impedância eletroquímica. Para todos os lotes ensaiados, estes valores estavam muito próximos, o que torna as medidas confiáveis.

É importante mencionar, que no trabalho de Zeller (1991), apresentado no item 2.6.4, os espectros de impedância foram obtidos com curtos tempos de imersão (por exemplo, 1,4 min, 29 min e 115 min – Figuras 2.26 e 2.27) e o autor menciona que os potenciais medidos antes e após o levantamento das curvas foram iguais. Isto parece contrariar as observações feitas no presente estudo, em que não se verificou estabilização do sistema em curtos períodos. Isto possivelmente foi devido à:

- utilização de revestimentos sem qualquer tipo de tratamento térmico pelo referido autor. De fato, é possível verificar, na Figura 4.5, que os lotes sem tratamento térmico e tratados a 200°C apresentam menor variação do potencial com o tempo de imersão;
- adoção de uma área exposta do eletrodo de trabalho de 1 cm² pelo referido autor, enquanto que, no presente estudo, utilizou-se uma área maior (16 cm²), o que acaba expondo uma superfície mais heterogênea, que possivelmente dificulta a estabilização do potencial.

Cabe citar, que os valores dos potenciais de corrosão obtidos por Zeller (1991), -300 mV, ECS e -350 mV, ECS, para os revestimentos de NiP STT imersos na mesma solução de ensaio (NaCl 5% naturalmente aerada) foram da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos no presente estudo para os revestimentos também sem tratamento térmico.

Ainda observando a Figura 4.5, pode-se notar que os lotes tratados termicamente a 600°C e 650°C apresentam, de maneira geral, um potencial de corrosão inicial mais elevado do que os lotes STT ou tratados a 200°C. Porém, com o tempo de imersão os potenciais tendem a valores próximos, com exceção dos Lotes 26 (650°C) e 14 (600°C) que, após 100 h de imersão, apresentaram os maiores valores de potencial. Isto pode ser devido à melhor resistência da camada de óxidos formados a altas temperaturas.

4.5.4.2 Polarização linear

As curvas de polarização linear foram obtidas em triplicata, as quais nem sempre apresentaram concordância. Assim sendo, resolveu-se selecionar as duas mais concordantes para apresentação e discussão. Nas Figuras 4.6 a 4.13, estão apresentadas uma das curvas concordantes obtidas no ensaio de polarização linear para cada lote ensaiado (uma após 48 h e outra após 96 h de imersão em solução de NaCl 5%). Pode-se verificar que, em praticamente todas as curvas apresentadas nestas Figuras, o trecho linear não abrange todo o intervalo de $(E_{\text{corr}} \pm 10)$ mV. Por esta razão, o valor de R_p para cada curva foi calculado considerando apenas o trecho linear ao redor do E_{corr} . Na Tabela 4.21, estão apresentados os valores de R_p e E_{corr} obtidos nos ensaios de polarização linear após 48 h e 96 h de imersão.

Observando os valores de R_p , em triplicata, apresentados na Tabela 4.21, nota-se que nem sempre houve boa reprodutibilidade entre os três corpos-de-prova ensaiados, semelhante ao observado nos ensaios acelerados (exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre), nos quais se considerou apenas os dois corpos-de-prova que apresentaram pior desempenho (maiores pontuações). Para o ensaio de polarização linear, foram desprezados somente os valores muito discrepantes, e com os demais foi calculado o valor de R_p médio para cada cm^2 . Por exemplo, para o Lote 14:

- foram considerados os valores de 143,40 k Ω e 116,40 k Ω para 48 h de imersão e 91,70 k Ω e 82,77 k Ω para 96 h de imersão;
- foram desconsiderados os valores de 313,30 k Ω e 247,10 k Ω para 48 h e 96 h de imersão, respectivamente.

Observando os resultados apresentados na Tabela 4.21, nota-se ainda que alguns corpos-de-prova apresentaram pites com produtos de corrosão avermelhados característicos da corrosão do substrato de aço. Nestes casos, tem-se certeza da existência de poros passantes. No entanto, a ausência de pontos avermelhados em outros corpos-de-prova do mesmo lote, não é uma garantia da ausência de poros passantes. Isto porque, devido ao fato dos revestimentos serem bastante espessos, os produtos de corrosão eventualmente formados em poros passantes podem não ter aflorado durante o período de ensaio. Por esta razão, não se adotou como critério desprezar os valores de R_p dos corpos-de-prova com pontos avermelhados.

Figura 4.6 – Curva de polarização linear do Lote 17 (STT).

Figura 4.7 – Curva de polarização linear do Lote 32 (STT).

Figura 4.8 – Curva de polarização linear do Lote 01 (TT 200°C).

Figura 4.9 – Curva de polarização linear do Lote 09 (TT 200°C).

Figura 4.10 – Curva de polarização linear do Lote 04 (TT 600°C).

Figura 4.11 – Polarização linear do Lote 14 (TT 600°C).

Figura 4.12 – Polarização linear do Lote 07 (TT 650°C).

Figura 4.13 – Polarização linear do Lote 26 (TT 650°C).

Tabela 4.21 – Valores de R_p para cada cm^2 e E_{corr} obtidos pelo de ensaio de polarização linear

TT (°C)	Lote	48 h de imersão			96 h de imersão		
		E_{corr} (mV, ECS)	R_p (k Ω)	R_p médio (k Ω)	E_{corr} (mV, ECS)	R_p (k Ω)	R_p médio (k Ω)
STT	17	-330	7,79	10,04	-300	13,63	10,55
		-323	9,63		-313	7,72	
		-306	12,70		-295	10,30**	
	32	-314	6,67	5,05	-315	4,68	4,26
		-326	3,77		-291	3,99	
		-359	4,70		-345	4,11	
200	01	-334	2,84	3,98	-359	1,69	2,95
		-301	4,61		-348	2,86	
		-295	4,50**		-306	4,30	
	09	-285	14,85	14,48	-284	7,96	9,69
		-289	10,98		-281	8,61	
		-287	17,60		-294	12,50	
600	04	-294	25,50	25,59	-246	16,40	20,89
		-306	20,71		-307	17,89	
		-338	30,75		-349	28,38	
	14	-291	313,30*	129,90	-246	247,10*	87,23
		-247	143,40		-236	91,70	
		-236	116,40		-239	82,77	
650	07	-305	78,80	89,95	-322	64,70	70,70
		-294	101,10		-310	76,70	
		-297	167,40*		-319	134,40*	
	26	-256	154,80	154,47	-278	118,20	114,35
		-264	166,40		-264	52,30*	
		-245	142,20		-264	110,50	

Notas: * foram desconsiderados no cálculo do R_p médio;

** durante o ensaio houve o surgimento de pite com produtos avermelhados.

Observando os valores apresentados na Tabela 4.21, verifica-se que, de maneira geral:

- os valores de R_p diminuem com o tempo de imersão, exceto para o Lote 17. Estes resultados apresentam a mesma tendência dos resultados obtidos na obtenção do potencial de corrosão em função do tempo, em ambos os ensaios verifica-se que os revestimentos apresentam maior tendência à corrosão com o tempo de imersão;
- os tratamentos térmicos de interdifusão determinam o aumento da R_p , o que indica que o revestimento torna-se mais resistente à corrosão. Isto era esperado, visto que os tratamentos térmicos a 600°C ou TT 650°C determinam a formação de um filme de óxido espesso na superfície dos corpos-de-prova.

4.5.4.3 *Espectroscopia de impedância eletroquímica*

De maneira semelhante ao ensaio de polarização linear, os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos em triplicata, os quais nem sempre apresentaram concordância, portanto selecionaram-se os dois espectros mais semelhantes, para apresentação e discussão dos diagramas. Nas Figuras 4.14 a 4.21, estão apresentadas apenas uma das curvas concordantes de cada lote, após 48 h e 96 h de imersão. Observando estas Figuras pode-se dizer que, de maneira geral:

- a partir dos diagramas de Nyquist pode-se notar que em baixas frequências os diagramas apresentaram algumas dispersões. Para Silverman (1990), os sistemas eletroquímicos com este tipo de comportamento são denominados como “sistemas pobremente definidos” (*poorly defined system*). Este autor afirma que, para estes sistemas, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser realizados desde que sejam consideradas somente as respostas em altas frequências, as quais podem ser extrapoladas para obter informações nas regiões de baixa frequência. Cabe esclarecer que, no presente estudo, observaram-se tais dispersões em baixas frequências, apenas nos diagramas de Nyquist embora Silverman (1990) refira-se às dispersões observáveis também nos diagramas de Bode;
- os diagramas de Fase de Bode apresentaram dispersões em frequências acima de 10 Hz, portanto em altas frequências. Suspeitou-se que estas perturbações deviam-se:

Figura 4.14 – Diagramas de impedância do Lote 17 (STT) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

Figura 4.15 – Diagramas de impedância do Lote 32 (STT) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

Figura 4.16 – Diagramas de impedância do Lote 01 ($TT\ 200^\circ\text{C}$) em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

Figura 4.17 – Diagramas de impedância do Lote 09 (TT 200°C) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

Figura 4.18 – Diagramas de impedância do Lote 04 (TT 600°C) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

Figura 4.19 – Diagramas de impedância do Lote 14 ($TT\ 600^\circ\text{C}$) imerso imersão em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

Figura 4.20 – Diagramas de impedância do Lote 07 (TT 650°C) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

Figura 4.21 – Diagramas de impedância do Lote 26 ($TT\ 650^\circ\text{C}$) imerso em solução de NaCl 5% naturalmente aerada.

- à utilização da ponte salina. No entanto, realizaram-se ensaios sem a ponte salina e as dispersões permaneceram;
- aos equipamentos utilizados (potenciostato e analisador de resposta em alta frequência). No entanto, realizaram-se ensaios com outro equipamento, inclusive de outra marca, e o comportamento dos diagramas permaneceu o mesmo.

Como o objetivo do presente estudo era apenas uma análise comparativa entre os resultados dos ensaios acelerados e os eletroquímicos, e não de mecanismo, não se aprofundou na análise para verificar a origem destas dispersões;

- desconsiderando as regiões correspondentes às baixas frequências que apresentaram dispersões nos diagramas de Nyquist e realizando uma extrapolação para as regiões de baixa frequência, nota-se que os diagramas dos lotes STT e TT a 200°C parecem ter apenas uma constante de tempo por assemelharem-se com um semicírculo. No entanto, ao se fazer simulações com circuito RC simples, não se conseguiu um bom ajuste (APÊNDICE G, Figura G.1). Outras simulações foram realizadas incluindo alguns circuitos citados na literatura para o NiP (LO *et al.*, 1994; BAI; CHUANG; HU, 2003). Estes forneceram alguns resultados de parâmetros dos elementos de circuito associados a erros elevados, apesar de em alguns casos o ajuste gráfico ter sido muito bom (APÊNDICE G, Figuras G.2, G.3, G.4). Os diagramas de Nyquist dos lotes TT a 600°C e TT a 650°C apresentam-se claramente achatados, os quais sugerem a presença de pelo menos duas constantes de tempo. Neste caso, também, foram realizadas algumas simulações incluindo o circuito proposto por Bai, Chuang e Hu (2003) tendo sido observados os mesmos problemas de erros elevados associados a alguns parâmetros de circuito observados para os lotes STT e TT a 200°C (APÊNDICE G, Figuras G.5 e G.6). Por estas razões, resolveu-se considerar apenas os valores da impedância total ($|Z|$) médio para discussão, os quais podem ser obtidos diretamente dos diagramas de Bode a partir da frequência de 1 mHz.

Na Tabela 4.22, estão apresentados os valores de $|Z|$ obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica após 48 h e 96 h de imersão. Observando os valores apresentados nesta Tabela, nota-se que nem sempre houve

boa reprodutibilidade entre os três corpos-de-prova ensaiados, semelhante ao observado no ensaio de polarização linear. Por esta razão, foram desprezados somente os valores muito discrepantes, e com os demais foi calculado o valor de $|Z|$ médio, semelhante ao que foi feito para o ensaio de polarização linear.

Tabela 4.22 – Valores de $|Z|$ para cada cm^2 obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

TT (°C)	Lote	48 h de imersão		96 h de imersão	
		$ Z $ (k Ω)	$ Z $ médio (k Ω)	$ Z $ (k Ω)	$ Z $ médio (k Ω)
STT	17	8,48	9,62	6,87	8,34
		11,00		10,30	
		9,38		7,84**	
	32	5,20	3,97	9,94	9,88
		2,74		3,90	
		35,30*		15,80	
200	01	2,71	3,79	2,22	2,66
		4,47		2,55	
		4,20**		3,20	
	09	12,70	11,62	9,12	9,64
		9,15		8,09	
		13,00		11,70	
600	04	24,20	21,87	26,70	19,43
		19,20		17,20	
		22,20		14,40	
	14	95,60	125,80	88,20	91,85
		156,00		95,50	
		258,00*		274,00*	
650	07	67,30	74,23	55,40	61,07
		68,20		56,00	
		87,20		71,80	
	26	113,00	133,67	102,00	81,57
		121,00		96,90	
		167,00		45,80	

Notas: * foram desconsiderados no cálculo do R_p médio;

** durante o ensaio houve o surgimento de pite com produtos avermelhados.

Observando os resultados apresentados na Tabela 4.22, verifica-se que:

- os revestimentos TT a 600°C e TT a 650°C apresentaram maiores valores de $|Z|$ que os lotes STT e TT a 200°C. Este fato deve-se possivelmente à formação do filme de óxido na superfície dos corpos-de-prova, para os TT a temperaturas elevadas;
- os valores de $|Z|$ médio diminuem com o tempo de imersão, exceto para o Lote 32. Estes resultados apresentam a mesma tendência dos resultados obtidos no ensaio de polarização linear, em ambos os ensaios verifica-se que os revestimentos apresentam maior tendência à corrosão com o tempo de imersão.

CAPÍTULO QUINTO

5. DISCUSSÕES

Neste Capítulo, serão discutidos os modelos empíricos obtidos para o desempenho dos revestimentos de NiP nos ensaios de exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre. Para o ensaio de imersão em água do mar sintética não foi possível obter um modelo empírico devido à formação de produtos esbranquiçados na superfície dos corpos-de-prova ensaiados, que, de modo geral, conferiram um aumento da resistência à corrosão. Vale a pena ressaltar que:

- neste estudo foi considerado como desempenho satisfatório os lotes que apresentaram **Notas** ≥ 9 . Portanto, nas curvas de nível serão destacadas as condições nas quais se obteve desempenho satisfatório;
- não será discutida a condição dos revestimentos tratados a 600°C, pois esta condição muito se assemelha à condição de tratamento a 650°C, a qual foi a melhor condição de tratamento estudada.

Em seguida, serão discutidos os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados em alguns lotes, comparando-os com os resultados do ensaio de exposição à névoa salina.

Para finalizar, os efeitos dos fatores influenciadores do desempenho do revestimento de NiP serão discutidos com base nos dados da literatura e nos conhecimentos das empresas aplicadoras de NiP.

5.1 Exposição à névoa salina

Antes de iniciar as discussões, é conveniente reapresentar a eq.(4.1).

$$\begin{aligned}
 N_{NS} = & 5,18 - 2,25 \cdot \text{Sub} - 0,74 \cdot \text{S} - 0,42 \cdot \text{Pb} - 2,62 \cdot \text{Mn} + 1,87 \cdot \text{Cu} - 4,43 \cdot \text{Fe} + 0,77 \cdot \text{Esp} \\
 & + 1,04 \cdot \text{TT} - 2,54 \cdot \text{Sub} \cdot \text{Mn} + 1,16 \cdot \text{Pb} \cdot \text{Cu} - 4,38 \cdot \text{Mn} \cdot \text{Fe} + 0,82 \cdot \text{Mn} \cdot \text{TT} + 1,39 \cdot \text{Esp} \cdot \text{Cu} \\
 & + 1,30 \cdot \text{Cu}^2
 \end{aligned} \quad (4.1)$$

A partir da eq.(4.1) fica claro ser possível obter revestimentos de NiP com propriedades bastante distintas, devido aos fatores que influenciam seu desempenho. No entanto, a partir desta equação torna-se difícil fazer uma análise mais detalhada.

Para simplificar essa análise, primeiramente fixou-se o tipo de substrato, introduzindo, na eq.(4.1), os valores codificados para cada substrato. Com isto, obteve-se duas novas equações, uma para cada tipo do substrato:

- **aço COPANT 1020 (valor codificado-1):**

$$N_{NS-1020} = 7,43 - 0,74.S - 0,42.Pb - \mathbf{0,08.Mn} + 1,87.Cu - 4,43.Fe + 0,77.Esp + 1,04.TT + 1,16.Cu.Pb - 4,38.Mn.Fe + 0,82.Mn.TT + 1,39.Esp.Cu + 1,30.Cu^2 \quad (5.1)$$

- **aço COPANT 4140 (valor codificado +1):**

$$N_{NS-4140} = 2,93 - 0,74.S - 0,42.Pb - \mathbf{5,16.Mn} + 1,87.Cu - 4,43.Fe + 0,77.Esp + 1,04.TT + 1,16.Cu.Pb - 4,38.Mn.Fe + 0,82.Mn.TT + 1,39.Esp.Cu + 1,30.Cu^2 \quad (5.2)$$

As eqs.(5.1) e (5.2) diferenciam-se quanto aos valores das constantes e dos coeficientes do manganês (ambos destacados em negrito). Considerando estas observações, pode-se concluir que:

- se as equações fossem tratadas de modo que os fatores assumissem os seus respectivos valores médios (valores codificados zero), as equações reduzir-se-iam apenas às constantes. Para o aço COPANT 1020, obter-se-ia Nota **7,43** enquanto, para o aço COPANT 4140, **2,93**. Em outras palavras, o desempenho dos revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 4140 seria sempre pior do que o dos aplicados sobre o aço COPANT 1020, quando mantidas, para ambas, as mesmas condições de espessura, tratamento térmico e os teores de enxofre, chumbo, manganês, cobre e ferro;
- teores crescentes de manganês, mantendo-se constantes o teor de ferro e o tratamento térmico, têm maior efeito individual prejudicial aos revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 4140 do que aos aplicados sobre o aço COPANT 1020, pois o coeficiente do manganês para o aço COPANT 4140 é mais negativo (**-5,16**) do que para o aço COPANT 1020 (**-0,08**).

A partir das eqs.(5.1) e (5.2), uma análise mais completa, considerando a facilidade de controle dos fatores, foi realizada, fixando os níveis de mais alguns fatores, a saber:

- **espessura:** fixou-se 75 μm (valor codificado -0,49) por ser o nível intermediário inicialmente selecionado e o atualmente solicitado pelas empresas nacionais de exploração de petróleo;
- **tratamento térmico:** como para este fator o coeficiente é positivo, escolheu-se o tratamento de 650°C (valor codificado +1) para maximizar seu efeito benéfico. Além disso, fixou-se, também, a condição sem tratamento (valor codificado -1) para comparação;
- **teor de enxofre:** pelo fato do coeficiente deste fator ser, relativamente, baixo (valor codificado -0,74), fixou-se o teor de 300 ppm (valor codificado zero). Convém citar que é difícil evitar sua presença, pois o enxofre encontra-se presente em alguns aditivos utilizados na formulação dos banhos de NiP;
- **teor de chumbo:** como este fator apresenta interação com o teor de cobre, adotaram-se dois níveis: 10 ppm (valor codificado -1) e 180 ppm (valor codificado +1), pois acredita-se que o chumbo é utilizado como estabilizador em algumas formulações de banhos de NiP;
- **teor de cobre:** como o teor de cobre apresenta influência de várias maneiras, (efeito principal, interações e efeito quadrático), resolveu-se adotar três valores: 2 ppm (valor codificado -1), 46 ppm (valor codificado zero) e 90 ppm (valor codificado +1).

As equações para o desempenho do NiP sobre os aços COPANT 1020 e COPANT 4140, obtidas a partir das condições fixadas anteriormente, estão apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente. A partir destas equações, foram construídas curvas de nível do desempenho do NiP em função dos teores de ferro e de manganês no revestimento. Estas curvas estão apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2 para o aço COPANT 1020 e nas Figuras 5.3 e 5.4 para o aço COPANT 4140. A região marrom-escuro nas curvas de nível representa os pares ordenados (teores de ferro e de manganês) na qual se tem bom desempenho dos revestimentos (**Nota ≥ 9**).

Tabela 5.1 – Equações para o desempenho do NiP sobre o aço COPANT 1020 submetido ao ensaio de exposição à névoa salina (espessura 75 µm, teor de enxofre 300 ppm)

TT	Teor de Pb	Teor de Cu	Equação
STT (-1)	10 ppm (-1)	2 ppm (-1)	$N = 7,70 - 0,90.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.3)
		46 ppm (0)	$N = 6,43 - 0,90.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.4)
		90 ppm (+1)	$N = 7,76 - 0,90.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.5)
	180 ppm (+1)	2 ppm (-1)	$N = 4,54 - 0,90.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.6)
		46 ppm (0)	$N = 5,59 - 0,90.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.7)
		90 ppm (+1)	$N = 9,24 - 0,90.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.8)
650°C (+1)	10 ppm (-1)	2 ppm (-1)	$N = 9,78 + 0,74.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.9)
		46 ppm (0)	$N = 8,51 + 0,74.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.10)
		90 ppm (+1)	$N = 9,84 + 0,74.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.11)
	180 ppm (+1)	2 ppm (-1)	$N = 6,62 + 0,74.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.12)
		46 ppm (0)	$N = 7,67 + 0,74.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.13)
		90 ppm (+1)	$N = 11,32 + 0,74.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.14)

Tabela 5.2 – Equações para o desempenho do NiP sobre o aço COPANT 4140 submetido ao ensaio de exposição à névoa salina (espessura 75 µm, teor de enxofre 300 ppm)

TT	Teor de Pb	Teor de Cu	Equação
STT (-1)	10 ppm (-1)	2 ppm (-1)	$N = 3,20 - 5,98.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.15)
		46 ppm (0)	$N = 1,93 - 5,98.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.16)
		90 ppm (+1)	$N = 3,26 - 5,98.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.17)
	180 ppm (+1)	2 ppm (-1)	$N = 0,04 - 5,98.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.18)
		46 ppm (0)	$N = 1,09 - 5,98.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.19)
		90 ppm (+1)	$N = 4,74 - 5,98.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.20)
650°C (+1)	10 ppm (-1)	2 ppm (-1)	$N = 5,28 - 4,34.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.21)
		46 ppm (0)	$N = 4,01 - 4,34.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.22)
		90 ppm (+1)	$N = 5,34 - 4,34.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.23)
	180 ppm (+1)	2 ppm (-1)	$N = 2,12 - 4,34.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.24)
		46 ppm (0)	$N = 3,17 - 4,34.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.25)
		90 ppm (+1)	$N = 6,82 - 4,34.Mn - 4,43.Fe - 4,38.Mn.Fe$ (5.26)

Figura 5.1 – Curvas de nível do desempenho do NiP ($75\mu\text{m}$ e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 1020, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.3); (b) para a eq.(5.4); (c) para a eq.(5.5); (d) para a eq.(5.6); (e) para a eq.(5.7); (f) para a eq.(5.8).

Figura 5.2 – Curvas de nível do desempenho do NiP (75 μm e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 1020, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.9); (b) para a eq.(5.10); (c) para a eq.(5.11); (d) para a eq.(5.12); (e) para a eq.(5.13); (f) para a eq.(5.14).

Com base nas Figuras 5.1 e 5.2, pode-se analisar o comportamento dos revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 1020, a saber:

STT

- mantendo baixo o teor de chumbo, por volta de 10 ppm (Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c), e para qualquer teor de cobre entre os valores codificados -1 e +1 (de 2 ppm a 90 ppm), é possível obter revestimentos STT com bom desempenho, para qualquer teor de ferro inferior a 990 ppm (valor codificado -0,8) e o teor de manganês superior a 5 ppm (valor codificado zero);
- para alto teor de chumbo, por volta de 180 ppm e para teor de cobre baixo (de 2 ppm a 46 ppm) (Figuras 5.1d e 5.1e), revestimentos de bom desempenho STT só serão obtidos quando se tiverem baixos teores de ferro e altos teores de manganês. No entanto, quando o teor de cobre é elevado (por volta de 90 ppm), a região com $\text{Nota} \geq 9$ é mais ampla (Figura 5.1f). Nestas condições, os revestimentos de bom desempenho poderão ser obtidos para qualquer teor de manganês (até 10 ppm) desde que o teor de ferro não exceda 525 ppm. Para teores maiores de ferro, o teor máximo adequado de manganês tende a diminuir;

TT 650°C

- a tendência observada para os revestimentos STT é mantida, porém a região de $\text{Notas} \geq 9$ é maior, ou seja, é possível obter revestimentos com bom desempenho com maior tolerância de ferro. Em termos práticos, seria, portanto, melhor submeter os revestimentos ao tratamento térmico de interdifusão (650°C ou mesmo de 600°C);
- para as condições com teor de chumbo por volta de 10 ppm e para qualquer teor de manganês (até 10 ppm), é recomendável manter o teor de cobre baixo, por volta de 2 ppm (Figura 5.2a), ou mantê-lo em teores elevados, por volta de 90 ppm (Figura 5.2c), desde que o teor de ferro seja inferior a 690 ppm (valor codificado 0,25);
- para as condições com teor de chumbo elevado, por volta de 180 ppm, deve-se manter o teor de cobre em níveis por volta de 90 ppm (Figura 5.2f). Nesta condição não é necessário controlar o teor manganês, para isto o teor de ferro deve ser mantido, necessariamente, abaixo de 700 ppm (valor codificado +0,27).

Figura 5.3 – Curvas de nível do desempenho do NiP ($75 \mu\text{m}$ e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 4140, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.15); (b) para a eq.(5.16); (c) para a eq.(5.17); (d) para a eq.(5.18); (e) para a eq.(5.19); (f) para a eq.(2.20).

Figura 5.4 – Curvas de nível do desempenho do NiP (75 μm e 300 ppm de S), aplicado sobre aço COPANT 4140, submetido ao ensaio de exposição à névoa salina em função dos teores de ferro e manganês: (a) para a eq.(5.21); (b) para a eq.(5.22); (c) para a eq.(5.23); (d) para a eq.(5.24); (e) para a eq.(5.25); (f) para a eq.(5.26).

Observando as Figuras 5.3 e 5.4 (para o aço COPANT 4140) e comparando-as com as Figuras 5.1 e 5.2 (para o aço COPANT 1020), pode-se notar que, para as mesmas condições, a região com $\text{Nota} \geq 9$ para o aço COPANT 1020 é sempre maior que a do aço COPANT 4140. Isto significa que o desempenho dos revestimentos de NiP sobre o aço COPANT 1020 é melhor que sobre o aço COPANT 4140, fato já discutido, e as condições de bom desempenho sobre este aço são bastante restritas. A seguir, é apresentada uma análise para o COPANT 4140, semelhante à anteriormente apresentada para o aço COPANT 1020:

STT

- para teores de chumbo por volta de 10 ppm e de cobre por volta de 2 ppm (Figura 5.3a), torna-se difícil a obtenção de revestimentos com bom desempenho. Para isto, é necessário manter os teores de ferro e manganês muito baixos;
- para teores de chumbo por volta de 180 ppm e de cobre por volta 90 ppm só se obtém revestimentos de bom desempenho com teor de manganês de no máximo 1,2 ppm (valor codificado -0,75) (Figura 5.3f);

TT 650°C

- o efeito benéfico da realização do tratamento térmico de 650°C, assim como para o aço COPANT 1020, também é evidente para o aço COPANT 4140;
- mantendo o teor de chumbo baixo (por volta de 10 ppm), os revestimentos de bom desempenho só poderão ser obtidos com teor baixo ou alto de cobre (por volta de 2 ppm ou 90 ppm, respectivamente) e teores baixos de ferro e de manganês (Figuras 5.4a e 5.4c);
- mantendo-se o teor de chumbo elevado (por volta de 180 ppm), somente será possível obter revestimentos com bom desempenho, se mantido o teor de cobre por volta de 90 ppm e baixo os teores de ferro e manganês (Figura 5.4f). No entanto, esta condição permite maiores teores de ferro e manganês que as condições apresentadas nas Figuras 5.4a e 5.4c.

5.2 Exposição ao dióxido de enxofre

Antes de iniciar as discussões, é conveniente reapresentar a eq.(4.2).

$$N_{SO_2} = 6,61 - 0,79.MTO + 1,58.TT + 3,94.P.MTO + 0,90.TT.MTO - 2,53.P.S + 2,43P.Pb + 1,28.S.Pb + 1,27P.Mg + 1,41.TT.Mg + 1,73TT^2 \quad (4.2)$$

Para uma análise mais detalhada da eq.(4.2), foram realizadas simplificações semelhantes às do ensaio de exposição à névoa salina. Neste caso, primeiramente fixou-se o teor de fósforo (10,9%), o teor de magnésio (3 ppm) e a idade do banho (3,25 MTO) em seus respectivos valores médios (valor codificado zero). Para o tratamento térmico fixaram-se três níveis: sem tratamento (STT) (valor codificado -1), tratado a 200°C (TT 200°C) (valor codificado -0,43) e tratado a 650°C (TT 650°C) (valor codificado +1). A partir destas simplificações, obtiveram-se três novas equações, uma para cada tratamento térmico, a saber:

- **STT (valor codificado -1):** $N = 6,76 + 1,28.Pb.S$ (5.27)

- **TT 200°C (valor codificado -0,43):** $N = 6,25 + 1,28.Pb.S$ (5.28)

- **TT 650°C (valor codificado +1):** $N = 9,92 + 1,28.Pb.S$ (5.29)

A partir das eqs.(5.27), (5.28) e (5.29) foram construídas curvas de nível, as quais estão apresentados nas Figura 5.5. Nesta Figura, a região marrom-escura representa as condições para a obtenção de revestimentos com bom desempenho (Nota ≥ 9).

Observando a Figura 5.5, nota-se que nas condições estabelecidas, somente é possível obter revestimentos com bom desempenho quando realizado o tratamento térmico de interdifusão, neste caso à temperatura de 650°C, com praticamente qualquer teor de enxofre e de chumbo. Para os revestimentos STT e TT 200°C, dentro do intervalo dos teores de enxofre e de chumbo estudados, não se consegue nenhuma condição na qual o revestimento tenha bom desempenho no ensaio de exposição ao dióxido de enxofre.

Figura 5.5 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de enxofre e de chumbo: (a) para a eq.(5.27); (b) para a eq.(5.28); (c) para a eq.(5.29).

Face ao exposto, decidiu-se fazer uma nova análise a partir da eq.(4.2) fixando o tratamento térmico em 650°C (valor codificado +1) e os níveis de alguns outros fatores, a saber:

- **idade do banho:** 0,8 MTO (valor codificado -1) e 5,7 MTO (valor codificado +1);
- **teor de magnésio:** 1 ppm (valor codificado -1) e 5 ppm (valor codificado +1);
- **teor de fósforo:** 7% (valor codificado -1), 10,9% (valor codificado zero) e 14,8% (valor codificado +1).

A partir dessas novas condições fixadas, foram obtidas equações para o desempenho do NiP. Estas equações estão apresentadas na Tabelas 5.3 e, a partir delas, construíram-se curvas de nível para o desempenho do NiP em função dos teores de enxofre e chumbo, estas curvas estão apresentadas nas Figuras 5.6 a 5.8.

Tabela 5.3 – Equações para o desempenho do NiP tratado a 650°C submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre

Teor de P	MTO	Teor de Mg	Equação
7% (-1)	0,8 MTO (-1)	1 ppm (-1)	$N = 13,61 + 2,53.S - 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.30)
		5 ppm (+1)	$N = 13,89 + 2,53.S - 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.31)
	5,7 MTO (+1)	1 ppm (-1)	$N = 5,95 + 2,53.S - 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.32)
		5 ppm (+1)	$N = 6,23 + 2,53.S - 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.33)
10,9% (0)	0,8 MTO (-1)	1 ppm (-1)	$N = 8,40 + 1,28.S.Pb$ (5.34)
		5 ppm (+1)	$N = 11,22 + 1,28.S.Pb$ (5.35)
	5,7 MTO (+1)	1 ppm (-1)	$N = 8,62 + 1,28.S.Pb$ (5.36)
		5 ppm (+1)	$N = 11,44 + 1,28.S.Pb$ (5.37)
14,8% (+1)	0,8 MTO (-1)	1 ppm (-1)	$N = 3,19 - 2,53.S + 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.38)
		5 ppm (+1)	$N = 8,55 - 2,53.S + 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.39)
	5,7 MTO (+1)	1 ppm (-1)	$N = 11,29 - 2,53.S + 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.40)
		5 ppm (+1)	$N = 16,65 - 2,53.S + 2,43.Pb + 1,28.S.Pb$ (5.41)

Com base nas Figuras 5.6 a 5.8, pode-se concluir que:

- para os revestimentos com teor de fósforo por volta de 7%:
 - o banho, preferivelmente, deve ser novo (MTO por volta de 0,80). Nesta condição, o desempenho do NiP praticamente independe dos teores de enxofre e chumbo (Figuras 5.6a e 5.6c);
 - se o banho for velho (MTO por volta de 5,7), deve-se manter baixo o teor de chumbo e elevado o teor de enxofre (Figuras 5.6b e 5.6d). No entanto, em

termos práticos é melhor evitar o uso de banhos velhos com baixo teor de fósforo;

- para os revestimentos com teor de fósforo por volta de 10,9%, a influência do magnésio torna-se significativa. Para o teor de magnésio da ordem de 1 ppm, a região de bom desempenho (Figuras 5.7a e 5.7b) restringe-se aos pares ordenados com baixos ou elevados teores de enxofre e chumbo, independentemente da idade do banho. Aumentando o teor de magnésio para 5 ppm (Figuras 5.7c e 5.7d), obtêm-se revestimentos com bom desempenho com qualquer teor de enxofre e chumbo tanto para banhos novo (0,8 MTO) como para os velhos (5,7 MTO);

Figura 5.6 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de chumbo e enxofre: (a) para a eq.(5.30); (b) para a eq.(5.31); (c) para a eq.(5.32); (d) para a eq.(5.33).

Figura 5.7 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de chumbo e enxofre: (a) para a eq.(5.34); (b) para a eq.(5.35); (c) para a eq.(5.36); (d) para a eq.(5.37).

Figura 5.8 – Curvas de nível para o desempenho do NiP submetido ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre em função dos teores de chumbo e enxofre: (a) para a eq.(5.38); (b) para a eq.(5.39); (c) para a eq.(5.40); (d) para a eq.(5.41).

- para os revestimentos com teor de fósforo em torno de 14,8%, o banho deve ser, preferencialmente, velho (MTO por volta de 5,7) (Figuras 5.8b e 5.8d):
 - quando o teor de magnésio for baixo (1 ppm), o teor de enxofre deve ser baixo (no máximo 300 ppm, valor codificado zero) e o teor de chumbo deve ser alto (acima de 95 ppm, valor codificado zero) (Figura 5.8b);

- quando o teor de magnésio for alto (5 ppm), o bom desempenho dos revestimentos de NiP praticamente independe dos teores de chumbo e enxofre (Figura 5.8d);
- para os revestimentos obtidos a partir de banhos novos (Figura 5.8c), é possível a obtenção de revestimentos com bom desempenho somente para teores elevados de magnésio (por volta de 5 ppm), desde que o teor de enxofre seja baixo e o teor de chumbo seja elevado.

5.3 Ensaio eletroquímicos

Para efeito de comparação, na Tabela 5.4, estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina⁴⁹, em ordem decrescente, juntamente com os resultados dos ensaios eletroquímicos para 48 h de imersão apresentados nas Tabela 4.21 e 4.22.

Tabela 5.4 – Notas obtidas no ensaio de exposição à névoa salina (N_{NS}), em ordem decrescente, juntamente com os resultados de R_p e $|Z|$ para cada cm^2 , após 48 h, obtidos por polarização linear e por espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente

Lote	TT (°C)	N_{NS}	48 h de imersão	
			R_p médio ($k\Omega$)	$ Z $ médio ($k\Omega$)
04	600	9,91	25,59	21,87
09	200	9,86	14,48	11,62
07	650	9,82	89,95	74,23
32	STT	9,67	5,05	3,97
17	STT	8,60	10,04	9,62
26	650	8,47	154,47	133,67
01	200	8,20	3,98	3,79
14	600	7,31	129,90	125,80

⁴⁹ Os resultados dos ensaios eletroquímicos não foram comparados com os resultados dos ensaios de exposição ao dióxido de enxofre devido tratarem de meios distintos e que não apresentam nenhuma semelhança. Para o ensaio de exposição à névoa salina a comparação pôde ser feita, pois o eletrólito empregado nos ensaios eletroquímicos foi o mesmo utilizado no ensaio de exposição à névoa salina.

Observando os valores de R_p médio e $|Z|$ médio após 48 h de imersão apresentados na Tabela 5.4, nota-se que, de maneira geral, os valores de R_p médio e $|Z|$ médio, para cada lote, são da mesma ordem de grandeza.

Ainda observando os dados apresentados nessa Tabela, nota-se que não há correlação entre os resultados obtidos no ensaio acelerado de exposição à névoa salina e os obtidos nos ensaios eletroquímicos de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. As Notas obtidas no ensaio acelerado estão em ordem decrescente, enquanto os valores de R_p médio e $|Z|$ médio não apresentam nenhuma seqüência lógica. Por exemplo, o Lote 04 (TT a 600°C) teve o melhor desempenho no ensaio acelerado, no entanto não apresentou bons resultados nos ensaios eletroquímicos (valores relativamente baixos de R_p e $|Z|$), enquanto os dois lotes que apresentaram os melhores resultados nos ensaios eletroquímicos (valores altos de R_p e $|Z|$) aparecem apenas na antepenúltima e última colocação, pois nem apresentaram desempenho satisfatório no ensaio acelerado ($N_{NS} < 9$). Esta discordância entre os resultados do ensaio acelerado e os ensaios eletroquímicos pode ser atribuída ao fato de que, no presente estudo, o ensaio de exposição à névoa salina verificou o desempenho dos revestimentos de NiP de uma maneira mais abrangente, pois avaliou a ação de proteção como barreira do NiP em todo o corpo-de-prova e, principalmente, em regiões críticas como as bordas ou próximo delas. Enquanto os ensaios eletroquímicos avaliaram apenas a região central do corpo-de-prova (lembrar que o dispositivo de vidro foi fixado na parte central dos corpos-de-prova).

Para melhor visualização, nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão apresentados os aspectos visuais dos dois corpos-de-prova que apresentaram pior desempenho após 1 536 h de exposição à névoa salina, juntamente com os valores de R_p médio e $|Z|$ médio após 48 h de imersão⁵⁰. O tempo de aparecimento de pontos de corrosão vermelha na superfície dos corpos-de-prova, no ensaio de névoa salina, também, está apresentado nesta Tabela.

⁵⁰ Apresentou-se os valores de R_p médio e $|Z|$ médio apenas após 48 h de imersão, devido os valores após 48 h e 96 de imersão apresentarem a mesma tendência, pois objetiva-se ensaios com períodos menores para avaliar o desempenho do NiP.

Tabela 5.5 – Aspectos visuais dos corpos-de-prova (lotes STT e TT a 200°C) submetidos à 1 536 h de exposição à névoa salina, juntamente com a N_{NS} , o tempo de aparecimento de pontos vermelhos na superfície dos corpos-de-prova, R_p médio e $|Z|$ médio para cada cm^2

Lote	TT (°C)	N_{NS} (t^*)	R_p médio ($k\Omega$)	$ Z $ médio ($k\Omega$)	Aspectos visuais após 1 536 h de exposição à névoa salina	
17	STT	8,60 (96 h)	10,04	9,62
32	STT	9,60 (96 h)	5,05	3,97
01	200	8,20 (96 h)	3,98	3,79
09	200	9,86	14,48	11,62

* t – tempo de aparecimento dos pontos vermelhos na superfície.

Tabela 5.6 – Aspectos visuais dos corpos-de-prova (lotes TT a 600°C e TT a 650°C) submetidos à 1 536 h de exposição à névoa salina, juntamente com a N_{NS} , o tempo de aparecimento de pontos vermelhos na superfície dos corpos-de-prova, R_p médio e $|Z|$ médio para cada cm^2

Lote	TT (°C)	N_{NS} t^* (h)	R_p médio (k Ω)	$ Z $ médio (k Ω)	Aspectos visuais após 1 536 h de exposição à névoa salina	
04	600	9,91 (96 h)	25,59	21,87
14	600	7,31 (384 h)	129,90	125,80
07	650	9,82 (288)	89,95	74,23
26	650	8,47 (96 h)	154,47	133,67

* t – tempo de aparecimento dos pontos vermelhos na superfície.

Observando os resultados apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6, pode-se fazer alguns comentários:

- apesar de ter sido verificada variabilidade entre os corpos-de-prova do mesmo lote, pode-se levantar uma hipótese sem considerar esta variabilidade, apenas para efeito de discussão: imaginar que os mesmos corpos-de-prova apresentados nestas Tabelas fossem submetidos aos ensaios eletroquímicos. Se isto fosse feito,

nos ensaios eletroquímicos, que avaliam apenas a região central dos corpos-de-prova (regiões demarcadas com círculo vermelho), seriam detectados pontos vermelhos somente no Lote 01 e no Lote 14. Estes resultados mostram que os pontos de corrosão aparecem mais próximos das bordas do que na parte central dos corpos-de-prova, o que já leva à conclusão que o ensaio de névoa salina é mais representativo. Considerando ainda que os resultados dos ensaios eletroquímicos referem-se a 48 h de imersão, pode ser que neste tempo ainda os pontos vermelhos não aparecessem nos ensaios eletroquímicos, visto que, no ensaio de névoa salina, no Lote 01 os pontos vermelhos na superfície apareceram somente após 96 h e no Lote 14 apenas após 384 h. Isto reforça a conclusão feita;

- considerando apenas os lotes que não apresentaram corrosão vermelha na parte central dos corpos-de-prova e que foram considerados de bom desempenho no ensaio de névoa salina (Lotes 32, 09, 04 e 26), verifica-se que os valores de R_p médio e $|Z|$ médio aumentaram com a temperatura do TT. Isto leva a concluir que a resistência intrínseca do NiP aumenta com o TT, fato já reconhecido, pois o TT em ambiente oxidante determina a formação de uma camada de óxido, tanto mais espessa quanto maior a temperatura do TT. Esta camada de óxido confere uma proteção por barreira ao próprio revestimento. Assim, se fossem usados os resultados dos ensaios eletroquímicos para avaliar o desempenho dos revestimentos estudados, a referência para considerar um revestimento de bom desempenho seria um valor preestabelecido de R_p ou de $|Z|$ (ou de taxas de corrosão obtidas a partir destes valores). Neste caso, nunca seriam aprovados revestimentos STT ou TT a 200°C e seriam aprovados apenas os revestimentos tratados a temperaturas elevadas. Isto porque, de maneira geral, os revestimentos STT e TT a 200°C apresentariam valores de R_p ou de $|Z|$ sempre menores do que os dos revestimentos tratados a altas temperaturas.

Face ao exposto e considerando que as taxas de corrosão do NiP em água do mar são relativamente baixas e que o objetivo da aplicação do NiP em equipamentos e estruturas utilizadas em águas profundas é a preservação do substrato de aço, o ensaio acelerado de exposição à névoa salina parece realmente o mais adequado, pois avalia o NiP aplicado sobre corpos-de-prova de aço-carbono de maneira mais abrangente e detecta poros passantes e poros não-passantes que evoluem a passantes,

enquanto os ensaios eletroquímicos avaliam a resistência intrínseca à corrosão do NiP e a capacidade protetora do filme de óxidos formados na superfície do NiP por exposição à atmosfera natural ou formado em atmosferas oxidantes durante o tratamento térmico. Convém lembrar, que seria mais adequado estudar, por meio de ensaios eletroquímicos, revestimentos aplicados sobre substratos inertes, para se ter certeza da não-influência do substrato nos resultados obtidos, fato inclusive recomendado por Rajam, Rajagopal e Rajagopalan (1990).

Portanto, as normas ASTM B733, ISO 4527 e DIN 50 966 atuais têm razão em não especificarem ensaios eletroquímicos para verificar o desempenho dos revestimentos de NiP, este fato deve-se à incapacidade destes ensaios verificarem o desempenho da ação da proteção contra corrosão como barreira dos revestimentos de NiP em regiões críticas como as regiões de bordas (ASTM, 1997; ISO, 2003; DIN, 1988). Vale a pena ressaltar que a norma ISO 4527 até a versão 1987 fazia referência aos ensaios eletroquímicos para avaliação do desempenho dos revestimentos de NiP, no entanto na versão seguinte e mais atual até o presente momento (versão de 2003) não faz nenhuma menção aos ensaios eletroquímicos (ISO, 1987; ISO 2003).

5.4 Discussões Gerais

Neste estudo, foram realizados quatro tipos de ensaios para verificar o desempenho do NiP, a saber:

- exposição à névoa salina;
- exposição ao dióxido de enxofre;
- imersão em água do mar sintética;
- ensaios eletroquímicos (potencial de corrosão em função do tempo, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica).

Dentre os ensaios realizados, somente foi possível verificar o desempenho dos revestimentos de NiP como barreira de proteção nos ensaios de exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre. O ensaio de imersão em água do mar sintética não pôde caracterizar o desempenho devido à formação de precipitados oriundos do próprio eletrólito e os ensaios eletroquímicos mostraram-se adequados somente para verificar a resistência intrínseca do NiP e a capacidade protetora do

filme de óxidos formados na superfície do revestimento, não sendo capaz de contemplar pontos críticos como as bordas. Portanto, concluiu-se que os ensaios de exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre são os mais adequados para a seleção de revestimentos de NiP, devendo ser selecionados os revestimentos que apresentarem desempenho satisfatório em ambos.

Nestes ensaios, os fatores **tipo de substrato, idade do banho, espessura, teor de fósforo, tratamento térmico e os teores⁵¹ de manganês, de magnésio, de ferro, de enxofre, de chumbo e de cobre** apresentaram efeitos significativos sobre o desempenho do NiP. Já os fatores, estado superficial do substrato (rugosidade) e os teores de carbono, de cádmio, de cobalto, de silício e de zinco, dentro dos intervalos estudados, não apresentaram efeitos significativos sobre o desempenho dos revestimentos de NiP. A Tabela 5.7 apresenta um resumo da influência dos fatores tipo de substrato, idade do banho, espessura, teor de fósforo, tratamento térmico e a Tabela 5.8, alguns comentários acerca da influência dos contaminantes (manganês, magnésio, ferro, enxofre, chumbo e cobre) sobre o desempenho dos revestimentos de NiP nos ensaios de exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre. Em relação a esta Tabela, vale a pena destacar que:

- os teores de contaminantes apresentados dizem respeito aos teores dos contaminantes no revestimento e não a concentração no banho;
- os fatores devem ser considerados apenas dentro dos intervalos estudados (ver Tabela 4.12).

Com base nas Tabelas 5.7 e 5.8, nos dados da literatura e nos conhecimentos das empresas aplicadoras serão apresentadas algumas discussões acerca dos fatores que influenciaram o desempenho do NiP.

⁵¹ Teores no revestimento.

Tabela 5.7 – Comentários sobre a influencia dos fatores tipo de substrato, idade do banho, espessura, teor de fósforo e tratamento térmico

Fator	Câmara de névoa salina	Câmara de dióxido de enxofre
Tipo de substrato	De um modo geral, os revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 1020 apresentam melhor desempenho que os aplicados sobre o aço COPANT 4140. Apresenta interação negativa com o teor de manganês.	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.
Idade do banho	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.	A influência da idade do banho é função do teor de fósforo. Revestimentos com teores de fósforo mais baixos (por volta de 7%) devem ser, preferencialmente, obtidos a partir de banhos novos e revestimentos com teor de fósforo mais altos (por volta de 14,8%) devem ser, preferencialmente, obtidos a partir de banhos mais velhos. Para revestimentos com teor de fósforo por volta de 10,9%, o efeito da idade do banho é minimizado. A idade do banho apresenta ainda interação positiva com o tratamento térmico.
Espessura	Quanto maior a espessura melhor o desempenho. Apresenta interação positiva com o teor de cobre.	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.
Teor de fósforo	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.	Apresenta maior interação com a idade do banho, portanto deve-se seguir os comentários apresentados para a idade do banho. Apresenta ainda interações positivas com os teores de chumbo e de magnésio e interação negativa com o teor de enxofre.
Tratamento térmico	Deve-se realizar os tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, preferencialmente, a 650°C. No entanto, para o aço COPANT 1020 é possível obter revestimentos com bom desempenho sem tratamento térmico.	É sempre benéfico, de modo que se recomenda a adoção do tratamento térmico a 650°C. Apresenta efeito individual linear (positivo) e quadrático e interações positivas com a idade do banho e o teor de magnésio.
O estado superficial não apresentou influência dentro dos intervalos estudados.		

Tabela 5.8 – Comentários sobre a influencia do fator contaminantes (manganês, magnésio, ferro, enxofre, chumbo e cobre)

Fator	Exposição à névoa salina	Exposição ao dióxido de enxofre
Mg	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.	O teor de magnésio apresenta interações positivas com o teor de fósforo e com tratamento térmico. Seu efeito é sempre benéfico ao revestimento de NiP.
S	Apresenta influência negativa, portanto seu efeito é prejudicial ao desempenho do NiP. No entanto, algumas empresas aplicadoras utilizam aditivos sulfurados, portanto o teor de enxofre no revestimento não pode exceder a 300 ppm.	Os teores de chumbo e de enxofre apresentam interação com o teor de fósforo (positiva e negativa, respectivamente). Além de apresentarem interação positiva entre si. Os comentários acerca dos efeitos destes contaminantes serão apresentados com base no teor de fósforo, a saber:
Pb	Devido sua interação positiva com o teor de cobre, é recomendado manter o teor de chumbo alto (por volta de 180 ppm), embora seu efeito individual seja negativo.	- por volta de 7%P (banhos novos): o bom desempenho do NiP independe do teor de enxofre quando os teores de chumbo são de no máximo 146 ppm; - por volta de 10,9%P (independente da idade do banho): para baixos teores de magnésio (1 ppm), os teores de enxofre e chumbo devem ser, ambos, altos ou baixos. Para altos teores de magnésio (5 ppm), o bom desempenho do NiP independe dos teores de enxofre e chumbo; - por volta de 14,8%P (banhos velhos): é preferível alto teor de magnésio, pois, neste caso o desempenho do NiP independe dos teores de enxofre e chumbo.
Cu	O teor de cobre apresenta efeito individual linear (positivo) e quadrático e apresenta interações com a espessura e o teor chumbo. Sua presença no revestimento é benéfica, preferencialmente, em altos teores (por volta 90 ppm).	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.
Fe	O teor de ferro apresenta efeito negativo e interação negativa com o teor manganês. Tanto para os revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 1020 quanto para os aplicados sobre o aço COPANT 4140, é recomendável que o teor de ferro, no revestimento, permaneça baixo.	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.
Mn	O teor de manganês apresenta efeito negativo e interações negativa com o substrato e positiva com o tratamento térmico. Para os revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 1020, altos teores de manganês são benéficos. No entanto, para os revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 4140, são preferíveis baixos teores de manganês.	Não apresentou influência significativa dentro dos intervalos estudados.
C, Cd, Co, Si e Zn não apresentaram influência dentro dos intervalos estudados.		

5.4.1 Substrato

Os resultados mostraram que os revestimentos aplicados sobre os substratos de aço COPANT 1020 e de aço COPANT 4140 apresentam desempenhos diferenciados. Em geral, os revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 1020 apresentam desempenho superior aos revestimentos aplicados sobre o aço COPANT 4140. Isto leva a supor que os revestimentos podem apresentar alterações em suas propriedades quando aplicados sobre substratos diferentes.

A literatura tem dado pouca ênfase aos estudos sistemáticos acerca do efeito do tipo do substrato sobre o desempenho do NiP. Vários são os trabalhos que citam a influência do tipo do substrato sem, no entanto, apresentarem resultados de ensaios especificamente desenvolvidos para esta finalidade (GUTZEIT; MAPP, 1956; MALLORY, 1981; DENG; MÖLLER, 1994; DUBE; SINGH, 1996).

O único trabalho encontrado (DAS *et al.*; 1997) que aborda a influência do tipo de substrato comenta que os revestimentos de NiP depositados sobre aços com menor teor de carbono apresentam melhor desempenho quando comparado aos revestimentos aplicados sobre aços com maior teor de carbono. Os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com Das *et al.* (1997) que considera o tipo de substrato um fator chave do desempenho do NiP, pois o NiP aplicado sobre o aço COPANT 1020 (teor de carbono 0,20%) apresentou um desempenho consideravelmente melhor do que o NiP aplicado sobre o aço COPANT 4140 (teor de carbono 0,39%). Portanto, deve-se criar especificações para o setor de petróleo de revestimentos de NiP diferenciadas para os aços COPANT 1020 e aços COPANT 4140⁵².

Quanto ao estado superficial do substrato (rugosidade), acredita-se que a sua influência está diretamente ligada à espessura da camada depositada de NiP. Por estas razões, embora a rugosidade não tenha apresentado influência, ela será discutida juntamente com a espessura da camada depositada no item 5.4.3.

⁵² Estes aços são os únicos usados no setor de petróleo nacional e que são revestidos com NiP.

5.4.2 Idade do banho

De maneira geral, os trabalhos consultados na literatura afirmam que o desempenho do NiP é influenciado pela idade do banho, pois esta pode alterar a composição do revestimento de NiP (RIEDEL, 1991; MALLORY, 1991; PARKER, 1981). Porém, somente Liu, Gao e Yang (2000) afirmaram que o envelhecimento do banho prejudica o desempenho do NiP e Riedel (1991) afirma que revestimentos obtidos a partir de banhos com até MTO 5,55 apresentam bom desempenho quando submetidos ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre. No entanto, em nenhum destes trabalhos é apresentada uma relação entre idade do banho e os outros fatores como o teor de fósforo.

No presente estudo, os resultados mostraram que, dentro do intervalo estudado (0,8 MTO a 5,7 MTO), a influência da idade do banho no desempenho dos revestimentos de NiP está diretamente relacionada com o teor de fósforo do revestimento, a saber:

- com baixos teores de fósforo (por volta de 7%) é melhor que os revestimentos sejam obtidos a partir de banhos novos. Apesar de ser possível a obtenção de revestimentos com bom desempenho a partir de banhos velhos, as condições são mais restritas (alto enxofre e baixo chumbo) e mais difíceis de serem praticadas;
- com altíssimos teores de fósforo (por volta de 14,8%) é melhor que os revestimentos sejam obtidos a partir de banhos velhos. Apesar de ser possível a obtenção de revestimentos com bom desempenho a partir de banhos novos, as condições são mais restritas (elevados teores de chumbo e magnésio e baixo teor de enxofre) e mais difíceis de serem praticadas;
- para revestimentos com teor de fósforo por volta de 10,9% (considerado no mercado nacional com alto fósforo e sendo o teor utilizado com maior frequência), a idade do banho parece não ter efeito, principalmente se o teor de magnésio for elevado.

Face aos resultados obtidos no presente estudo, fica evidente que não se deve, pura e simplesmente, afirmar que o envelhecimento do banho piora o desempenho do NiP. No entanto, deve-se considerar a idade do banho juntamente com outros fatores, principalmente o teor de fósforo. Deve-se ainda considerar que, com o envelhecimento do banho, existe a tendência de aumento da concentração de alguns

contaminantes, como o magnésio, que tem um efeito positivo na obtenção de revestimentos com teores de fósforo acima de 10,9%.

Vale a pena destacar que a preferência por banhos velhos, principalmente para altos teores de fósforo, traz outros problemas operacionais. Primeiro, o banho já estaria no final de sua vida útil e a velocidade de deposição cairia muito, o que representa um aumento significativo dos custos de produção (MALLORY, 1981; PARKER, 1981; RIEDEL, 1991). Portanto, a limitação imposta pelo setor de petróleo nacional, como idade máxima aceitável de 5 MTO, parece bastante razoável, visto que, neste setor, se utilizam revestimentos com teores de fósforo por volta de 10%, e para este teor a idade do banho apresenta pouca influência.

5.4.3 Espessura

O efeito positivo da espessura, verificado neste estudo, está de acordo com a literatura que diz que, quanto maior a espessura da camada depositada, melhor o desempenho do NiP (menor porosidade) (MALLORY, 1981; PARKER, 1990). No entanto, devido seu coeficiente individual não ser tão elevado e a sua interação positiva com o teor de cobre, é possível a obtenção de revestimentos com bom desempenho com espessuras inferiores ao especificado na norma ISO (2003) que é de 125 μm . Esta afirmação é inclusive apresentada por Hadju; Zabrocky (2000).

Alguns autores afirmam ainda que na aplicação de altas espessuras, deve-se considerar a formação de microtrincas (LAITINEN, 1981). No entanto, dentro do intervalo de espessura estudado (de 46 μm a 160 μm) houve somente um lote de revestimento (com espessura de 78 μm) que apresentou microtrincas. Isto leva à suposição de que a formação de microtrincas pode estar mais diretamente ligada a um outro fator, tal como a tensão residual.

Quanto à rugosidade superficial do substrato, as normas internacionais de aplicação de NiP (ASTM, 1997; DIN, 1988; ISO, 2003) apenas alertam quanto a este fator, mas não fazem nenhuma descrição clara de seu efeito. A literatura afirma que a rugosidade do substrato é um fator importante para o bom desempenho do NiP (baixa porosidade) (RIEDEL, 1991; JOHNSON; MORRIS, 1981), porém o único trabalho que verificou o efeito da rugosidade do substrato, de maneira sistemática, utilizou espessuras muito baixas (da ordem de 5 μm) (DENG; MÖLLER, 1994). No presente

estudo, não se verificou a influência da rugosidade do substrato no desempenho do NiP. Isto deve ter sido consequência das altas espessuras aplicadas, que variaram de 46 μm a 160 μm .

5.4.4 Teor de fósforo

O teor de fósforo, assim como o tratamento térmico, é um fator que tem grande influência nas propriedades do NiP. Muitos autores afirmam que a resistência à corrosão do NiP aumenta com o aumento do teor de fósforo e que, acima de 11% de fósforo, o NiP torna-se completamente passivo à corrosão (DUNCAN, 1996; SHENZEL, 1990). Há trabalhos que mostram revestimentos com teor de fósforo entre 4,5% e 10% com desempenho insatisfatório, sendo isto atribuído à existência das fases β e γ (DUNCAN, 1996) que causam a formação de células de corrosão.

Em geral, os trabalhos consultados focaram os seus estudos em revestimentos com teores específicos de fósforo e relacionaram o desempenho destes revestimentos, ricos em fósforo, com a taxa de deposição. No entanto, não foram encontrados trabalhos que correlacionassem o desempenho do NiP com outros fatores, sejam do processo de deposição ou do próprio revestimento.

Os resultados do presente estudo mostraram que o teor de fósforo não deve ser considerado individualmente, pois apresenta interações positivas com a idade do banho e com os teores de chumbo e magnésio e interação negativa com o teor de enxofre. Estas interações evidenciam que o desempenho do NiP, de maneira geral, melhora com o aumento do teor de fósforo. Porém, devido às interações pode-se obter revestimentos de qualidade satisfatória com teores menores de fósforo.

5.4.5 Tratamento térmico

A literatura deixa bem claro que o tratamento térmico é um dos fatores que mais influenciam as propriedades do NiP e que, dependendo do tratamento realizado, o desempenho do NiP pode melhorar ou piorar (PARKER, 1981; BEER, 1983; RAJAM; RAJAGOPAL; RAJAGOPALAN, 1990). Os resultados deste estudo mostraram que a realização de tratamento em temperaturas elevadas melhora o desempenho do NiP. No presente estudo, os resultados mostraram que:

- entre os fatores estudados, o tratamento térmico é um dos mais importantes;

- vale a pena comentar que, embora Beer (1983) tenha dito que o TT 200°C melhora a resistência à corrosão, os lotes revestimentos TT 200°C tiveram, de maneira geral, bom desempenho apenas no ensaio de exposição à névoa salina, pois no ensaio de exposição ao dióxido de enxofre não apresentaram desempenho satisfatório. Portanto, o TT 200°C é recomendado apenas para a desidrogenação dos revestimentos de NiP, pois para a classificação de revestimentos de NiP de bom desempenho, neste estudo, considera-se os revestimentos que obtiveram Nota ≥ 9 nos dois ensaios;
- os tratamentos a 600°C e a 650°C foram os que deram maior contribuição ao desempenho do NiP, isto possivelmente devido:
 - à camada de interdifusão formada entre o níquel do revestimentos e o ferro do substrato;
 - à resistência do filme, passivo e protetivo, de óxido formado na superfície.

5.4.6 Teor dos contaminantes

No presente estudo, as análises da composição dos revestimentos de NiP detectou 11 (com exceção do alumínio) dos 22 elementos propostos como contaminantes na norma ISO 4527 versão 1987. Vale a pena destacar que esta norma propunha um teor total máximo de contaminantes de 500 ppm. No entanto, a maioria dos lotes de revestimentos de NiP (22 lotes) apresentaram teor total de contaminantes acima de 500 ppm. A versão de 2003 da ISO 4527 aboliu, de maneira correta, esta parte da especificação, pois parece difícil adequar os revestimentos a tal quantidade de contaminantes. No entanto, a versão de 1987 não estava toda errada quando se referia aos contaminantes, pois realmente alguns elementos influenciam, de maneira considerável, no desempenho do NiP, fato observado no presente estudo.

Os efeitos significativos dos teores de manganês, de magnésio, de cobre, de ferro, de enxofre e de chumbo confirmam a influência dos contaminantes no desempenho do NiP. Porém, deve-se ficar claro que todos os elementos, com exceção do Ni e P, presentes no revestimento foram considerados contaminantes. No entanto, alguns destes contaminantes são propositadamente adicionados ao banho como aditivos (chumbo e enxofre), pois desempenham importantes funções estabilizadoras, porém

outros elementos, por exemplo, o ferro e o cobre, são provenientes de impurezas no banho (LAITINEN, 1981; RIEDEL, 1991; KUNCES, 1981; ALEKSINAS, 1990).

Assim, contaminantes que apresentaram efeito significativo sobre o desempenho do NiP, possivelmente, têm origem:

- nos aditivos adicionados, caso de enxofre e do chumbo (GUTZEIT; MAPP, 1956; SHIPLEY, 1984; MALLORY, 1990);
- nas impurezas das matérias-primas, caso do manganês, do magnésio, do cobre e do ferro (ACOSTA, 1979);
- na dissolução do substrato, caso do ferro, do manganês e do magnésio (KUNCES, 1981; RIEDEL, 1991).

A seguir, serão discutidos a origem e os efeitos dos contaminante, que influenciaram o desempenho do NiP.

5.4.6.1 Manganês e magnésio

Segundo as empresas aplicadoras de NiP que participaram no desenvolvimento deste estudo, não é procedimento comum, pelo menos no Brasil, usar aditivos contendo manganês ou magnésio, embora o manganês possa ser empregado como estabilizador (TALMEY; GUTZEIT, 1956). Inicialmente, imaginou-se que a origem da contaminação de manganês fosse devido à dissolução do substrato, pois este é um dos elementos de liga dos aços utilizados como substrato e, ainda mais, devido às interações com o substrato e com o teor de ferro.

No entanto, observou-se que a contaminação pelo manganês ocorreu, simultaneamente, em seis lotes de revestimentos aplicados em datas próximas (estes lotes estão destacados em negrito na Tabela 5.9 que mostra a data de aplicação dos 12 primeiros lotes de NiP juntamente com os teores de manganês e magnésio). Este fato, somado ao fato das empresas aplicadoras de NiP afirmarem que compram suas matérias-primas (sulfato de níquel e hipofosfito de sódio) de um fornecedor comum, levaram à hipótese de que estes contaminantes são provenientes das matérias-primas. Esta hipótese foi discutida com os técnicos das empresas aplicadoras, os quais a consideraram bastante plausível. Pois, de fato, as matérias-primas são as primeiras fontes de impurezas do banho e, conseqüentemente, de contaminação do revestimento (ACOSTA, 1979).

Tabela 5.9 - Data da aplicação e teores de manganês e magnésio dos 12 primeiros lotes de NiP aplicados⁵³

Data de aplicação	Lote	Processo	Mn (ppm)	Mg (ppm)
29-30/08/2002	02	B	0	1
25-26/09/2002	01	A	0	1
27-29/11/2002	03	A	1	5
	04	A	2	5
20-21/01/2003	09	A	8	5
	12	A	8	5
22-23/01/2003	05	B	5	2
	06	B	1	1
06-07/02/2003	11	A	1	1
	08	A	1	1
	15	A	1	1
11-12/02/2003	07	C	1	1

Embora nenhuma citação tenha sido encontrada a respeito do efeito do **manganês** sobre o desempenho do NiP, os resultados mostraram que, devido seu efeito individual negativo, o teor de manganês é prejudicial ao desempenho do NiP. Porém, devido às interações com o substrato e com o teor de ferro obtêm-se revestimentos com bom desempenho nos quais o teor de **manganês** não tem nenhum efeito ou tem efeito benéfico.

Os resultados mostraram que o **magnésio** beneficia o desempenho do NiP, embora, segundo a literatura, o magnésio possa acarretar a obtenção de revestimentos porosos (RIEDEL, 1991). Este efeito benéfico deve-se às interações positivas com o teor de fósforo e com o tratamento térmico.

5.4.6.2 Cobre

A presença de cobre nos revestimentos estudados pode ter origem:

- nas impurezas da matéria-prima (sulfato de níquel) (ACOSTA, 1979);
- nos estabilizadores a base de cobre (TALMEY; GUTZEIT, 1956).

⁵³ Esta Tabela é parte da Tabela 4.2.

No entanto, segundo as empresas aplicadoras de NiP, não foram utilizados estabilizadores a base de cobre. Portanto, concluiu-se que a contaminação de cobre teve origem na matéria-prima. Este fato foi confirmado pelas empresas aplicadoras de NiP que afirmaram encontrar o cobre como contaminante no sulfato de níquel e, geralmente, realizam a purificação deste sal por meio de deposição seletiva. Porém, esta purificação pode não ter sido efetiva na redução do teor de cobre, pois no presente estudo foi encontrado este elemento em praticamente todos os lotes.

No presente estudo, verificou-se que o teor de cobre é um dos contaminantes que tem maior efeito sobre o desempenho do NiP. Sua presença no revestimento melhora, significativamente, o desempenho do NiP. De fato, ligas Ni-Cu-P têm sido estudadas e estas têm apresentado excelentes resultados. No entanto, o teor de cobre nos revestimentos de NiP destes estudos são muito maiores que os encontrados no presente estudo (GULLA, 1974; WANG; XIAO; DENG, 1992).

A utilização do cobre como um aditivo parece ser uma alternativa bastante interessante para os banhos estabilizados com compostos a base de chumbo, pois nestes casos, são tolerados maiores teores de ferro no revestimento sem prejuízos ao desempenho do NiP.

5.4.6.3 Ferro

A contaminação por ferro, possivelmente, tem origem na água utilizada na preparação dos banhos, na dissolução dos substratos ferrosos ou nas matérias-primas (ACOSTA, 1979; RIEDEL, 1991). No entanto, no presente estudo a hipótese de contaminação a partir da água de preparação dos banhos deve ser descartada, pois as empresas aplicadoras de NiP utilizam água deionizada.

Já a hipótese da dissolução do substrato parece plausível. No entanto, se esta fosse, pelo menos, a principal origem de contaminação de ferro, os banhos mais velhos apresentariam os maiores teores de ferro. Porém, isto não foi verificado como se pode observar na Tabela 5.10, a qual apresenta a idade dos banhos de alguns lotes juntamente com o teor de ferro encontrado no revestimento. Por exemplo, os Lotes 13 e 17 apresentaram baixos teores de ferro (6 ppm), apesar de terem sido obtidos a partir de banhos velhos (5,4 MTO).

Tabela 5.10 – Idade de alguns banhos juntamente com o teor de ferro do respectivo revestimento obtido

Lote	MTO	Fe (ppm)
30	0,8	10
32	0,8	10
27	0,9	10
29	1,1	10
26	1,7	9
23	2,1	33
16	2,3	16
31	2,3	6
9	2,4	18
12	2,4	18
14	2,4	50
25	2,5	45
28	2,6	15
15	3,1	50
10	4,4	50
5	4,6	400
4	5	10
3	5,1	530
1	5,3	50
24	5,3	7
13	5,4	6
17	5,4	6

Portanto, a origem da contaminação de ferro também deve ter sido a matéria-prima utilizada na preparação dos banhos de NiP, possivelmente, o sal de sulfato de níquel. Segundo as empresas aplicadoras, o ferro é um dos contaminantes que, constantemente, é encontrado no sulfato de níquel.

Quanto ao efeito do ferro no revestimento de NiP, embora não se tenha encontrada nenhuma referência a respeito deste assunto, os resultados do presente estudo mostraram que o ferro prejudica o desempenho. Mas, devido à interação com o teor de manganês é possível, em alguns casos, obter revestimentos com bom desempenho que toleram maior quantidade de ferro.

5.4.6.4 *Enxofre e chumbo*

A presença do enxofre e do chumbo no revestimento deve-se aos aditivos utilizados para conferir estabilidade aos banhos (GUTZEIT; MAPP, 1956; SHIPLEY, 1984; MALLORY, 1990). Embora se deva evitar o uso de estabilizadores contendo enxofre devido ao seu efeito prejudicial (LIU; GAO; YANG, 2002; WEIL; PARKER, 1990; MACK; BYES, 1984), alguns lotes de revestimentos foram obtidos a partir de banhos nos quais se utilizaram estabilizadores contendo enxofre e chumbo, fato confirmado pelas empresas aplicadoras de revestimentos de NiP. Segundo estas empresas, é prática comum utilizar compostos contendo chumbo quando se utiliza estabilizadores a base de enxofre. Isto porque o chumbo precipita o sulfeto livre no banho proveniente da decomposição dos estabilizadores sulfurados.

Conforme as citações encontradas na literatura, o presente estudo, de maneira geral, constatou o efeito prejudicial do enxofre sobre o desempenho do NiP. No entanto, sua influência deve ser considerada juntamente com os teores de fósforo (indiretamente com a idade do banho), de chumbo e de magnésio, fato não citado na literatura.

Na literatura, não foi encontrada nenhuma citação do efeito da contaminação de chumbo nos revestimentos de NiP. De maneira geral, no presente estudo, verificou-se que o chumbo prejudica o desempenho do NiP se for considerado apenas seu efeito individual que é negativo. No entanto, seu efeito deve ser considerado levando em consideração os teores de cobre, de enxofre e de fósforo (indiretamente com a idade do banho).

A seguir, serão apresentadas as considerações gerais acerca da influência dos teores de enxofre e chumbo sobre o desempenho dos revestimentos de NiP:

- para revestimentos com baixo teor de fósforo (por volta de 7%), obtidos a partir de banhos novos, o teor de enxofre parece não influenciar a obtenção de revestimentos com bom desempenho desde que o teor de chumbo seja elevado;
- para revestimentos com teor de fósforo por volta de 10,9%, obtidos a partir de banhos novos ou velhos, os teores de enxofre e de chumbo não apresentam influência na obtenção de revestimentos de NiP com bom desempenho, desde que o teor de magnésio seja elevado (por volta de 5 ppm). Se o teor de magnésio for baixo deve-se:

- manter o teor de chumbo elevado se o teor de enxofre também for elevado;
- manter o teor de chumbo baixo se o teor de enxofre também for baixo;
- para revestimento com alto teor de fósforo (por volta de 14,8%), obtidos a partir de banhos velhos, os teores de chumbo e de enxofre parecem não influenciar o desempenho do NiP, desde que o teor de magnésio seja elevado (por volta de 5 ppm). Caso o teor de magnésio seja baixo, as condições para obtenção de revestimentos com bom desempenho tornam-se mais restritas (menores teores de enxofre).

CAPÍTULO SEXTO

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados do presente estudo, são apresentadas as seguintes conclusões:

- os ensaios acelerados de corrosão de exposição à névoa salina e exposição ao dióxido de enxofre, considerados juntos, são os ensaios mais adequados para a avaliação do desempenho dos revestimentos de NiP, pois levam em consideração pontos críticos como as bordas e arestas das peças e avaliam essencialmente a porosidade do revestimento. Esta conclusão vai ao encontro ao que as normas internacionais de aplicação de NiP (ASTM, 1997; DIN, 1988; ISO, 2003) especificam;
- o ensaio de imersão em água do mar sintética não é adequado para a verificação do desempenho dos revestimentos de NiP, pois, durante o ensaio, compostos presentes no eletrólito precipitam, formando uma camada de produtos brancos sobre a superfície ensaiada, o que confere ao revestimento de NiP proteção adicional;
- os ensaios eletroquímicos mostraram ser adequados para estudar a resistência intrínseca do NiP, especialmente para diferenciar a resistência da camada passiva formada na superfície do NiP quando submetido a tratamento térmico, mas não para avaliar a capacidade protetora como barreira ao substrato de aço;
- o desempenho do NiP não depende somente do teor de fósforo, da espessura da camada depositada e do tratamento térmico (fatores apontados pela literatura como principais influenciadores do desempenho), mas também de outros fatores como tipo de substrato, idade do banho e teores de contaminantes como o enxofre, o chumbo, o magnésio, o cobre, o ferro e o manganês. Estes fatores, além de influenciarem individualmente, apresentam interações entre eles, as quais também influenciam significativamente o desempenho do NiP;
- o cobre presente no revestimento de NiP apresenta um efeito benéfico significativo, aconselhando-se considerá-lo como um elemento de adição dos banhos comerciais;

- os fatores, dentro dos intervalos estudados, que não apresentaram efeito significativo sobre o desempenho dos revestimentos de NiP foram: estado superficial do substrato (rugosidade) e os teores de carbono, de cádmio, de cobalto, de silício e de zinco.

CAPÍTULO SÉTIMO

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros para a continuidade do presente estudo, sugere-se:

- validar os modelos obtidos para verificar sua reprodutibilidade e acurácia;
- estudar os revestimentos de NiP com incorporação de cobre, visto que a presença deste elemento, mesmo em pequenas quantidades, é bastante benéfica;
- desenvolver metodologia para a realização de ensaios para verificação do desempenho do NiP em água do mar sintética.
- realizar ensaios de imersão em solução de cloreto de sódio, em substituição à água do mar sintética, para verificar se é possível a obtenção de resultados de desempenho de NiP mais rápidos que no ensaio de exposição à névoa salina.

LISTA DE REFERÊNCIAS*

- **ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** 1983a. **NBR 8094:** material metálico revestido e não-revestido: corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro. 3 p.
- **ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** 1983b. **NBR 8096:** material metálico revestido e não-revestido: corrosão por exposição ao dióxido de enxofre. Rio de Janeiro. 3 p.
- ACOSTA, E. The best way to active high-strength steels for electroless nickel. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 1., May 1979, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1979. 10 p.
- ALEKSINAS, M. Troubleshooting electroless nickel plating solutions. In: Mallory, G. O.; Hadju, J. B (Eds). **Electroless Plating: fundamentals and applications.** Orlando: AESF, 1990. p. 101-109.
- ALTURA, D.; MALLORY, G. O. Electrochemical corrosion of electroless nickel: effect deposit stress and environment. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 3., May 1983, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1983. 19 p.
- ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook:** properties and selection: irons and steels. 8.ed. Ohio: Materials Park. 1978. v.1. 1 236 p.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1992 (2000). **D1654:** standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments. Philadelphia. 3 p.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1997. **B733:** standard specification for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus coatings on metal. Philadelphia. 11 p.
- **ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** 2003a. **B117:** standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Philadelphia. 10 p.

* Utilizada: **ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** 2000. **NBR 6023:** informação e documentação – referências - elaboração. Rio de Janeiro. 22 p.

- **ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** 2003b. **D1141**: standard practice for the preparation of substitute ocean water. Philadelphia. 3 p.
- BAI, A.; CHUANG, P. Y.; HU, C. C. The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 82, n. 1, p. 93-100, Sept. 2003.
- BALARAJU, J. N.; SESHADRI, S. K. Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorus coatings. **Metal Finishing**, Hackensack, v. 97, n. 7, p. 8-13, July 1999.
- BAUDRAND, D. W. Trends in electroless nickel plating and a look at the future. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 70, n. 12, p. 24-26, Dec. 1983.
- BEER C. F. The importance of the metallurgical state and surface condition. In: **ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE**, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 4 p.
- BEER C.F. The effect of heat treatment on the corrosion resistance of electroless-phosphorus deposits. In: **ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE**, 3., May 1983, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1983. 23 p.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistical for experiments – an introduction to design, data analysis and model building**, New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 653.
- BREYFOGLE, F. W. **Implementing six sigma – smarter solutions using statistical methods**, New York: John Willey & Sons, Inc., 1999. 791 p.
- CALADO, V., MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**, Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003. p. 260.
- DAS, L.; CHIN, D. T.; EVARTS, G. L.; ZELLER III, R. L. Electrochemical porosity measurement of electroless nickel coatings on ferrous substrates. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 84, n. 9, p. 66-73, July 1997.
- DENG H., MÖLLER P. Effects of pretreatment on the structure and properties electroless nickel coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 81, n. 3, p. 73-77, May 1994.

- **DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG.** 1988. **DIN 50 966:** autocatalytic nickel-phosphorus coatings on metal in technical applications. Berlin. 5 p.
- DONAHUE, F. M.; YU C. U. A study of the mechanism of the electroless deposition of nickel. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 15, n. 1, p. 237-239, Jan. 1970.
- DUBE, R. K.; SINGH, D. Effect of substrate porosity on the corrosion behavior of electroless nickel-phosphorus coated powder metallurgy iron compacts and strip. **British Corrosion Journal**, London, v. 31, n. 1, p. 61-64, Jan.1996.
- DUNCAN, R. N. Corrosion resistance of electroless nickel for petroleum applications. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 27 p.
- DUNCAN, R. N. Performance of electroless nickel coated steel in oil field environments. **Materials Performance**, Houston, v. 70, n. 1, p. 28-34, Jan. 1983.
- DUNCAN, R. N. Corrosion resistance of high-phosphorus electroless nickel coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 73, n. 7, p. 52-57, July 1986.
- DUNCAN, R. N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 83, n. 11, p. 65-69, Nov. 1996.
- **FISHER INSTRUMENTATION GB LTD.** Operator's Manual. Coulospose® Measuring System, version 1.1. 1997.
- GULLA, N. M. **Metal finishing alloy of nickel-copper-phosphorus.** US Patent Office 3,832,168. Aug. 1974. 12 p.
- GUTZEIT, G.; MAPP, E. T. 'Kanigen' chemical nickel plating. **Corrosion Technology**, London, v. 3, n. 10, p. 331-336, Oct. 1956.
- HADJU, J.; ZABROCKY, S. The future of electroless nickel. **Metal Finishing**, Hackensack, v. 98, n. 3, p. 42-46, May 2000.
- HOCKING, R. R. A biometrics invited paper: the analysis and selection of variables in linear regression. **Biometrics**, Washington, D.C., v. 32, p. 1-49, Mar. 1976.

- HYNER, J. GRADOWSKI, S. Electroless nickel performance as related to surface defects. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 12 p.
- **ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.** 1987. **ISO 4527:** autocatalytic nickel-phosphorus coatings: specification and test methods. Geneva. 24 p.
- **ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.** 2003. **ISO 4527:** metallic coatings: autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings: specification and test methods. Geneva. 22 p.
- JENDRZYNSKI, H. J. **Chemical plating bath and process.** US Patent Office 2,876,116. May 1959. 8 p.
- JOHNSON, J. A.; MORRIS, H. L. A study of some variables affecting corrosion resistance of engineering electroless nickel coatings. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 21 p.
- KUNCES, D. Maintenance of solutions and operating conditions. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 27 p.
- LAITINEN, G. A. A survey commercially available EN plating baths. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 7 p.
- LIU, R.; GAO, C.; YANG, J. High corrosion-resistant and long-life-span electroless nickel process. **Metal Finishing**, Hackensack, v. 100, n. 3, p. 34-37, May 2002.
- LO, P. H.; TSAI, W. T.; LEE, J. T.; HUNG, M. P. Role of phosphorus in electrochemical behavior of electroless nickel NiP alloys in 3,5 wt. % NaCl solutions. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 67, n. 1-2, p. 27-34, Sept. 1994.
- MACK, R. D.; BAYES, M. W. The performance of electroless nickel deposits in oilfield environments. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, 1984, New Orleans. **Proceedings...** New Orleans: NACE, 1984. 7 p.

- MALLORY, G. O. The electroless nickel plating bath. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 1., May 1979, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1979. 20 p.
- MALLORY, G. O. Electroless nickel myths and facts. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 7 p.
- MALLORY, G. O. The fundamental aspects of electroless nickel plating. In: Mallory, G. O.; Hadju, J. B (Eds). **Electroless Plating: fundamentals and applications**. Orlando: AESF, 1990. p.1-56.
- MALLOWS, C. L. Some comments on C_p . **Technometrics**, Alexandria, v. 15, n. 4, p. 661-675, Nov. 1973.
- METHENY, H. D. E.; BROWAR, G. E. **Methods of chemical nickel plating**. US Patent Office 2,874,073. Feb. 1959. 14 p.
- MIMANI, T.; MAYANNA, S. M. The effect of microstructure on the corrosion behavior of electroless NiP in acid media. **Surface and Coating Technology**, Lausanne, v. 79, p. 246-251, 1996.
- NACE International Publication 6A287. Technical Committee Report of NACE Task Group T-6A-53 on Electroless Nickel Coatings, Houston, 1987. 15 p.
- NETER, J.; WASSERMAN, W.; KUTNER, M. **Applied linear regression models**, Homewood: Richard D. Irwin, Inc, 1983. 547 p.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, Campinas: Editora da Unicamp, 2002. 401 p.
- PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v.2, cap. 5. 566 p.
- PANOSSIAN, Z. Ligas estanho/chumbo eletrodepositadas – aplicabilidade e principais propriedades. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 109, p. 22-26, set. 2001.
- PARKER, K. Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 68, n. 12, p. 71-77, Dec. 1981.

- PAUNOVIC, M. Electrochemical aspects of electroless nickel deposition. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 70, n. 2, p. 62-66, Feb. 1983.
- PEREIRA, E. C. **Substrato e composição do banho no processo de deposição química do níquel**. 1988. 207 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.
- **PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO**. 2002. **ET 3500.00-1500-900**: revestimento de níquel químico por interdifusão: especificação técnica, revisão B. Rio de Janeiro. 7 p.
- RAJAM, K. S., RAJAGOPAL, I., RAJAGOPALAN, S. R. Phosphorus content and heat treatment effects on the corrosion resistance of electroless nickel. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 77, n. 9, p. 63-66, Sept. 1990.
- RIEDEL, W. **Electroless Nickel Plating**. Berlin: Finishing Publication Ltd., 1991. 320 p.
- RONCHETTI, E. STAUDTE, R. A robust version of Mallows's C_p . **Journal of the American Statistical Association**, Alexandria, v. 89, n. 426, p. 550-559, June 1994.
- SALVAGO, G.; CAVALLOTTI, P. L. Characteristics of the chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 59, n. 7, p. 665-670, July 1972.
- SCHENZEL, H. G.; KREYE, H. Improved corrosion resistance of electroless nickel-phosphorus coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 77, n. 10, p. 50-54, Oct. 1990.
- SHIPLEY, J. C. R. Historical highlights of electroless plating. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 71, n. 7, p. 92-99, June 1984.
- SILVERMAN, D. C. Rapid corrosion screening in poorly defined systems by electrochemical impedance technique. **Corrosion**, Houston, v. 46, n. 7, p. 589-598, July 1990.
- SINGH, D., BALASUBRAMANIAM, R. B; DUBE, R. K. Effect of coating time on corrosion behavior of electroless nickel-phosphorus coated powder metallurgy iron specimens. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 581-585, Aug. 1995.

- SMITH, N. Electroless nickel post treatments. In: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, 2., May 1981, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Gardner Publications Inc., 1981. 7 p.
- SONG, J. Y.; YU, J. Residual stress measurements in electroless nickel plated NiP films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 415, n. 1-2, p. 167-172, Aug. 2002.
- TALMEY, P.; GUTZEIT, G. **Process of chemical nickel plating and baths therefor.** and US Patent Office 2,762,723. Nov. 1956. 24 p.
- USA - UNITED STATES OF AMERICA. Secretary of Commerce. **Electroless deposits of nickel.** US Patent Office 2,929,742. May 1960. 6 p.
- WANG, Y; XIAO C.; DENG Z. Structure and corrosion resistance of electroless nickel Ni-Cu-P. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v. 79, n. 3, p. 57-59, May 1992.
- WEIL, R.; PARKER, K. Properties of Electroless Nickel Plating. In: Mallory, G. O.; Hadju, J. B (Eds). **Electroless Plating: fundamentals and applications.** Orlando: AESF, 1990. p. 121-129.
- WOLYNEC, S. Corrosão em veículos a álcool: problemas e soluções. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 10., maio 1983, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1983. p. 17-31.
- ZELLER III, R. L. Electrochemical corrosion testing of high phosphorus electroless nickel in 5 % NaCl. **Corrosion Science**, Oxford, v. 47, n. 9, p. 692-702, Sept. 1991.
- ZELLER III, R. L., SALVATI, L. J. Effects of phosphorus on corrosion resistance of electroless nickel in 5 % sodium hydroxide. **Corrosion Science**, Oxford, v. 50, n. 6, p. 457-467, June 1994.
- ZOLLA, B. **Composition for the electroless deposition of nickel base alloys.** US Patent Office 4,167,416. Sept. 1979. 6 p.

LISTA DE SOFTWARES

- MINITABTM Statistical Software. Version Release13,0. MiniTab, Inc., 2000.
- STATISTICA[®] for Windows. Version Release 5.1. StatSoft, Inc., 1996.
- ZSimpWin 3.10. Released 2002. EChem Software, 2002.

APÊNDICE A

PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NiP

APÊNDICE A

PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NiP

A.1 - Propriedades magnéticas

O NiP possui propriedades magnéticas que são afetadas pelo teor de fósforo e pelo tipo de substrato (PARKER, 1981). A Figura A.1 mostra a redução da magnetização específica do NiP, sem tratamento térmico, devido ao aumento do teor de fósforo. Nota-se por meio desta Figura, que a magnetização diminui com o aumento do teor de fósforo até aproximadamente 10% P e para teores maiores a magnetização mantém-se constante e aproximadamente nulo.

Depósitos com teor de fósforo menor que 8%, obtidos a partir de banhos ácidos e atualmente também em banhos alcalinos, são geralmente ferromagnéticos e com o tratamento térmico suas propriedades magnéticas aumentam devido à precipitação de Ni_3P (PARKER, 1981).

Figura A.1 – Efeito do teor de fósforo sobre a magnetização específica do NiP sem tratamento térmico
 FONTE – DUNCAN, 1996*.

* Na referência, a unidade original da magnetização específica é emu/g (unidade eletromagnética por grama).

Depósitos com mais que 8% de fósforo, obtidos a partir de banhos ácidos, são essencialmente não-magnéticos, porém quando tratados termicamente acima de 260°C tornam-se levemente magnéticos. O NiP com mais de 12% de fósforo permanece não-magnético mesmo depois de ser tratado termicamente acima de 300°C (PARKER, 1981).

O conhecimento das propriedades magnéticas do NiP é importante, principalmente, para a escolha do método através do qual a espessura será medida. Por exemplo, para revestimentos magnéticos aplicados sobre aço não se deve empregar o método magnético. Este método é capaz de determinar a espessura de revestimentos não-magnéticos sobre substratos magnéticos, através da medida da força de atração magnética entre a sonda do aparelho e o substrato. Esta força é inversamente proporcional à espessura do revestimento não-magnético. Assim, conhecendo as propriedades magnéticas do NiP conclui-se que a medida da espessura pelo método magnético, somente pode ser realizada quando o revestimento tiver mais do que 8% P e sem tratamento térmico (PARKER, 1981).

A.2 - Dureza e ductilidade

Para algumas aplicações, é necessário que o NiP tenha dureza elevada e, em outros casos, que tenha boa ductilidade. Portanto, é importante saber qual o teor de fósforo e qual o tratamento térmico adequado para obter as propriedades desejadas.

As Figuras A.2 e A.3 apresentam, respectivamente, o efeito do teor de fósforo sobre a dureza e a ductilidade do NiP sem tratamento térmico. Na Figura A.2, pode-se ver que a dureza é maior para o NiP com teores de fósforo inferiores a 5%. Para teores entre 5% P e 11% P a dureza diminui com o aumento do teor de fósforo. Na Figura A.3, observa-se que o NiP possui menor ductilidade quando o teor de fósforo está entre aproximadamente 6% P e 10% P (constituído pela mistura das fases β e γ) e a ductilidade aumenta para teores de fósforo inferiores a 4,5% (somente fase β) e teores superiores a 11% (somente fase γ) (DUNCAN, 1996).

Segundo Mallory (1981), é um equívoco dizer que a dureza do NiP, sem tratamento térmico, aumenta com o aumento do teor de fósforo. Na realidade, a dureza depende da tensão residual do revestimento. Para justificar esta afirmação, o autor apresenta o gráfico da Figura A.4, porém esta Figura não deixa claro esta

relação, pois o autor variou tanto a tensão residual como o teor de fósforo. Parece ser razoável supor que a tensão residual depende do teor de fósforo, pois a tensão residual diminuiu com o aumento do teor de fósforo e por consequência diminuiu também a dureza dos revestimentos.

Figura A.2 – Efeito do teor de fósforo sobre a dureza do NiP sem tratamento térmico

FONTE – DUNCAN, 1996.

Figura A.3 – Efeito do teor de fósforo sobre a ductilidade do NiP STT

FONTE – DUNCAN, 1996.

Na Figura A.4, são mostrados dois revestimentos com 9% de fósforo, um com tensão residual de 103 MPa e outro com 41 MPa, em que a microdureza foi de aproximadamente 620 VH₁₀₀ e 560 VH₁₀₀, respectivamente. Portanto, surgem algumas dúvidas:

- a tensão residual do NiP depende, realmente, do teor de fósforo?
- se para o mesmo teor de fósforo houve diferença de tensão residual, será que é somente o teor de fósforo que influencia a tensão residual?
- a diferença entre as tensões residuais é significativa?
- ou ainda, pode-se considerar significativa a diferença entre os resultados de microdureza?

*Figura A.4 – Efeito da tensão residual (TR) sobre a microdureza do NiP sem tratamento térmico. (+) TR de tração; (-) TR de compressão
FONTE – MALLORY, 1981.*

Não é objetivo deste trabalho explorar profundamente as propriedades mecânicas do NiP, no entanto estes dados apresentados por Mallory (1989) devem ser considerados com cautela. O autor deveria ter utilizado os recursos básicos de estatística para comprovar, por exemplo, as diferenças da tensão residual e da microdureza entre os revestimentos com 9%. Neste mesmo trabalho, o autor sugere ainda que, quando forem apresentados dados sobre a dureza dos revestimentos, principalmente na forma de gráficos, é importante que seja informada a espessura do revestimento, a carga utilizada para a medida de dureza, além do teor de fósforo e a

tensão residual. Estas informações são, realmente, importantes para compreender melhor a dureza dos revestimentos. Muitos autores não fornecem tais informações e o próprio Mallory (1989) não apresenta, por exemplo, a espessura dos revestimentos.

Freqüentemente, realiza-se tratamento térmico para melhorar a dureza do NiP, porém a dureza pode aumentar ou diminuir dependendo do teor de fósforo do revestimento, da temperatura e do tempo de tratamento. A Figura A.5 mostra a microdureza Vickers (HV_{100}) do NiP, com teor de fósforo entre 10% e 11% e espessura entre 22 μm e 25 μm , em função da temperatura de tratamento por 1 h.

Figura A.5 – Efeito do tratamento térmico sobre a microdureza do NiP
FONTE – BALARAJU; SESHADRI, 1999.

Observa-se, a partir da Figura A.5, que a realização do tratamento térmico a 200°C pouco contribui para aumentar a dureza do NiP. Acima de 200°C, a dureza aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, chegando à dureza máxima quando tratado por volta de 400°C. Em temperaturas superiores a 400°C a dureza diminui com o aumento da temperatura de tratamento. Segundo Balaraju; Seshadri (1999), o aumento da dureza é devido à precipitação de Ni_3P e a redução da dureza é devido à aglomeração de Ni_3P .

Como citado anteriormente, o teor de fósforo pode influenciar a dureza do revestimento. Segundo Mallory (1981), a máxima dureza atingível de um revestimento de NiP diminui com o aumento do teor de fósforo. A Figura A.6 mostra o efeito do teor de fósforo em revestimentos de NiP tratados a 200°C. Nesta Figura, observa-se que a dureza dos revestimentos com menor teor de fósforo aumenta mais significativamente que a dos revestimentos com maior teor de fósforo, pelo menos quando submetidos ao tratamento térmico a 200°C.

Figura A.6 – Efeito do TT 200°C sobre a dureza do NiP
 FONTE – PARKER, 1981.

Segundo Parker (1981), entre as temperaturas de 400°C e 800°C existe uma relação linear entre o aumento de temperatura e a diminuição da dureza. No entanto, a diminuição da dureza começa a ocorrer após um determinado período de tratamento, sendo isto chamado na literatura como tempo de retenção de dureza, que, para o NiP, é diretamente proporcional ao teor de fósforo. A Figura A.7 apresenta a variação da dureza do NiP com diferentes teores de fósforo em função do tempo de tratamento térmico a 600°C.

Figura A.7 – Variação da dureza do NiP quando TT 600°C
 FONTE – PARKER, 1981.

Nota-se na Figura A.7, que o NiP com teores de fósforo de 2,8% perde a dureza em apenas alguns minutos de tratamento e em 1 h a dureza é drasticamente reduzida. Para o teor de 4,5% P, a dureza do revestimento diminui nos primeiros minutos de tratamento. Após aproximadamente 15 min, a dureza volta a aumentar até, aproximadamente, uma hora e meia de tratamento. Depois a dureza começa a reduzir novamente após uma hora e meia de tratamento. O NiP com 7,4% P endurece até aproximadamente 1 h 30 min de tratamento, mas para períodos superiores, a dureza diminui chegando a atingir a dureza inicial. Com 12,5% P, há um considerável acréscimo de dureza nos primeiros minutos de tratamento, atingindo um grau máximo que permanece aproximadamente constante até 2 h. A dureza após 20 h de tratamento térmico a 600°C é proporcional ao teor de fósforo, como pode ser observado na Figura A.7 (PARKER, 1981).

Em geral, a realização do tratamento térmico para aumentar a dureza reduz a ductilidade do NiP e vice-versa. Em muitas aplicações aconselha-se realizar um

tratamento térmico abaixo de 300°C ou acima de 600°C e assim conciliar dureza e ductilidade. Tratamentos por volta de 200°C conferem ao NiP bom grau de ductilidade embora qualquer grande deformação ou tensão externa possa produzir trincas (PARKER, 1981).

A.3 - Resistência ao desgaste

A resistência ao desgaste é também uma importante propriedade mecânica do NiP. Muitas vezes comete-se o engano em considerar a dureza como sinônimo de resistência ao desgaste. No entanto, pode-se constatar casos em que revestimentos não muito duros possuem grande resistência ao desgaste (PARKER, 1981). O NiP é bastante resistente ao desgaste e o teor de fósforo influencia esta resistência (DUNCAN, 1981) como se pode ver na Figura A.8.

Figura A.8 – Efeito do teor de fósforo sobre a resistência à abrasão do NiP STT

FONTE - DUNCAN, 1996.

Na Figura A.8, nota-se que há uma relação linear entre a resistência ao desgaste e o teor de fósforo no intervalo de aproximadamente 4% P e 10% P. Para teores menores que 4% P, a resistência ao desgaste aumenta com a diminuição do teor de fósforo e para teores maiores que 10% P a resistência diminui com o aumento do teor de fósforo.

O tratamento térmico também influencia a resistência ao desgaste do NiP. De maneira geral, quanto maior a temperatura de tratamento, maior a resistência ao desgaste (PARKER, 1981).

A.4 - Resistência à tração

Resistência à tração é necessária, principalmente, quando peças são submetidas a esforços repetitivos ou constantes. A resistência à tração também depende do teor de fósforo presente no NiP, a Figura A.9 mostra esta relação.

Figura A.9 – Efeito do teor de fósforo sobre a resistência à tração do NiP STT
FONTE - DUNCAN, 1996.

A relação teor de fósforo/resistência à tração é semelhante à relação teor de fósforo/resistência ao desgaste. Por meio da Figura A.9, pode-se notar que há um aumento de resistência à tração com o aumento do teor de fósforo entre 2% P e 8% P. Para teores de até 2% P e maiores que 8% a resistência à tração diminui com o aumento do teor de fósforo. Segundo Parker (1981), o NiP, quando submetido a esforços de tração, sofre deformação plástica até o limite de ruptura.

APÊNDICE B

PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE TRITRIMÉTICA DOS BANHOS DE NiP

APÊNDICE B

PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE TRITRIMÉTICA DOS BANHOS DE NiP

B.1 - Determinação da concentração dos íons de níquel

- pipetar 5 mL de amostra do banho e colocá-la em um Erlenmeyer de 250 mL;
- adicionar aproximadamente 50 mL de água destilada, 10 mL de hidróxido de amônio e uma pitada do indicador murexida (o suficiente para produzir a cor palha). Este detalhe é muito importante, porque o excesso de indicador dificulta o ponto de viragem;
- titular com solução de EDTA 0,075 mol/L até o ponto final azul púrpura;
- cálculo: (volume (mL) de EDTA gasto) x 0,675 = concentração de níquel (g/L).

B.2 - Determinação da concentração dos íons hipofosfito

- pipetar 5 mL de amostra do banho e colocá-la em um frasco âmbar de 250 mL e com boca esmerilhada;
- adicionar 25 mL de solução de 6 M de HCl;
- pipetar 50 mL de solução 0,1 N de KIO₃ e adicionar ao frasco âmbar. Adicionar 1 g KI (iodeto de potássio);
- fechar hermeticamente o frasco âmbar e deixá-lo em repouso ao abrigo da luz durante 30 min;
- transferir o conteúdo do frasco âmbar para um Erlenmeyer de 500 mL;
- lavar as paredes do frasco âmbar com água destilada e recolher a água de lavagem no Erlenmeyer;
- titular com solução 0,1 N de Na₂S₂O₃ (tiossulfato de sódio) até a mudança da coloração escura para incolor;
- cálculo: $\{[(\text{volume de KIO}_3 \text{ (mL)}) \times (\text{concentração de KIO}_3 \text{ (N)})] - [(\text{volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (mL)}) \times (\text{concentração de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (N)})]\} \times 34,13 = \text{concentração de hipofosfito (ml/L)}.$

APÊNDICE C

ANÁLISE MICROESTRUTURAL E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SUBSTRATOS

APÊNDICE C

ANÁLISE MICROESTRUTURAL E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SUBSTRATOS

C.1 - Microestrutura

A Figura C.1 apresenta a micrografia do aço COPANT 1020, obtida no microscópio óptico. Esta micrografia mostra uma matriz de ferrita (parte clara) contendo colônias de perlita esferoidizada (parte escura) que é característica de aços que foram submetidos a tratamento térmico de recozimento.

*Figura C.1 – Microestrutura do aço COPANT 1020.
Aumento: 200 x. Ataque: Nital 5%.*

A Figura C.2 apresenta a micrografia do aço COPANT 4140, obtida no microscópio eletrônico de varredura. Esta micrografia mostra uma matriz ferrítica (parte clara) com dispersão de carbonetos de ferro e de cromo (parte escura), típica de produtos brutos de conformação a quente.

*Figura C.2 – Microestrutura do aço COPANT 4140.
Ataque: Picral 1%.*

C.2 - Propriedades mecânicas dos substratos

A Tabela C.1 apresenta os resultados de dureza e do ensaio de tração dos substratos.

Tabela C.1 – Resultados de dureza e tração dos substratos

Parâmetro	Aço COPANT 1020	Aço COPANT 4140
Dureza Rockwell B (HRB)	74	95*
Dureza Brinell (HB 10/3000)	131**	212
Limite de resistência à tração (MPa)	438	674
Limite de escoamento 0,2% (MPa)	285	501
Alongamento calculado sobre o comprimento inicial $L_0 = 5D$ (%)	34	23
Redução de área (%)	65	70

Tanto a resistência mecânica quanto a dureza são compatíveis com as microestruturas apresentadas nas Figuras C.1 e C.2. Notam-se valores mais elevados de resistência à tração para o aço COPANT 4140 que apresenta menor alongamento

* Para o aço COPANT 4140, a dureza foi medida em Brinell e convertida para Rockwell B.

e cuja microestrutura apresenta maior dispersão de carbonetos. A falta de proporcionalidade, maior alongamento maior redução de área, observada para os aços é devida à realização dos ensaios em corpos-de-prova com formatos diferentes.

^{**} A dureza do aço COPANT 1020 foi originalmente medida em Rockwell B e convertida em Brinell.

APÊNDICE D

**REGISTROS FOTOGRÁFICOS E
PONTUAÇÕES REFERENTES AO
DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE
NiP NO ENSAIO DE EXPOSIÇÃO À NÉVOA
SALINA, APÓS 1 536 h, JUNTAMENTE COM
ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO
SUBSTRATO, DO BANHO E DO
REVESTIMENTO**

Lote 01	CP 15: 3 PCS, 2 PCB, escurimento de produto de corrosão e escurecimento.	Pontos 118	Pontos do Lote 159	Processo A 8% P 5,3 MTO Esp: 51 µm COPANT 1020 Rug: 1,75µm TT 200°C
	CP 16: 1 PCB e escurecimento.	7					
	CP 17: 1 PCB, 1 PPS e escurimento de produto de corrosão e escurecimento.	41					
Lote 02	CP 10: 5 PCB e escurimento do produto de corrosão.	Pontos 51	Pontos do Lote 116	Processo B 11% P 5,6 MTO 53 µm 1020 C.R. (0,20 µm) 650°C/10h
	CP 20: 2 PCS, 2 PCB e escurimento do produto de corrosão.	58					
	Cp 21: 2 PCS e 2 PCB.	58					
Lote 03	CP 09: 2 PCS e 2 PCB.	Pontos 58	Pontos do Lote 78	Processo A 10% P 5,1 MTO Esp: 103 µm COPANT 4140 Rug: 0,97 µm TT 600°C
	CP 16: 2 PCB.	8					
	CP 18: 1 PCS.	20					
Lote 04	CP 09: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 10	Processo A 9,7% P 5 MTO Esp: 67 µm COPANT 4140 Rug: 0,32 µm TT 600°C
	CP 16: 3 PCB.	9					
	CP 20: nenhuma alteração.	1					

Lote 05	CP 11: 10 PCS, 20 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	Pontos 486	Pontos do Lote 872	Processo B 9,3% P 4,6 MTO Esp: 78 µm COPANT 4140 Rug: 1,34 µm STT
	CP 17: 10 PCS, 20 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	486					
	CP 18: 10 PCS, 20 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	486					
Lote 06	CP 03: 2 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	Pontos 38	Pontos do Lote 75	Processo B 9,3% P 4,6 MTO Esp: 83 µm COPANT 1020 Rug: 1,40 µm TT 200°C
	CP 18: 7 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	33					
	CP 19: 2 PCS e 1 PCB.	37					
Lote 07	CP 03: 1 PCB.	Pontos 7	Pontos do Lote 18	Processo C 9,2% P 5,7 MTO Esp: 62 µm COPANT 1020 Rug: 1,71 µm TT 650°C
	CP 09: 3 PCB.	9					
	CP 20: 3 PCB	9					
Lote 08	CP 09: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 48	Processo A 7% P 4,8 MTO Esp: 50 µm COPANT 1020 Rug: 1,48 µm TT 650°C
	CP 13: 3 PCS, 1 PCB.	47					
	CP 17: nenhuma alteração.	1					

Lote 09	CP 13: 1 PPB e azulamento.	Pontos 2	Pontos do Lote 14	Processo A 11% P 2,4 MTO Esp: 92 μm COPANT 4140 Rug: 1,53 μm TT 200°C
	CP 18: 1 PCB e azulamento.	7					
	CP 19: 1 PCB e azulamento.	7					
Lote 10	CP 06: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo A 11% P 4,4 MTO Esp: 76 μm COPANT 4140 Rug: 0,38 μm STT
	CP 07: nenhuma alteração.	1					
	CP 19: nenhuma alteração.	1					
Lote 11	CP 11: 4 PCS, 4 PCB e azulamento.	Pontos 60	Pontos do Lote 256	Processo A 7% P 4,8 MTO Esp: 89 μm COPANT 4140 Rug: 1,24 μm STT
	CP 20: 2 PCS, 1 PCB, 2 PPB e azulamento.	39					
	CP 21: 15 PCS, 10 PCB, escurimento do produto de corrosão e azulamento.	196					
Lote 12	CP 05: 1 PPB e azulamento.	Pontos 2	Pontos do Lote 3	Processo A 11 %P 2,4 MTO Esp: 46 μm COPANT 1020 Rug: 1,86 μm STT
	CP 06: nenhuma alteração. Obs: azulamento.	1					
	CP 07: nenhuma alteração. Obs: azulamento.	1					

Lote 13	CP 01: 4 PCB e azulamento.	Pontos 10	Pontos do Lote 20	Processo C 13% P 5,4 MTO Esp: 67 μm COPANT 1020 Rug: 0,36 μm TT 200°C
	CP 02: 1 PCB e azulamento.	7					
	CP 03: 4 PCB e azulamento.	10					
Lote 14	CP 09: 6 PCS, 3 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	Pontos 129	Pontos do Lote 236	Processo B 8,5% P 2,4 MTO Esp: 90 μm COPANT 1020 Rug: 1,70 μm TT 600°C
	CP 12: 6 PCS, 1 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	107					
	CP 16: 1 PCS, 4 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	40					
Lote 15	CP 05: 1 PCB.	Pontos 7	Pontos do Lote 56	Processo A 11% P 3,1 MTO Esp: 99 μm COPANT 4140 Rug: 1,27 μm TT 650°C
	CP 08: nenhuma alteração.	1					
	CP 16: 2 PCS, 3 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	49					
Lote 16	CP 10: 1 PCB.	Pontos 7	Pontos do Lote 14	Processo C 9,8% P 2,3 MTO Esp: 85 μm COPANT 1020 Rug: 0,31 μm TT 600°C
	CP 13: 1 PCB.	7					
	CP 14: 1 PCB.	7					

Lote 17	CP 01: 4 PCS, 1 PCB, escurrimento do produto de corrosão e azulamento.	Pontos 87	Pontos do Lote 124	Processo C 13% P 5,4 MTO Esp: 117 μm COPANT 4140 Rug: 0,36 μm STT
	CP 03: 2 PCB e azulamento.	8					
	CP 04: 1 PCS, 1 PCB, escurrimento do produto de corrosão e azulamento.	37					
Lote 18	CP 06: 2 PCB.	Pontos 8	Pontos do Lote 38	Processo C 10%P 5 MTO Esp: 96 μm COPANT 4140 Rug: 1,50 μm TT 600°C
	CP 16: 1 PCB.	7					
	CP 22: 1 PCS e escurrimento do produto de corrosão.	30					
Lote 19	CP 11: 15 PCB, escurrimento do produto de corrosão e azulamento.	Pontos 111	Pontos do Lote 112	Processo A 11% P 5,3 MTO Esp: 84 μm COPANT 1020 Rug: 0,27 μm TT 200°C
	CP 14: nenhuma alteração. Obs: azulamento.	1					
	CP 15: nenhuma alteração. Obs: azulamento.	1					
Lote 20	CP 19: nenhuma alteração. Obs: azulamento.	Pontos 1	Pontos do Lote 25	Processo C 12% P 2,2 MTO Esp: 79 μm COPANT 4140 Rug: 1,67 μm TT 200°C
	CP 21: 1 PCB, escurrimento do produto de corrosão e azulamento.	17					
	CP 22: 2 PCB e azulamento.	8					

Lote 21	CP 01: 2 PCS, 5 PCB, escurrimto do produto de corrosão e azulamento.	Pontos 41	Pontos do Lote 70	Processo B 11% P 2,6 MTO Esp: 125 µm COPANT 4140 Rug: 0,45 µm TT 200°C
	CP 02: 3 PCB, escurrimto do produto de corrosão e azulamento.	19					
	CP 03: 1 PCB e azulamento.	7					
Lote 22	CP 14: 4 PCB.	Pontos 10	Pontos do Lote 18	Processo B 12% P 5,3 MTO Esp: 69 µm COPANT 4140 Rug: 0,45 µm TT 600°C
	CP 15: 2 PCB.	8					
	CP 18: 2 PCB.	8					
Lote 23	CP 01: 15 PCB, escurrimto do produto de corrosão e azulamento.	Pontos 31	Pontos do Lote 106	Processo B 11% P 2,1 MTO Esp: 62 µm COPANT 1020 Rug: 0,32 µm STT
	CP 02: 1 PCS, 9 PCB, escurrimto do produto de corrosão e azulamento.	75					
	CP 03: 7 PCB e azulamento.	13					
Lote 24	CP 06: 1 PCB.	Pontos 7	Pontos do Lote 25	Processo A 15%P 5,3 MTO Esp: 75 µm COPANT 1020 Rug: 0,29 µm TT 650°C
	CP 13: 1 PCB e escurrimto do produto de corrosão.	17					
	CP 15: 2 PCB.	8					

Lote 25	CP 01: 2 PCB.	Pontos 8	Pontos do Lote 18	Processo C 11% P 2,5 MTO Esp: 160 μm COPANT 4140 Rug: 0,33 μm TT 650°C
	CP 02: 4 PCB.	10					
	CP 04: 1 PCB.	7					
Lote 26	CP 01: 3 PCS, 1 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	Pontos 67	Pontos do Lote 135	Processo B 12% P 1,7 MTO Esp: 88 μm COPANT 4140 Rug: 1,50 μm TT 650°C
	CP 03: 2 PCS, 2 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	68					
	CP 04: 2 PCS, 2PCB e escorrimento do produto de corrosão.	58					
Lote 27	CP 01: 1 PCB e azulamento.	Pontos 7	Pontos do Lote 58	Processo A 14% P 0,9 MTO Esp: 83 μm COPANT 4140 Rug: 0,47 μm TT 200°C
	CP 02: 3 PCB e azulamento.	9					
	CP 03: 3 PCB, escorrimento do produto de corrosão e azulamento.	49					
Lote 28	CP 01: 3 PCS, 3 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	Pontos 58	Pontos do Lote 86	Processo A 13% P 2,6 MTO Esp: 51 μm COPANT 1020 Rug: 1,47 μm TT 600°C
	CP 02: 1 PCS e 1 PCB.	27					
	CP 03: 1 PCS e 1 PCB.	27					

Lote 29	CP 01: 2 PCB.	Pontos 8	Pontos do Lote 17	Processo A 14% P 1,1 MTO Esp: 75 μm COPANT 4140 Rug: 0,42 μm TT 650°C
	CP 02: nenhuma alteração.	1					
	CP 03: 3 PCB.	9					
Lote 30	CP 01: 1 PCB e escurimento do produto de corrosão.	Pontos 17	Pontos do Lote 18	Processo A 14% P 0,8 MTO Esp: 78 μm COPANT 1020 Rug: 0,33 μm TT 600°C
	CP 02: nenhuma alteração.	1					
	CP 03: nenhuma alteração.	1					
Lote 31	CP 01: 3PCB, 1 PPS, escurimento do produto de corrosão e azulamento.	Pontos 33	Pontos do Lote 62	Processo C 11% P 2,3 MTO Esp: 91 μm COPANT 1020 Rug: 1,77 μm STT
	CP 02: 3 PCB, escurimento do produto de corrosão e azulamento.	29					
	CP 03: nenhuma alteração. Obs: azulamento.	1					
Lote 32	CP 01: nenhuma alteração. Obs: escurecimento.	Pontos 1	Pontos do Lote 32	Processo A 14% P 0,8 MTO Esp: 85 μm COPANT 1020 Rug: 0,23 μm STT
	CP 02: 2 PCS e escurecimento.	30					
	CP 03: nenhuma alteração. Obs: escurecimento.	1					

APÊNDICE E

**REGISTROS FOTOGRÁFICOS E
PONTUAÇÕES REFERENTES AO
DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE
NiP NO ENSAIO DE EXPOSIÇÃO AO
DIÓXIDO DE ENXOFRE, APÓS 10 CICLOS,
JUNTAMENTE COM ALGUMAS
CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO, DO
BANHO E DO REVESTIMENTO**

Lote 01	CP 06: 1 PCS, 1PPB, + de 20 PPS e escurecimento.	Pontos 27	Pontos do Lote 163	Processo A 8% P 5,3 MTO Esp: 51 µm COPANT 1020 Rug: 1,75µm TT 200°C
	CP 07: 5 PCS, + de 10 PPS, 2 PPB e escurecimento.	69					
	CP 08: 7 PCS, 2 PCB, + de 10 PPS e escurecimento.	94					
Lote 02	CP 13: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo B 11% P 5,6 MTO Esp: 53 µm COPANT 1020 Rug: 0,20 µm TT 650°C
	CP 14: nenhuma alteração.	1					
	CP 15: nenhuma alteração.	1					
Lote 03	CP 06: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo A 10% P 5,1 MTO Esp: 103 µm COPANT 4140 Rug: 0,97 µm TT 600°C
	CP 07: nenhuma alteração.	1					
	CP 08: nenhuma alteração.	1					
Lote 04	CP 03: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo A 9,7% P 5 MTO Esp: 67 µm COPANT 4140 Rug: 0,32 µm TT 600°C
	CP 04: nenhuma alteração.	1					
	CP 05: nenhuma alteração.	1					

Lote 05	CP 14: 2 PCS, 7 PCB.	Pontos 43	Pontos do Lote 242	Processo B 9,3% P 4,6 MTO Esp: 78 μm COPANT 4140 Rug: 1,34 μm STT
	CP 16: 3 PCS, 15 PCB.	61					
	CP 22: 15 PCS, 15 PCB.	181					
Lote 06	CP 09: 1 PCB.	Pontos 7	Pontos do Lote 188	Processo B 9,3% P 4,6 MTO Esp: 83 μm COPANT 1020 Rug: 1,40 μm TT 200°C
	CP 10: 1 PCS.	20					
	CP 11: 15 PCS, 2 PCB.	168					
Lote 07	CP 15: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo C 9,2% P 5,7 MTO Esp: 62 μm COPANT 1020 Rug: 1,71 μm TT 650°C
	CP 16: nenhuma alteração.	1					
	CP 17: nenhuma alteração.	1					
Lote 08	CP 01: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo A 7% P 4,8 MTO Esp: 50 μm COPANT 1020 Rug: 1,48 μm TT 650°C
	CP 02: nenhuma alteração.	1					
	CP 03: nenhuma alteração.	1					

Lote 09	CP 01: 10 PCB, formação de produto vermelho/amarelo.	Pontos 16	Pontos do Lote 32	Processo A 11% P 2,4 MTO Esp: 92 μm COPANT 4140 Rug: 1,53 μm TT 200°C
	CP 03: 10 PCB, formação de produto vermelho/amarelo.	16					
	CP 07: 10 PCB, formação de produto vermelho/amarelo.	16					
Lote 10	CP 01: 1 PCB, formação de produto vermelho/amarelo.	Pontos 7	Pontos do Lote 16	Processo A 11% P 4,4 MTO Esp: 76 μm COPANT 4140 Rug: 0,38 μm STT
	CP 13: nenhuma alteração, formação de produto vermelho/amarelo.	1					
	CP 16: 3 PCB, formação de produto vermelho/amarelo.	9					
Lote 11	CP 05: 2 PCB, formação de produto preto/azulado.	Pontos 8	Pontos do Lote 17	Processo A 7% P 4,8 MTO Esp: 89 μm COPANT 4140 Rug: 1,24 μm STT
	CP 08: nenhuma alteração, formação de produto preto/azulado.	1					
	CP 15: 3 PCB, formação de produto preto/azulado.	9					
Lote 12	CP 04: 7 PCB, formação de produto vermelho.	Pontos 13	Pontos do Lote 26	Processo A 11 %P 2,4 MTO Esp: 46 μm COPANT 1020 Rug: 1,86 μm STT
	CP 14: nenhuma alteração, formação de produto vermelho.	1					
	CP 19: 7 PCB, formação de produto vermelho.	13					

Lote 13	CP 06: 10 PCB.	Pontos 16	Pontos do Lote 32	Processo C 13% P 5,4 MTO Esp: 67 μm COPANT 1020 Rug: 0,36 μm TT 200°C
	CP 07: 10 PCB.	16					
	CP 15: 10 PCB.	16					
Lote 14	CP 02: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 47	Processo B 8,5% P 2,4 MTO Esp: 90 μm COPANT 1020 Rug: 1,70 μm TT 600°C
	CP 03: 2 PCS, 4 PCB.	40					
	CP 21: 1PCB.	7					
Lote 15	CP 06: 3 PCB.	Pontos 9	Pontos do Lote 38	Processo A 11% P 3,1 MTO Esp: 99 μm COPANT 4140 Rug: 1,27 μm TT 650°C
	CP 07: 1 PCS, 2 PCB.	28					
	CP 17: 4 PCB.	10					
Lote 16	CP 04: 1 PCB.	Pontos 7	Pontos do Lote 14	Processo C 9,8% P 2,3 MTO Esp: 85 μm COPANT 1020 Rug: 0,31 μm TT 600°C
	CP 05: nenhuma alteração.	1					
	CP 20: 1 PCB.	7					

Lote 17	CP 10: 1 PCS, 3 PCB.	Pontos 29	Pontos do Lote 57	Processo C 13% P 5,4 MTO Esp: 117 μm COPANT 4140 Rug: 0,36 μm STT
	CP 19: nenhuma alteração.	1					
	CP 21: 1 PCS, 2 PCB.	28					
Lote 18	CP 09: 1 PCS, 6 PCB.	Pontos 32	Pontos do Lote 46	Processo C 10%P 5 MTO Esp: 96 μm COPANT 4140 Rug: 1,50 μm TT 600°C
	CP 11: 8 PCB.	14					
	CP 12: 4 PCB.	10					
Lote 19	CP 03: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 12	Processo A 11% P 5,3 MTO Esp: 84 μm COPANT 1020 Rug: 0,27 μm TT 200°C
	CP 09: 5 PCB.	11					
	CP 10: nenhuma alteração.	1					
Lote 20	CP 09: nenhuma alteração. Obs: leve escurecimento.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo C 12% P 2,2 MTO Esp: 79 μm COPANT 4140 Rug: 1,67 μm TT 200°C
	CP 10: nenhuma alteração. Obs: leve escurecimento.	1					
	CP 11: nenhuma alteração. Obs: leve escurecimento.	1					

Lote 21	CP 11: +5 PPS, +5 PPB e destacamento do revestimento e formação de produto preto e amarelo/azulado.	Pontos 59	Pontos do Lote 118	Processo B 11% P 2,6 MTO Esp: 125 µm COPANT 4140 Rug: 0,45 µm TT 200°C
	CP 12: +5 PPS, +5 PPB e destacamento do revestimento e formação de produto preto e amarelo/azulado.	59					
	CP 17: +5 PPS, +5 PPB e destacamento do revestimento e formação de produto preto e amarelo/azulado.	59					
Lote 22	CP 10: 2 PCB.	Pontos 8	Pontos do Lote 16	Processo B 12% P 5,3 MTO Esp: 69 µm COPANT 4140 Rug: 0,45 µm TT 600°C
	CP 20: 2 PCB.	8					
	CP 22: nenhuma alteração.	1					
Lote 23	CP 14: 20 PCB, formação de produto preto e amarelo/azulado.	Pontos 26	Pontos do Lote 52	Processo B 11% P 2,1 MTO Esp: 62 µm COPANT 1020 Rug: 0,32 µm STT
	CP 15: 20 PCB, formação de produto preto e amarelo/azulado.	26					
	CP 16: 20 PCB, formação de produto preto e amarelo/azulado.	26					
Lote 24	CP 03: 1 PCB.	Pontos 7	Pontos do Lote 8	Processo A 15%P 5,3 MTO Esp: 75 µm COPANT 1020 Rug: 0,29 µm TT 650°C
	CP 08: nenhuma alteração.	1					
	CP 12: nenhuma alteração.	1					

Lote 25	CP 11: 1 PCS, 3 PCB.	Pontos 29	Pontos do Lote 69	Processo C 11% P 2,5 MTO Esp: 160 µm COPANT 4140 Rug: 0,33 µm TT 650°C
	CP 21: 3 PCB.	9					
	CP 22: 2 PCS, 4 PCB.	40					
Lote 26	CP 16: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 35	Processo B 12% P 1,7 MTO Esp: 88 µm COPANT 4140 Rug: 1,50 µm TT 650°C
	CP 19: 2 PCB.	8					
	CP 20: 1 PCS, 1 PCB.	27					
Lote 27	CP 07: 20 PCB, destacamento e formação de produto preto e vermelho/amarelado.	Pontos 76	Pontos do Lote 182	Processo A 14% P 0,9 MTO Esp: 83 µm COPANT 4140 Rug: 0,47 µm TT 200°C
	CP 08: 20 PCB, destacamento e formação de produto preto e vermelho/amarelado.	76					
	CP 19: 2 PCS, 20 PCB, destacamento e formação de produto preto e vermelho/amarelado.	106					
Lote 28	CP 14: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 8	Processo A 13% P 2,6 MTO Esp: 51 µm COPANT 1020 Rug: 1,47 µm TT 600°C
	CP 16: nenhuma alteração.	1					
	CP 18: 1 PCB.	7					

Lote 29	CP 11: 3 PCS, 9 PCB.	Pontos 55	Pontos do Lote 119	Processo A 14% P 1,1 MTO Esp: 75 μm COPANT 4140 Rug: 0,42 μm TT 650°C
	CP 14: 5 PCB.	11					
	CP 18: 4 PCS, 8 PCB	64					
Lote 30	CP 11: 5 PCS, 10 PCB e formação de produto vermelho/amarelado.	Pontos 76	Pontos do Lote 152	Processo A 14% P 0,8 MTO Esp: 78 μm COPANT 1020 Rug: 0,33 μm TT 600°C
	CP 18: 5 PCS, 10 PCB e formação de produto vermelho/amarelado.	76					
	CP 20: 5 PCS, 10 PCB e formação de produto vermelho/amarelado.	76					
Lote 31	CP 07: nenhuma alteração e formação de produto vermelho/amarelado.	Pontos 1	Pontos do Lote 2	Processo C 11% P 2,3 MTO Esp: 91 μm COPANT 1020 Rug: 1,77 μm STT
	CP 15: nenhuma alteração e formação de produto vermelho/amarelado.	1					
	CP 20: nenhuma alteração e formação de produto vermelho/amarelado.	1					
Lote 32	CP 07: 15 PCB e formação de produto vermelho/amarela. e formação de produto vermelho/amarelado.	Pontos 21	Pontos do Lote 42	Processo A 14% P 0,8 MTO Esp: 85 μm COPANT 1020 Rug: 0,23 μm STT
	CP 08: 15 PCB e formação de produto vermelho/amarelado.	21					
	CP 22: 15 PCB e formação de produto vermelho/amarelado.	21					

APÊNDICE F

**REGISTROS FOTOGRÁFICOS E
PONTUAÇÕES REFERENTES AO
DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE
NiP NO ENSAIO DE IMERSÃO EM ÁGUA
DO MAR SINTÉTICA, APÓS 120 h,
JUNTAMENTE COM ALGUMAS
CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO, DO
BANHO E DO REVESTIMENTO**

Lote 01	CP 09: 7 PCS (A); 5 PCB, escurrimento do produto de corrosão e escurecimento.	Pontos 161	Pontos do Lote 357 (178,5)	Processo A 8% P 5,3 MTO Esp: 51 μm COPANT 1020 Rug: 1,75 μm TT 200°C
	CP 10: 11 PCS (A); 2 PCS (B); 10 PCB, escurrimento do produto de corrosão e escurecimento.	196
	CP 11: 3 PCS (A); 2 PCS (B); 8 PCB, escurrimento do produto de corrosão e escurecimento.	134
Lote 02	CP 09: 1 PCS (A); 5 PCS (B); 6 PCB e escurrimento do produto de corrosão.	Pontos 122	Pontos do Lote 175 (87,5)	Processo B 11% P 5,6 MTO Esp: 53 μm COPANT 1020 Rug: 0,20 μm TT 650°C
	CP 11: 1 PCS (A) 2 PCS (B); 7 PCB.	53
	CP 12: 1 PCS (A); 3 PCB.	29

Lote 03	CP 12: 1 PCS (A,B); 3 PCB.	Pontos 39	Pontos do Lote 183 (91,5)	Processo A 10% P 5,1 MTO Esp: 103 μm COPANT 4140 Rug: 0,97 μm TT 600°C
	CP 15: 1 PCS (A,B); 6 PCB.	42
	CP 20: 5 PCS (A); 6 PCS (B); 15 PCB.	141
Lote 04	CP 07: 1 PCB. Obs: formação de produto branco.	Pontos 7	Pontos do Lote 8 (4)	Processo A 9,7% P 5 MTO Esp: 67 μm COPANT 4140 Rug: 0,32 μm TT 600°C
	CP 10: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1
	CP 13: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1					

Lote 05	CP 03: 15 PCS (A,B); 15 PCB; + de 5 PPS, escorrimento do produto de corrosão e escurecimento.	Pontos 416	Pontos do Lote 1131 (565,5)	Processo B 9,3% P 4,6 MTO Esp: 78 µm COPANT 4140 Rug: 1,34 µm STT
	CP 12: 15 PCS (A,B); 15 PCB; + de 5 PPS, escorrimento do produto de corrosão e escurecimento.	356
	CP 13: 40 PCS (A); 30 PCS (B); 20 PPS e escurecimento.	715
Lote 06	CP 12: 6 PCS (A); 3 PCB; 15 PPS (A,B) e escurecimento mais intenso.	Pontos 84	Pontos do Lote 112 (56)	Processo B 9,3% P 4,6 MTO Esp: 83 µm COPANT 1020 Rug: 1,40 µm TT 200°C
	CP 14: 5 PCB; 25 PPS (A,B) e escurecimento mais intenso.	15
	CP 20: 30 PPS (A,B); 7 PCB, escorrimento do produto de corrosão e escurecimento mais intenso.	28

Lote 07	CP 061 PCB e escorrimento do produto de corrosão. Obs: formação de produto branco.	Pontos 17	Pontos do Lote 26 (13)	Processo C 9,2% P 5,7 MTO Esp: 62 µm COPANT 1020 Rug: 1,71 µm TT 650°C
	CP 14: 1 PCB. Obs: formação de produto branco.	7
	CP 22: 3 PCB. Obs: formação de produto branco.	9
Lote 08	CP 08: 20 PCS (A); 10 PCS (B); PCB. 25	Pontos 341	Pontos do Lote 611 (305,5)	Processo A 7% P 4,8 MTO Esp: 50 µm COPANT 1020 Rug: 1,48 µm TT 650°C
	CP 12: 8 PCS (A); 2 PCS (B); 3 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	129
	CP 15: 13 PCS (A); 8 PCS (B); 4 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	270

Lote 09	CP 08: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 18 (9)	Processo A 11% P 2,4 MTO Esp: 92 µm COPANT 4140 Rug: 1,53 µm TT 200°C
	CP 09: 1 PCB e escurrimento do produto de corrosão.	17
	CP 10: nenhuma alteração.	1
Lote 10	CP 08: nenhuma alteração. Obs: leve escurecimento.	Pontos 1	Pontos do Lote 2 (1)	Processo A 11% P 4,4 MTO Esp: 76 µm COPANT 4140 Rug: 0,38 µm STT
	CP 12: nenhuma alteração. Obs: leve escurecimento.	1
	CP 14: nenhuma alteração. Obs: leve escurecimento.	1

Lote 11	CP 01: nenhuma alteração. Obs: forte escurecimento.	Pontos 9	Pontos do Lote 37 (18,5)	Processo A 7% P 4,8 MTO Esp: 89 µm COPANT 4140 Rug: 1,24 µm STT
	CP 04: 1 PCS (A). Obs: forte escurecimento.	20
	CP 14: 1 PCB e escurimento do produto de corrosão. Obs: forte escurecimento.	17
Lote 12	CP 08: 1 PCB e escurimento do produto de corrosão.	Pontos 17	Pontos do Lote 45 (22,5)	Processo A 11 %P 2,4 MTO Esp: 46 µm COPANT 1020 Rug: 1,86 µm STT
	CP 09: nenhuma alteração.	1
	CP 15: 2 PCB e escurimento do produto de corrosão.	28					

Lote 13	CP 11: 30 PCB.	Pontos 36	Pontos do Lote 72 (36)	Processo C 13% P 5,4 MTO Esp: 67 μm COPANT 1020 Rug: 0,36 μm TT 200°C
	CP 12: 30 PCB.	36
	CP 18: 30 PCB.	36
Lote 14	CP 06: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 185 (92,5)	Processo B 8,5% P 2,4 MTO Esp: 90 μm COPANT 1020 Rug: 1,70 μm TT 600°C
	CP 18: 10 PCS (B); 2 PCB.	118
	CP 20: 2 PCS (A), 3 PCS (B); 1 PCB.	67

Lote 15	CP 01: 1 PCB. Obs: formação de produto branco.	Pontos 7	Pontos do Lote 16 (8)	Processo A 11% P 3,1 MTO Esp: 99 µm COPANT 4140 Rug: 1,27 µm TT 650°C
	CP 14: 3 PCB. Obs: formação de produto branco.	9
	CP 20: 1 PCB. Obs: formação de produto branco.	7
Lote 16	CP 16: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 48 (24)	Processo C 9,8% P 2,3 MTO Esp: 85 µm COPANT 1020 Rug: 0,31 µm TT 600°C
	CP 17: 2 PCS; 3 PCB.	39
	CP 21: 3 PCB.	9

Lote 17	CP 12: 1 PCS (A); 3 PCS (B); 6 PCB, escorrimento do produto de corrosão e leve escurecimento.	Pontos 72	Pontos do Lote 553 (276,5)	Processo C 13% P 5,4 MTO Esp: 117 µm COPANT 4140 Rug: 0,36 µm STT
	CP 15: 2 PCS (A); 1 PCS (B); 3 PCB e leve escurecimento.	49
	CP 22: 15 PCS (A,B); 15 PCB e leve escurecimento.	481
Lote 18	CP 03: nenhuma alteração. Obs: formação de uma fina camada de produto branco.	Pontos 1	Pontos do Lote 40 (20)	Processo C 10%P 5 MTO Esp: 96 µm COPANT 4140 Rug: 1,50 µm TT 600°C
	CP 05: nenhuma alteração. Obs: formação de uma fina camada de produto branco.	1
	CP 17: 2 PCS; 3 PCB. Obs: formação de uma fina camada de produto branco.	39

Lote 19	CP 04: 1 PCS; 2 PCB e escurimento do produto de corrosão. Obs: escurecimento.	Pontos 38	Pontos do Lote 58 (29)	Processo A 11% P 5,3 MTO Esp: 84 μm COPANT 1020 Rug: 0,27 μm TT 200°C
	CP 06: nenhuma alteração. Obs: escurecimento.	1
	CP 07: 4 PCB e escurimento do produto de corrosão. Obs: escurecimento.	20
Lote 20	CP 04: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 2 (1)	Processo C 12% P 2,2 MTO Esp: 79 μm COPANT 4140 Rug: 1,67 μm TT 200°C
	CP 05: nenhuma alteração.	1
	CP 06: nenhuma alteração.	1

Lote 21	CP 06: 5 PCB. Obs: forte escurecimento (preto).	Pontos 11	Pontos do Lote 18 (9)	Processo B 11% P 2,6 MTO Esp: 125 µm COPANT 4140 Rug: 0,45 µm TT 200°C
	CP 07: 1 PCB. Obs: forte escurecimento (preto).	7
	CP 20: 1 PCB. Obs: forte escurecimento (preto).	7
Lote 22	CP 03: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	Pontos 1	Pontos do Lote 2 (1)	Processo B 12% P 5,3 MTO Esp: 69 µm COPANT 4140 Rug: 0,45 µm TT 600°C
	CP 04: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1
	CP 19: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1

Lote 23	CP 06: 2 PCS; 25 PCB. Obs: forte escurecimento.	Pontos 61	Pontos do Lote 92 (46)	Processo B 11% P 2,1 MTO Esp: 62 μm COPANT 1020 Rug: 0,32 μm STT
	CP 18: 9 PCB. Obs: forte escurecimento.	15
	CP 19: 25 PCB. Obs: forte escurecimento.	31
Lote 24	CP 01: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 48 (24)	Processo A 15%P 5,3 MTO Esp: 75 μm COPANT 1020 Rug: 0,29 μm TT 650°C
	CP 02: 1 PCS (B); 5 PCB.	31
	CP 05: 1 PCB e escorrimento do produto de corrosão.	17

Lote 25	CP 10: 3 PCS (A); 3 PCB.	Pontos 49	Pontos do Lote 79 (39,5)	Processo C 11% P 2,5 MTO Esp: 160 μm COPANT 4140 Rug: 0,33 μm TT 650°C
	CP 19: 7 PCB.	13
	CP 20: 2 PCS (A).	30
Lote 26	CP 07: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1	Pontos do Lote 8 (4)	Processo B 12% P 1,7 MTO Esp: 88 μm COPANT 4140 Rug: 1,50 μm TT 650°C
	CP 09: 1 PCB. Obs: formação de produto branco.	7
	CP 12: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1

Lote 27	CP 05: 4 PCB, escurimento do produto de corrosão. Obs: forte escurecimento.	Pontos 20	Pontos do Lote 37 (18,5)	Processo A 14% P 0,9 MTO Esp: 83 µm COPANT 4140 Rug: 0,47 µm TT 200°C
	CP 06: 1 PCB e escurimento do produto de corrosão. Obs: forte escurecimento.	17
	CP 17: nenhuma alteração. Obs: forte escurecimento.	1
Lote 28	CP 06: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1	Pontos do Lote 8 (4)	Processo A 13% P 2,6 MTO Esp: 51 µm COPANT 1020 Rug: 1,47 µm TT 600°C
	CP 09: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1
	CP 11: 1 PCB. Obs: formação de produto branco.	7

Lote 29	CP 13: 2 PCB e escoamento do produto de corrosão. Obs: formação de produto branco.	Pontos 28	Pontos do Lote 35 (17,5)	Processo A 14% P 1,1 MTO Esp: 75 µm COPANT 4140 Rug: 0,42 µm TT 650°C
	CP 15: 1 PCB. Obs: formação de produto branco.	7
	CP 19: nenhuma alteração. Obs: formação de produto branco.	1
Lote 30	CP 19: 1 PCS; 3 PCB e escoamento do produto de corrosão.	Pontos 39	Pontos do Lote 69 (34,5)	Processo A 14% P 0,8 MTO Esp: 78 µm COPANT 1020 Rug: 0,33 µm TT 600°C
	CP 21: 1 PCS e escoamento do produto de corrosão.	30
	CP 22: 1 PCB.	7

Lote 31	CP 08: nenhuma alteração.	Pontos 1	Pontos do Lote 17 (8,5)	Processo C 11% P 2,3 MTO Esp: 91 µm COPANT 1020 Rug: 1,77 µm STT
	CP 11: 2 PCB.	8
	CP 19: 3 PCB.	9
Lote 32	CP 06: 1 PCB. Obs: forte escurecimento (preto).	Pontos 7	Pontos do Lote 29 (14,5)	Processo A 14% P 0,8 MTO Esp: 85 µm COPANT 1020 Rug: 0,23 µm STT
	CP 18: 6 PCB e escorrimento do produto de corrosão. Obs: forte escurecimento (preto).	22
	CP 20: nenhuma alteração. Obs: forte escurecimento (preto).	1

APÊNDICE G

SIMULAÇÕES COM CIRCUITOS EQUIVALENTES DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

APÊNDICE G

SIMULAÇÕES COM CIRCUITOS EQUIVALENTES DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

G.1 - Lote 17 (STT) com circuito RC simples

Na Figura G.1, esta apresentado o ajuste, a partir de um circuito simples RC, para os dados do Lote 17 (STT) após 48 h de imersão. A partir desta Figura, nota-se que houve pobre ajuste da curva calculada (triângulos pretos) comparada à curva medida (círculos azuis).

Figura G.1 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito RC simples proposto neste estudo.

* Para cada cm^2 .

G.2 - Lote 17 (STT) com circuito RC duplo

Na Figura G.2, esta apresentado o ajuste, a partir de um circuito RC duplo, para os dados do Lote 17 (STT) após 48 h de imersão. A partir desta Figura, nota-se que houve pobre ajuste da curva calculada (triângulos pretos) comparada à curva medida (círculos azuis).

Figura G.2 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito RC duplo proposta por LO et al. (1994).

* Para cada cm^2 .

G.3 - Lote 17 (STT) com circuito CPE

Na Figura G.3, esta apresentado o ajuste, a partir de um circuito CPE, para os dados do Lote 17 (STT) após 48 h de imersão. A partir desta Figura, nota-se que houve um bom ajuste da curva calculada (triângulos pretos) comparada à curva medida (círculos azuis). Porém, os erros associados ao ajuste dos elementos do circuito são absurdos.

Figura G.3 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito CPE proposto neste estudo.

* Para cada cm^2 .

G.4 - Lote 17 (STT) com circuito proposto por Bai; Chuang; Hu (2003)

Na Figura G.4, esta apresentado o ajuste, a partir do circuito proposto por Bai; Chuang; Hu (2003), para os dados do Lote 17 (STT) após 48 h de imersão. A partir desta Figura, nota-se que houve um bom ajuste da curva calculada (triângulos pretos) comparada à curva medida (círculos azuis). Porém, os erros associados a alguns elementos do circuito são absurdos.

Figura G.4 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito proposto por Bai; Chuang; Hu (2003)

* Para cada cm^2 .

G.5 - Lote 26 (TT a 650°C) com circuito CPE

Na Figura G.5, esta apresentado o ajuste, a partir de um circuito CPE, para os dados do Lote 26 (TT a 650°C) após 48 h de imersão. A partir desta Figura, nota-se que houve um bom ajuste da curva calculada (triângulos pretos) comparada à curva medida (círculos azuis). Porém, os erros associados ao ajuste de alguns elementos do circuito são absurdos.

Figura G.5 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito CPE proposto neste estudo.

* Para cada cm^2 .

G.6 - Lote 26 (TT a 650°C) com circuito proposto por Bai; Chuang; Hu (2003)

Na Figura G.6, esta apresentado o ajuste, a partir do circuito proposto por Bai; Chuang; Hu (2003), para os dados do Lote 26 (TT a 650°C) após 48 h de imersão. A partir desta Figura, nota-se que houve um bom ajuste da curva calculada (triângulos pretos) comparada à curva medida (círculos azuis). Porém, os erros associados a alguns elementos do circuito são absurdos.

Figura G.6 – Diagramas de Nyquist medido e calculado a partir de um circuito Bai; Chuang; Hu (2003)

* Para cada cm^2 .