

Avaliação da adesão e da dureza ao risco pelo ensaio de riscamento de recobrimentos químicos de Ni-P

Wagner Sade

Engenheiro Metalurgista/MSc-REDEMAT. E-mail: wagnersade@hotmail.com

Everton G. de Neiva

Engenheiro Metalurgista/Pesquisador-CETEC. E-mail: everton.neiva@cetec.br

Rogério Antônio Xavier Nunes

Engenheiro Mecânico/MSc-CETEC. E-mail: rogerio.xavier@cetec.br

José Roberto T. Branco

PhD/Pesquisador Pleno-CETEC. E-mail: jose.branco@cetec.br

Resumo

Recobrimentos químicos de Ni-P têm sido observados em diversas aplicações, tais como ferramentas e matrizes, principalmente em condições de desgaste e em situações de corrosão. No presente trabalho, recobrimentos químicos de Ni-P com 8 e 10%P foram depositados, quimicamente, em aço ABNT 1020 e, posteriormente, tratados, termicamente, entre 300°C e 650°C por 1 hora. As microestruturas níquel e fosfatos foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas para detectar reações e transformações de fases. Resultados do ensaio de riscamento constataram uma variação da adesão desses recobrimentos em função da temperatura de tratamento térmico, bem como da dureza ao risco, que atingiu um valor máximo a 400°C.

Palavras-chave: Ni-P, adesão, dureza ao risco.

Abstract

Chemical coatings of Ni-P have been observed in various applications, such as, tools, molds and matrices, mainly to prevent wear and corrosion. In this present work, Ni-P coatings with 8 and 10%P were deposited on steel ABNT 1020 and heat-treated at temperatures between 300°C and 650°C for 1h. The microstructures, nickel and phosphates have been examined using a scanning electronic microscope (SEM). Analyses of Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been carried out to detect reactions and transformations of the phases. The results of assay scratch revealed a variation of the adhesion of these coatings in function of the heat treatment temperature, as well as of the hardness to the scratch that reached a maximum value to 400°C.

Keywords: Ni-P, adhesion, hardness to the scratch.

1. Introdução

Os setores de energia, de petróleo, de gás mineral-metalúrgico e as indústrias têxteis, procurando atender à crescente demanda de produção, têm-se deparado com a necessidade de se utilizarem novos materiais com melhores propriedades mecânicas e tribológicas. A aplicação de ambas as técnicas, recobrimentos de Ni-P e tratamentos térmicos têm apresentado novos resultados, superiores à aplicação quando empregados separadamente. Além disso, tais recobrimentos a baixos custos têm sido utilizados em substituição ao cromo, que, hexavalente, torna-se prejudicial à saúde e ao meio ambiente[1].

O recobrimento autocatalítico de Ni-P, primeiramente, foi desenvolvido por Brenner em 1946[2]. O processo consiste na redução eletroquímica, sem a utilização de corrente elétrica, de íons níquel, Ni^{+2} , que são reduzidos a Ni^0 e depositados na superfície da peça, a partir de banhos químicos aquecidos a $90^{\circ}C$, em solução de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio. O potencial de hidrogenação (pH) da solução é monitorado de acordo com a percentagem de fósforo requerida[3,4]. Os tratamentos térmicos procuram, também, remover o hidrogênio [5].

Esse trabalho investiga o efeito do tratamento térmico na adesão prática dos recobrimentos, mostrando a variação do coeficiente de atrito com a força normal aplicada. A dureza ao risco também foi avaliada em função da temperatura de envelhecimento, procurando, com isso, colaborar com a literatura atual.

2. Material e métodos

Os recobrimentos foram realizados em banhos químicos com pH=5 e 3, predeterminedo para 8 e 10%P respectivamente[6]. As peças recobertas foram tratadas, termicamente, nas temperaturas de $300^{\circ}C$, $350^{\circ}C$, $400^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ e $650^{\circ}C$ por 1 hora e resfriadas ao ar.

A composição química dos recobrimentos foi analisada por espectrofotometria de emissão por plasma ICP-OES.

A avaliação metalográfica foi realizada retirando-se seções transversais das peças tratadas termicamente. As amostras foram embutidas em resina termofixa, lixadas em SiC a 240, 400, 600, 800 e 1500 mesh e polidas em pasta de diamante com granulometrias 3 e $1\mu m$. Foi feito uso de ataque químico, por 20 segundos, em solução aquosa com 50% de ácido nítrico e 30% de ácido acético[7]. O aparelho utilizado, para análise de calorimetria diferencial de varredura, foi um Shimadzu, modelo DSC-50, onde as amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^{\circ}C/min$ em atmosfera de hélio(He).

O ensaio de riscamento é utilizado para se avaliar a adesão de recobrimentos ao substrato. Os testes foram realizados em um equipamento REVETEST CSEM, instrumentado, com penetrador Rockwell C, de diamante cônico com ângulo de abertura de 120° , a uma taxa de 100N/min e com velocidade de 10mm/min. As amostras foram riscadas em suas superfícies com riscos de 7mm de comprimento cada um e, logo depois, examinadas ao microscópio óptico Nikon, sob ampliação de 200X. As curvas que relacionam o coeficiente de atrito (m) com a força normal aplicada (dada em N) foram traçadas para possibilitar a identificação de possíveis falhas associadas aos recobrimentos tratados termicamente.

A dureza ao risco dos recobrimentos foi determinada a partir do ensaio de riscamento empregando a Equação 1[8]:

$$H_S = 8 \frac{F_N}{\pi b^2} \quad (1)$$

Onde:

H_S é a dureza ao risco do material (MPa).

F_N é a força normal no ensaio de riscamento (N).

b é a largura dos riscos (mm) relativa a essa força normal.

3. Resultados e discussões

3.1 Composição química dos recobrimentos

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química.

3.2 Avaliação metalográfica

Os recobrimentos Ni-8%P tratados termicamente apresentam microestrutura bifásica: β e γ [4], onde precipitados de fosfetos (fase γ) encontram-se dispersos em uma matriz de níquel (fase β). A fase β é uma fase cristalina, cúbica de face centrada (CFC), que consiste em uma solução sólida de níquel e fósforo, que pode reter até 4,5% em peso de fósforo. A fase γ é uma fase amorfa e metaestável constituída de fosfetos de níquel (Ni_3P), que aparece entre 11 e 15%P.

O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a precipitação e a cristalização. A Figura 1 mostra imagens de MEV dos recobrimentos Ni-8%P tratados a $400^{\circ}C$ e $650^{\circ}C$. As fases, β e γ , foram quantificadas por razão de área. Esses recobrimentos na condição em que foram depositados apresentam 54% de fosfetos, enquanto que tratados termicamente a $400^{\circ}C$ e $650^{\circ}C$ essa percentagem aumenta para 61,5% e 71,8%, respectivamente.

Tabela 1 - Teores de fósforo e níquel, percentagem em peso.

Recobrimento	Ni	P
Ni-8%P	92,3 ± 0,5	7,7 ± 0,5
Ni-10%P	89,7 ± 0,2	10,3 ± 0,2

3.3 Análise de DSC

O pico referente à reação exotérmica na análise de DSC dos recobrimentos Ni-8%P ocorre a 380°C e dos recobrimentos Ni-10%P, a 340°C, Figura 2. Essa variação do fluxo de calor deve-se, principalmente, à transformação da solução sólida super-saturada de Ni-P nas fases Ni e Ni₃P. Os recobrimentos com 8%P têm maior estabilidade térmica do que aqueles com 10%P.

O calor liberado por unidade de massa, nessa reação para a nucleação de Ni e de Ni₃P, a partir de recobrimentos Ni-P, é da ordem de 0,60mJ/g, para recobrimentos com 8%P, e da ordem de 1,38mJ/g, para os recobrimentos com 10%P.

3.4 Adesão prática dos recobrimentos

Os gráficos do ensaio de riscamento em amostras Ni-P, com 8%P, tratadas a 400°C, e Ni-10%P, a 600°C, com cargas críticas de 42N e 47N, respectivamente, são ilustrados na Figura 3(a, b).

O efeito da temperatura de tratamento térmico, na determinação da carga crítica, foi constatado, como mostra a Figura 4. Os recobrimentos com menores teores de fósforo apresentaram os maiores valores de carga crítica. A análise dos resultados dos ensaios de riscamento dos recobrimentos Ni-8%P e Ni-10%P mostra que os primeiros são mais aderentes. As cargas críticas dos recobrimentos com 8%P, em cada temperatura de tratamento térmico, são maiores do que aquelas encontradas nos recobrimentos com 10%P.

3.5 Determinação da dureza ao risco

Empregando a Equação 1 e, considerando a força normal, F_N , como a carga crítica aplicada no riscamento, a partir da qual se começa o destacamento do recobrimento do substrato e “b”, a largura desse risco correspondente a essa carga crítica, determinou-se a dureza ao risco, conforme ilustra o gráfico da Figura 5.

Os recobrimentos de Ni-10%P apresentam maiores valores de durezas ao risco do que os recobrimentos de Ni-8%P. Na escala Mohs, usada pelos mineralogistas, o diamante tem dureza Mohs 10(61GPa)[8]. Os recobrimentos de Ni-10%P na condição em que foram depositado apresentam dureza ao risco de 14GPa, tratados termicamente a 400°C por 1h, 21GPa, e envelhecidos a 600°C a dureza ao risco é de 18GPa. Os maiores valores da dureza ao risco dos recobrimentos Ni-10%P, em relação aos recobrimentos Ni-8%P, estão relacionados com o teor de fósforo e com a precipitação de fosfetos que aumenta com a temperatura. Em temperaturas acima de 400°C, esses fosfetos coalescem e diminuem a dureza ao risco desses recobrimentos.

4. Conclusões

Nesse trabalho, foi avaliado o efeito dos tratamentos térmicos na adesão e na dureza ao risco de recobrimentos Ni-8%P e Ni-10%P, para aplicações tribológicas. Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- Com relação ao ensaio de riscamento, para um valor fixo do teor de fósforo, a carga crítica promove o arrancamento do recobrimento e aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Além disso, notou-se que os recobrimentos com 8%P apresentaram maior carga crítica do que os com 10%P, logo são os primeiros os mais aderentes.

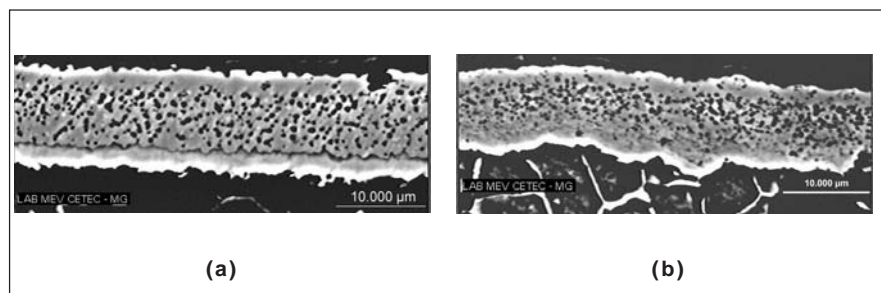


Figura 1 - Microestruturas de recobrimentos Ni-8%P tratados: (a) 400°C, (b) 650°C.

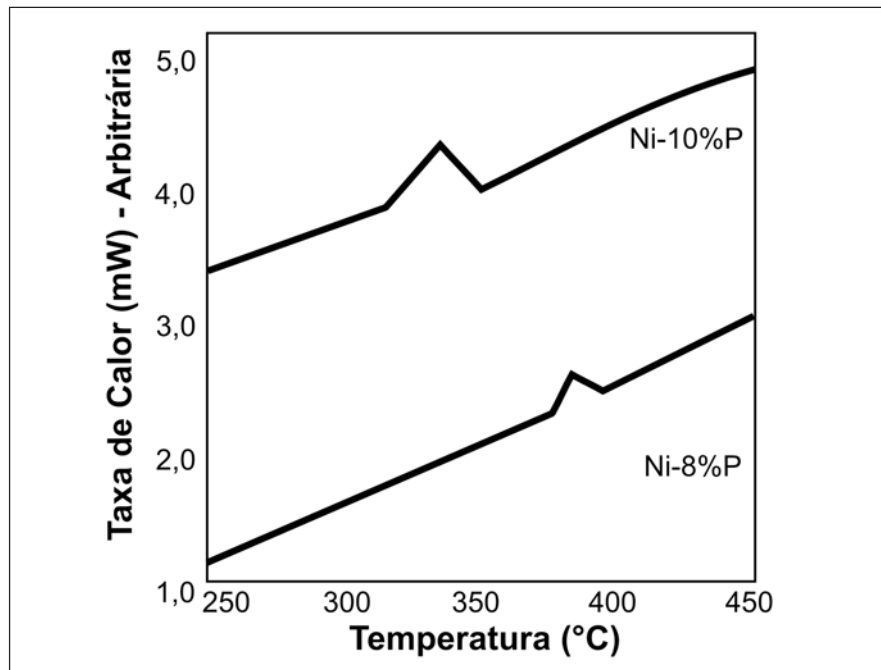


Figura 2 - Análise de DSC em recobrimentos.

- A dureza ao risco aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 400°C e decresce após este valor. Esse fato está relacionado com a precipitação de fosfetos. A diminuição dessa dureza deve-se ao coalescimento desses fosfetos e do envelhecimento dos recobrimentos após tratamento térmico com temperaturas superiores a 400°C.
- Os recobrimentos Ni-10%P apresentaram valores de dureza aos riscos maiores que aqueles dos recobrimentos Ni-8%P. O aumento do teor de fósforo associado ao aumento da temperatura de tratamento térmico cristaliza as fases presentes e aumenta a dureza.

5. Referências bibliográficas

- 1-KEONG, K. G., SHA, W., MALINOV, S. Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing. *Surface and Coatings Technology*, 168, p.263-274, 2003.
- 2-BRENNER, G. E., RIDDELL, A. J. Electroless Plating Comes of Age *Research Nature Bureau Stand*, 37,p. 68-76,1946.
- 3-BRANCO, J.R.T., NEIVA, E.G., MORAIS, C.M. Desenvolvimento de recobrimentos Ni-P para cardinhas têxtil. *Relatório Anual*. Belo Horizonte: Cetec, 2003.
- 4-APACHITELI, I., TICHELARR, F.D., DUSZCZYK, J., KAIGERMAN, L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP-SiC coatings. *Surface and Coatings Technology*, Netherlands, 149, p.263-278, August 2002.
- 5-PAES, M.T.P. Utilização de revestimentos de níquel químico submetidos a condições de desgaste e corrosão em meio marinho, atmosférico severo e submerso. *Comunicação Técnica nº 034/1*. Rio de Janeiro (Cenpes/Pdep/tmec), Petrobras, Abril 2001.

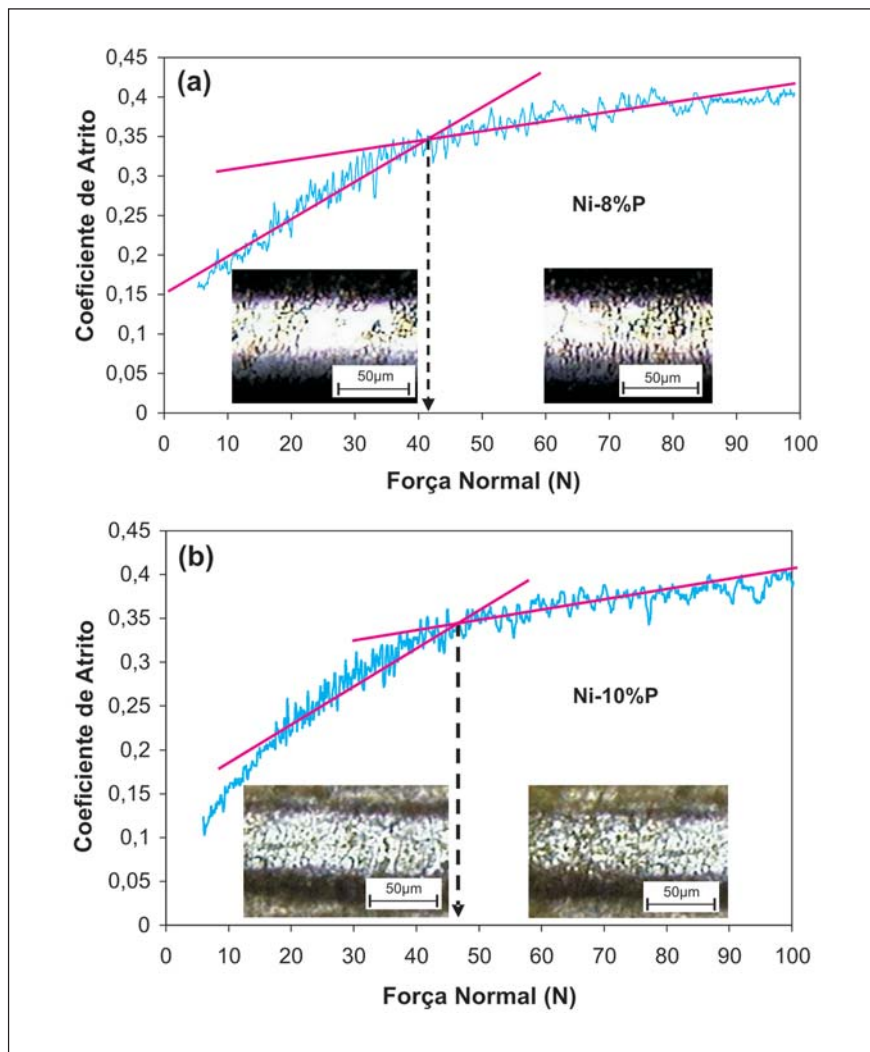


Figura 3 - Gráficos do ensaio de riscamento para recobrimentos Ni-P tratados termicamente: (a) 400°C, (b) 600°C.

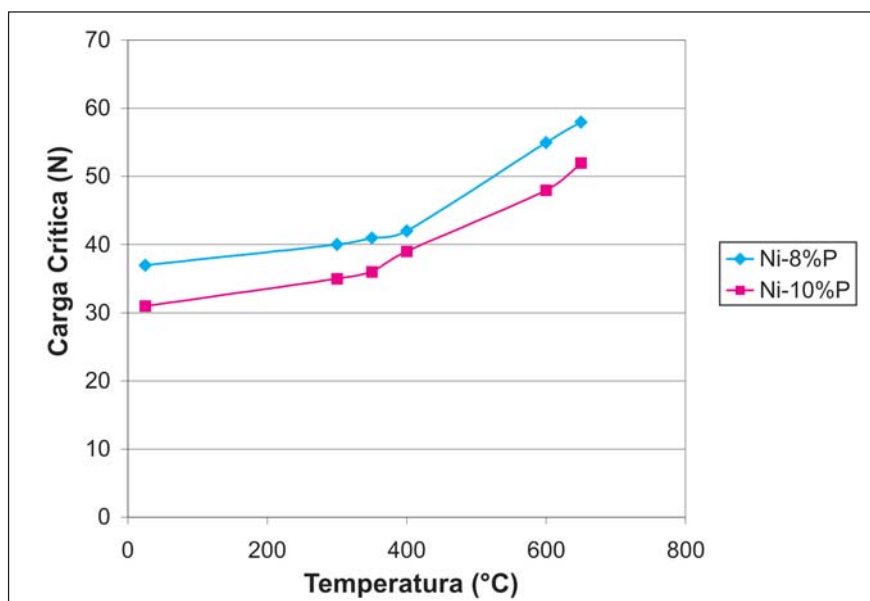


Figura 4 - Variação da carga crítica com a temperatura de tratamento térmico.

6-ASM Handbook Committee, Electroless nickel-plating. *Surface Engineering. American Society for Metals*, v. 5, p.291, 1994.

7-JACOMINE, L. Efeito de parâmetros de produção de revestimentos de níquel químico sobre a resistência ao desgaste abrasivo. Uberlândia, 2004, p. 1-148. (Dissertação de mestrado apresentada a UFU).

8-BLAU, P. *Microindentation Hardness Testing*. Oak Ridge National Laboratory, *Metals Handbook*, v. 18, p. 414-418, 433, 1994.(ASM Handbook Committee).

Artigo recebido em 14/03/2006 e
aprovado em 18/07/2006.

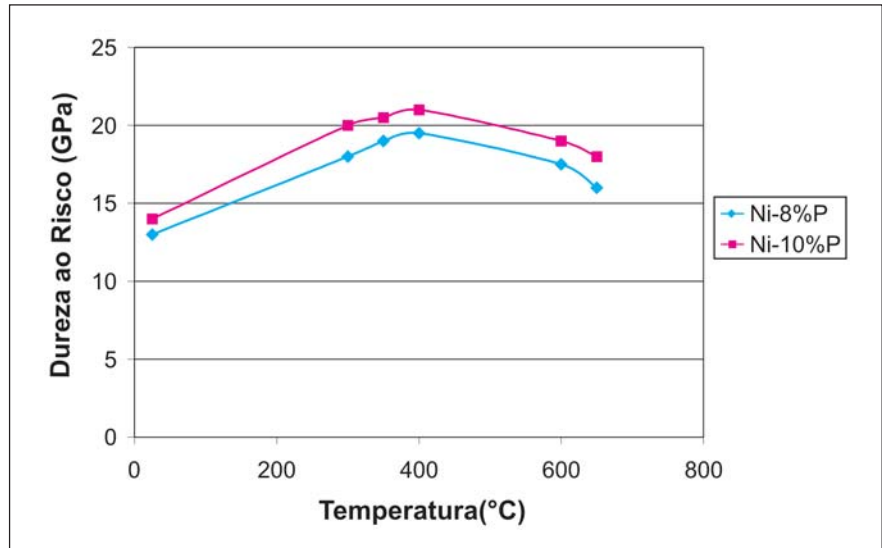


Figura 5 - Resultados da dureza ao risco (Hs) de revestimentos Ni-8%P e Ni-10%P.

REM - Revista Escola de Minas

70 anos divulgando CIÊNCIA.

REM: a mais antiga revista técnico-científica do setor mineiro-metalúrgico.

www.rem.com.br
