



**Dissertação de Mestrado**

**Antônio Nereu Moreira**

**Caracterização das Propriedades Mecânicas dos  
Recobrimentos de NiP Aplicado ao Aço ABNT 1020**

Belo Horizonte

2013



**Antônio Nereu Moreira**

## **Caracterização das Propriedades Mecânicas do Recobrimento de NiP Aplicado ao Aço ABTN 1020**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Ivete Peixoto Pinheiro

Co-orientador: Prof. Dr. Wagner Sade

Belo Horizonte

2013

**Antônio Nereu Moreira**

**Caracterização das Propriedades Mecânicas do  
Recobrimento de NiP Aplicado ao Aço ABNT 1020**

Dissertação apresentada em 22 de janeiro de 2013 por Antônio Nereu Moreira, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de pesquisa Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

\_\_\_\_\_ Aprovada em 22 de janeiro de 2013

\_\_\_\_\_ Aprovada com ressalvas em 22 de janeiro de 2013

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ivete Peixoto Pinheiro - Orientadora  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

---

Prof. Dr. Wagner Sade - Co-Orientador  
Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG)

---

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Dedico este trabalho a Deus, a Ana Maria, aos meus filhos Emerson, Patrícia e Juliana (*in memoriam*) e aos meus pais, especialmente a minha mãe D. Nega, pelo amor, apoio, paciência e compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

À orientadora prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro, pela paciência, respeito e crença em todas as etapas do mestrado.

Ao co-orientador prof. Dr. Wagner Sade, pelo apoio e direcionamento durante todo o processo de desenvolvimento do trabalho.

Ao prof. Dr. Wilmar Barbosa Ferraz, pela abertura e intermediação na liberação dos laboratórios do SENAN (Serviço de Nanotecnologia de Materiais Nucleares – CDTN).

Ao operador João Bosco do CDTN, que se disponibilizou no tratamento das amostras no forno a vácuo.

Ao colega e funcionário do laboratório da PUC-MG/Contagem, Prof. Carlos Eduardo dos Santos, pela intermediação e liberação dos laboratórios de ensaio.

Ao colega Klaus Higor dos Santos Silva, da PUC-MG/Contagem, pela ajuda na execução dos testes de microdureza.

À Dr<sup>a</sup>. Margareth Spangler Andrade, pela autorização na utilização das dependências do laboratório do CETEC-FIEMG.

À colega Dra. Gislene Custódio, pelo empenho e dedicação durante os ensaios de riscamento.

Ao prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva, pelo incansável apoio, presteza, dedicação e auxílio durante a elaboração dos procedimentos experimentais.

Ao colega do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, Prof. Dr. Wellington Lopes, que desde o primeiro instante se colocou disponível em apoiar e contribuir na realização da proposta.

Ao colega do Centro de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET MG, Bruno Cordeiro Silva, pela paciência e auxílio na elaboração dos ensaios laboratoriais.

A bolsista de iniciação científica Anne Muryel Resende Barros, aluna do Curso de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, pelo auxílio e dedicação no desenvolvimento do projeto.

A todos os amigos, colegas e professores do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, estímulo e auxílio durante todo o curso de mestrado.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a execução desse trabalho.

## RESUMO

Os efeitos dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura e/ou melhoria das propriedades mecânicas do recobrimento químico de níquel fósforo (NiP) tem despertado interesse estratégico visando incrementar diversas aplicações importantes nos segmentos industriais, por exemplo, a indústria têxtil, de petróleo, gás, minero-metalúrgico dentre outros. A escassez de resultados na literatura quanto às propriedades mecânicas do recobrimento de NiP (com teores médio e elevado de fósforo) e a sua adesão ao substrato motivaram este trabalho. A deposição química autocatalítica de níquel e de fósforo sobre uma superfície de aço-carbono foi realizada pela empresa Niq-Par Indústria e Comércio Ltda. Neste trabalho, foram depositados recobrimentos de NiP pelo processo autocatalítico, sobre amostras de aço ABNT 1020 com dimensões quadrada de 50x50mm e 3mm de espessura. Por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X identificaram-se os elementos do substrato e do recobrimento. Os percentuais em peso de fósforo encontrados nos recobrimentos foram de 7% para o NP1 e 11% para o NP2. Realizaram-se tratamentos térmicos com o objetivo de promover a precipitação no intervalo de tempo de 1 às 3h e temperaturas entre 300°C a 500°C com resfriamento ao ar livre. Posteriormente mediu-se a dureza Vickers (HV) nas amostras antes e após tratamentos térmicos. Para os melhores resultados de dureza, os tratamentos térmicos de precipitação foram realizados dentro de forno a vácuo para garantir superfícies isentas de oxidação. O ensaio de riscamento avaliou os resultados da adesão do NiP com espessura de  $(29\pm 2)\mu\text{m}$  para NP1 e  $(28\pm 2)\mu\text{m}$  para NP2. Concluiu-se que houve efeito significativo do tratamento térmico e do percentual de fósforo nos resultados de microdureza e na aderência medida por riscamento (*scratch test*) aplicando forças variáveis pela técnica de penetração. Os resultados nas condições investigadas reforçam dados da literatura quanto à aderência do filme depositado.

*Palavras chave: Liga de NiP, deposição autocatalítica; resistência ao desgaste.*

## ABSTRACT

The effects of heat treatment on microstructure and/or improvement on mechanical properties of chemical coating with nickel phosphorous (NiP) has acquired strategic interest for development of several important applications, for example into industries like textiles, oil, gas and mining/metallurgical. The lack of results in the literature about mechanical properties of NiP coating (with medium and high phosphorus content) and its adhesion to the substrate motivated this work. The chemical autocatalytic deposition of nickel and phosphorus on the surface of carbon steel was carried out by Niq-Par Industry and Trade Ltd. In this work, NiP coatings were deposited on the steel ABNT 1020 with dimensions of 50mm wide, 50mm long, and 3mm thick. The Fluorescence Spectroscopy X-ray was used to identify the elements of substrate and coating. The phosphorous content, by weight, obtained in coatings were 7% for NP1 and 11% for NP2. After were performed heat treatments in the samples, seeking to promote precipitation in intervals from 1 to 3 hours and temperatures from 300°C and 500°C, with cooling at room temperature. Then, was took the Vickers hardness (VH) in samples before and after heat treatment. In the best results of hardness a precipitation heat treatments were performed within a vacuum furnace to ensure surfaces free of oxidation. A scratch test was performed to evaluate the results obtained to adhesion of NiP coating with thickness  $29\pm 2\mu\text{m}$  for NP1 and  $28\pm 2\mu\text{m}$  for NP2. The results suggest that was significant effect of treatment and the phosphorous content on the results of microhardness and adhesion measured using scratching and ranging the forces of indentation. The results reinforce the conditions investigated in the literature regarding adherence of the deposited film.

*Keywords: NiP alloys, autocatalytic deposition, hardness by scratching.*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações de recobrimentos NiP: (a) corpos de válvulas; (b) ponteiros de “risers” (tubos longos, que transportam petróleo da cabeça do poço submarino até a plataforma); (c) guarnição de cardinha têxtil; (d) sensores indutivos de proximidades para metais.....	21
Figura 2 - Aplicações de recobrimentos NiP: (a) estampos; (b) fieiras; (c) molde e (d) rotores de bomba. ....	22
Figura 3 - Métodos de solução de problemas tribológicos. ....	27
Figura 4 - Representações esquemáticas de seções transversais realizadas em revestimentos depositados por meio do processo, (a) eletrolítico e (b) químico. ....	30
Figura 5 - Esquema da deposição realizada em um entalhe por (a) um processo eletrolítico, (b) processo químico.....	30
Figura 6 - Matriz recoberta com NiP.....	31
Figura 7 - Esquema de classificação de compósitos.....	32
Figura 8 - Representação esquemática de compósitos reforçados com fibra (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e aleatórias (caóticas).....	34
Figura 9 - Conjugado estrutural com camada duplex.....	34
Figura 10 - Diagrama de fases hipotético para uma liga de composição C0 que pode ser endurecida por precipitação. ....	38
Figura 11 - Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo demonstrando o tratamento térmico de solubilização e de precipitação para o processo de endurecimento dos precipitados (CALLISTER, 2008).....	39
Figura 12 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga de ferro – carbono com composição eutetóide.....	40
Figura 13 - Diagrama esquemático da resistência e dureza como função do logaritmo do tempo de envelhecimento e temperatura constante no tratamento térmico de precipitação. ....	41
Figura 14 - Interfaces precipitado-matriz. (a) Precipitado totalmente coerente, (b) precipitado parcialmente coerente mostrando discordâncias na interface e (c) precipitado não coerente.....	42

Figura 15 - (a) Discordâncias em MgO barradas em partículas finas (provavelmente de magnésio). Cisalhamento de precipitados por discordâncias: (b) Ni <sub>3</sub> Al ( $\gamma'$ ) em uma liga Ni- 19%Cr-6%Al envelhecida por 540h a 750°C e deformado de 2% e (c) desenho esquemático ilustrando o mecanismo de corte de um precipitado por uma discordância. ....	43
Figura 16 - Movimentação de discordâncias devido à presença de um precipita (a) sem escorregamento e (b), (c), (d) com escorregamento. ....	44
Figura 17 - Discordâncias envolvendo partículas precipitadas de Ni <sub>3</sub> Ti em austenita após uma pequena deformação plástica em altas temperaturas. Microscopia eletrônica de transmissão (MET). ....	44
Figura 18 - Discordâncias circundando precipitados em zinco; a) antes da deformação plástica e (b) após a aplicação de esforços, MET. ....	45
Figura 19 - Representação esquemática do mecanismo de formação de anéis de discordância no contorno dos precipitados. ....	45
Figura 20 - Aumento do número de vacâncias com a elevação da temperatura no alumínio. ....	47
Figura 21 - Aplicações do recobrimento de NiP em contatos elétricos. ....	53
Figura 22 - Diagrama de equilíbrio de fases NiP metaestável e domínio das fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ . ....	54
Figura 23 - Impressão do penetrador de diamante. ....	57
Figura 24 - Impressão do penetrador Knoop. ....	59
Figura 25 - Durômetro para ensaio de dureza com ponteira de diamante. ....	60
Figura 26 - Efeito da temperatura do tratamento térmico de endurecimento por precipitação. ....	61
Figura 27 - Variação de dureza Vickers (GPa) de recobrimentos de Ni-8% deP e Ni-10% de P com temperatura de tratamento térmico de precipitação por 60 min. ....	62
Figura 28 - Ilustração do método a laser-acústico (métodos de carregamento por ondas de choque). ....	68
Figura 29 - a) Ilustração do método a laser-acústico (métodos de carregamento por ondas de choque). b) Gráficos obtidos pelo teste. ....	69
Figura 30 - Ilustração do teste de risco acoplado com emissão acústica. ....	70
Figura 31 - Ilustração gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva. ....	71
Figura 32 - Cargas críticas em função da força de penetração (N). ....	73

Figura 33 - Morfologia do risco na região de determinação das cargas críticas para os sistemas (a) recobertas e (b) duplex, (SANTOS, 2009). .....	73
Figura 34 - Fluxograma de desenvolvimentos experimentais. ....	75
Figura 35 - Substrato sem deposição química de NiP. ....	76
Figura 36 - Fluxograma de recobrimento NiP.....	77
Figura 37 - Amostras enganchadas para deposição de NiP. ....	78
Figura 38 - Esquema do tanque de deposição química .....	79
Figura 39 - Tanque de deposição de NP2, alto fósforo. ....	80
Figura 40 - Amostra NP2 após deposição química de NiP .....	81
Figura 41 - Equipamento de fluorescência, modelo EDX 720, Marca Shimadzu. ....	81
Figura 42 - Representação de amostra recortada.....	82
Figura 43 - Forno de circulação de ar forçado.....	82
Figura 44 - a) Molde emborrachado, b) Amostras embutidas .....	83
Figura 45 - Lixadeira de acabamento superficial.....	84
Figura 46 - Microscópio óptico do Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG. ....	84
Figura 47 - Microdurômetro modelo HMV – Shimadzu PUC-MG/Contagem. ....	85
Figura 48 - Impressão de microdureza Vickers em recobrimento NiP na condição como depositado .....	85
Figura 49 - Forno a vácuo, modelo <i>Workhorse Vacuum Furnace</i> – CDTN – MG. ....	86
Figura 50 - Sistema de fixação das amostras de NiP tratadas no forno a vácuo. ....	87
Figura 51 - Rugosímetro portátil PUC-MG/Contagem.....	87
Figura 52 - A instrumentação do ensaio de riscamento REVETEST CSEM – CETEC-FIEMG.....	88
Figura 53 - Amostras após riscamento no REVETEST CSEM.....	89
Figura 54 - Disposição dos componentes de análise do microscópio eletrônico de varredura (MEV) – CEFET-MG. ....	90
Figura 55 - Resultado da análise de difração de raios X do substrato .....	91
Figura 56 - DRX dos revestimentos como depositado (A e B). ....	92

Figura 57 - Estrutura hipoeutetóide do substrato e espessura da camada de recobrimento de NiP.....	93
Figura 58 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP1.....	94
Figura 59 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP2.....	94
Figura 60 - Microdureza das amostras tratadas no forno a vácuo. ....	97
Figura 61 - Gráfico de valores de rugosidade em Ra ( $\mu\text{m}$ ). ....	98
Figura 62 - Determinação das cargas críticas do NP1 com tratamento térmico a 400°C, 60min, forno a vácuo: a) com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal e b) com uso do MEV. ....	99
Figura 63 - Determinação das cargas críticas do NP1 com tratamento térmico a 400°C, 60min, forno a vácuo, com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal.....	99
Figura 64 - Determinação das cargas críticas do NP1 sem tratamento térmico, com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal.....	100
Figura 65 - Determinação das cargas críticas do NP2 sem tratamento térmico, com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal.....	100
Figura 66 - Cargas críticas dos recobrimentos NP1 e NP2 sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 400°C, 60 min, forno a vácuo, obtidas com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal. ....	102
Figura 67 - Aspecto microtopológicos do risco. a) NP1 ST; b) NP2 ST; c) NP 400°C 60min e d) NP 400°C 60min.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tensão limite de resistência à tração mecânica de materiais metálicos na temperatura ambiente .....	48
Tabela 2- Composição química nominal do banho. ....	80
Tabela 3 - Composição química do substrato, % em peso realizado por FRX.....	91
Tabela 4 - Resultado da análise química obtido no ensaio de fluorescência de raios X.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT =	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NiP =	níquel fósforo
SAE =	<i>Society of Automotive Engineers</i> (Sociedade Automotiva de Engenheiros)
p. =	página
ASTM =	<i>Association Society for Testing of Materials</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

A e B	= energia livre específica de superfície
$\text{Al}_2\text{O}_3$	= óxido de alumínio
B	= largura do risco
$\text{Cr}^{6+}$	= cromo hexavalente
Cv	= concentração de vacância
D	= coeficiente de difusão
E	= elétrons
E	= módulo de elasticidade
Ef	= energia de ativação
Em	= energia de ativação para migração
$\text{ergs/cm}^2$	= energia segundos por centímetros quadrado
Fn	= força normal
GPa	= giga Pascal
$\text{H}_2\text{PO}_2$	= hipofosfito
HK	= microdureza Knoop
HS	= dureza ao risco
HV	= dureza Vickers
J	= fluxo de massa por unidade de tempo
K	= constante da impressão da diagonal Rockwell, $K= 8$
K	= constante de Boltzman
L	= diagonal da impressão
$\text{M}^0$	= metal reduzido
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	= hipofosfito de sódio
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	= composto químico de hipofosfito de sódio
$\text{Ni}^{+2}$	= níquel com íons positivo
$\text{Ni}^0$	= níquel puro
Ni-19%Cr 6%Al	= liga tríplice de níquel/cromo/alumínio
$\text{Ni}_3\text{P}$	= fosfeto de níquel
nm	= nanômetro
ox	= produto de sua oxidação
p	= carga aplicada

$P^0$	= fósforo puro
pH	= potencial de hidrogenação (indica a acidez e basicidade)
PMMA	= polimetilmetacrilato
Q	= energia de ativação para autodifusão
$R_a$	= desvio aritmético médio (parâmetro de rugosidade - $\mu\text{m}$ )
red	= agente redutor
Sf	= entropia
T	= temperatura
$\text{ThO}_2$	= dióxido de tório
TTT	= tempo, temperatura e transformação
$\alpha$	= fase cristalina CFC (fase alfa)
$\beta$ e $\gamma$	= fases presente (fase beta e gama)
$\varepsilon$	= alongamento
$\Sigma$	= somatório



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2. RELEVÂNCIA PARA REALIZAÇÃO DO TRABALHO</b> .....	23
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	25
<b>3.1 Geral</b> .....	25
<b>3.2 Específicos</b> .....	25
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	26
<b>4.1 Desgaste</b> .....	26
<b>4.2 Recobrimento metálico</b> .....	28
<b>4.3 Materiais compósitos</b> .....	31
4.3.1 Compósitos reforçados particulados .....	33
4.3.2 Compósitos reforçados com fibras. ....	33
4.3.3 Compósitos estruturais.....	34
<b>4.4 Métodos de endurecimento</b> .....	35
4.4.1 Endurecimento por encruamento .....	35
4.4.2 Endurecimento por redução do tamanho do grão.....	36
4.4.3 Endurecimento por refino de grão .....	36
4.4.4 Endurecimento por partículas duras.....	37
4.4.5 Endurecimento por precipitação.....	37
4.4.6 Endurecimento pelos <i>whiskers</i> .....	48
4.4.7 Transformação martensítica.....	49
<b>4.5 Recobrimento autocatalítico de NiP</b> .....	49
4.5.1 Descrição do processo de recobrimento autocatalítico de NiP .....	49
4.5.2 Solução química para deposição de NiP .....	51
4.5.3 Recobrimento autocatalítico de NiP para contatos elétricos.....	52
<b>4.6 Estrutura de recobrimento de NiP</b> .....	53
<b>4.7 Características dos recobrimentos de NiP</b> .....	56

4.7.1	Dureza .....	56
4.7.2	Métodos de medida de adesão .....	62
<b>5.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>75</b>
<b>5.1</b>	<b>Fluxograma da pesquisa .....</b>	<b>75</b>
<b>5.2</b>	<b>Preparação do corpo de prova .....</b>	<b>76</b>
<b>5.3</b>	<b>Deposição Química de NiP .....</b>	<b>76</b>
5.3.1	Jateamento com esferas de vidro .....	77
5.3.2	Desengraxante químico .....	77
5.3.3	Decapagem.....	78
5.3.4	Desengraxante eletrolítico.....	78
5.3.5	Deposição de NiP .....	78
<b>5.4</b>	<b>Análise química das amostras.....</b>	<b>81</b>
<b>5.5</b>	<b>Preparações das amostras.....</b>	<b>82</b>
5.5.1	Tratamento térmico no forno mufla - endurecimento por precipitação .....	82
<b>5.6</b>	<b>Metalografia.....</b>	<b>83</b>
5.6.1	Embutimento.....	83
5.6.2	Preparação das Amostras.....	83
5.6.3	Micrografia óptica.....	84
5.6.4	Ensaio de microdureza.....	85
<b>5.7</b>	<b>Tratamento térmico no forno a vácuo.....</b>	<b>86</b>
<b>5.8</b>	<b>Teste de rugosidade superficial .....</b>	<b>87</b>
<b>5.9</b>	<b>Teste de riscamento.....</b>	<b>88</b>
<b>5.10</b>	<b>Análise dos riscos por microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>89</b>
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>91</b>
<b>6.1</b>	<b>Composição química .....</b>	<b>91</b>
<b>6.2</b>	<b>Ensaio de microdureza.....</b>	<b>93</b>
<b>6.3</b>	<b>Rugosidade superficial das amostras com recobrimento NiP .....</b>	<b>97</b>
<b>6.4</b>	<b>Teste de aderência por riscamento .....</b>	<b>98</b>

<b>7. CONCLUSÃO.....</b>	<b>104</b>
<b>8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>106</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desgaste e a corrosão são responsáveis por danos diretos e indiretos causando gastos na ordem de bilhões de dólares anualmente. Estatísticas realizadas em países desenvolvidos mostram que cerca de 5% do PIB (produto interno bruto) são gastos com desgaste e corrosão (CZICHOS, 1992, apud JACOMINE, 2005). Peças e componentes de equipamentos de processo se degradam devido à ação corrosiva e à interação mecânica, resultando em desgaste, como exemplos podem ser citados os componentes de usinas hidroelétricas, unidade de bombeamento e transporte em plataformas marítimas e sistemas contendo fluidos corrosivos com partículas sólidas. Isso resultará numa redução da vida útil destes componentes ocasionando elevados custos de manutenção. Os diversos segmentos da indústria do petróleo, sem exceção, possuem transporte de fluidos corrosivos, contendo faixas percentuais variadas de partículas sólidas, tal fato gera perdas significativas por desgaste. Como exemplo desses fluidos cita-se: as águas marinhas, lamas marinhas e produtos cáusticos, etc.

Recentemente no Brasil, as técnicas adotadas, principalmente no pré-sal, como também, as inovações tecnológicas empregadas na linha dos veículos bicomustíveis veem crescendo de forma significativa. Conhecer as causas e os fenômenos que ocorrem com o material de maneira a contornar ou reduzir as ações prejudiciais é primordial para esses setores.

Uma das alternativas é construir uma barreira entre o metal e o meio ambiente como um revestimento metálico com o objetivo de minimizar o desgaste. Com essa finalidade, os recobrimentos de Níquel e Fósforo (NiP), assim simbolizado e identificado pela norma ISO 4527 (2003), estão sendo alvo de maiores estudos buscando cada vez mais aumentar a sua eficiência, contribuindo para o aumento da vida útil do componente como pinos, engrenagens, olhal de ancoragem, componente de umbilicais submarinos, tubos transportadores de petróleo e outros mesmo em condições adversas (CARDOSO, 2006).

O recobrimento autocatalítico de NiP foi desenvolvido por Brenner, em 1946. O processo consiste na redução química, sem a utilização de corrente elétrica, de íons níquel,  $\text{Ni}^{+2}$ , reduzidos a  $\text{Ni}^0$  e de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  em íons  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  reduzidos a  $\text{P}^0$ , que são depositados sobre superfícies à temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . O processo é realizado mais frequentemente em solução de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio. O potencial de hidrogenação (pH) da solução deve ser monitorado de acordo com a percentagem de fósforo requerida (BRANCO, 2003, apud SADE, 2005).

Dentre as principais propriedades observadas para os revestimentos de NiP estão a resistência à abrasão e ao riscamento. Além disso, os processos químicos apresentam como vantagem sobre outros processos de deposição, a capacidade de produzir espessuras homogêneas de baixo percentual de porosidade. Por isto, esses revestimentos superficiais são amplamente utilizados nos processos industriais. Os revestimentos NiP obtidos pelo processo de eletrodeposição apresentam algumas limitações como maior custo operacional e deposição com nível de agressividade ao meio ambiente. (BLAU, 1994, apud NEIVA, 2008).

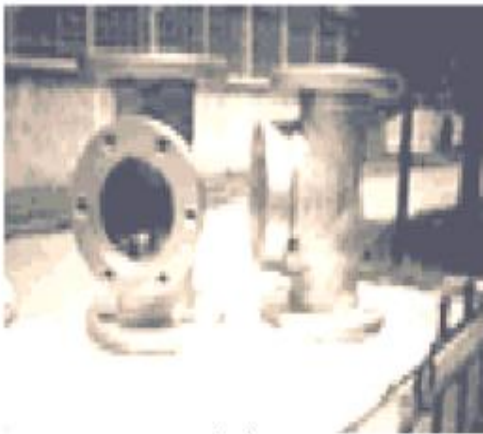
Este trabalho procurou estudar os recobrimentos de NiP obtidos pelo processo químico e tratados termicamente. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, envolvendo ensaio de microdureza e ensaio de aderência por riscamento com aplicação de força variável.

Atualmente o uso da deposição química de NiP se estende a vários segmentos industriais conforme apresentados nas figuras 1 e 2 várias aplicações desses recobrimentos de NiP.

No presente trabalho buscou-se estudar as características dos revestimentos NiP sobre o aço ABNT 1020, obtidos por deposição autocatalítica, com camada de espessura de aproximadamente de  $30\mu\text{m}$ , bem como os parâmetros dos tratamentos térmicos para endurecimento por precipitação, além de pesquisar a influência do teor de fósforo, NP1( $\text{Ni}-8\pm 1\%$ ) e NP2( $8\pm 1\%\text{P}$ ) na adesão e desempenho mecânico. Os tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação

foram realizados após a deposição de NiP com temperatura variando entre 300°C a 500°C com o tempo variando entre 1 a 3 horas com significativa modificação na adesão.

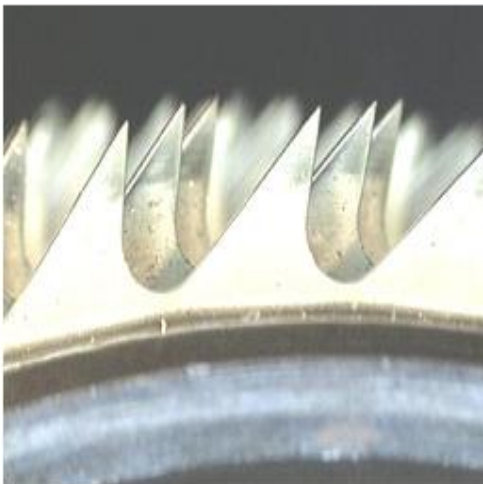
Figura 1 - Aplicações de recobrimentos NiP: (a) corpos de válvulas; (b) ponteiros de “risers” (tubos longos, que transportam petróleo da cabeça do poço submarino até a plataforma); (c) guarnição de cardinha têxtil; (d) sensores indutivos de proximidades para metais.



(a)



(b)



(c)



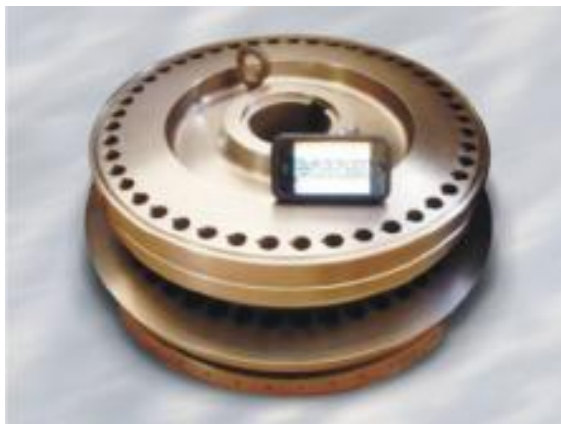
(d)

Fonte – (a) METALTECH, (2004), (b) Jacomine (2004), (c) Sade (2005) e (d) Branco (2003, apud SADE, 2005).

Figura 2 - Aplicações de recobrimentos NiP: (a) estampos; (b) fieiras; (c) molde e (d) rotores de bomba.



(a)



(b)



(b)



(d)

Fonte - Silva (2009).

## 2 RELEVÂNCIA PARA REALIZAÇÃO DO TRABALHO

O aço e o ferro fundido são dois materiais metálicos estruturais mais utilizados industrialmente, devido à facilidade para sua produção em grande escala, com custo relativamente baixo e também, com propriedades mecânicas que apresentam níveis de alta resistência. As ligas metálicas, mesmo com baixa resistência à corrosão, ainda prevalecem como material mais utilizado na indústria. Principalmente, para estruturas de grande porte, nas quais a resistência mecânica, disponibilidade e custos são requisitos importantes.

A utilização dos aços inoxidáveis nem sempre é economicamente viável, podendo ser utilizado o aço estrutural de alta resistência à corrosão atmosférica, ou seja, um aço de baixa liga que recebe em sua composição química pequenas quantidades de outros elementos tais como, níquel, fósforo, cromo, cobre etc.

Neste cenário o recobrimento dos substratos metálicos surgem como uma forma inteligente de inibir o desgaste aumentando a resistência superficial, numa tentativa de prolongar a vida útil das ligas ferrosas.

Mais recentemente com as tecnologias adotadas, principalmente, na extração de petróleo em águas profundas e nos componentes de veículos biocombustíveis, tornou-se necessário o desenvolvimento de novos materiais para dar suporte aos processos produtivos, atingindo demandas específicas de setores estratégicos.

As propriedades físicas e mecânicas (resistência ao desgaste e corrosão) demonstradas pelos revestimentos de NiP aplicado superficialmente no aço tem tido na literatura uma forte justificativa para desenvolvimento de sua aplicabilidade.

A intenção do trabalho é contribuir com a literatura, pesquisando parâmetros/condições de tratamento térmico para endurecimento por precipitação,



proporcionando maior resistência ao desgaste, bem como melhorias na aderência do filme de NiP.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Modificar a microestrutura do recobrimento químico de níquel fósforo (NiP) sobre a superfície do aço ABNT 1020 por meio de tratamento térmico de precipitação, visando o aumento da resistência ao desgaste.

#### **3.2 Específicos**

- Processar e avaliar a espessura e composição da camada do recobrimento de NiP depositado sobre a superfície do aço ABNT 1020.
- Investigar possível efeito do endurecimento gerado por precipitação (tratamento térmico) sobre a resistência ao desgaste microabrasivo dos recobrimentos de NiP.
- Avaliar a microdureza dos recobrimentos tratados a diferentes temperaturas e tempos, com dois percentuais de fósforo (médio e alto).
- Analisar a aderência do recobrimento de NiP sobre o aço ABNT1020 pelo processo de riscamento com carga progressiva pela técnica de penetração.
- Comparar o efeito da rugosidade da superfície antes e pós-recobrimento de NiP sobre a superfície do aço ABNT 1020, bem como pós tratamento térmico de precipitação.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Desgaste

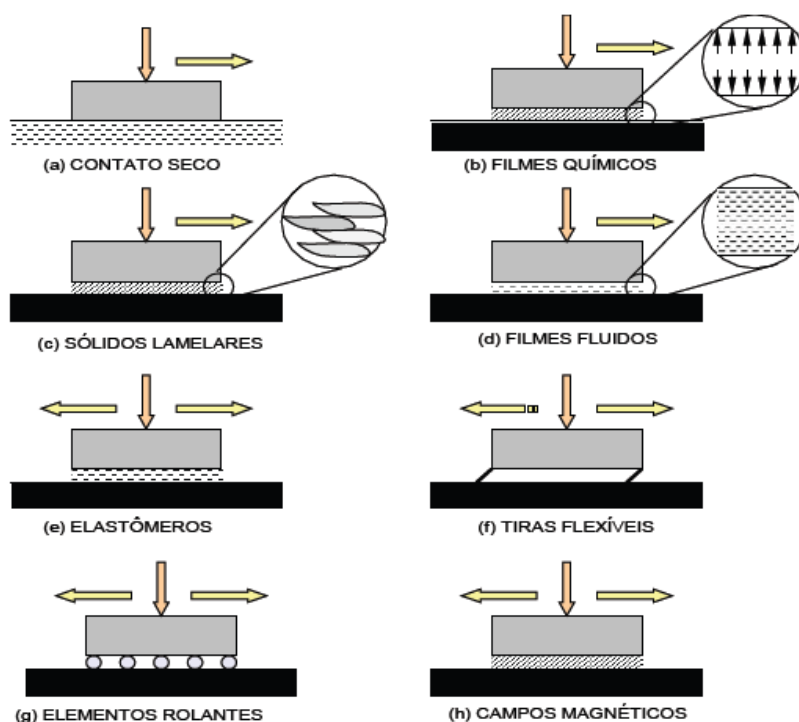
De uma forma geral o desgaste pode ser definido como a perda progressiva de substância de uma superfície de um corpo em decorrência do movimento relativo com a superfície. (GAHR, 1987 apud DETTOGNI, 2010)

Ribas (2002 apud CASTRO, 2010) define desgaste como a perda progressiva de matéria da superfície de um sólido ocasionado pelo contato e movimento relativo entre dois corpos sólidos, líquido ou gasoso. Esse pode ser classificado tanto como brando quanto severo, dependendo das condições de contato entre as superfícies, da pressão e/ou temperatura de contato e das durezas dos materiais.

O desgaste de componentes e equipamentos industriais, agrícolas, bem como de inúmeros outros ramos de atividade, representa um grande fator de depreciação de capital e de fonte de despesas com manutenção e reposição de componentes mecânicos. Sobre os custos de produção, o desgaste influi diretamente no aumento das manutenções e conseqüentemente na reposição de peças desgastadas. Estes fatores influem significativamente sobre as perdas indiretas do rendimento de produção (CASTRO, 2010).

A análise de projeto mecânico onde haja a necessidade de suportar carga e promover deslocamento relativo entre partes, sempre leva a pergunta: “Qual é a melhor solução para o problema de suportar carga através da interface com atrito e desgaste aceitáveis?” (AGUILA, 2005). O pensamento clássico leva a uma solução via lubrificação fluídica, contudo as soluções de engenharia disponíveis para problemas tribológicos são mais amplas e complexas do que o simples uso de lubrificantes, conforme a figura 3.

Figura 3 - Métodos de solução de problemas tribológicos.



Fonte - Aguila (2005).

Diante de todas as probabilidades de desgaste causadas pelo contato entre as partes, procura-se sempre por meio de estudos científicos, alternativas que possibilitem o aumento da vida útil de componentes mecânicos com a aplicação de métodos em conformidade com o tipo de exigência de aplicação.

Os filmes finos, também denominados de filmes químicos, podem ser aplicados para proteger as superfícies e, em parte, reduzindo o contato íntimo dos materiais de base. Nesses sistemas, a estabilidade térmica dos filmes é importante devido às altas temperaturas localizadas que surgem nos pontos em que ocorre contato durante o escorregamento. Exemplos, revestimento de níquel fósforo (NiP), revestimento com cromo duro em eixos e mancais e nitreto de titânio (TiN) em ferramentas de usinagem de geometria definida etc.

Como o desgaste é um fenômeno essencialmente superficial, envolvendo a remoção mecânica indesejável de material de superfícies, uma das soluções

encontradas é a aplicação de revestimentos superficiais. A deposição química tem destacado como altamente valiosa, tanto para prevenir como para minimizar ou recuperar as diferentes formas de desgaste de metais. Em inúmeras situações, peças e componentes podem ser fabricados com materiais convencionais, dentro das especificações normais do projeto. Posteriormente, aplicar sobre a superfície, camadas com consumíveis adequados para resistir às solicitações de desgaste.

A resistência ao desgaste é considerada como parte de um sistema tribológico sendo muitos os parâmetros que acabam por influir na taxa de desgaste, incluindo as características de projetos, condições de operação, tipo de abrasivo e propriedades do material. Nas propriedades dos materiais, as características microestruturais têm particular importância, tanto nas propriedades mecânicas, quanto nas taxas de desgaste (AGUILA, 2005).

Nos materiais ferrosos, esta relação, resistência ao desgaste e dureza não é simples. O aumento no percentual de carbono faz a resistência ao desgaste aumentar. Para os aços com o mesmo percentual de carbono, a resistência ao desgaste de um aço ligado é maior do que de um aço sem liga, mas este aumento é pequeno quando comparado com outro em que aumentou a porcentagem de carbono. (CASTRO, 2011)

## **4.2 Recobrimento metálico**

Acredita-se que o níquel já fosse conhecido pelos chineses em tempos remotos. A designação desse metal, usado na cunhagem de moedas, vem de kupfernickel, empregado por mineiros alemães para designar o falso cobre que extraíam das minas (SIVIERO FILHO, 2003).

Níquel é um metal de transição, de símbolo químico Ni, pertence ao grupo VII da tabela periódica, o mesmo do ferro e do cobalto. Relativamente abundante na natureza, apresenta cor branca prateada com tons amarelos. Destaca-se pelo magnetismo, que o transforma em um ímã em contato com campos magnéticos. O

metal apresenta relativa resistência à oxidação e à corrosão, é mais duro que o ferro, forma ligas para diversas utilizações na indústria.

Uma das principais características do níquel é melhorar as propriedades da maioria dos metais e ligas a que associa. Ao todo, mais de três mil ligas de níquel encontram aplicação industrial ou doméstica. Cerca de metade da produção do metal é utilizada em ligas de ferro. Os compostos de níquel são úteis na proteção de materiais, em forma de niquelados, e na fabricação de polos elétricos em cubas eletrolíticas, catalisadores, esmaltes e recipientes de armazenamento dos derivados de petróleo (SIVIERO FILHO, 2003).

Também conhecido como níquel químico, caracteriza-se como produto da deposição de níquel e fósforo por um processo autocatalítico em meio ácido, sem a necessidade de utilização da corrente elétrica.

Este processo realizado em 1923 foi redescoberto acidentalmente em um experimento de eletrodeposição de ligas de tungstênio-níquel por Brenner (APACHITEI, 1998, apud SADE, 2005).

Para se evitar a decomposição de um citrato de sódio, que produzia impurezas orgânicas prejudiciais ao meio ambiente, vários agentes redutores foram testados. O objetivo era que eles se oxidassem preferencialmente em relação ao citrato. O uso de hipofosfito como agente redutor levou à deposição de uma espessa camada de níquel. Verificou-se ainda que o eletrodo de reposição do metal do banho de eletrodeposição não perdeu massa e que a eficiência de corrente no catodo foi de 100%. Concluiu-se então, que se tratava de uma reação espontânea autocatalítica de deposição do níquel (SADE, 2005).

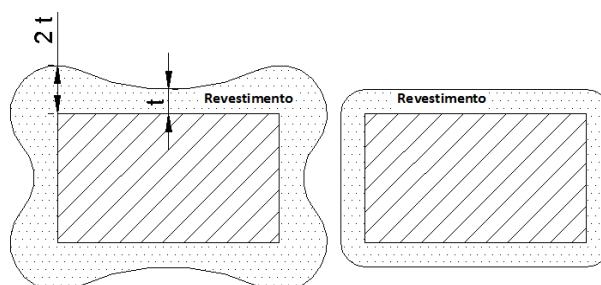
Atualmente a maioria das soluções comerciais usa o hipofosfito de sódio como agente redutor. Suas vantagens sobre outros agentes redutores como os compostos de boro ou a hidrazina incluem: baixo custo, fácil controle de parâmetros de deposição e maior aumento da resistência à corrosão dos depósitos (HUNTINGTON, 1942, apud SADE, 2005).

Uma das desvantagens dos processos autocatalítico em relação ao processo eletrolítico é a baixa taxa de deposição do primeiro, o tempo de operação é maior. Enquanto nos processos químicos utilizam-se, usualmente, taxas de deposição de aproximadamente  $25\mu\text{m/h}$ , estas taxas podem chegar a  $50\mu\text{m/h}$  nos processos eletrolíticos. Além disso, a temperatura que fica em torno de  $90^\circ\text{C}$  nos processos químicos, requer maior controle e maior consumo de energia do que nos processos eletrolíticos que se processam a  $50^\circ\text{C}$ . Finalmente, os banhos eletrolíticos são de mais fácil formulação e de maior vida útil que os banhos químicos, por outro lado o consumo de eletricidade é maior devido ao uso da corrente elétrica.

Uma das vantagens do processo autocatalítico é a obtenção das camadas por deposição química não serem alimentadas por corrente elétrica e não apresentarem deformações, principalmente nas extremidades das peças. (SADE, 2005).

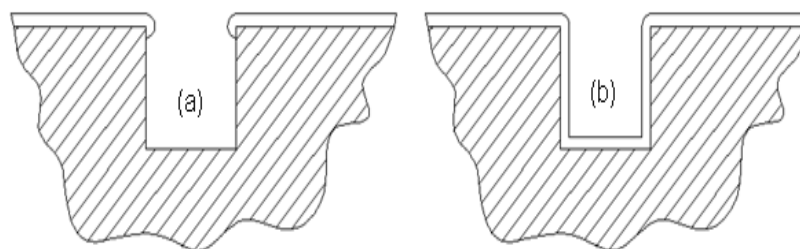
As figuras 4 e 5 mostram esquemas de peças que experimentaram processos de deposição química e eletrolítica. Observa-se, neste esquema, que os revestimentos e processo químico mantém sua forma original, enquanto os revestimentos eletrolíticos apresentam maior concentração de material depositado nos cantos das peças. Verifica-se também, a maior eficiência do recobrimento químico nas reentrâncias das peças metálicas.

Figura 4 - Representações esquemáticas de seções transversais realizadas em revestimentos depositados por meio do processo, (a) eletrolítico e (b) químico.



Fonte - Budinski (1988, apud SADE, 2005).

Figura 5 - Esquema da deposição realizada em um entalhe por (a) um processo eletrolítico, (b) processo químico.



Fonte - Budinski (1988, apud SADE, 2005).

O processo níquel químico, consiste na imersão de peças em solução, que permite o recobrimento de matrizes com diferentes formas geométricas (Figura 6).

Figura 6 - Matriz recoberta com NiP



Fonte - Metaltech (2011).

### 4.3 Materiais compósitos

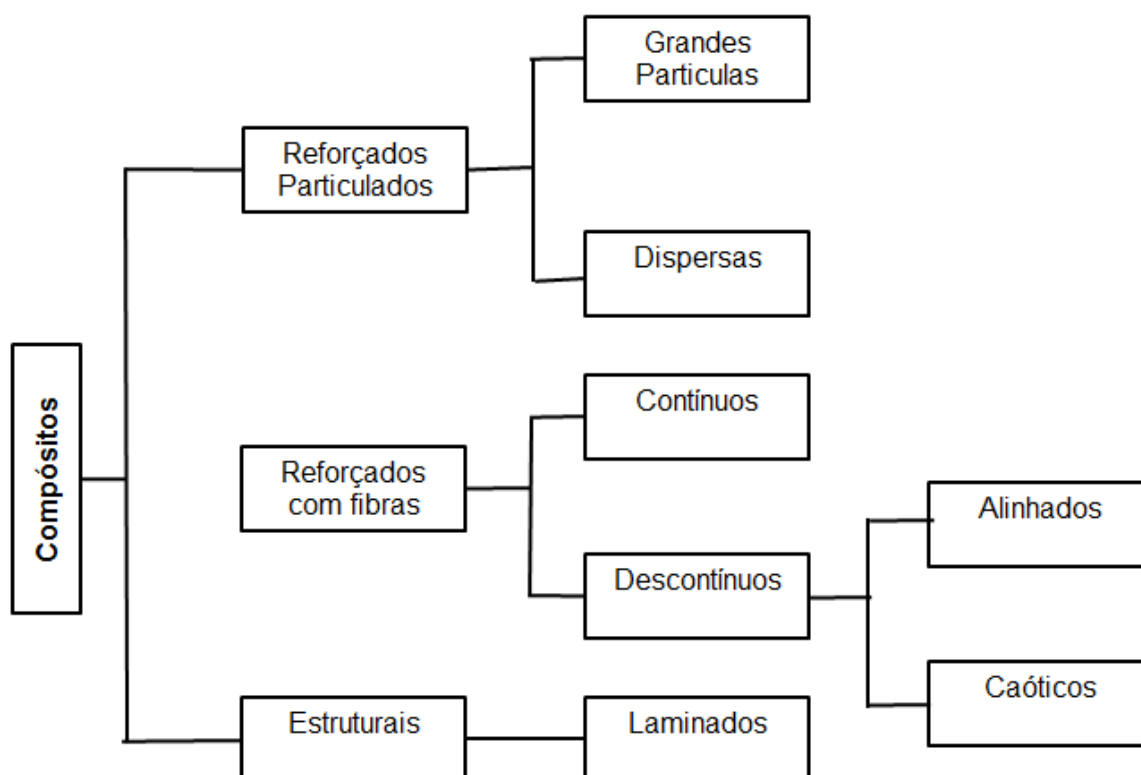
A análise de falhas em compósitos laminados constitui uma importante área do conhecimento em engenharia, devido à sua crescente aplicação em diversos campos da indústria. Muitas razões contribuem para este crescimento, dentre os quais se destacam: a necessidade de materiais mais leves, fáceis de instalar e transportar, mais resistentes e com propriedades termofísicas, acústicas e mecânicas cada vez mais específicas para uma determinada aplicação (AMITECH, 2010, apud ABREU, 2011).



A meta de projeto de um compósito consiste em se atingir uma combinação de propriedades que não é exibida por qualquer material isolado e também, incorporarem as melhores características de cada um dos materiais componentes. Existem vários tipos de compósitos, os quais são representados por diferentes combinações de materiais. (CALLISTER; 2008).

Os compósitos classificam-se em: reforçados particulados, reforçados com fibras e estruturais. Suas propriedades são baseadas na distribuição, orientação e forma do conjugado (Figura 7).

Figura 7 - Esquema de classificação de compósitos.



Fonte - Bunshah (1982 apud SADE, 2005).

Dentre as propriedades exigidas em um sistema conjugado destacam-se aquelas relativas à adesão interfacial, seja entre partículas ou fibras e matriz, seja intercamadas. A adesão é uma função do tipo de ligação que ocorre na interface, da rugosidade, da limpeza da superfície do substrato, assim como dos parâmetros

de processo. A coesão que é uma medida da força de ligação depende das características das partículas, fibras ou camadas do compósito (SADE, 2005).

#### 4.3.1 Compósitos reforçados particulados

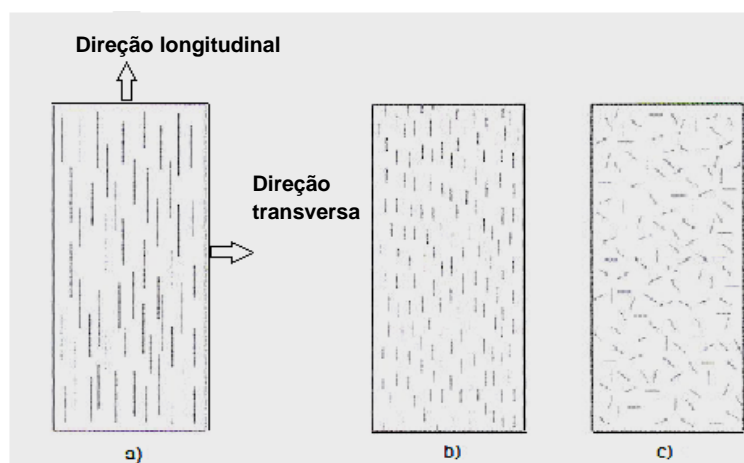
O reforçado particulado se subdivide em compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados particulados por dispersão. A distinção entre eles é baseada no mecanismo de reforço ou aumento da resistência. O termo “grande” é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas em nível atômico ou molecular; em vez disso, a mecânica do contínuo deve ser empregada. Para a maioria desses compósitos a fase particulada é mais dura do que a matriz. No caso dos compósitos que tem a sua resistência aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre  $0,01\mu\text{m}$  e  $0,1\mu\text{m}$  (10 a 100 nm) (CALLISTER, 2008).

#### 4.3.2 Compósitos reforçados com fibras.

Os compósitos reforçados com fibras são subclassificados de acordo com o comprimento da fibra. Para os compósitos com fibras curtas, as fibras são demasiadamente descontínuas, para produzir uma melhoria significativa na resistência mecânica. A figura 8 apresenta desenhos esquemáticos de classificação dos compósitos com fibra, tanto do ponto de vista de tamanho como da orientação das mesmas.

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles onde a fase dispersa está na forma de fibra. Os objetivos de projetos dos compósitos reforçados com fibras incluem, com frequência, alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso. Essas características são expressas em termos de parâmetros de resistência e módulo específico, os quais correspondem, respectivamente, as razões entre o limite de resistência à tração e o peso específico e entre o módulo de elasticidade e o peso específico. Compósitos reforçados com fibras com resistência e módulo específicos excepcionalmente elevados, são fabricados empregando materiais de baixo peso específico tanto para a fibra como para matriz (CALLISTER, 2008).

Figura 8 - Representação esquemática de compósitos reforçados com fibra (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e aleatórias (caóticas).



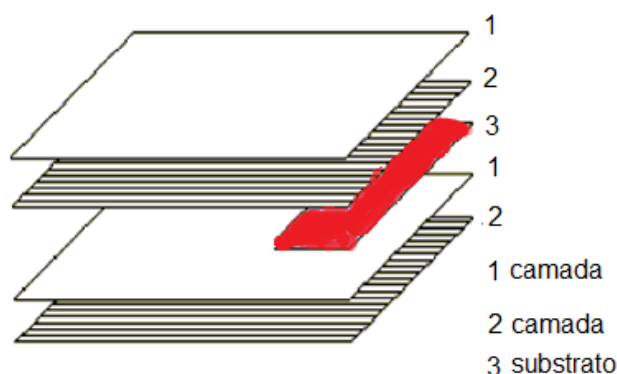
Fonte - Callister, 2008.

#### 4.3.3 Compósitos estruturais

Uma peça de aço, por exemplo, exposta as intempéries e a diferentes solicitações está sujeita a grandes perdas materiais. Esta peça pode ser reparada ou substituída, porém a engenharia de superfícies procura minimizar estas perdas realizando tratamentos superficiais, tais quais, os recobrimentos (SADE, 2005).

O material conjugado, como ilustra a figura 9, com modificações na microestrutura e nas propriedades mecânicas, retardariam as falhas na superfície e promove melhor desempenho das peças (SADE, 2005).

Figura 9 - Conjugado estrutural com camada duplex.



Fonte – Botelho (apud SADE, 2005).

#### 4.4 Métodos de endurecimento

A engenharia desenvolve diversos métodos para endurecer os materiais, com o objetivo de aplicá-los em projetos cada vez mais arrojados, onde a resistência mecânica e a resistência ao desgaste são as propriedades mais importantes. De acordo com significativos resultados obtidos nas últimas duas décadas, estão relacionados o processo para endurecer a superfície de materiais seja por intermédio da deposição de camadas como também por modificação de superfícies que se beneficiam de fenômenos amplamente estudados em décadas anteriores tais como: (SADE, 2004).

- Endurecimento por encruamento ou a frio;
- Endurecimento por solução sólida;
- Endurecimento por refino de grão;
- Endurecimento por partículas duras;
- Endurecimento por precipitação;
- Endurecimento pelos *whiskers*;
- Transformação martensítica.

##### 4.4.1 Endurecimento por encruamento

É um processo de endurecimento, no qual um metal dúctil torna-se mais resistente e duro à medida que é deformado plasticamente. Muitas vezes este tipo de endurecimento é chamado endurecimento a frio (*cold hardening*) ou endurecimento por trabalho mecânico (*work hardening*).

O fenômeno do endurecimento por deformação é explicado com base em interações dos campos de deformação discordância-discordância. A densidade de discordância num metal aumenta com a taxa de deformação ou trabalho a frio. Consequentemente, a distância média de separação entre discordâncias diminui posicionando mais próximas entre si. Em média, interações de deformação discordância-discordância são repulsivas. O resultado é que o movimento de uma discordância é impedido pela presença de outras discordâncias, à medida que a densidade de discordâncias aumenta esta resistência ao movimento de discordância por outras discordâncias se torna mais pronunciada. Assim, a tensão imposta necessária para deformar um metal aumenta com o aumento do trabalho a frio. Endurecimento por deformação é às vezes utilizado comercialmente para melhorar as propriedades mecânicas de metais durante os procedimentos de fabricação. Os efeitos de endurecimento por deformação podem ser removidos por um tratamento térmico de recozimento. O trabalho mecânico a frio já é consagrado desde os primórdios como um meio para se conseguir melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais.

#### 4.4.2 Endurecimento por redução do tamanho do grão

O endurecimento por solução sólida, técnica mais recente que o trabalho a frio, consiste, na introdução de átomos de um soluto em uma rede de átomos solvente. A solução sólida substitucional é aquela em que os átomos do soluto e do solvente têm aproximadamente o mesmo tamanho. A solução sólida intersticial é aquela em que os átomos do soluto são muito menores que os átomos do solvente (ADITYA apud SADE, 2005). Estes átomos, substitucionais e intersticiais, dispersos no reticulado criam regiões de baixa energia livre nas discordâncias dificultando o movimento das mesmas. Entre os métodos implementados no endurecimento por solução sólida incluem-se os processos difusionais como a carbonetação e a nitretação.

#### 4.4.3 Endurecimento por refino de grão

O refino de grão pode ser obtido por meio de tratamentos térmicos adequados, com ou sem adição de refinadores de grão, por exemplo, Ti e B em ligas de alumínio. O refino de grão inibe o movimento das discordâncias, uma vez que o contorno de grão tem efeito de barreira a esses processos. Pode-se relacionar o tamanho do grão do material com sua resistência mecânica, o que, é expresso pela relação de Hall-Petch, a qual estabelece empiricamente que o limite de resistência à deformação de um material policristalino está relacionado com o seu tamanho de grão, equação 1 (DIETER, 1976; ANDRADE, 2010).

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

onde,  $\sigma_y$  é o limite de escoamento,

$d$  é o tamanho médio do grão e

$\sigma_0$  e  $k_y$  são constantes particulares do material.

#### 4.4.4 Endurecimento por partículas duras

Em alguns casos, determinadas ligas podem ser endurecidas com a adição de partículas duras que por sua vez podem obstruir o movimento de discordância. Por exemplo, adicionando  $Al_2O_3$  em ligas de níquel fósforo (BRANCO; 2003) ou partículas de  $ThO_2$  em níquel, materiais que alcançam boas propriedades mecânicas à temperatura próxima do seu ponto de fusão. Como esperado, a resistência mecânica do compósito aumenta com a fração volumétrica das partículas e com o decréscimo do espaçamento entre as mesmas. Geralmente não existe coerência entre as partículas da segunda fase e da matriz (DIETER, 1976).

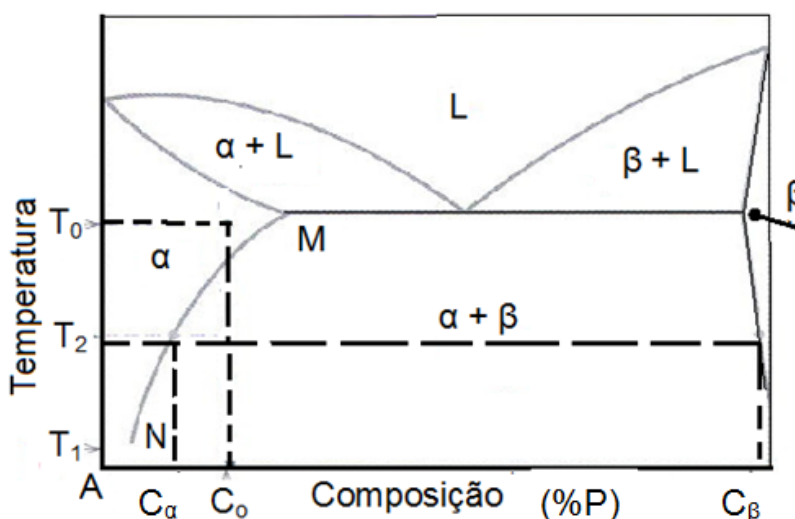
#### 4.4.5 Endurecimento por precipitação

Os tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação realizados em revestimentos de NiP químico, que já tem dureza bastante elevada no estado como depositado (HV ~ 7), podem aumentar significativamente. O endurecimento por precipitação é produzido por tratamentos térmicos de solubilização, após o que

uma segunda fase precipita durante um tratamento subsequente sendo denominado envelhecimento (DIETER, 1976).

Na figura 10, considere uma liga com composição  $C_0$ . O tratamento consiste em se aquecer a liga até a temperatura dentro do campo de fase  $\alpha$  ( $T_0$ ) e aguardar até que toda a fase  $\beta$  que possa ter estado presente seja completamente dissolvida. Nesse instante, a liga consiste apenas em uma fase  $\alpha$  com composição  $C_0$ . Esse procedimento é seguido por um resfriamento rápido, ou têmpera até uma temperatura  $T_1$ , que para muitas ligas é a temperatura ambiente na qual se previne qualquer processo de difusão e formação de qualquer fração de fase  $\beta$ . Dessa forma existe uma situação fora de equilíbrio, onde apenas a solução sólida de fase  $\alpha$ , supersaturada com átomos de B, está presente na temperatura  $T_1$ ; nesse estado, a liga é relativamente dúctil e pouco resistente. Adicionalmente, para a maioria das ligas, as taxas de difusão na temperatura  $T_1$  são extremamente baixas, de modo que a fase  $\alpha$  é mantida nessa temperatura por período de tempo relativamente longo.

Figura 10 - Diagrama de fases hipotético para uma liga de composição  $C_0$  que pode ser endurecida por precipitação.

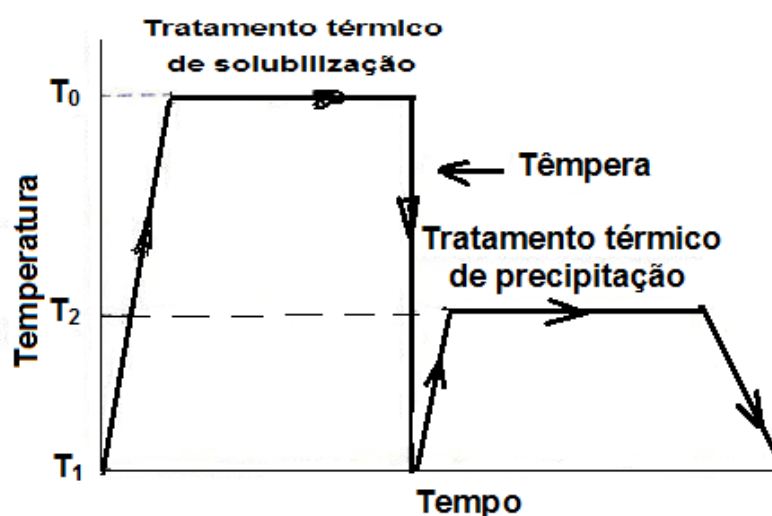


Fonte - Callister (2008).

Para o segundo tratamento ou tratamento térmico de precipitação, a solução sólida  $\alpha$  supersaturada é aquecida normalmente até a temperatura intermediária  $T_2$  (Figura 10) na região bifásica  $\alpha + \beta$ , em cujas temperaturas a faixa de difusão se torna apreciáveis. Precipitados da fase  $\beta$  começam a se formar como partículas finamente dispersas com composição  $C_\beta$  em um processo que é algumas vezes denominado “envelhecimento”. Após o tempo de envelhecimento apropriado à temperatura  $T_2$ , a liga é resfriada até a temperatura ambiente; normalmente, essa taxa de resfriamento não é uma consideração importante. Tanto o tratamento térmico de solubilização quanto o de precipitação estão representado no gráfico de temperatura em função do tempo, na figura 11.

A natureza dessa partícula da fase  $\beta$  e subsequentemente a resistência e a dureza da liga dependem tanto da temperatura de precipitação  $T_2$  quanto do tempo de envelhecimento nessa temperatura. Para algumas ligas, o envelhecimento ocorre espontaneamente à temperatura ambiente ao longo de períodos de tempo prolongados.

Figura 11 - Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo demonstrando o tratamento térmico de solubilização e de precipitação para o processo de endurecimento dos precipitados (CALLISTER, 2008).

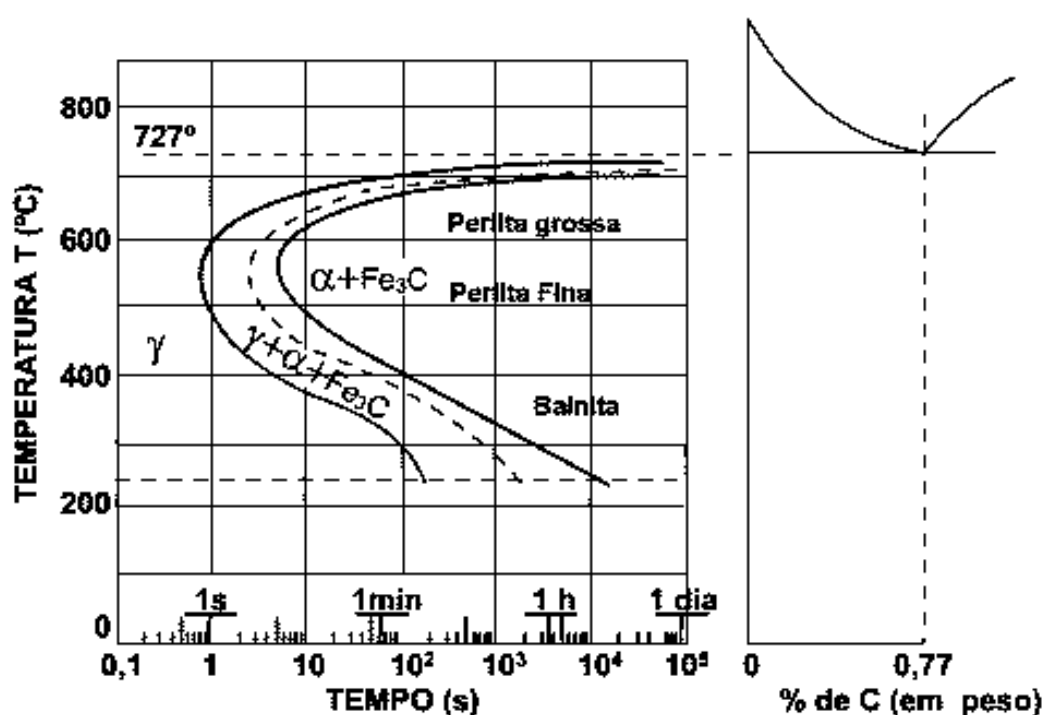


Fonte - Callister (2008).



A dependência do crescimento das partículas  $\beta$  precipitadas em função do tempo e da temperatura sob as condições isotérmicas de tratamento térmico pode ser representada por meio de um diagrama TTT (tempo temperatura e transformação) semelhantes a aquelas mostradas na figura 12 para a transformação eutetóide nos aços.

Figura 12 - Diagrama de transformação isotérmica para uma liga de ferro – carbono com composição eutetóide.

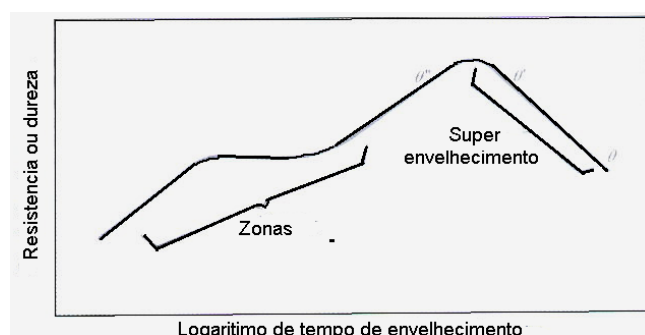


Fonte - Callister (2008).

É conveniente apresentar dados do limite de resistência à tração, do limite de escoamento ou da dureza à temperatura ambiente em função do logaritmo do tempo de envelhecimento, a uma temperatura constante  $T_2$ . O comportamento para uma liga típica que pode ser endurecida por precipitação está representado esquematicamente na figura 13. Com o aumento do tempo, a resistência ou a dureza aumenta, atinge um valor máximo e, finalmente diminui. Essa redução na resistência e na dureza que ocorre após longos períodos de tempo é conhecida como superenvelhecimento.

Os tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação realizados em revestimentos químico de NiP, eleva significativamente a dureza no estado como depositado que atinge a (HV ~ 7 GPa).

Figura 13 - Diagrama esquemático da resistência e dureza como função do logaritmo do tempo de envelhecimento e temperatura constante no tratamento térmico de precipitação.



Fonte - Callister (2008).

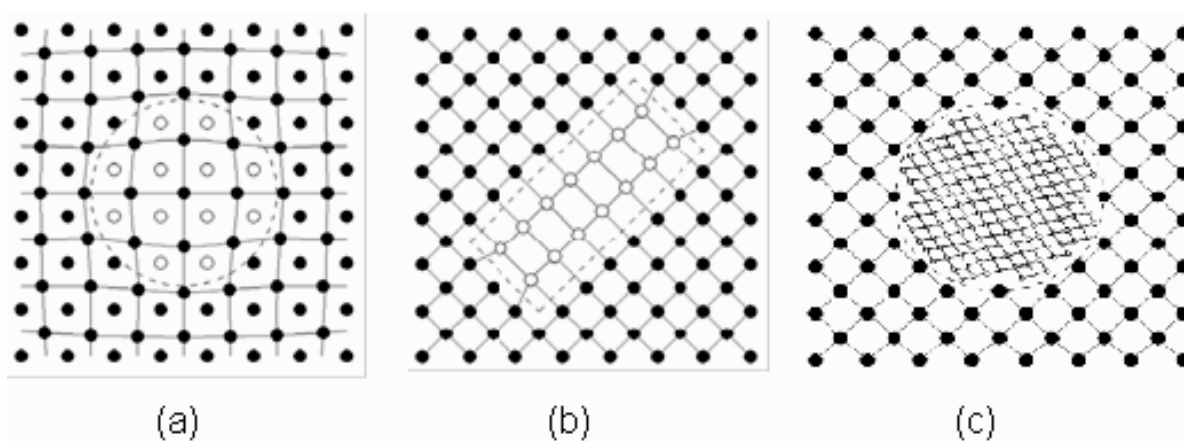
O tratamento térmico consiste da elevação da temperatura durante um período de tempo relativamente curto (~ 1 hora). Brenner (1954, apud JACOMINE, 2004) verificou um endurecimento máximo para um tratamento térmico a 400°C durante uma hora. Nishira e Takano (1994, apud JACOMINE, 2004), também obtiveram um máximo de dureza (HV ~ 10 GPa) para temperaturas em torno de 400°C e associaram este endurecimento à formação de uma fase dura (Ni<sub>3</sub>P).

Conceitos importantes ao se estudar endurecimento por precipitação são os que se referem à interface matriz/precipitado e à interação precipitado-discordância. Geralmente, utilizam-se para o estudo destes fenômenos, difração de raios X, medições magnéticas e microscopia eletrônica de transmissão (KELLY, 1963, MARTIN, 1968, apud JACOMINE, 2004).

As interfaces matriz-precipitado podem ser classificadas em três grupos: interface coerente, semicoerente e incoerente. Uma interface coerente ocorre

quando a estrutura cristalina e o parâmetro de rede da fase precipitada são parecidos com os da matriz que o gerou (Figura 14-a). A precipitação da fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma'$ ) em superligas de níquel é deste tipo, onde as partículas de  $\gamma'$  são nucleadas em orientações cristalográficas paralelas às da matriz. Precipitado semicoerente implica que a proximidade não é grande o suficiente e por isso discordâncias formam-se nas interfaces. Ocorrem em precipitados  $\theta'$  no sistema Al-Cu (Figura 14 – b). As interfaces não coerentes ocorrem em estruturas onde o contorno entre matriz e precipitado apresenta grandes distorções em relação à estrutura da matriz (Figura 14 – c). Como exemplo deste tipo de interface, cita-se a fase  $\theta$  no sistema Al-Cu (MARTIN, 1998, apud JACOMINE, 2004).

Figura 14 - Interfaces precipitado-matriz. (a) Precipitado totalmente coerente, (b) precipitado parcialmente coerente mostrando discordâncias na interface e (c) precipitado não coerente.



Fonte – Martin (1998, apud JACOMINE, 2004).

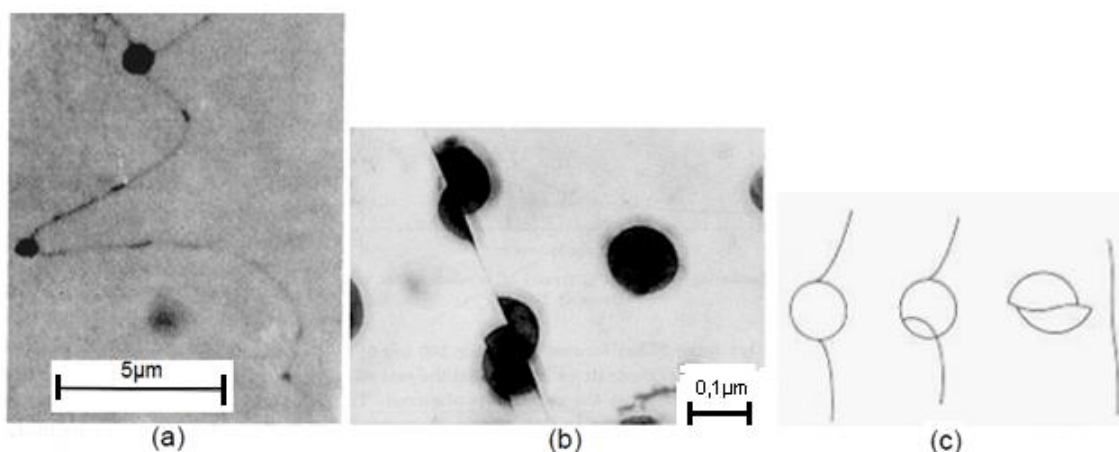
O endurecimento por precipitação de um sólido supersaturado apresenta a seguinte sequência de estágios evolutivos: solução sólida supersaturada, zonas de Guinier e Preston (GP), precipitado intermediário e precipitado de equilíbrio (MARTIN, 1998, apud JACOMINE, 2004). As zonas de Guinier e Preston são definidas como sendo regiões totalmente coerentes com a matriz onde, devido à sua formação, a liga tem normalmente a sua resistência mecânica aumentada.

Um fator que contribui para este endurecimento é a presença de deformações geradas pela presença de uma interface coerente com a matriz. A

formação de um precipitado intermediário envolve a perda parcial desta coerência e o precipitado de equilíbrio é totalmente incoerente.

Como mencionado anteriormente, a interação entre precipitados e discordâncias é um fator preponderante sobre as modificações das propriedades mecânicas no endurecimento por precipitação. Quando uma discordância encontra um precipitado em seu plano de movimentação: ele pode bloquear a discordância (Figura 15-a), a discordância pode cisalhar essa partícula (Figura 15 b e c) ou contorná-la (Figura 16), mudando seu plano de escorregamento, ou ainda, envolver essa partícula (Figura 17, 18 e 19), deixando ao seu redor, um anel de discordância (CAHN, 1977, apud JACOMINE,2004).

Figura 15 - (a) Discordâncias em MgO barradas em partículas finas (provavelmente de magnésio). Cisalhamento de precipitados por discordâncias: (b)  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ ) em uma liga Ni- 19%Cr-6%Al envelhecida por 540h a 750°C e deformado de 2% e (c) desenho esquemático ilustrando o mecanismo de corte de um precipitado por uma discordância.



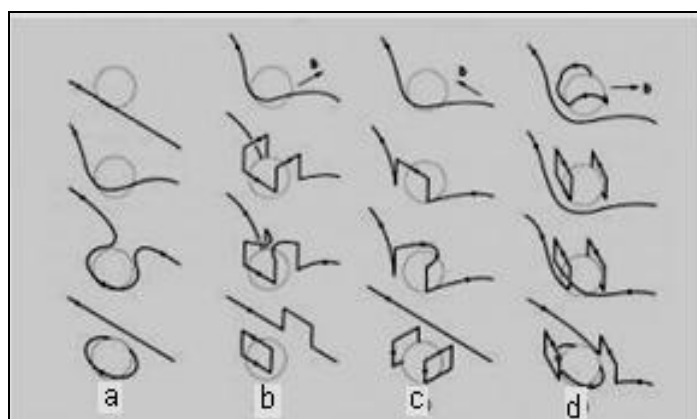
Fonte - Gletter; Hornbogen (1965, apud JACOMINE, 2004).

Evidentemente que, para a execução de tais processos, uma parcela de energia é gasta. Para que uma discordância consiga cisalhar uma partícula, uma quantidade mínima de energia deve ser fornecida (Figura 15 b e c). Essa energia foi calculada por Kelly e Fine (1957), sendo este valor em torno de  $100\text{ergs/cm}^2$ ,

quando uma discordância encontra uma zona GP. No caso de uma partícula totalmente incoerente, essa energia é de  $1000 \text{ ergs/cm}^2$ .

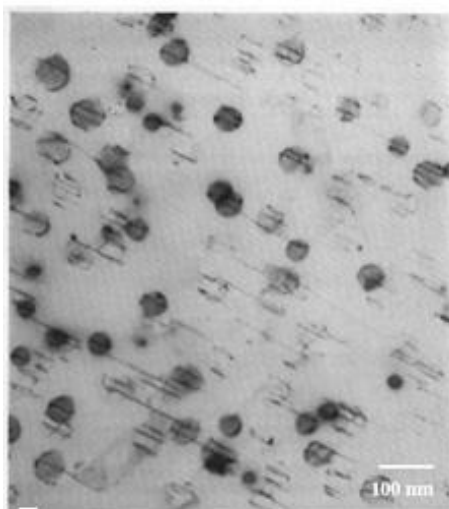
Uma discordância pode desviar-se de uma partícula por escalada (*climbing*) ou por deslizamento cruzado (*cross-slipping*) (Figura 16). A tensão mínima para que isto ocorra decresce significativamente com a temperatura (CAHN, 1977, apud JACOMINE, 2004).

Figura 16 - Movimentação de discordâncias devido à presença de um precipitado:  
(a) sem escorregamento e (b), (c), (d) com escorregamento.



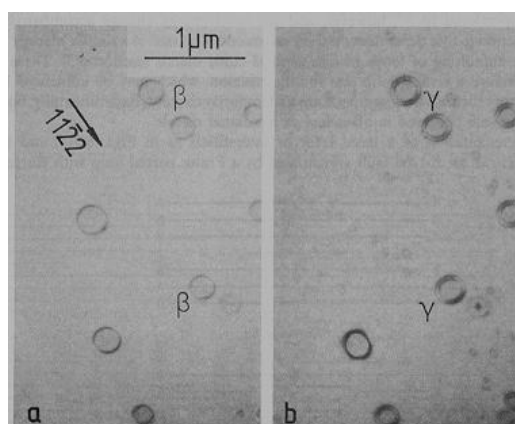
Fonte - Harsch; Humphreys (apud JACOMINE, 2004).

Figura 17 - Discordâncias envolvendo partículas precipitadas de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  em austenita após uma pequena deformação plástica em altas temperaturas. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).



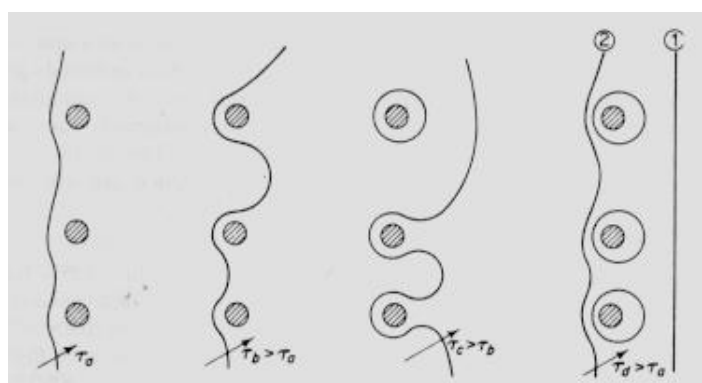
Fonte - Singhal; Martin (1963, apud JACOMINE, 2004).

Figura 18 - Discordâncias circundando precipitados em zinco; a) antes da deformação plástica e (b) após a aplicação de esforços, MET.



Fonte - Eyre ; Smallman (1966 apud SADE, 2005).

Figura 19 - Representação esquemática do mecanismo de formação de anéis de discordância no contorno dos precipitados.



Fonte - Martin (1968 apud, SADE 2005).

Os mecanismos de endurecimento por precipitação estão intrinsecamente ligados aos mecanismos de difusão. A precipitação somente ocorre por processos difusionais. Por isso, algum conhecimento de difusão é necessário para o entendimento deste assunto.

A difusão pode ser considerada como um movimento de átomos no interior de um sistema material, induzido pelo movimento de vibração dos mesmos, podendo provocar um transporte efetivo de massa (SANTOS, 2006). No interior dos sólidos, a difusão ocorre por movimentação atômica (no caso de metais), de cátions e ânions

(no caso de cerâmicas) e de macromoléculas (no caso de polímeros). Para ocorrer a movimentação de átomos são necessárias duas condições:

- a) Deve existir um espaço livre adjacente ao átomo;
- b) O átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas que o une a seus átomos vizinhos e então causar uma distorção no reticulado cristalino durante seu deslocamento. (SANTOS, 2006)

A constante de proporcionalidade é denominada coeficiente de difusão  $D$  e é dependente tanto do soluto como do meio no qual se dissolve.

A lei de Fick afirma que a densidade de partículas é proporcional ao gradiente de concentração, conforme equação 2:

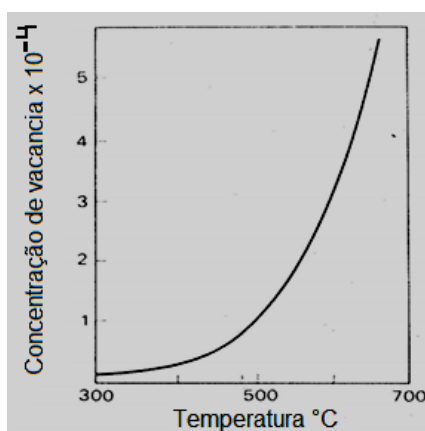
$$J = -D \frac{d \text{conc}}{dx} \cdot A \quad (2)$$

Onde:  $J$  é o fluxo de massa por unidade de tempo que atravessa a área  $A$  e conc é a concentração da substância difundida a uma distância  $x$  de um plano de referência. Sabe-se, que o mecanismo difusional que ocorre em soluções substitucionais é, preferencialmente, o de migração de vacâncias. A concentração de vacâncias a temperatura  $T$  pode ser escrita como na equação 3 (MARTIN, 1998, apud JACOMINE, 2004).

$$C_v = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (3)$$

Onde  $S_f$  e  $E_f$  são, respectivamente, a entropia e a energia de ativação para a formação de vacâncias, e  $k$  a constante de Boltzman equivale a  $1,987 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ . K. A expressão para entropia,  $\exp\left(\frac{S_f}{k}\right)$  é usualmente tratada como uma constante entre 1 e 10 (Martin, 1968, apud JACOMINE, 2004). O número de vacâncias aumenta rapidamente com a elevação da temperatura conforme figura 20.

Figura 20 - Aumento do número de vacâncias com a elevação da temperatura no alumínio.



Fonte - Bradshaw e Pearson (1957, apud JACOMINE, 2004).

A probabilidade de um átomo mudar de posição com a sua vizinhança dependerão de dois fatores:

- (a) A probabilidade de estar vazia posição a ser ocupada.
- (b) A probabilidade de o átomo ter adquirido energia de ativação para a migração ( $E_m$ ).

No caso da autodifusão, o coeficiente pode ser expresso pela equação 4.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = D_0 \exp\left[-\frac{(E_f + E_m)}{kT}\right] \quad (4)$$

Onde:  $D_0$  é uma constante envolvendo a frequência atômica de vibração e  $(E_f + E_m) = (-Q)$  é a energia de ativação para a autodifusão.

Dados da literatura mostram valores de  $Q$  para metais puros e ligas, nos quais os menores valores são observados para as ligas. Isto sugere que vacâncias estão associadas preferencialmente a átomos dissolvidos. Este fato aumenta a concentração efetiva de vacâncias próximas a átomos dissolvidos, fazendo com que a taxa de movimentação média seja aumentada, apesar da velocidade de migração das vacâncias ser reduzida. Como o tratamento térmico de endurecimento por precipitação de ligas se baseia na solubilização obtida por



têmpera, isso tem como efeito a retenção, em baixas temperaturas, de uma concentração de vacâncias que existia na temperatura de solubilização. A formação de zonas GP em ligas, a baixas temperaturas de envelhecimento, ocorre a taxas de sete a oito vezes maiores do que a esperada pela extrapolação de dados de difusão a altas temperaturas (CAHN, 1977, apud JACOMINE, 2004). Em geral, o tratamento térmico de endurecimento por precipitação promove a formação de precipitados de fases distintas para temperaturas distintas.

#### 4.4.6 Endurecimento pelos *whiskers*

É possível diminuir-se a densidade de discordâncias do material e conseguir-se maior resistência mecânica de materiais como usado na confecção dos chamados *whiskers* (conjunto de uma matriz e de uma ou mais fases constituintes na forma de partículas). Estes materiais consistem de fios extremamente finos, com diâmetro da ordem de poucos micrômetros, geralmente na forma de monocristais. (SADE, 2005).

Existem várias técnicas para a produção de *whiskers*: crescimento induzido por tensão, por deposição de vapor, por reação com fase gasosa, eletrolítico, a partir de solução e unidirecional de eutéticos (REED-HILL, 1982, apud SADE, 2005).

Em termos de engenharia, os *whiskers* têm diversas aplicações nos materiais compósitos, mas a grande maioria dos materiais usa o método de endurecimento por bloqueio das discordâncias. A tabela 1 mostra a resistência mecânica de alguns *whiskers* em comparação com materiais comuns.

Tabela 1 – Tensão limite de resistência à tração mecânica de materiais metálicos na temperatura ambiente

Material	Resistência Mecânica (GPa) <i>whiskers</i>	Resistência Mecânica (GPa) Material comum
Ferro	12,6	0,3
Cobre	2,0	0,2

Fonte - Cândido (2005, apud SADE, 2005).

#### 4.4.7 Transformação martensítica

A contribuição para o endurecimento devido à transformação martensítica consiste na fina estrutura de maclação desenvolvida ou elevada densidade de discordâncias produzidas ( $10^{12}$  a  $10^{13}/\text{cm}^2$ ). Quando a temperatura de um metal capaz de sofrer uma reação martensítica é reduzida, passando por uma temperatura de equilíbrio que separa os intervalos de estabilidade das duas diferentes fases, a energia livre do sistema metálico diminui quando ele passa de uma fase estável em alta temperatura para outra estável em baixa temperatura. Essa variação de energia livre é a força motriz para a reação martensítica que ocorrerá quando a temperatura do sistema diminui (SOUZA,1982 apud SADE,2005)

### 4.5 Recobrimento autocatalítico de NiP

#### 4.5.1 Descrição do processo de recobrimento autocatalítico de NiP

Os recobrimentos autocatalítico ou químicos recebem essa denominação em decorrência do processo de deposição, ocorrer sem a necessidade de corrente elétrica (HUANG, 2003, apud NEIVA, 2008). A reação de catálise ocorre na superfície do metal (substrato), em determinadas condições de pH e temperatura que propiciam a reação química no qual os íons metálicos presentes na solução são reduzidos e depositados. A dinâmica da deposição (MATSUBARA et al, 2002, apud JACOMINE, 2004) avaliou os instantes iniciais da deposição dos revestimentos NiP por meio de micro balança de cristal de quartzo, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão. Os autores encontraram 4 estágios de deposição dos revestimentos de NiP.

- a) um período de incubação.
- b) um período de aceleração da deposição, no qual as taxas de deposição são significativamente aumentadas.
- c) um período de desaceleração da deposição.
- d) um período de estabilização, onde as taxas de deposição se tornam constantes.

Matsubara et al (2004, apud, JACOMINE, 2004) relatam que, nos instantes iniciais da deposição, os núcleos apresentam como ilhas em formato semiesférico. Eles estimaram, ainda, um aumento substancial na área superficial desses núcleos durante o período de aceleração (quase 3 vezes maior que no início da deposição) e a sua subsequente estabilização no período de desaceleração

A agitação do banho pode alterar as características do depósito. Yang et al, (apud JACOMINE, 2004) verificaram que a utilização de ultrassom afeta significativamente a taxa de deposição (pode aumentar em até 30%). A microdureza do depósito foi aumentada em cerca de 10% e a quantidade de fósforo foi reduzida de 10,5 para 8,4%.

No que tange aos substratos, somente alguns metais catalisam a deposição do níquel químico. Dentre esses, pode-se citar o ferro, aços-carbono, ferros fundidos, ligas de alumínio, cobre, latões, bronzes, aços inoxidáveis, aços de alta liga e ligas de alto níquel (ABBOTT, 1996, apud JACOMINE, 2004).

Porém, sua deposição pode ser iniciada em metais não catalíticos por meio de certas técnicas (BRENNER, 1947, apud JACOMINE, 2004). Normalmente, estas técnicas incluem a deposição de um filme fino de paládio ou cobre sobre a superfície a ser revestida. A seguir, inicia-se a deposição do níquel. Além disso, o níquel químico pode ser depositado também em vidros e plásticos (BAEYENS, 1953; BRENNER, 1954, apud JACOMINE, 2004).

No revestimento de plásticos, a superfície deve apresentar uma rugosidade elevada para melhorar a ancoragem do revestimento no substrato. Os depósitos de níquel químico possuem, usualmente, teores de fósforo que variam de 2 a 12%, podendo chegar a valores mínimos de 1,5% e valores máximos de 33%P. O percentual de fósforo afeta diretamente a dureza e a resistência à corrosão. Os depósitos com maior teor de fósforo possuem maior resistência à corrosão, porém uma menor dureza (ABBOTT, 1996, apud JACOMINE, 2004).

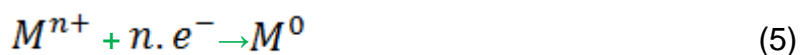
O preparo da superfície a ser recoberta (procedimento de limpeza), é de vital relevância para redução de contaminantes o que possibilita uma maior adesão do recobrimento (SARRET, 2005, apud JACOMINE, 2004).

Outros fatores que afetam a aderência incluem a dureza do substrato, espessura do filme e propriedades intrínsecas dos filmes depositados (ICHIMURA, 2005, apud JACOMINE, 2004).

#### 4.5.2 Solução química para deposição de NiP

Diversas reações químicas foram propostas para descrever o processo de deposição níquel-fósforo autocatalítico (APACHITEI, 1998).

A reação básica da química que descreve genericamente o processo de deposição autocatalítica parte da redução de um íon metálico ( $M^{n+}$ ), no qual o metal reduzido  $M^0$  fica aderido à superfície (equação 5). Nota-se, portanto, que para ocorrer à deposição química é necessário que uma fonte de elétrons esteja presente de alguma forma na solução ou na superfície do metal, o que se obtém com uma reação de oxidação do tipo equação 6.



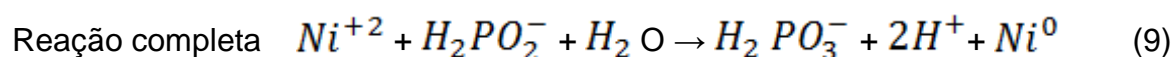
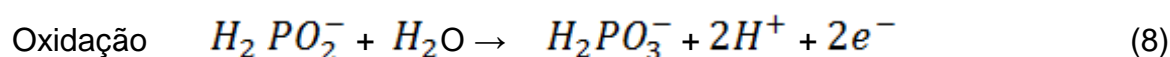
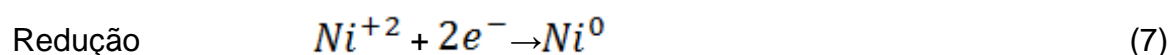
Onde "red" é o agente redutor e "ox" é o produto de sua oxidação.

Outra característica da deposição química espontânea está no fato de que a superfície deverá ser preparada, ou seja, antes do recobrimento a amostra deverá ser submetida a um procedimento de limpeza (WANG, 2004, apud NEIVA, 2005), caso contrário, ocorrerá uma deposição seletiva em regiões catalíticas devido à necessidade de transporte de elétrons para que ocorra a deposição.

Além do sal que fornece os íons metálicos e do agente redutor, toda solução de deposição espontânea possui agentes complexantes com a função de ligantes (BASKARAN, 2005, apud NEIVA, 2008), responsáveis pela manutenção dos íons

metálicos em solução. Esses têm a função de facilitar a dissolução de outros componentes como estabilizantes, surfactantes e outros agentes com funções auxiliares no processo químico, para que o filme apresente características específicas, de acordo com a necessidade de cada aplicação particular.

No caso específico da deposição de níquel, os íons do metal da reação de redução são obtidos pela dissociação de um sal, usualmente cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) ou sulfato de níquel ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4$ ) e o agente redutor mais usado é o hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), resultando nas reações mostradas abaixo, equações 7, 8 e 9:



Um dos pontos importantes na reação química é a dissociação do átomo de hidrogênio, presente no agente redutor, acompanhada da formação do íon (no caso acima, o radical  $\text{H}_2\text{PO}_3^{-}$ ). Essa reação parcial resulta na formação de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) durante a deposição, o que, dependendo da velocidade da reação, pode fazer com que o filme incorpore o gás em seu interior provocando a fragilização do mesmo e comprometendo a aderência do recobrimento. (ASM, 1994, apud NEIVA, 2008).

#### 4.5.3 Recobrimento autocatalítico de NiP para contatos elétricos

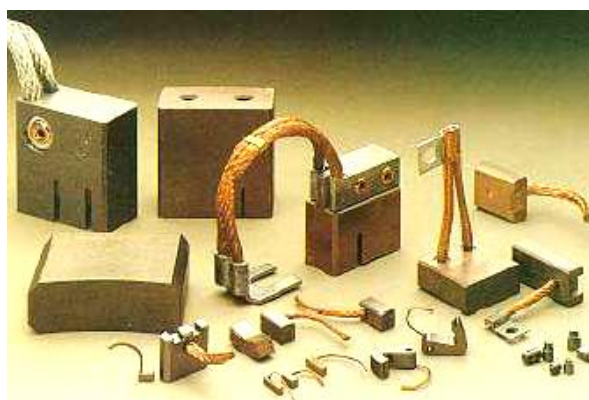
Os recobrimentos autocatalítico de NiP são muito importante nas indústrias de dispositivos eletrônicos e de semicondutores devido à sua excelente resistência a corrosão, soldabilidade, estabilidade térmica e propriedades elétricas (HANDEL, 2001, apud NEIVA, 2008). Os produtos da corrosão interferem na passagem de corrente elétrica prejudicando a relação elétrica das superfícies de contato que são geralmente recobertas para impedir (ou pelo menos para minimizar) a formação

desses produtos corrosivos. Embora a razão preliminar para recobrir os contatos elétricos seja aumentar a resistência à corrosão, de forma alguma essa é a única razão. Alguns recobrimentos são usados para aumentar a dureza do metal e para melhorar a resistência ao desgaste (DIJK, 2004, apud NEIVA, 2005).

A aplicação em desgastes por deslizamento, redução da lubricidade e fricção da superfície de contato é um fator chave, a condutividade elétrica também é muito importante, bem como a soldabilidade, pela importância em unir um contato a uma placa de circuito. A figura 21 mostra aplicações do recobrimento NiP que podem ser usados em vários tipos de contatos elétricos.

Como a taxa de transferência de cargas no semiconductor é menor do que nos metais, haverá possivelmente uma maior dificuldade na adesão dos filmes o que também pode influir na textura do filme depositado. (MORRISON, 2003, apud NEIVA, 2005).

Figura 21 - Aplicações do recobrimento de NiP em contatos elétricos.



Fonte - Mecânica (2011).

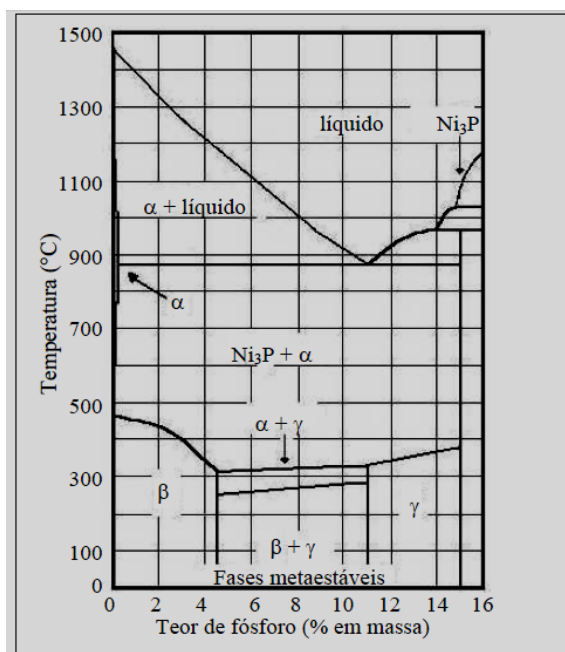
#### 4.6 Estrutura de recobrimento de NiP

Os revestimentos de NiP na condição como depositado não se encontram no seu estado de equilíbrio, podendo conter fases cristalinas inclusive, nanocristalinas e fases amorfas (ASM, 1994; KEONG, 2003).

O percentual de fósforo exerce uma influência na evolução de fases dos recobrimentos submetidos a tratamentos térmicos (TT). O aumento do percentual de fósforo em peso no recobrimento de NiP aumenta a porcentagem de fosfetos, o que, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases metaestável de NiP demonstrado na figura 22, é razoável que aconteça

A figura 22 mostra um diagrama de equilíbrio de fases  $\beta$  para o sistema NiP. A fase  $\beta$  é uma fase estável e cristalina, cúbica de face centrada (CFC), uma solução sólida de níquel e fósforo que pode reter até 4,5%P em solução. A fase  $\gamma$  é uma fase metaestável e amorfa que aparece entre 11 e 15%P.

Figura 22 - Diagrama de equilíbrio de fases NiP metaestável e domínio das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .



Fonte - ASM (1994, apud SADE, 2005).

Uma liga NiP eutética, portanto com 11% em peso de fósforo inicia sua solidificação a cerca de 890°C, com a formação simultânea das fases Ni ( $\alpha$ ) e Ni<sub>3</sub>P. A fase Ni ( $\alpha$ ) é uma fase cristalina CFC, uma solução sólida de níquel e fósforo com até um máximo de 0,17%P. A fase Ni<sub>3</sub>P de fosfetos de níquel, como depositado é amorfa. Prosseguindo o resfriamento, a cerca de 360°C, formam-se as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Com o abaixamento da temperatura, a 290°C ocorre a transformação de  $\alpha$  em  $\beta$ . Na temperatura ambiente, na condição como depositado estão presentes as fases  $\beta$  e  $\gamma$ .

A solidificação das ligas hipoeutéticas, com teor de fósforo entre 4,5-11% em peso, a partir da fase líquida, inicia-se com a formação dos cristais de níquel  $\alpha$ . Prosseguindo o resfriamento, a cerca de 890°C formam-se os fosfetos de níquel na matriz de níquel  $\alpha$ . Com o abaixamento da temperatura em torno de 330°C formam-se as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ . Com o abaixamento da temperatura, a 250°C, ocorre a transformação de  $\alpha$  em  $\beta$ . Na condição como depositado duas fases estão presentes:  $\beta$  e  $\gamma$ .

A solidificação de ligas hipereutéticas, com teor de fósforo entre 11-14% em peso, a partir da fase líquida, inicia-se com a formação de fosfetos. Prosseguindo o resfriamento, a cerca de 890°C formam-se os cristais de níquel  $\alpha$ . Com o abaixamento da temperatura a partir de 380°C os fosfetos de níquel e a fase  $\alpha$  se transformam na fase  $\gamma$ . Na temperatura ambiente somente a fase  $\gamma$  está presente.

Os depósitos, em geral, podem conter tensões internas, trativas ou compressivas, que estão relacionadas com a ductilidade desses recobrimentos. Altas tensões internas trativas promovem fragilidade. As tensões internas compressivas determinam recobrimentos mais flexíveis. Os recobrimentos químicos com fases  $\beta$  e  $\gamma$  (%P em peso entre 4,5 e 11%) possuem valores mais baixos de ductilidade do que os recobrimentos apenas com a fase  $\beta$  (%P em peso < 4,5%) e aqueles apenas com a fase  $\gamma$  (%P em peso > 11%) (JACOMINE,2004).

As tensões internas de compressão reduzem a porosidade e melhoram a aderência do recobrimento ao substrato (ABBOTT, 1996, apud JACOMINE, 2004). Por outro lado, as tensões trativas comprometem tanto os recobrimentos, devido à geração de defeitos, como também a resistência à corrosão (KERR, 1997, apud SADE,2005).



A presença de determinados agentes complexantes no banho químico pode gerar tensões residuais nos depósitos. Por exemplo, ácido láctico promove baixas tensões compressivas, ao passo que a presença de ácido acético gera tensões trativas.

Em estudos recentes, Chen et al, (2003, apud SADE, 2005) observaram que as soluções formuladas com elevado pH aumentaram significativamente as tensões internas dos revestimentos NiP. Eles verificaram também, que o envelhecimento destes revestimentos a 190°C por 170 horas não causam modificações na estrutura cristalina nem nas tensões internas.

## **4.7 Características dos recobrimentos de NiP**

### **4.7.1 Dureza**

A dureza de um material é um conceito relativamente complexo de definir, originando diversas interpretações. Num bom dicionário, dureza é qualidade ou estado de duro, rijeza. Duro, por sua vez, é definido como difícil de penetrar ou de riscar, consistente, sólido. Essas definições não caracterizam o que é dureza para todas as situações, pois ela assume um significado diferente conforme o contexto em que é empregada (SOUZA, 1982 apud, JACOMINE, 2004).

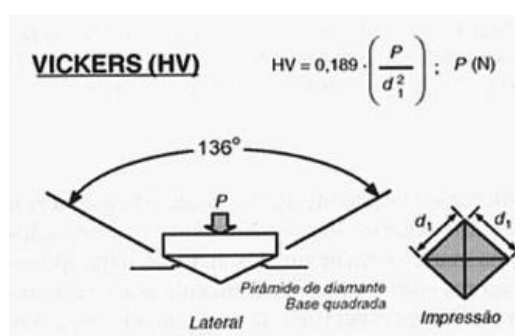
É importante destacar que, apesar das diversas definições, um material com grande resistência à deformação plástica permanente e a tração também terá alta resistência ao desgaste, alta resistência ao corte e será difícil de ser riscado. Os ensaios de dureza são realizados com maior frequência do que qualquer outro ensaio mecânico, pois são simples, mais baratos e não comprometem funcionalmente a peça ensaiada (CHANG et al., 1976 apud JACOMINE, 2004).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura técnica no que se refere à dureza dos revestimentos NiP. Todavia, propriedades, tais como: tenacidade à fratura, módulo de elasticidade, alongamento, etc. são pouco abordadas. Os

ensaios de dureza Knoop que analisa a microdureza dos revestimentos NiP são normalmente realizados com aplicação de baixas cargas (até 2N), possibilitando a análise dos efeitos de parâmetros de produção sobre esta propriedade. (JACOMINE, 2004).

O ensaio de dureza Vickers foi introduzido em 1925 por Smith e Sandland que procura medir a deformação permanente. O nome deriva da Companhia Vickers Armstrong Ltda, a fabricante das máquinas. Essa técnica é empregada amplamente em trabalhos de pesquisas porque fornece uma escala contínua de dureza para uma determinada carga, podendo determinar a dureza de diversos materiais, desde muito macios, com dureza Vickers correspondente a 5, até materiais extremamente duros com dureza Vickers superiores a 2000. O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com o ângulo de vértice de  $136^\circ$  conforme figura 23. A razão geométrica entre a profundidade de penetração e a diagonal da impressão é cerca de 1/7 (SOUZA, 1982 apud SADE, 2005). As cargas aplicadas podem variar de 1 a 120kgf.

Figura 23 - Impressão do penetrador de diamante.



Fonte - Ebah (2013)

Para calcular o valor da dureza Vickers, ambas as diagonais da penetração são medidas, e a média destes valores é usada na equação 7 para a determinação do valor HV.

O valor da dureza com a Pirâmide de Diamante de Vickers é a carga aplicada (em kgf) dividida pela área da superfície da impressão (em  $\text{mm}^2$ ).

$$HV = \frac{2F \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \cong 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

Onde:

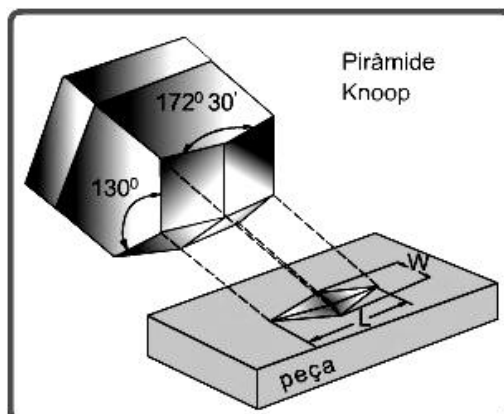
- $F$  = é a carga em kgf
- $d$  = é a media aritmética das diagonais, (d1 e d2) em mm
- $HV$  = é a dureza Vickers

O ensaio de microdureza Knoop foi introduzido em 1939 pelo American National Bureau of Standards. A microdureza Knoop utiliza um penetrador em forma de pirâmide alongada, que produz uma impressão, tendo uma relação diagonal menor/diagonal maior, w/l, de aproximadamente 0,1406. A profundidade de penetração é cerca de 1/30 da diagonal maior.

O termo microdureza usualmente se refere a endentações estáticas provocadas por cargas menores que 1kgf. O penetrador pode ser a pirâmide de diamante Vickers ou a pirâmide alongada de Knoop. O procedimento de teste é muito semelhante ao do teste padrão Vickers, porém feito numa escala microscópica, com instrumentos de precisão mais alta. Quanto menor a carga aplicada, maior o grau de acabamento superficial necessário. Este procedimento permite medir durezas de constituintes de ligas, ou de cristais simples. Os recobrimentos de NiP com espessura de 15µm podem ser avaliados utilizando-se cargas de até 10gf com grande precisão (SADE, 2005).

A área de impressão Knoop é aproximadamente 15% da área da impressão Vickers com a mesma carga. A profundidade de penetração do penetrador é aproximadamente 63,5% da profundidade de penetração do penetrador Vickers. Ensaio apropriado para regiões muito finas de camadas depositadas ou endurecidas, assim como, durezas de materiais extremamente frágeis como vidro e tintas. A carga varia desde poucos gramas até 1kgf e é aplicada durante 15 segundos (CÂNDIDO, 2003, apud SADE, 2005). O penetrador Knoop é um diamante em forma piramidal, conforme figura 24.

Figura 24 - Impressão do penetrador Knoop.



Fonte – Ebah (2013)

A profundidade da penetração é de aproximadamente 1/30 do seu comprimento. Para a determinação da dureza Knoop, somente a diagonal maior da impressão é medida e usada na fórmula abaixo para o cálculo da dureza Knoop (HK). O número de dureza Knoop (HK) é a razão entre a carga aplicada no penetrador  $P$  (kgf) e a área projetada não recuperada  $A$  (mm<sup>2</sup>), dada pela equação 8.

$$HK = \frac{F}{A} = \frac{F}{CL^2} \quad (8)$$

Sendo:

- $F$  = é a carga aplicada em kgf
- $A$  = é a projeção da área não recuperada da penetração em mm<sup>2</sup>
- $L$  = é o comprimento medido da diagonal maior da impressão em mm
- $C = 0,07028$  = é a constante do penetrador, relacionando a área projetada da penetração ao quadrado do comprimento da diagonal maior.
- O número de dureza Vickers ou Knoop é expresso em GPa no Sistema Internacional de Unidades (SI), sendo: 1kgf/mm<sup>2</sup> = 0,00981GPa.

A figura 25 mostra um durômetro universal, com ponteira de diamante. O tipo de dureza medida depende do penetrador empregado.

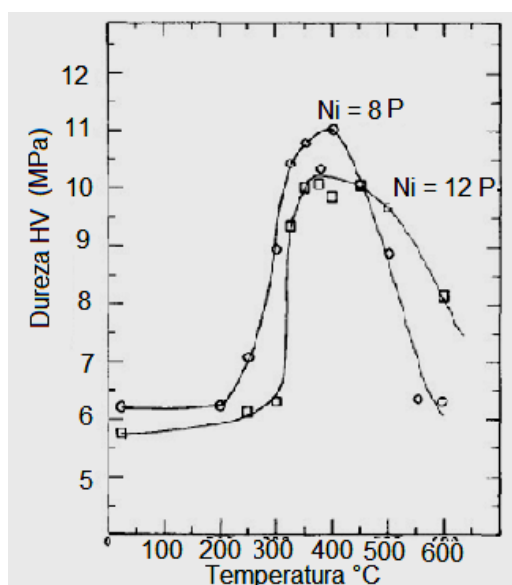
Figura 25 - Durômetro para ensaio de dureza com ponteira de diamante.



Fonte – Mitutoyo (2011).

Gawne e Ma (1987 apud JACOMINE, 2005) analisaram o comportamento de revestimentos Ni-8,5%P e Ni-12%P na condição como depositado e tratados termicamente. Os resultados obtidos são apresentados na figura 26. As amostras não tratadas termicamente, obtiveram valores de durezas da ordem de 6 GPa. Nota-se que os valores de dureza não variaram significativamente para revestimentos tratados a baixas temperaturas. Variações significativas somente puderam ser observadas para amostras tratadas a temperaturas acima de 200°C. Os revestimentos tratados a aproximadamente 400 °C por uma hora apresentaram os maiores valores de dureza (entre 9,5 e 11 GPa). Os tratamentos térmicos realizados a temperaturas superiores a esta apresentaram uma diminuição considerável nos valores de microdureza. Os resultados de microdureza em amostras tratadas em temperaturas inferiores a 450°C mostraram, que os revestimentos Ni-8%P têm durezas superiores aos das amostras revestidas com Ni-12%P. Acima de 450°C as amostras com 12%P apresentaram valores de microdureza superiores aos das amostras com 8%P. A figura 26 demonstra o efeito da temperatura de tratamento térmico de endurecimento por precipitação na dureza de revestimento de Ni-8,5%P e 12%P com um tempo de aquecimento de 1 h. (GAWNE; MA, 1987, apud SADE, 2005).

Figura 26 - Efeito da temperatura do tratamento térmico de endurecimento por precipitação.

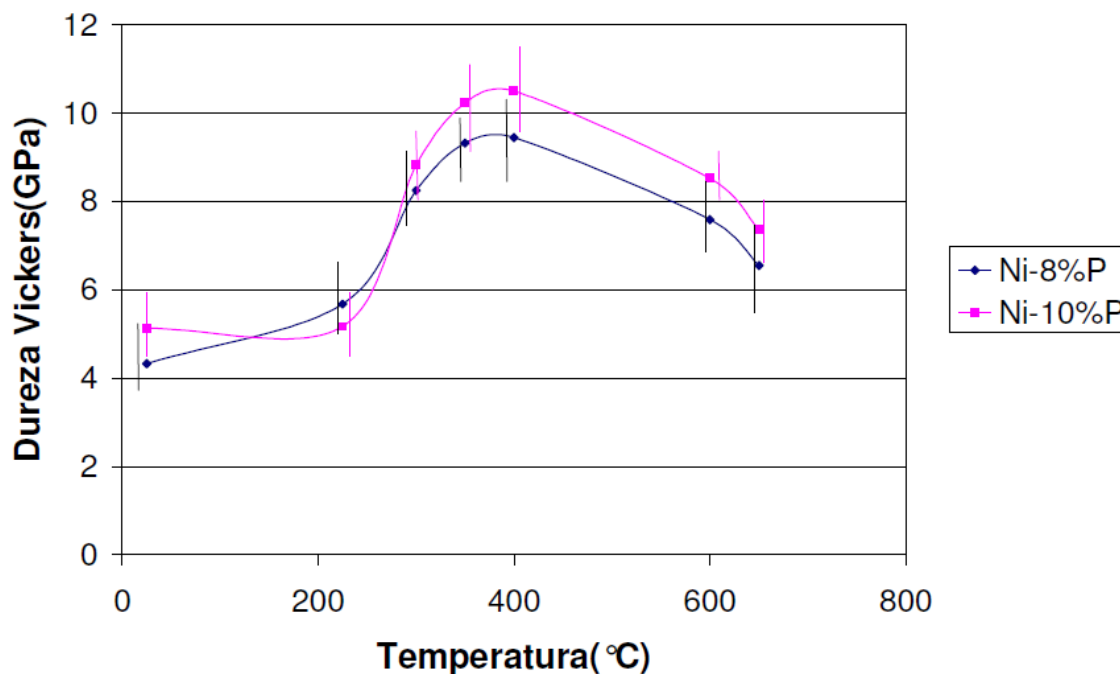


Fonte – Gawne e Ma (1987, apud SADE, 2005).

Resultados similares aos obtidos por Gawne e Ma foram encontrados por Kumar e Nair (1996). Eles identificaram também um forte aumento da dureza para temperaturas acima de 200°C, com um máximo a 400°C. Os valores nominais de dureza obtidos por Kumar e Nair foram inferiores aos obtidos por Gawne. Todavia, estes autores utilizaram revestimentos com menores teores de fósforo (Ni-6,8%P).

Os resultados apresentados por SADE (2005) mostram, também, que a dureza dos recobrimentos Ni-P aumenta desde a condição como depositado, a 25°C até 400°C, devido a cristalização das fases presentes de níquel  $\beta$  e fosfetos. A partir de 400°C com o coalescimento dos precipitados a dureza diminui até 650°C, na região de superenvelhecimento. Com o acréscimo da temperatura de tratamento térmico, acima de 300°C, verifica-se que a dureza dos recobrimentos com 10% de fósforo é maior do que aqueles com 8% de fósforo e isso se deve, principalmente ao aumento do teor de fósforo que acarreta maior formação de fosfetos e maior precipitação (figura 27).

Figura 27 - Variação de dureza Vickers (GPa) de recobrimentos de Ni-8% de P e Ni-10% de P com temperatura de tratamento térmico de precipitação por 60 min.



Fonte – Sade ( 2005).

#### 4.7.2 Métodos de medida de adesão

O termo adesão é proveniente de forças interfaciais trativas que existem entre superfícies em contato. A norma ASTM (*Association Society for Testing of Materials*) define adesão como sendo, “a condição em que duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais, ou seja, forças de valência, ancoragem mecânica (forças interatômicas) ou ambas”. Estas forças de valência podem ser forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, ou forças de ligações químicas, que são efetivas através da interface recobrimento/substrato. A adesão pode ocorrer por um dos seguintes processos (SANTOS, 2009):

- A. **Ancoragem mecânica.** Acontece entre camadas interfaciais cujos substratos possuam superfícies ásperas e porosas. O filme de material depositado flui para os poros ou aspereza da superfície, promovido pela molhabilidade do filme. Este tipo de adesão depende das características físicas da combinação

de materiais, especialmente da tensão de cisalhamento, da plasticidade e do ângulo de contato.

- B. Formação de monocamadas.** A interface substrato/recobrimento caracteriza-se pela transição abrupta do filme para o substrato. Possui uma região de transição de 0,2 a 0,5nm. Este tipo de interface acontece quando praticamente não existe difusão e praticamente nenhuma reação química. Sendo a superfície do substrato supostamente densa, homogênea e lisa.
- C. Formação de compostos químicos.** Esta camada interfacial é caracterizada pela existência de uma camada quimicamente reagida entre o substrato e o filme. É resultado de uma reação química entre os átomos do filme e do substrato. Também podem ser influenciadas por gases residuais, oriundo do processo de recobrimento (*spray* a plasma, HVOF etc.). É mais comum entre compostos intermetálicos, ligas e ligações químicas como, óxidos e nitretos.
- D. Difusão.** A camada interfacial é caracterizada neste caso por uma gradual mudança da composição e concentração do filme no substrato. Isto requer pelo menos uma solubilidade parcial entre filme e substrato. Este tipo de ligação possui a vantagem de reduzir o stress mecânico dos coeficientes de expansão diferentes de materiais diferentes. De uma forma geral, estas ligações são obtidas por tratamentos térmicos após o recobrimento e pode ser uma forma de aumentar a adesão do recobrimento.
- E. Adsorção física.** Um filme atômico ao aproximar-se do substrato é primeiramente atraído e em seguida repelido (força eletrostática), até finalmente chegar a um estado de equilíbrio. As forças de atração entre níveis quantizados de elétrons que permaneceram intactos serão agrupadas pelas forças de Van der Waals. Sua contribuição, na adesão é em torno de 0,5 ev.
- F. Absorção química.** Acontece a partir de ligações fortes, onde elétrons são trocados ou permutados. Nas ligações químicas como as covalentes e iônicas, as ligações envolvidas são muito fortes, dependendo do nível dos elétrons transferidos. No caso das ligações covalentes e iônicas o resultado da ligação tende a ser frágil e no caso dos metais as ligações metálicas são



sempre produzidas (fraturas dúcteis). Sua contribuição energética também é da ordem de 0,5 até 10 eV

A força adesiva dos filmes determina a extensão com que eles se aderem ao substrato sobre cargas definidas. Esse aspecto é estratégico para a função a que se destina o filme, provendo maior durabilidade ao sistema recobrimento/substrato, de acordo com o uso específico. Uma avaliação qualitativa precisa dos métodos de medições das aderências de recobrimentos deve-se levar em consideração: a forma como foi desenvolvido o recobrimento e os procedimentos utilizados no sistema recobrimento/substrato antes, durante e depois do recobrimento; se o sistema recobrimento/substrato se enquadra no critério de aceitação de uso; e se é possível a reprodução, a comparação e a padronização, bem como a melhoria do método de recobrimento com determinada dureza e aderência (QUINI, 2011).

As técnicas de avaliação das adesões práticas podem ser distribuídas em três amplas categorias: os chamados métodos de nucleação, métodos mecânicos ou métodos diversos (QUINI, 2011).

Os chamados métodos de nucleação sondam a aderência no nível atômico ou molecular pelo rompimento das ligações atômicas individuais entre o sistema recobrimento/substrato, o que pode produzir defeitos lamelares. A energia de adesão experimental macroscópica é o somatório das forças atômicas individuais que, a princípio, podem ser relacionadas com a energia de adsorção dos átomos da monocamada superficial limpa ou original, em relação ao contato existente. Essa energia de adesão é complexa de se avaliar, e os componentes não são práticos (QUINI, 2011).

Já a aderência mecânica é determinada aplicando-se uma força sobre o sistema recobrimento/substrato. A contribuição mecânica para recobrimentos dependerá da maneira como a interface do sistema recobrimento/substrato se apresenta. O vetor força pode ser aplicado em relação à normal (reta perpendicular à superfície) ao plano superficial do sistema recobrimento/substrato ou paralelo a este, como nos testes de aderência por tração e cisalhamento, respectivamente. Ou

então, a força pode ser aplicada indiretamente por algum estímulo, como nos teste por penetração e delaminação por laser. Uma rugosidade elevada possibilita um melhor ancoramento do filme, bem como uma maior área de contato para ligações químicas entre o filme e o substrato. A avaliação da ancoragem mecânica de recobrimentos com fosfato de cálcio sobre substratos metálicos usados em implantes é um fator tão importante quanto à ocorrência de ligações químicas. Ambos os fenômenos são dependentes da forma de preparação do substrato (aumento da rugosidade, limpeza etc). O tratamento térmico também melhora a aderência criando uma interface difusa (QUINI, 2011).

#### 4.7.2.1 *Métodos de Arrancamento*

Dos métodos de avaliação da adesão, podem ser citados os métodos de arrancamento ou *lap shear e pull-off*. No teste *pull-off*, ou chamados métodos práticos, tem o teste da fita adesiva. Com o uso de uma fita aplica-se uma pressão sobre a superfície do recobrimento, a fita é puxada para se determinar a força de arrancamento do filme. A força de adesão máxima a ser avaliada deve ser inferior à tensão de ruptura da fita, restringindo o teste às camadas fracamente aderidas. Em outro teste por arrancamento, utilizam-se barras coladas ao corpo de prova (sistema substrato/recobrimento), ortogonalmente, com uma cola ou resina específica (por exemplo, epóxi, PMMA) e a seguir são aplicadas forças de tração normal à superfície. O método pode ser usado para se calcular a força de adesão na interface recobrimento/substrato num faixa bem mais elevada de adesão. Os testes arrancamento oferecem limitações pela complexidade da deformação, que pode misturar contribuições de deformação elástica e de forças de cisalhamento, pela dificuldade de um perfeito alinhamento das barras em relação às superfícies e pela uniformidade planar superficial, assegurando um carregamento interfacial uniforme. Existe ainda a possibilidade de uma sub ou superestimação dos valores de força de adesão, caso haja uma interação entre o cimento ou cola e o sistema a ser analisado, alterando assim os valores da força de adesão (QUINI, 2011).

Outro teste de arrancamento é o cisalhamento tangencial (*lap shear*). Nesta técnica, uma tensão de separação é aplicada paralela à interface entre o

recobrimento/substrato e a tensão de cisalhamento medida é a força tangencial por unidade de área, requerida para se romper à ligação entre o recobrimento e o substrato. Uma das principais vantagens do teste de cisalhamento sobre o teste por tração é evitar a deformação severa do substrato - o filme é aderido sobre uma superfície relativamente grande, assim, a tensão fica menos concentrada. Como consequência os resultados se aproximam mais da medida de tensão nominal (QUINI, 2011).

#### 4.7.2.2 *Método de Flexão*

No teste de aderência por flexão, um recobrimento aderido a um substrato com conhecida ductilidade sofre uma sollicitação mecânica uniforme e axial sobre as bordas e no centro, provocando um dobramento positivo do centro para as bordas. Tal dobramento provoca a fratura do contato interfacial recobrimento/substrato, que é possível de ser detectada por sensores acústicos numa carga crítica que corresponde, com tratamentos adequados, à tensão crítica de adesão na interface do sistema. Numa sollicitação de três pontos, uma flexão ocasionada por uma carga crítica sobre a amostra provoca uma fragilização do substrato de efeitos semelhantes ao do teste por risco, indicando assim a força de adesão do recobrimento no sistema recobrimento/substrato. De maneira semelhante, ocorre fragilização do substrato para múltiplos pontos de sollicitação, como no caso do teste de quatro pontos, aproximando-se os resultados dos valores de força de adesão dos testes do tipo tradicional. A fratura do recobrimento pelo teste por flexão pode advir de contribuições diversas, como: a presença de delaminação no sistema recobrimento/substrato devido a forças cisalhantes; a delaminação devido a defeitos do recobrimento (trincas, concentração de poros, não uniformidade da espessura do recobrimento, etc); e o mais importante - a superação da tensão crítica de coesão na interface (QUINI, 2011).

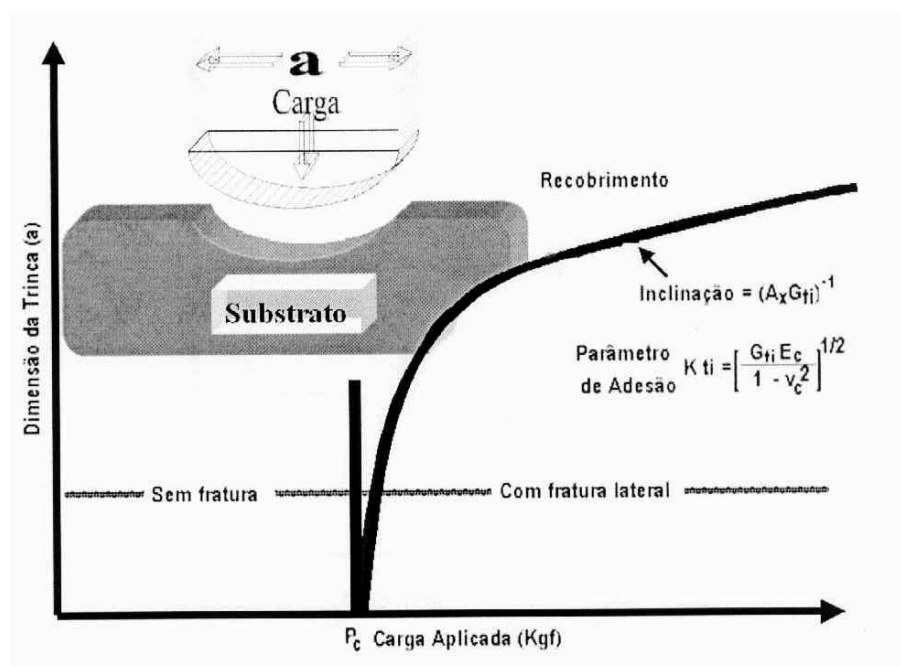
#### 4.7.2.3 *Método de penetração interfacial*

Neste método de penetração, uma trinca é introduzida mecanicamente na interface recobrimento/substrato por meio de um penetrador convencional (Vickers,

Rockwell C e Knoop). A resistência à propagação da trinca ao longo da interface é então usada como medida da aderência e pode ser relacionada com os parâmetros de resistência à fratura e espessura. O teste baseia-se na suposição de que a interface apresenta uma tenacidade menor em relação ao substrato e ao recobrimento, atuando como um local preferencial para a propagação da trinca durante a penetração. Quando a trinca não ocorre na interface, pode-se concluir então que ela é, no mínimo, tão tenaz quanto o substrato ou o recobrimento (RICKERBV et al., 1991). O teste de aderência por penetração requer a introdução de uma trinca mecanicamente estável na interface recobrimento/substrato, por meio de uma penetração como a usada num teste de dureza Vickers. O método de penetração envolve a medida de aderência pela resistência à propagação da trinca na interface recobrimento/substrato e que a trinca é caracterizada por um parâmetro de resistência à fratura ou por outro parâmetro de resistência. A força de adesão interfacial relacionada ao parâmetro de resistência à fratura é uma medida fundamental de aderência. O parâmetro de resistência é determinado pelas influências combinadas da resistência à fratura, dos defeitos e das tensões residuais dentro do filme. No teste, assume-se que a tenacidade da interface do sistema recobrimento/substrato será inferior ou igual a do recobrimento e a do substrato. Nessa consideração, a zona preferencial de início de trinca é a interface. Se a fratura não tiver lugar na interface, pode-se concluir que a dureza da interface é no mínimo tão elevada quanto à da camada mais fraca. É necessário fazer uma série de endentações na interface substrato/recobrimento. O comprimento médio da trinca estabelecida é determinado como função da carga de penetração (P). Existem diferentes equações que relacionam o comprimento da trinca com a carga de penetração aplicada, porém a interpretação dos resultados depende de como as tensões residuais, a espessura do recobrimento e a distribuição de defeitos interfaciais foram consideradas. Os parâmetros de aderência podem ser obtidos graficamente por regressão linear com o uso de coordenadas bi-log para representar a relação entre o comprimento da trinca (c) e a carga de penetração (P). As retas obtidas são função da espessura, da inclinação e da aderência interfacial. Quando as tensões residuais são removidas por meio de um tratamento térmico de recozimento apropriado, as retas se interceptam num ponto que corresponde à dureza aparente do sistema conjugado: recobrimento/substrato. Esse ponto

representa a carga crítica  $P$  necessária para produzir uma trinca na interface ou a aderência. Este valor independe da espessura do recobrimento e pode, então, ser considerado como o critério para representar a aderência do recobrimento ao substrato. A figura 28 mostra uma ilustração do teste de medição da força de adesão por meio de impressão sobre o recobrimento. A variação da trinca lateral é monitorada em função da carga e a tenacidade à fratura  $K_{1c}$  é calculada usando a parte linear da curva da carga de penetração versus comprimento da trinca, utilizando a equação apresentada na figura. Uma vantagem desta técnica de medida de força de adesão é que os parâmetros são relativamente insensíveis à dureza do substrato, quando comparados ao teste por risco.

Figura 28 - Ilustração do método a laser-acústico (métodos de carregamento por ondas de choque).



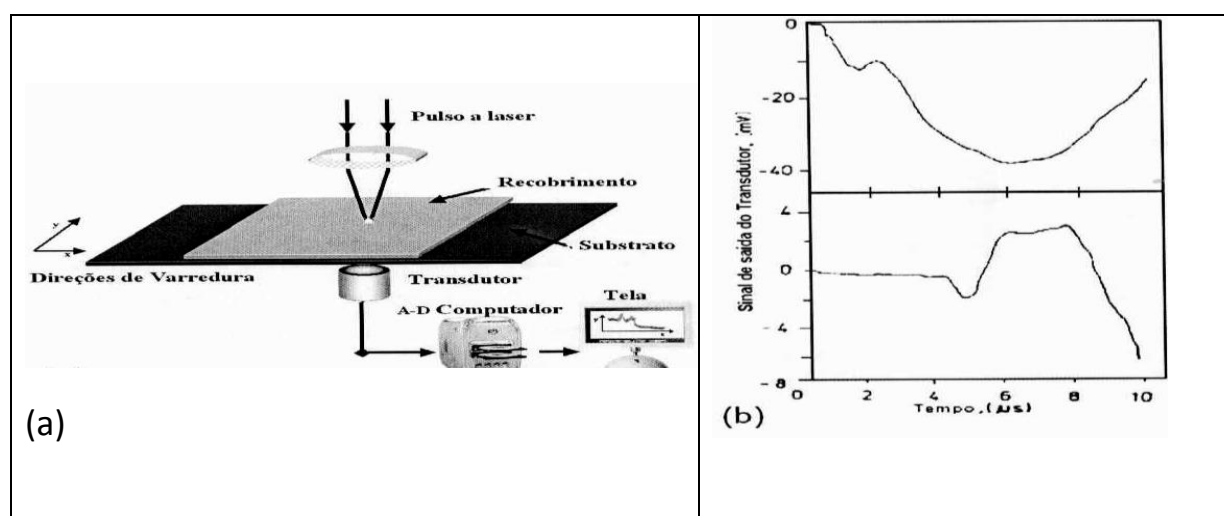
Fonte – Clyne e Gill (1996).

#### 4.7.2.4 Métodos de Carregamento por Ondas de Choque.

Outra técnica para verificar a aderência do recobrimento ao substrato seria introduzir estímulos mecânicos, tipo ondas de choque, no sistema recobrimento/substrato para produzir delaminação. Esta técnica envolve a absorção

de energia de impacto de partículas erosivas ou de um feixe de laser. No método a laser (métodos de carregamento por ondas de choque), a energia absorvida induz a uma onda de tensão e a onda acústica gerada pode ser monitorada enquanto o feixe de laser varre a superfície do recobrimento, como apresentado na figura 29.

Figura 29 - a) Ilustração do método a laser-acústico (métodos de carregamento por ondas de choque). b) Gráficos obtidos pelo teste.

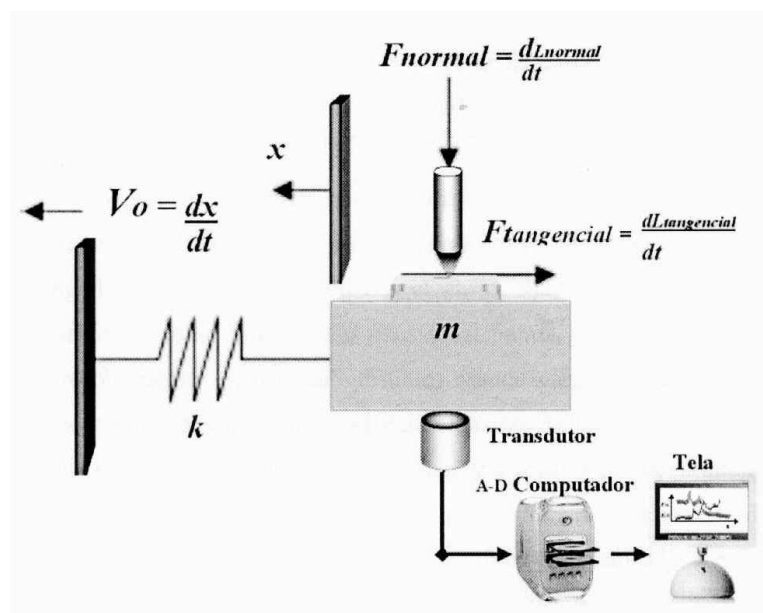


Fonte – Clyne e Gill (1996).

#### 4.7.2.5 Método por Riscamento

No método por riscamento a aderência é avaliada por um risco, uma ponta, como um penetrador, é passada sobre a superfície do recobrimento a ser analisada. A ponta desloca-se a uma velocidade constante ( $V_0$ ) sob uma força normal e uma força tangencial a superfície, contínua, gradual e crescente,  $F$  tangencial e  $F$  normal (Figura 30). O descolamento do recobrimento pode ser monitorado usando-se a microscopia óptica ou a eletrônica, a emissão acústica ou a força de atrito. Os dois últimos procedimentos produzem sinais detectáveis e usados para se encontrar a força de adesão na interface recobrimento/substrato, evita-se, assim, o erro subjetivo da microscopia óptica. A sensibilidade do procedimento de medida da força de atrito é particularmente aumentada quando o teste por risco é aplicado em camadas duras com menos de  $1\mu\text{m}$  de espessura .

Figura 30 - Ilustração do teste de risco acoplado com emissão acústica.



Fonte – Clyne e Gill (1996).

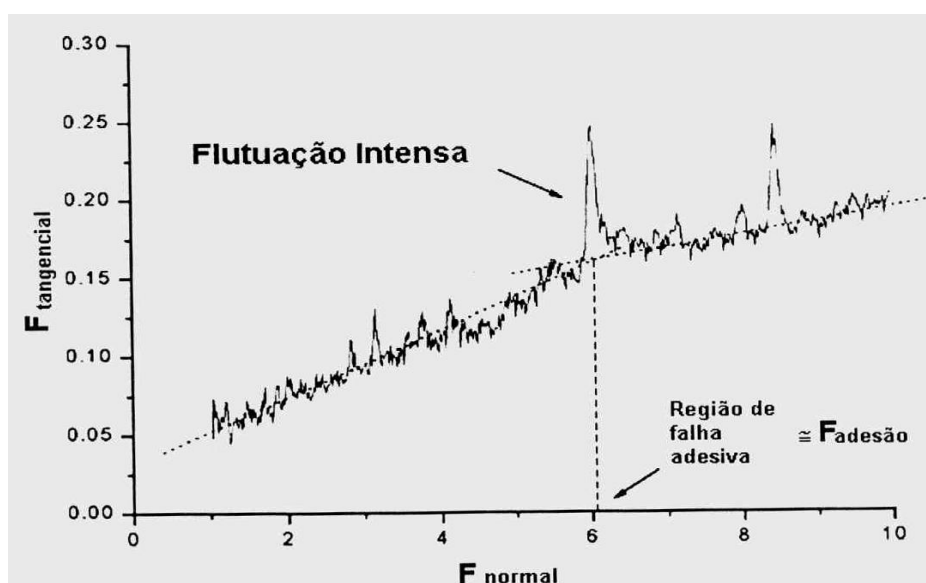
O teste de aderência por riscamento é um método prático e disponível para se estudar a força de adesão em camadas duras. Contudo, deve-se ter o cuidado de se levar em conta a influência de parâmetros extrínsecos e intrínsecos no valor da carga crítica e na interpretação dos resultados. Exemplos de fatores que podem afetar o resultado desse teste são:

1. Parâmetros intrínsecos: taxa de carregamento, velocidade de riscamento, diâmetro da ponta do penetrador, sulco provocado pelo penetrador e fatores ligados ao equipamento.
2. Parâmetros extrínsecos: propriedades do substrato e do recobrimento, espessura, propriedades interfaciais, força de fricção, coeficiente de expansão térmico.

O teste por risco também serve para se determinar tanto à resistência às falhas adesivas, quanto às falhas coesivas. Uma falha é do tipo coesiva quando se manifesta no corpo do recobrimento ou em sua superfície, não chegando a atingir a interface recobrimento/substrato. Uma falha é adesiva quando o recobrimento é destacado do substrato, o que frequentemente é observável ao microscópio óptico (SADE, 2005).

A Figura 31 ilustra a identificação gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva. O uso de equipamento de riscamento com emissão acústica acoplada permite definir com mais precisão (devido sobreposição dos traços de força e emissão acústica) o valor da carga crítica ou falha adesiva. Este valor é tido como a força de adesão prática ou simplesmente adesão prática (CLYNE; GILL, 1996).

Figura 31 - Ilustração gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva.



Fonte – Clyne e Gill (1996).

Nos trabalhos de Santos (2009), o aço ABNT 4140 foi selecionado como substrato para subsequente tratamento térmico de nitretação com ou sem deposição do filme de Cr-Al-N. Os sistemas foram concebidos de forma a possibilitar o estudo dos efeitos da profundidade de endurecimento, promovida pela nitretação a plasma, e da espessura do filme de Cr-Al-N, isoladamente ou em conjunto. Cada sistema recebeu uma nomenclatura de modo a se identificar rapidamente qual o tempo de nitretação (N) e a espessura nominal do filme (F) de uma referida amostra, por exemplo NXFY, onde X é referente ao tempo de nitretação a plasma (0, 2 ou 4 horas) e Y, referente a espessura nominal do filme (1 $\mu\text{m}$  ou 2 $\mu\text{m}$ ). O trabalho foi dividido em quatro grupos: a) formado apenas pelo aço ABNT 4140 (N0F0) não modificado, que serviu como referência para a quantificação da melhoria de desempenho proporcionada pelos tratamentos de superfície aplicados; b) formado pelos sistemas submetidos à nitretação a plasma (N2F0 e N4F0), utilizados para



avaliar a influência do tempo de nitretação de 2 ou 4 horas, o que afeta a espessura do filme depositado; c) formado pelo sistema apenas recoberto com filme de Cr-Al-N (N0F1 e N0F2), com espessura nominal e d) formado pelo sistema duplex, isto é, as amostras submetidas à nitretação a plasma seguido de deposição do filme de Cr-Al-N (N2F1, N2F2, N4F1 E N4F2).

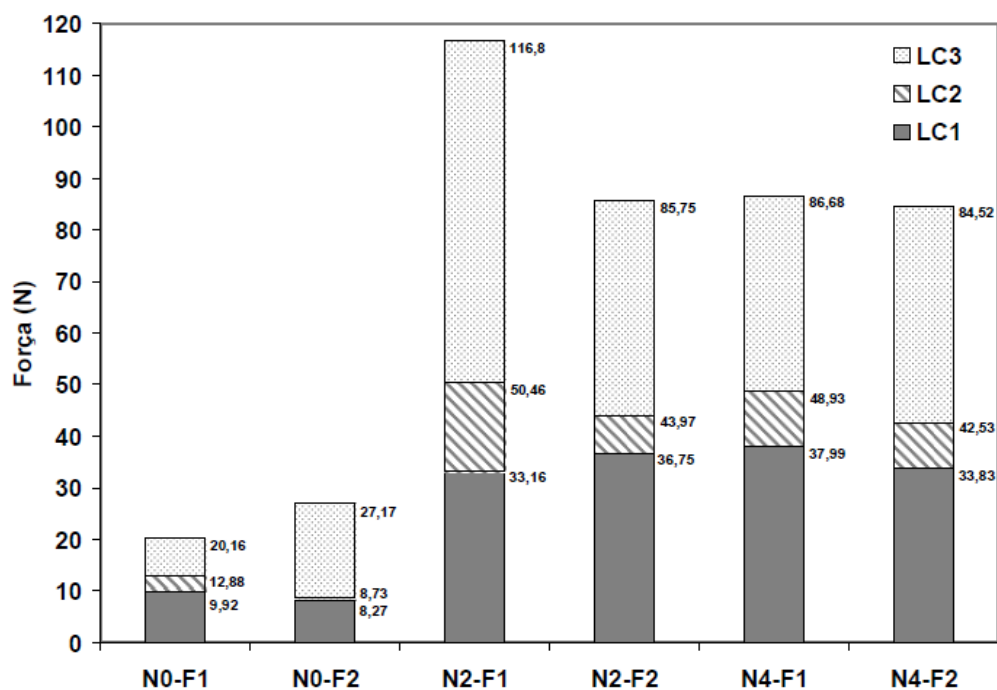
Segundo Santos (2009) os valores das cargas críticas (*critical load*) para os testes de adesão por risco, determinados por emissão acústica e observação visual, são assim descritas:

- LC1 - relacionada ao aparecimento da primeira trinca no filme,
- LC2 - relacionada ao primeiro ponto de exposição do substrato,
- LC3 - relaciona a delaminação total do filme.

A figura 32 mostra os resultados das cargas críticas dos ensaios realizados por Santos (2009), para os subgrupos c e d. Verifica-se que o sistema duplex (subgrupo d) mostraram cargas críticas significativamente maiores que a dos sistemas recobertos (subgrupo c). O aumento das cargas críticas pode ser atribuído a maior capacidade de suporte de cargas dos substratos nitretados.

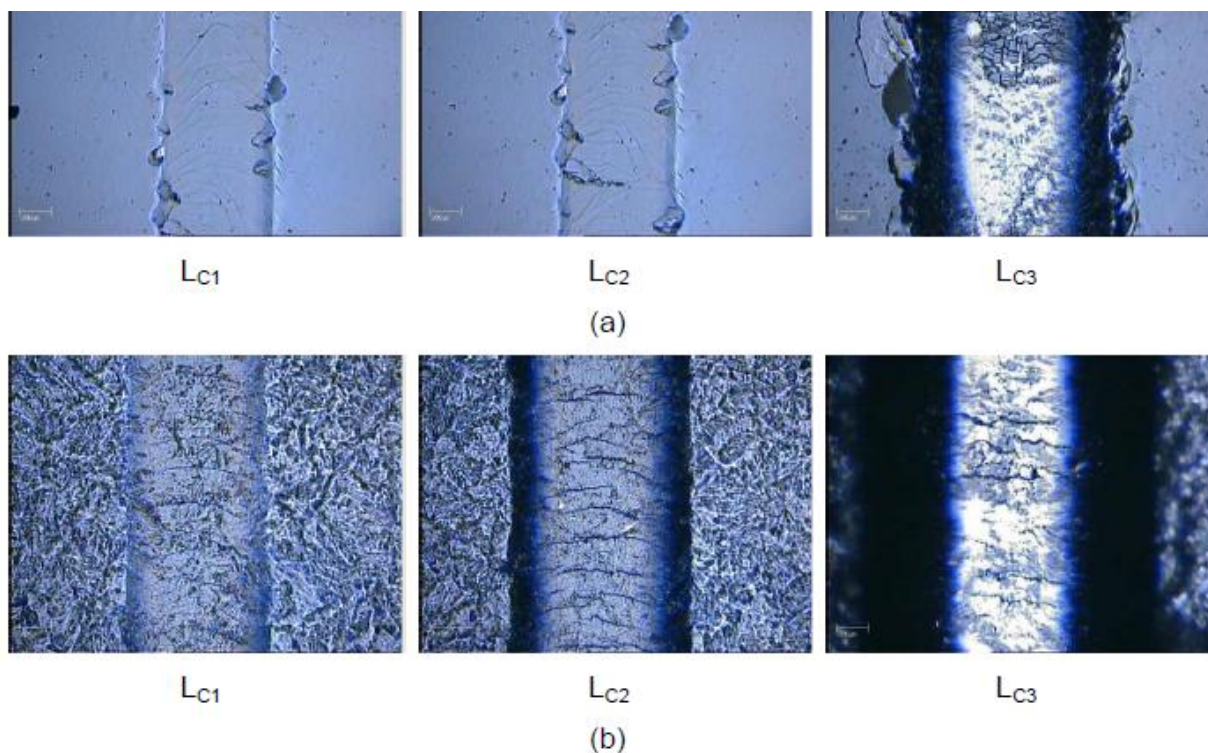
A figura 33 mostra as morfologias das trincas para cada carga crítica, dos subgrupos c (recoberto) e d (duplex), no sentido do risco. Os riscos nos sistemas recobertos (Figura 33 – a) foram caracterizados por delaminações no interior e ao longo das bordas do risco e trincas semicirculares. Os riscos no sistemas duplex (Figura 33 – b) exibiram trincas semicirculares no interior do risco, características de trincas de tração.

Figura 32 - Cargas críticas em função da força de penetração (N).



Fonte – Santos (2009).

Figura 33 - Morfologia do risco na região de determinação das cargas críticas para os sistemas (a) recobertas e (b) duplex, (SANTOS, 2009).



Fonte – Santos (2009).

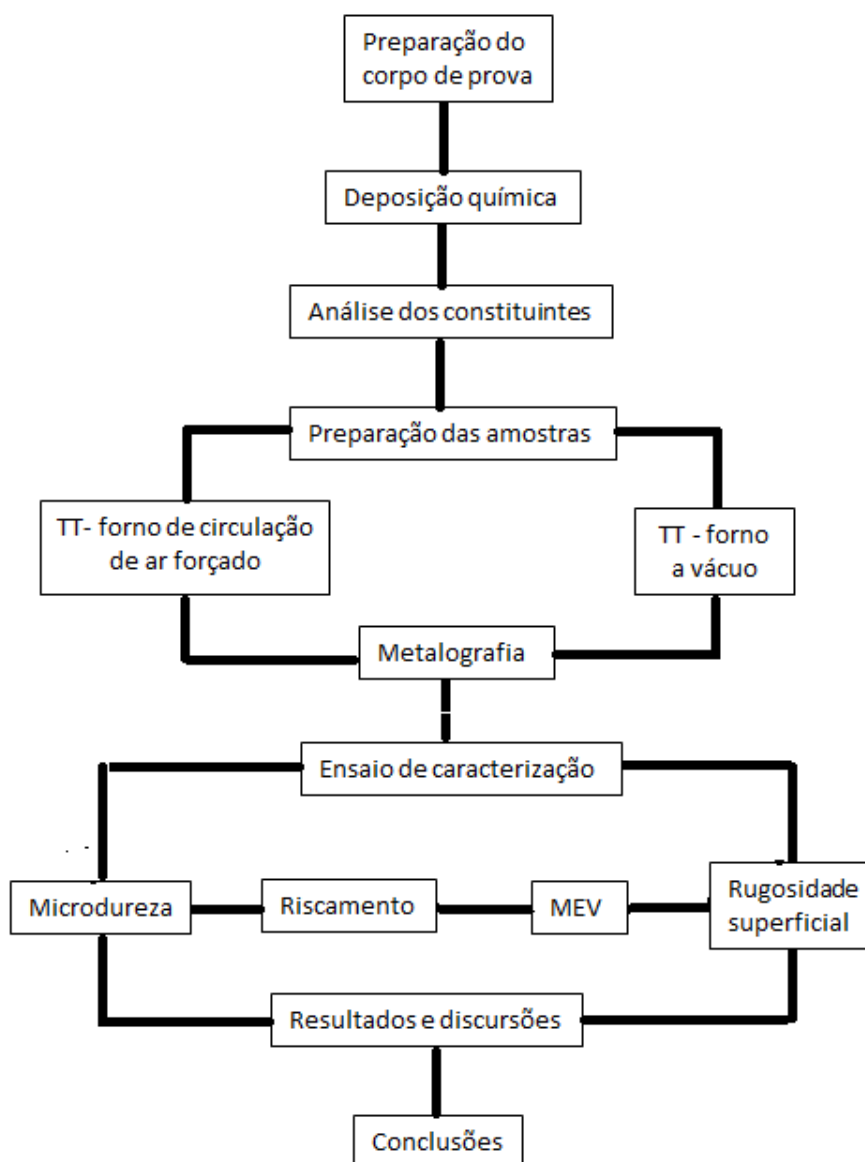
Em outra técnica usa-se o riscamento transversal à interface do recobrimento a ser testado; a amostra é preparada como uma secção transversal polida, e os riscos são produzidos no recobrimento a partir do substrato, usando cargas crescentes. Uma trinca cônica é produzida na saída do penetrador de diamante da face do recobrimento e seu tamanho pode ser usado para determinar a resistência coesiva do recobrimento. Em um número menor de casos, uma trinca é produzida também na interface do sistema recobrimento/substrato, uma vez que uma carga crítica foi alcançada, e que este valor pode ser usado para avaliação da aderência recobrimento.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Fluxograma da pesquisa

A Figura 34 apresenta as principais etapas do desenvolvimento experimental realizado neste trabalho. Nas seções a seguir, as metodologias para realização de cada etapa foram apresentadas em detalhes.

Figura 34 - Fluxograma de desenvolvimentos experimentais.

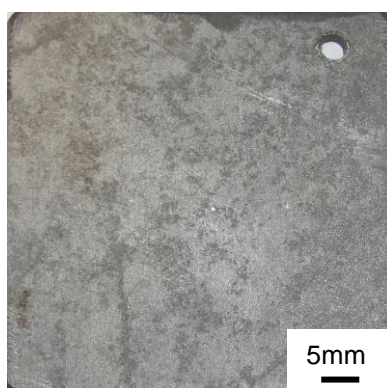


Fonte - elaboração própria.

## 5.2 Preparação do corpo de prova

As amostras constituídas de chapas de aço ABNT 1020 foram recortadas nas dimensões de 50mm de comprimento x 50mm de largura x 3mm de espessura para deposição química de NiP, conforme figura 35. Foram feitos furos nas extremidades para facilitar a identificação das amostras quanto ao percentual em peso de fósforo (P). Um furo identifica visualmente as amostras de médio percentual com  $8\pm 1\%$  em peso de P denominadas de NP1. As amostras com dois furos caracterizam-se com alto percentual de  $11\pm 1$  em peso de P classificados comercialmente como NP2.

Figura 35 - Substrato sem deposição química de NiP.



Fonte - elaboração própria.

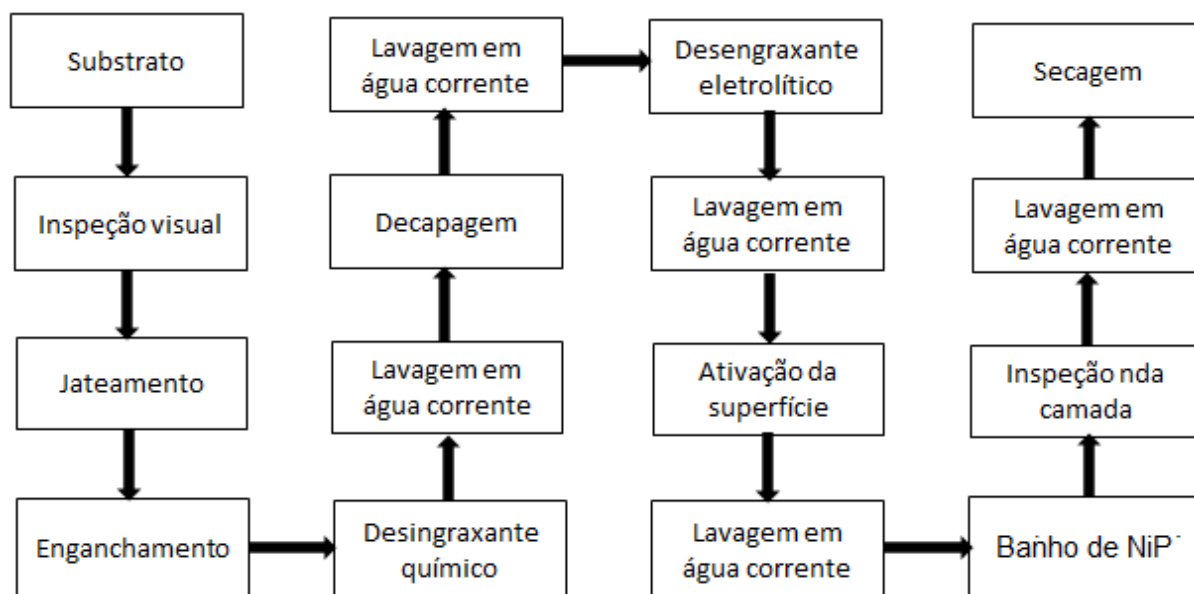
## 5.3 Deposição Química de NiP

Para aplicação do recobrimento químico de NiP foi contratada a empresa Niq-Par Indústria e Comércio Ltda. localizada em São Paulo – SP, a qual repassou todas as informações sobre os procedimentos usados.

A condição essencial para a obtenção de uma deposição de qualidade é a limpeza da superfície a ser tratada. Os defeitos que surgem após a deposição de NiP são ocasionados por uma má preparação, ou superfícies impregnadas de sujeiras. Para obter as características adequadas para a deposição de NiP é importante seguir técnicas adotadas no procedimento.

Os procedimentos adotados pela Niq-Par Indústria e Comércio Ltda para o recobrimento das amostras pelo processo autocatalítico de NiP estão discriminadas no fluxograma de produção apresentado na figura 36.

Figura 36 - Fluxograma de recobrimento NiP.



Fonte - Niq-Par Indústria e Comércio Ltda.

### 5.3.1 Jateamento com esferas de vidro

O jateamento foi aplicado com esferas de vidro com objetivo de reduzir a rugosidade superficial final (da ordem de  $2,5\mu\text{m}$ ) utilizando-se para isto uma distribuição granulométrica adequada, e com controle da velocidade/pressão do jato de esferas.

### 5.3.2 Desengraxante químico

Após o processo de jateamento com esferas de vidro, as peças foram amarradas individualmente e sem contato para facilitar as operações subsequentes. Um desengraxante químico (surfactantes) foi aplicado durante um tempo de 15 minutos e à temperatura oscilou entre  $30^{\circ}\text{C}$  e  $70^{\circ}\text{C}$ . A aplicação destes solventes

não clorados contendo emulsificante contribuiu para a remoção de graxas e óleos aderidos após processo de jateamento.

### 5.3.3 Decapagem

O objetivo desta etapa foi preparar as superfícies com a aplicação de ácido muriático como inibidor de oxidação e um pré-tratamento antes da deposição química, com a finalidade de passivar por meio de imersão das peças no ácido muriático na temperatura ambiente.

### 5.3.4 Desengraxante eletrolítico

As peças foram novamente imersas em um tanque com desengraxante alcalino. Foi utilizado um eletrólito universal contendo cianeto durante um tempo de 5min à temperatura ambiente com o objetivo de desengratar novamente a superfície após decapagem. Resquícios de óleos/graxas foram removidos, após flutuar na superfície do tanque, onde puderam ser facilmente retirados.

### 5.3.5 Deposição de NiP

As peças amarradas foram introduzidas no tanque de deposição de níquel químico (vide figura 37, cachos de peças amarradas, sendo imersas no tanque de deposição química).

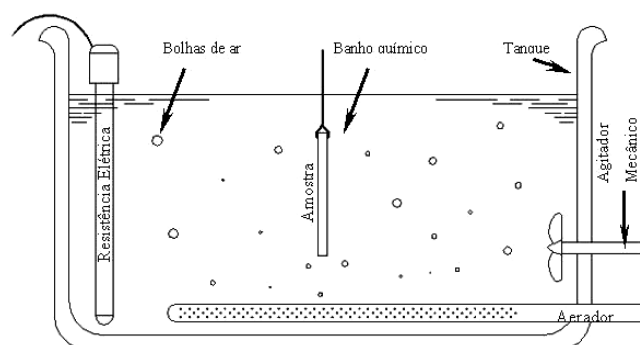
Figura 37 - Amostras enganchadas para deposição de NiP.



Fonte - Niq-Par Indústria e Comércio Ltda.

O processo de aplicação da camada de NiP foi realizado após o banho atingir a temperatura de processamento entre 83°C e 88°C. A figura 38 representa esquematicamente o tanque de processamento de deposição de NiP.

Figura 38 - Esquema do tanque de deposição química



Fonte – Jacomine (2004).

A solução do banho foi composta por sulfato de níquel, hipofosfito de sódio, ácido láctico e ácido acético conforme informações técnicas confidenciais da Niq-Par. De acordo com as recomendações dos fabricantes, existe um padrão comercial dos constituintes para o banho químico. A água deionizada foi usada durante a realização do banho com agitação contínua realizada pela bomba sopradora tipo compressor radial.

O tempo de imersão das peças no banho químico foi de 75 minutos para NP1 e de aproximadamente 180 minutos para NP2.

A adição de produtos durante o processo de deposição variou de acordo com o volume de material processado e com as análises dos banhos realizadas quatro vezes ao dia. A taxa de deposição depende do controle do pH do banho, fixado entre 4 e 5. Devido à temperatura de trabalho do banho ser da ordem de 85°C ocorre evaporação tornando-se necessário reabastecer o banho com soluções de níquel proporcional à concentração desejada. Nesses casos os tanques são selecionados, conforme a concentração da deposição química dos



filmes processados. A figura 39 mostra um tanque para deposição de NP2, ou seja, com alto fósforo.

Figura 39 - Tanque de deposição de NP2, alto fósforo.



Fonte - Niq-Par Indústria e Comércio Ltda.

A tabela 2 apresenta a composição química típica dos recobrimentos químicos de NiP obtidos pela Niq-Par. A classificação de médio teor de fósforo é denominada NP1, a de alto teor de fósforo, NP2, e a de baixo teor de fósforo, NP3 (não utilizada nesse trabalho).

Tabela 2- Composição química nominal do banho.

Classificação	carbono	enxofre	chumbo	fósforo	níquel
alto fósforo	0,02%	0,05%	---	11,00%	88,93%
médio fósforo	0,03%	0,05%	0,05%	7,00%	92,87%
baixo fósforo	0,02%	0,05%	---	3,00%	96,93%

Fonte - Niq-Par Indústria e Comércio Ltda.

O aspecto visual da superfície das amostras de NP1 e NP2 apresentou-se com tonalidades cinza fosca e lisa após a deposição química. A figura 40 representa uma das amostras de NP2 após a deposição química.

Figura 40 - Amostra NP2 após deposição química de NiP



Fonte - elaboração própria.

#### 5.4 Análise química das amostras

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi usada como método semiquantitativo para detectar a presença de elementos no filme depositado. Utilizou-se o instrumento EDX 720, marca Shimadzu e o colimador de 10mm, conforme figura 41 do Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG. A análise química foi feita tanto no substrato quanto nas superfícies das amostras recobertas de NiP produzida pela Niq-Par Indústria e Comércio Ltda.

Figura 41 - Equipamento de fluorescência, modelo EDX 720, Marca Shimadzu.

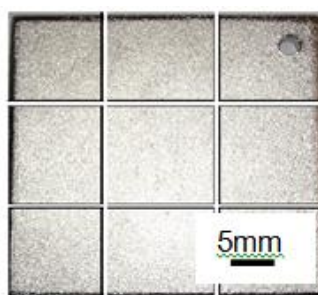


Fonte - elaboração própria.

## 5.5 Preparações das amostras

Inicialmente foram selecionadas amostras de NP1 e NP2, as quais foram cortadas na forma quadrada, com aproximadamente 17mm de aresta, conforme figura 42.

Figura 42 - Representação de amostra recortada.



Fonte - elaboração própria.

### 5.5.1 Tratamento térmico no forno mufla - endurecimento por precipitação

Estes tratamentos térmicos, testes experimentais exploratórios, foram realizados no Laboratório de Tratamento Térmico do DEMAT/CEFET-MG, em forno elétrico tubular com atmosfera circulante modelo mufla Heraus BRL-200 Brasimet conforme figura 43. As temperaturas de tratamento foram de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, com oscilações de temperatura da ordem de  $\pm 3^\circ\text{C}$  e com variação de tempo 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, posteriormente foram resfriadas ao ar livre (na ausência de umidade). Foram observadas na superfície das amostras manchas características de oxidação.

Figura 43 - Forno de circulação de ar forçado.



Fonte - elaboração própria.

## 5.6 Metalografia

### 5.6.1 Embutimento

Após o tratamento térmico e cortes das amostras iniciou-se o processo de preparação metalográfica com embutimento das amostras seccionadas. No embutimento utilizou-se resinas poliméricas acrílica (PMMA) auto polimerizáveis. Entre as amostras embutidas em resina acrílica incluíam-se também amostras de NP1 e NP2 sem tratamento térmico.

As amostras foram colocadas dentro de uma pequena forma emborrachada de silicone, que após um tempo de aproximadamente 15 minutos ocorreu a polimerização conforme figura 44 a-b.

Figura 44 - a) Molde emborrachado, b) Amostras embutidas



Fonte - elaboração própria.

Para facilitar a identificação, todas as amostras embutidas foram gravadas com caneta marcadora no corpo acrílico do embutimento.

### 5.6.2 Preparação das Amostras

As amostras já identificadas foram lixadas em uma sequência de lixas (200, 320, 400, 600 e 1200 mesh), com o objetivo de eliminar deformações (encruamento), riscos e marcas presentes na superfície do material (figura 45).

No passo final, as amostras foram polidas em pasta de diamante de 9 $\mu$ m e 3 $\mu$ m com limpeza ultrassônica entre etapas. O polimento foi realizado no intuito de

eliminar os riscos e marcas menos profundas obtendo uma superfície espelhada, que depois de secada foram armazenadas em um dessecador.

Figura 45 - Lixadeira de acabamento superficial

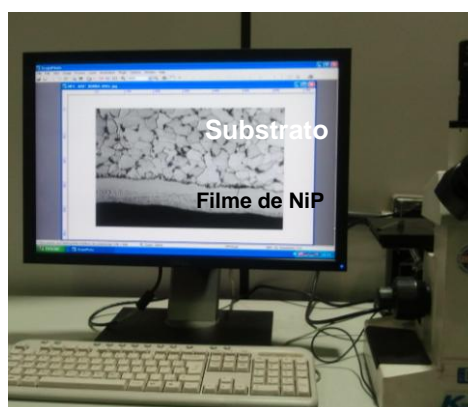


Fonte - elaboração própria.

### 5.6.3 Micrografia óptica

Para destacar a visualização do recobrimento, as amostras foram atacadas com nital 3% durante aproximadamente 10 segundos. Por meio do microscópio óptico, modelo Kontrol do Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG, foi possível visualizar a microestrutura do substrato e permitiu, também, uma boa visualização da camada do recobrimento de NiP para determinação da sua espessura, conforme figura 46.

Figura 46 - Microscópio óptico do Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG.

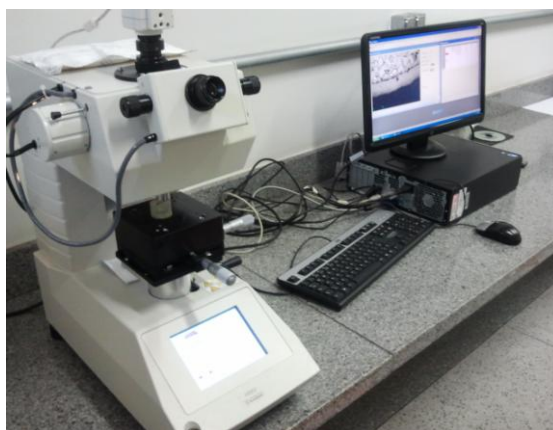


Fonte - elaboração própria.

#### 5.6.4 Ensaio de microdureza.

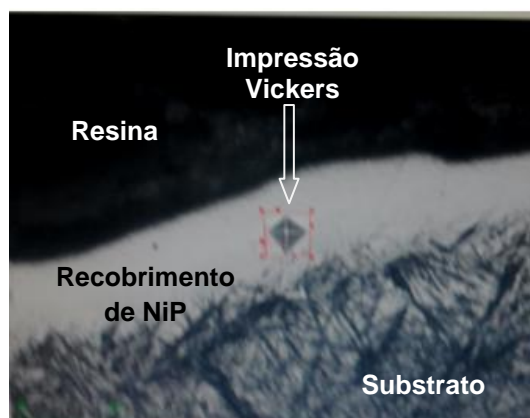
Os ensaios de microdureza Vickers (HV) foram realizados no laboratório da PUC-MG/Contagem, com microdurômetro modelo HMV – SHIMADZU representado na figura 47, com carga de 0,098N (10gf) de acordo com a norma ASTM E384-73. Foram realizadas 5 (cinco) leituras em cada amostra recobertas de NiP, bem como no substrato. A figura 47 mostra o equipamento de microdureza da PUC-MG/Contagem e a figura 48 a impressão do penetrador.

Figura 47 - Microdurômetro modelo HMV – Shimadzu PUC-MG/Contagem.



Fonte - elaboração própria.

Figura 48 - Impressão de microdureza Vickers em recobrimento NiP na condição como depositado



Fonte - elaboração própria.

## 5.7 Tratamento térmico no forno a vácuo.

Após análise dos resultados dos testes exploratórios em forno mufla com atmosfera circulante, selecionou-se para os recobrimentos NP1 e NP2 uma temperatura e tempo que atingiram resultados de dureza mais expressivos. Realizando-se, novamente, nas mesmas condições de tempo/temperatura o tratamento térmico de precipitação no forno a vácuo com  $10^{-4}$ Torr, modelo *Workhorse Vacuum Furnace*, pertencente ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear no CDTN-MG (figura 49), com objetivo de evitar a oxidação observada anteriormente.

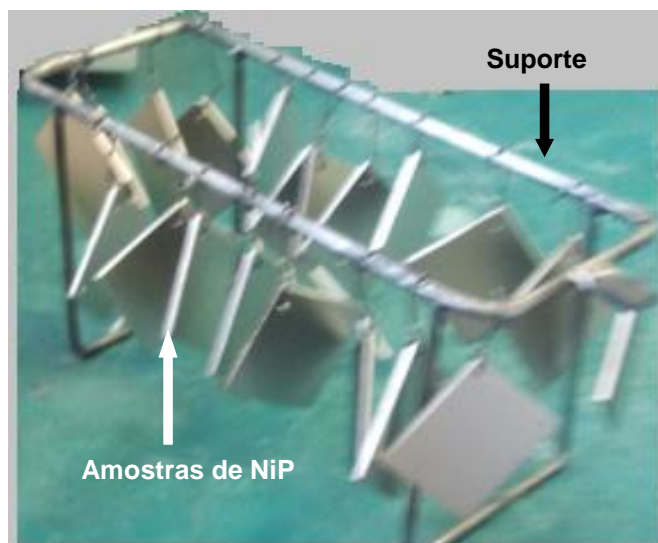
Figura 49 - Forno a vácuo, modelo *Workhorse Vacuum Furnace* – CDTN – MG.



Fonte - elaboração própria.

O resfriamento das amostras ocorreu dentro do próprio forno. As amostras recobertas por NiP foram fixadas sem contato entre elas no suporte apropriado conforme figura 50.

Figura 50 - Sistema de fixação das amostras de NiP tratadas no forno a vácuo.

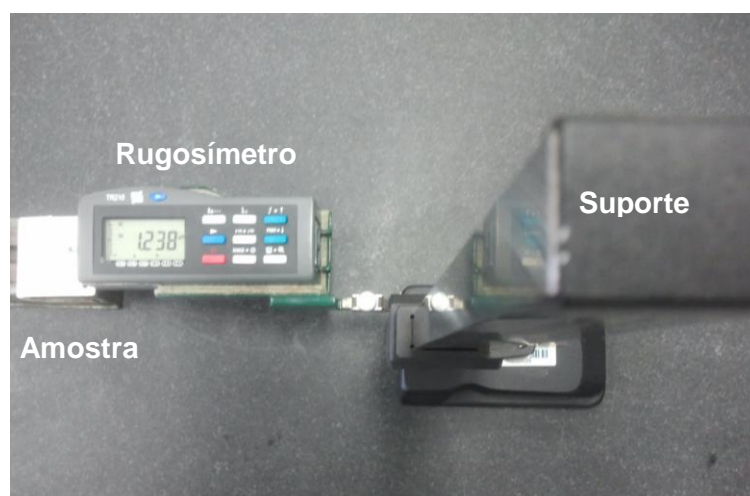


Fonte - elaboração própria.

## 5.8 Teste de rugosidade superficial

As amostras referentes a todos os processos desenvolvidos durante o recobrimento e tratamento térmico foram submetidas ao dimensionamento de rugosidade superficial. Foi utilizado o rugosímetro modelo *Roughness Tester Time Group TR 210* do Laboratório de Metrologia da PUC-MG/Contagem, com 5 leituras em cada condição das amostras, utilizando a média aritmética ( $R_a$ ) com parâmetros selecionados de *cut off 2,5*, conforme figura 51.

Figura 51 - Rugosímetro portátil PUC-MG/Contagem.



Fonte - elaboração própria.



## 5.9 Teste de riscamento.

O teste de riscamento foi realizado segundo norma DIN V ENV 1071-3: 1994 para avaliar a adesão dos recobrimentos NiP ao substrato de aço ABNT 1020. Os testes foram realizados em um equipamento REVETEST CSEM instalado no LEMS do CETEC-FIEMG. Este equipamento possui uma instrumentação controlada por “software”, permitindo aplicar em um penetrador Rockwell diamantado cônico com ângulo de abertura de 120°, uma taxa de 100N/min e com velocidade de 10mm/min. A figura 52 mostra o equipamento utilizado para realização desses ensaios.

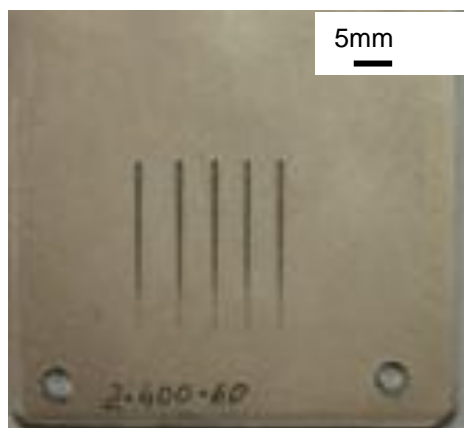
Os riscos num total de 5 (cinco) para cada condição foram realizados com cerca de 20mm de comprimento (figura 53) sendo posteriormente as superfícies das amostras examinadas em microscópio óptico Kontrol do CEFET-MG, sob ampliação de 200X e 400X. As curvas que relacionam o coeficiente de atrito ( $\mu$ ) com a força normal aplicada (dada em N) foram traçadas possibilitando a identificação de possíveis falhas adesivas ou coesivas ao longo do risco, associadas ao colapso dos recobrimentos com e sem tratamentos térmicos.

Figura 52 - A instrumentação do ensaio de riscamento REVETEST CSEM – CETEC-FIEMG.



Fonte - Silva ( 2004, apud SADE, 2005).

Figura 53 - Amostras após riscamento no REVETEST CSEM

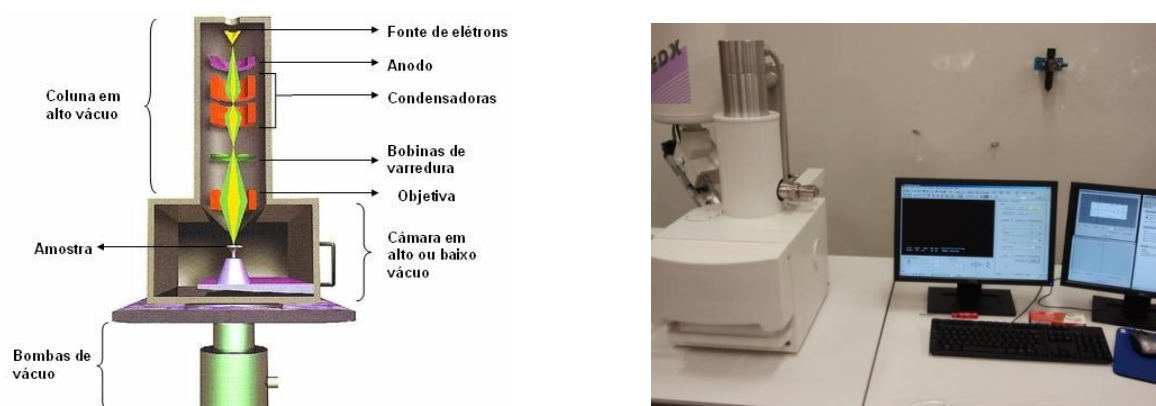


Fonte - elaboração própria.

### 5.10 Análise dos riscos por microscopia eletrônica de varredura

Após o teste de riscamento, foi feita limpeza ultrassônica nas amostras e lavadas em água corrente (destilada), e posteriormente por emulsão (spray) de álcool com secagem em secador. As amostras foram posicionadas e fixadas na base de sustentação da mesa do microscópio eletrônico de varredura (MEV) no Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG, sendo que em seguida foi feita uma varredura ao longo dos riscos com aumento de 40X e 500X, e análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com os parâmetros de operação do MEV: corrente do filamento de 30mA, tensão de 25kV, *probe* 5,0, e revestimento da amostra com ouro (Figura 54).

Figura 54 - Disposição dos componentes de análise do microscópio eletrônico de varredura (MEV) – CEFET-MG.



Fonte - elaboração própria.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Composição química

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise química do aço ABNT 1020 (substrato) por fluorescência de raios X (FRX). Os valores estão de acordo com os encontrados na norma ABNT (GERDAU, 2001) para um aço ABNT 1020. O teor de ferro no aço é calculado pela diferença no balanço de massa (em 100% da composição).

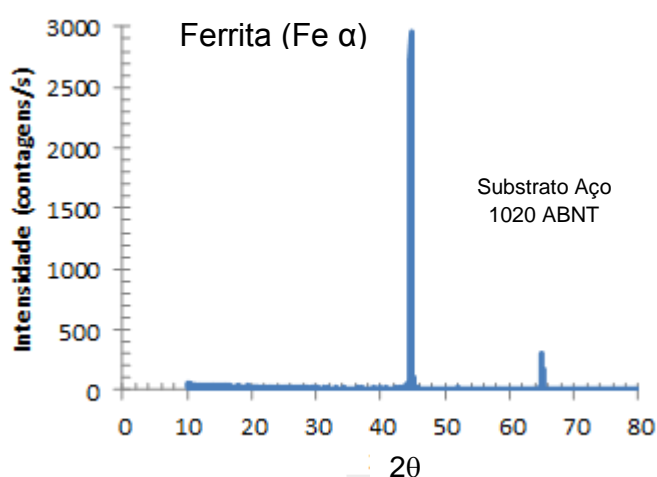
Tabela 3 – Composição química do substrato, % em peso realizado por FRX.

Elemento	C	Mn	P	S	Si
ABNT 1020 (FRX)	0,18	0,30	0,02	0,03	0,10

Fonte - elaboração própria.

O substrato apresenta composição nominal coerente com a liga ferrosa utilizada. A análise de difração de raios X mostra a presença de uma fase majoritária de ferrita (Fe alfa), pico de difração para  $2\theta=44,5^\circ$ , vide figura 55.

Figura 55 - Resultado da análise de difração de raios X do substrato



Fonte - elaboração própria.

A análise de fluorescência de raios X (FRX) do revestimento confirmou a presença de níquel e de fósforo nos revestimentos com traços de ferro e silício (Tabela 4).

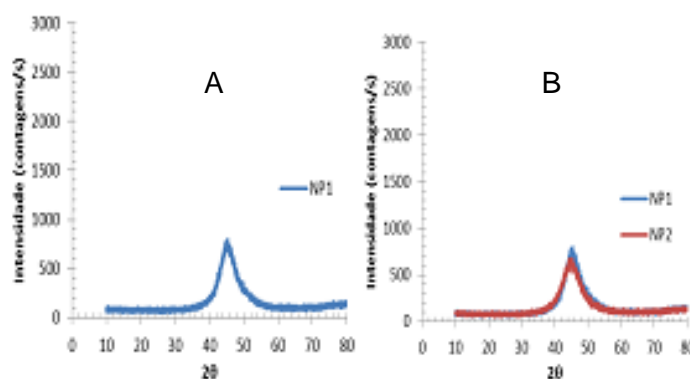
Tabela 4 - Resultado da análise química obtido no ensaio de fluorescência de raios X.

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

Fonte - elaboração própria.

A análise de difração de raios X (DRX) mostra que o revestimento como depositado é formado por uma mistura de duas fases uma cristalina e outra amorfa, constituída de uma fase de níquel Ni( $\beta$ ) (pico  $2\theta = 45^\circ$ ) e por uma solução sólida não cristalina (fase  $\gamma$ ). Assim os revestimentos após deposição apresentam uma estrutura com predominância amorfa com características análogas para as amostras NP1 e NP2, vide figura 56.

Figura 56 - DRX dos revestimentos como depositado (A e B).



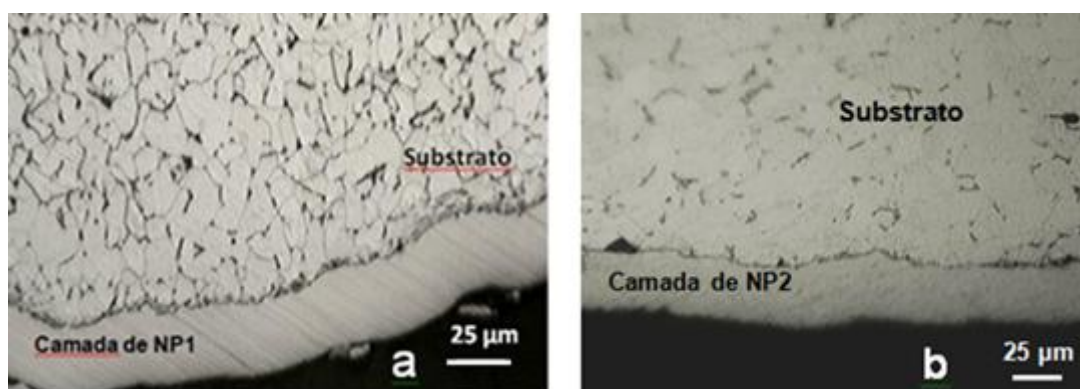
Fonte - elaboração própria.

Pelo diagrama de equilíbrio do sistema Ni e P representado anteriormente (Figura 22) esperava-se observar a presença da fase  $\beta$  no DRX formada por uma solução sólida de níquel e fósforo contendo até 4,5%P com estrutura cúbica de face centrada (CFC), tipicamente uma solução mais estável e cristalina e uma fase  $\gamma$ , metaestável e amorfa, que aparece entre 11 e 15%P. Tais expectativas foram

observadas na Figura 56 com o pico para  $2\theta$  igual a  $45^\circ$  para a fase  $\beta$  e uma estrutura amorfa para a fase  $\gamma$  (sem picos).

A microestrutura típica de aço de baixo carbono pode ser visualizada na figura 57 que mostra uma estrutura hipoeutetóide com predominância de ferrita e baixo percentual de perlita (pontos) nas proporções esperadas para este aço (substrato), sem presença de camada descarbonetada ou quaisquer descontinuidades na interface com o recobrimento. Observa-se que a espessuras dos recobrimentos variaram de  $(29\pm 2)\mu\text{m}$  para o NP1 (Figura 57- a) e  $(28\pm 2)\mu\text{m}$  para o NP2 (Figura 57- b).

Figura 57 - Estrutura hipoeutetóide do substrato e espessura da camada de recobrimento de NiP



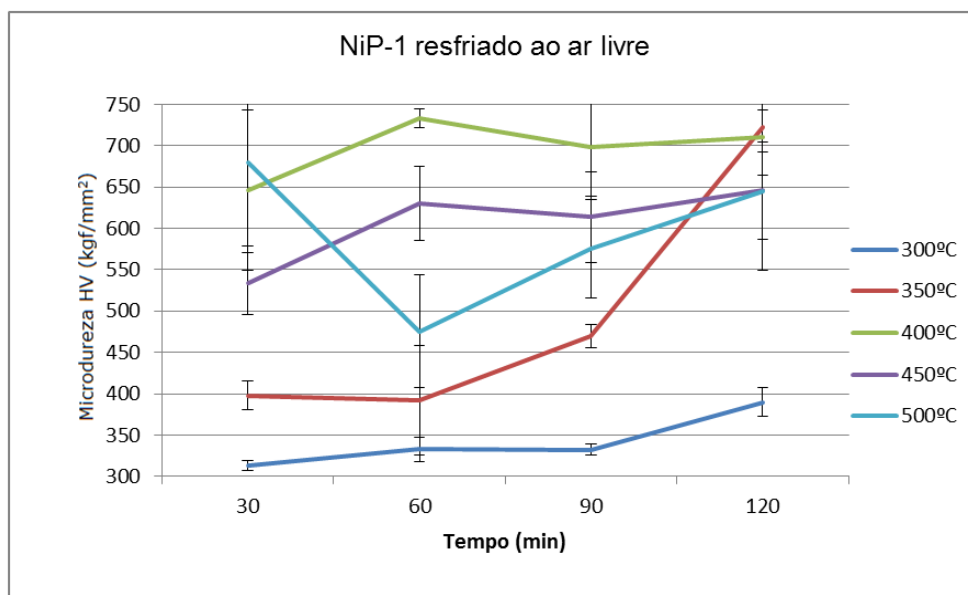
Fonte - elaboração própria.

## 6.2 Ensaio de microdureza

A microdureza encontrada para os recobrimentos sem tratamento térmico foi de 229HV para NP1 e 262HV para NP2, portanto, a amostra com maior teor de fósforo apresentou dureza mais elevada.

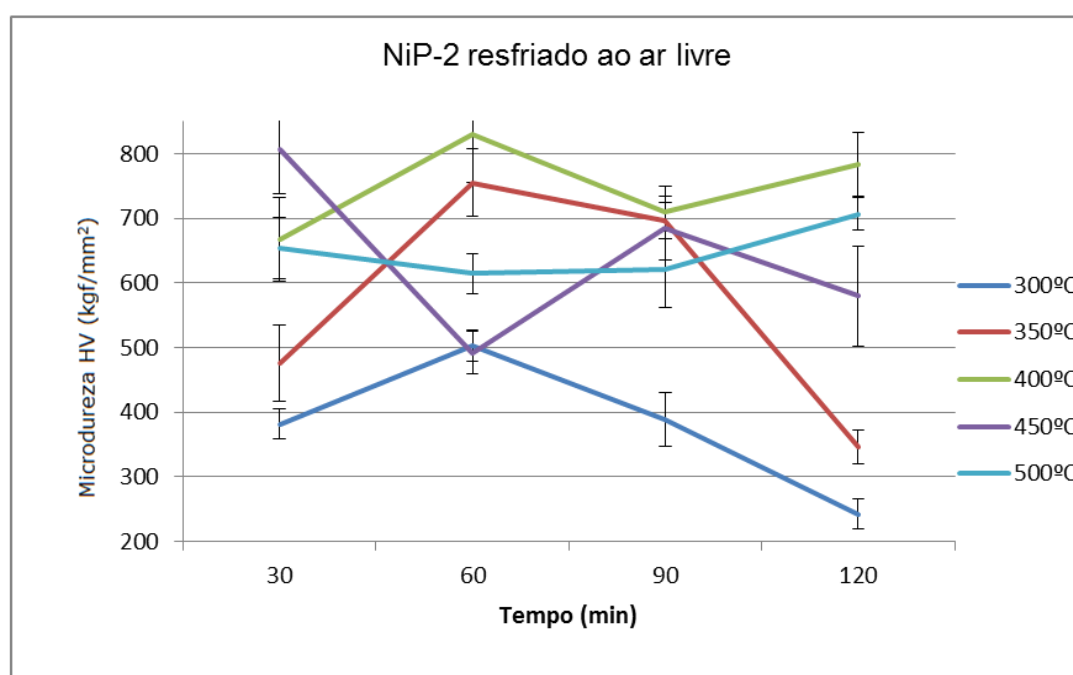
Os gráficos apresentados nas figuras 58 e 59 mostram os resultados da microdureza para os recobrimentos NP1 e NP2, indicando alterações nas microdurezas obtidas para as duas condições de contorno dos recobrimentos, tratados com diferentes temperaturas no forno com circulação de ar forçado e resfriados ao ar livre.

Figura 58 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP1.



Fonte - elaboração própria.

Figura 59 - Microdureza Vickers (HV) do recobrimento de NP2.



Fonte - elaboração própria.

Verificou-se que para todas as condições de tratamento térmico de precipitação, ocorreu um aumento significativo da dureza dos recobrimentos NP1 e

NP2, nas melhores condições o aumento de dureza foi de aproximadamente 300% (ex: a amostra NP2 passou de 262HV para 830HV).

Para o recobrimento NP1, as curvas apresentadas na figura 58 mostram que para as temperaturas de 300°C e 350°C ocorre um aumento da dureza com o tempo, tal fato justifica-se pela transformação da solução sólida supersaturada de Ni-P nas fases Ni ( $\beta$  e  $\gamma$ ) e Ni<sub>3</sub>P, com o aumento da quantidade dos precipitados de Ni<sub>3</sub>P espera-se um aumento de dureza. Já para as temperaturas de 400°C e 450°C ocorre um aumento da dureza até o tempo de 60 minutos, com uma leve diminuição após esse tempo, provavelmente ocorreu a formação dos precipitados de Ni<sub>3</sub>P até 60 minutos seguida de coalescimento brando desses precipitados. No entanto, para a temperatura de 500°C ocorreu uma queda significativa de 30 para 60 minutos, com aumento subsequente para maiores tempos, a queda da dureza justifica-se pelo coalescimento dos precipitados de Ni<sub>3</sub>P, já para o aumento de dureza não há uma justificativa para o fato.

Para o recobrimento NP2, as curvas apresentadas na figura 59 mostram que para as temperaturas de 300°C, 350°C e 400°C ocorre um aumento da dureza até o tempo de 60 minutos, com uma diminuição após esse tempo, provavelmente ocorreu a formação dos precipitados de Ni<sub>3</sub>P até 60 minutos seguida de coalescimento dos mesmos. No entanto, para a temperatura de 450°C ocorreu uma queda significativa de 30 para 60 minutos, com aumento subsequente para maiores tempos, a queda da dureza justifica-se pelo coalescimento dos precipitados de Ni<sub>3</sub>P, já para o aumento de dureza não há uma justificativa para o fato. Verificou-se que para a temperatura de 500°C a variação de dureza com o tempo permaneceu mais estável.

Observa-se que o efeito da temperatura de tratamento térmico (TT) sobre os resultados de microdureza da amostra NP2, tratada a 400°C, é superior a das demais amostras (NP1 e NP2) tratadas com diferentes temperaturas. Para a temperatura de 400°C, o recobrimento NP2 apresenta dureza maior que NP1, nas mesmas condições de tempo, devido ao maior teor de fósforo e conseqüentemente maior a precipitação de Ni<sub>3</sub>P o que proporciona maior endurecimento das amostras.



Tais resultados, também, foram encontrados por Sade (2005), que verificou que para temperatura acima de 300°C, a dureza dos recobrimentos com 10% de fósforo é maior do que aquelas com 8% de fósforo.

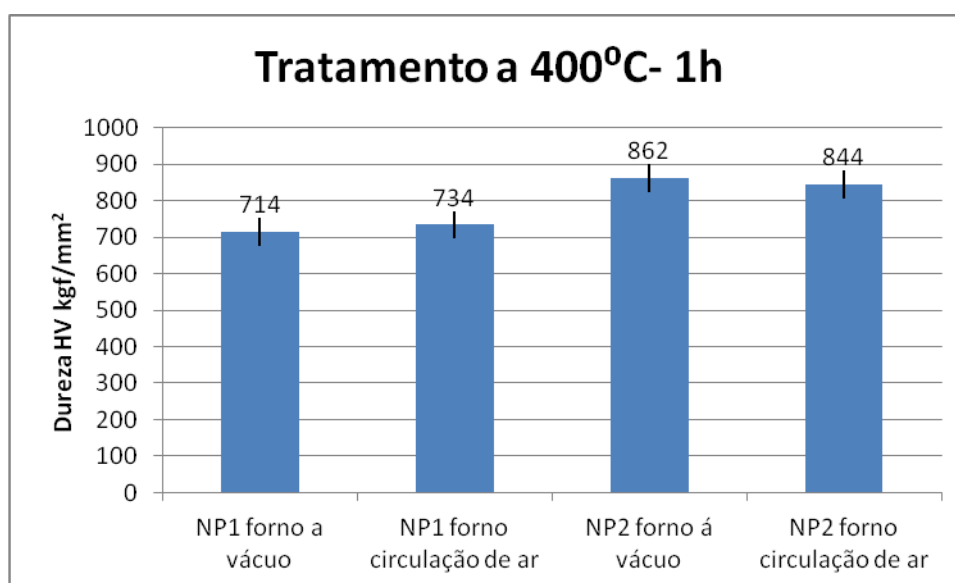
Os dados da literatura apresentados por Gawne e Ma (1987 apud JACOMINE, 2005) para o comportamento de revestimentos NiP médio e alto teores de fósforo na condição como depositado e tratados termicamente (vide figura 26), demonstram que o efeito da temperatura de tratamento térmico na dureza de revestimento de Ni-8,5%P e Ni-12%P com um tempo de aquecimento de 60min) apresentam comportamento semelhantes ao desse trabalho. Nota-se que os valores de dureza não variaram significativamente para revestimentos tratados a temperaturas inferiores a 300°C. Variações significativas somente puderam ser observadas para amostras tratadas a temperaturas acima de 350°C no tempo de estudo de 60 min. Os revestimentos tratados a aproximadamente 400°C por 60 min. apresentaram os maiores valores de dureza. Os tratamentos térmicos realizados a temperaturas superiores a 400°C apresentaram uma diminuição perceptível nos valores de microdureza, pois começa ocorrer coalescimento dos precipitados de Ni<sub>3</sub>P. Os valores desses autores são superiores aos encontrados nesse trabalho, uma vez que ambas as amostras desse estudo, apresentaram teores de fósforo inferiores às usadas por Gawne e Ma (1987 apud JACOMINE, 2005). Outra observação importante é que nos tratamentos térmicos para temperaturas até 400°C com 60min, a literatura apresenta maior valor de dureza para as amostras com menor teor de fósforo (8,5% de P dureza de 11 GPa e 10% de P dureza de 10 GPa), tal resultado difere dos apresentados nesse trabalho e nos de Sade (2005).

Os resultados apresentados por SADE (2005), também, mostraram que a dureza dos recobrimentos NiP aumenta com a temperatura até 400°C, devido à cristalização das fases presentes de níquel β e fosfetos. A partir de 400°C com o coalescimento dos precipitados a dureza diminui até 650°C, na região de superenvelhecimento.

Os resultados de dureza alcançados no tratamento de precipitação realizado no forno a vácuo foram muito semelhantes aos encontrados no forno com circulação de ar forçado conforme pode ser observado na figura 60. Quanto às superfícies tratadas no forno a vácuo, essas ficaram isentas de oxidação, devido à uniformidade durante o aquecimento e resfriamento dentro do próprio forno, sem contato com o oxigênio do ar. A obtenção de superfícies isenta de oxidação foi extremamente importante para os testes de aderência por riscamento.

Outra observação importante que pode ser extraída de figura 60 é que o revestimento NP2 apresentou uma dureza superior ao revestimento de NP1, tanto para o forno a vácuo quanto para o forno com circulação de ar forçado.

Figura 60 - Microdureza das amostras tratadas no forno a vácuo.

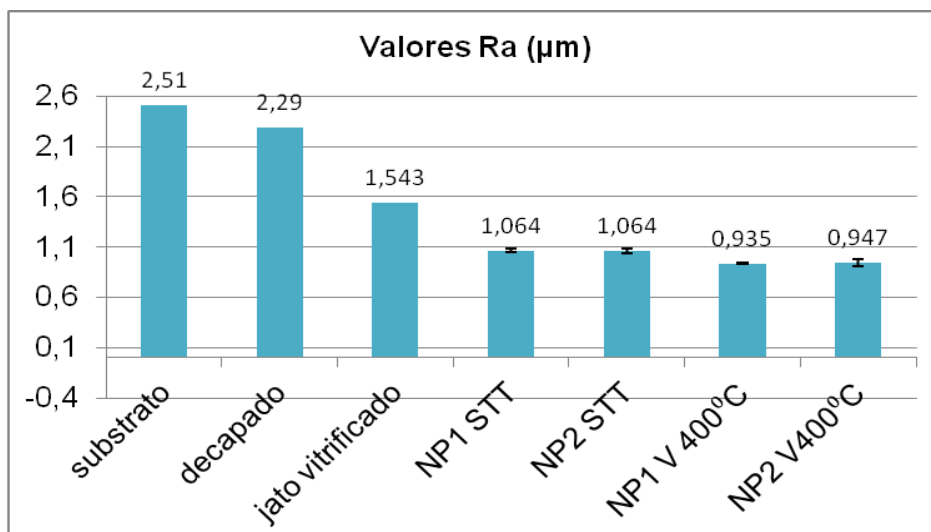


Fonte - elaboração própria.

### 6.3 Rugosidade superficial das amostras com revestimento NiP

A figura 61 mostra os resultados da média aritmética (Ra) de 5 medidas da rugosidade para as etapas de preparação das amostras, do revestimento como depositado e das amostras tratadas no forno a vácuo. Importante salientar, que para as amostras do substrato, decapada e após jato vitrificado, o desvio padrão foi insignificante, impossibilitando a sua representação gráfica.

Figura 61 - Gráfico de valores de rugosidade em Ra ( $\mu\text{m}$ ).



Fonte - elaboração própria.

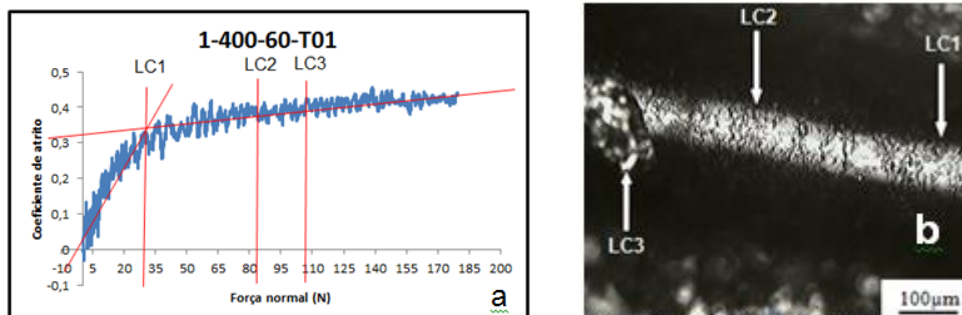
De acordo com os resultados alcançados percebe-se que houve uma redução gradativa da rugosidade da superfície das condições do substrato até o processo de tratamento térmico realizado no forno a vácuo.

#### 6.4 Teste de aderência por riscamento

Com dados da força normal e o coeficiente de atrito construiu-se o gráfico (Figura 62-a) para avaliar a adesão prática dos recobrimentos após riscamento para a condição do recobrimento NP1, com tratamento térmico realizado no forno a vácuo, a 400°C durante 60 minutos. As análises de microscopias ópticas e a emissão acústica determinaram as regiões de transições de cargas críticas (*Critical Load*). Onde LC1 indica o surgimento das primeiras trincas no filme de NiP, em LC2 os primeiros pontos de exposição do substrato e em LC3 a delaminação total do filme NiP conforme imagem microscópica óptica da figura 62-b.

Nos dados da figura 62-a, a carga crítica LC1 ocorreu com a força de  $(31 \pm 2)\text{N}$ . O ponto de exposição do substrato LC2 ocorreu a  $(83 \pm 2)\text{N}$  e em LC3 a desintegração total do filme de NiP com a carga de  $(108 \pm 3)\text{N}$ .

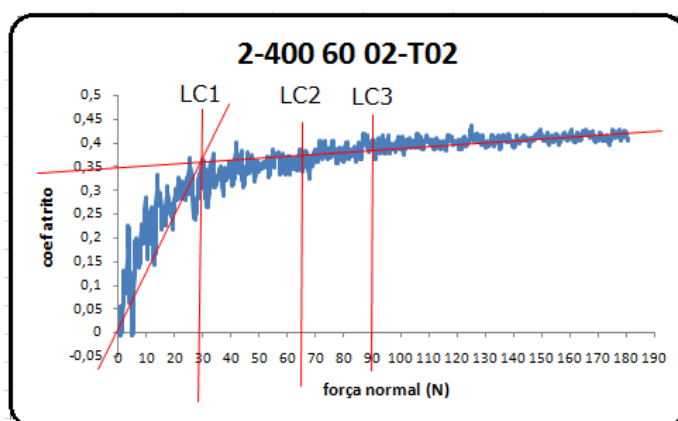
Figura 62 - Determinação das cargas críticas do NP1 com tratamento térmico a 400°C, 60min, forno a vácuo: a) com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal e b) com uso do MEV.



Fonte - elaboração própria.

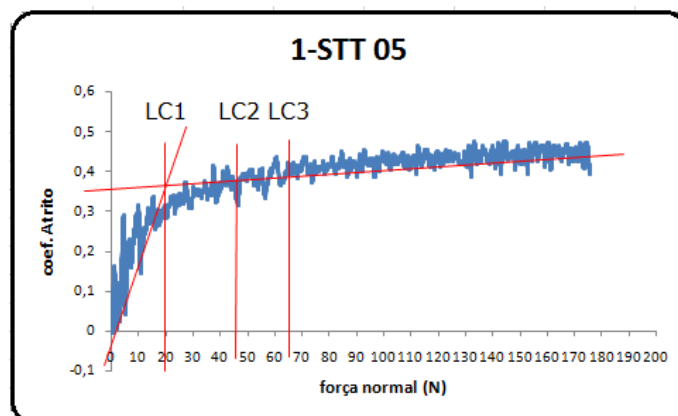
O ensaio de riscamento foi realizado para a condição do recobrimento NP2 com tratamento térmico realizado no forno a vácuo, a 400°C durante 60min, a figura 63 apresenta a determinação das cargas críticas com uso do gráfico de coeficiente de atrito X força normal. Para as amostras com recobrimento NP1 e NP2 sem tratamento térmico as cargas críticas foram determinadas com uso do gráfico de coeficiente de atrito X força normal, figuras 64 e 65, respectivamente.

Figura 63 - Determinação das cargas críticas do NP2 com tratamento térmico a 400°C, 60min, forno a vácuo, com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal.



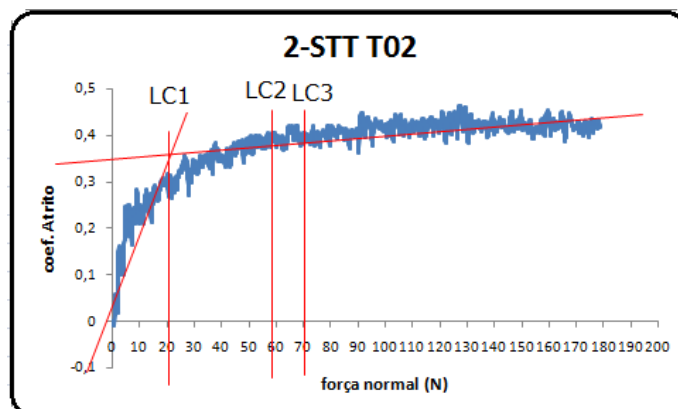
Fonte - elaboração própria.

Figura 64 - Determinação das cargas críticas do NP1 sem tratamento térmico, com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal



Fonte - elaboração própria.

Figura 65 - Determinação das cargas críticas do NP2 sem tratamento térmico, com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal.



Fonte - elaboração própria.

A figura 66 mostra os resultados das cargas críticas dos ensaios realizados nessa seção para o recobrimento de NP1 e NP2, sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 400°C, durante 60min, no forno a vácuo. Foram selecionados três gráficos de coeficiente de atrito X força normal para cada amostra a fim de realizar o cálculo da média e desvio padrão, o gráfico da figura 66 foi construído com as três cargas críticas para cada condição (LC1, LC2 e LC3). As amostras tratadas

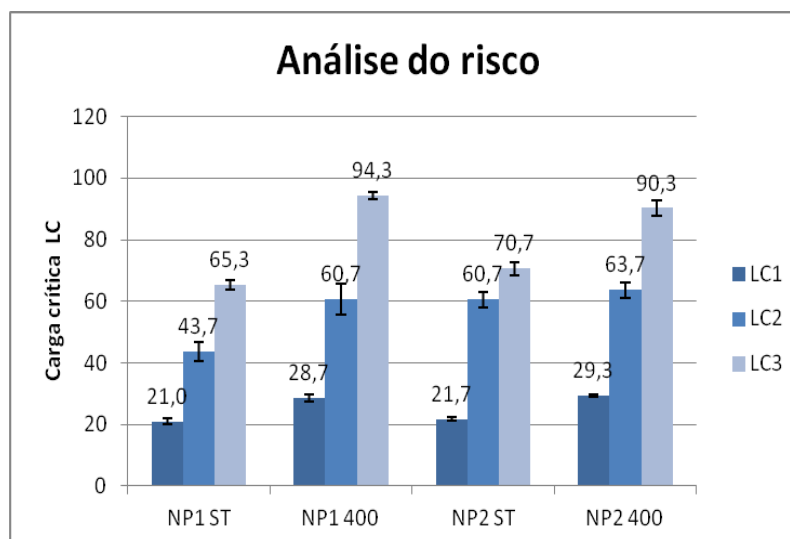
termicamente mostraram cargas críticas significativamente maiores que as dos recobrimentos sem tratamento térmico. Para o recobrimento NP1 com tratamento térmico a 400°C, durante 60min, o valor da carga crítica LC1 apresentou um aumento de 36,6%; a carga crítica LC2 apresentou um aumento de 38,9% e a carga crítica LC3 apresentou um aumento de 44,4%. Para o recobrimento NP2 com tratamento térmico a 400°C, durante 60min, o valor da carga crítica LC1 apresentou um aumento de 35,0%; a carga crítica LC2 apresentou um aumento de 4,9% e a carga crítica LC3 apresentou um aumento de 27,7%.

O aumento das cargas críticas dos recobrimentos com tratamento térmico pode ser atribuído ao aumento da microdureza devido à precipitação de Ni<sub>3</sub>P, o que aumenta a capacidade de suporte de cargas do recobrimento, ou seja, dificulta a penetração no teste de riscamento. Além disso, ocorre também, uma maior adesão do recobrimento ao substrato devido à difusão do Ni no aço carbono ABNT 1020. Segundo Jacomine (2004) a espessura da camada interdifundida para o Ni-9% P, no substrato ABNT 1015, com as temperaturas de 600, 620 e 650°C e tempo de tratamento de 1 hora foi semelhante e igual a 1,5µm. Nos trabalhos de Sade (2005), verificou-se que a camada interdifundida para Ni-8%P e Ni-10%P foi de aproximadamente de 2µm. Portanto, apesar dessa camada interdifundida não ter sido determinada no presente trabalho, acredita-se que a mesma contribui de forma significativa para o aumento da adesão dos recobrimentos tratados termicamente.

Comparando NP1 ST com NP2 ST a carga crítica LC1 foi praticamente igual, LC2 38,9% maior para o NP2 e LC3 8,2% maior para NP2 camada de Ni supersaturada com fósforo e Ni ( $\beta$ ).

Portanto, com os ensaios de riscamento realizados, pode-se perceber que a adesão do NiP no substrato de aço ABNT 1020 ocorre com resultados significativos. Um dos fatores que influi como parte importante nos resultados foi a preparação da superfície antes de realizar os recobrimentos de NiP.

Figura 66 - Cargas críticas dos recobrimentos NP1 e NP2 sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 400°C, 60 min, forno a vácuo, obtidas com uso do gráfico de Coeficiente de Atrito X Força Normal.

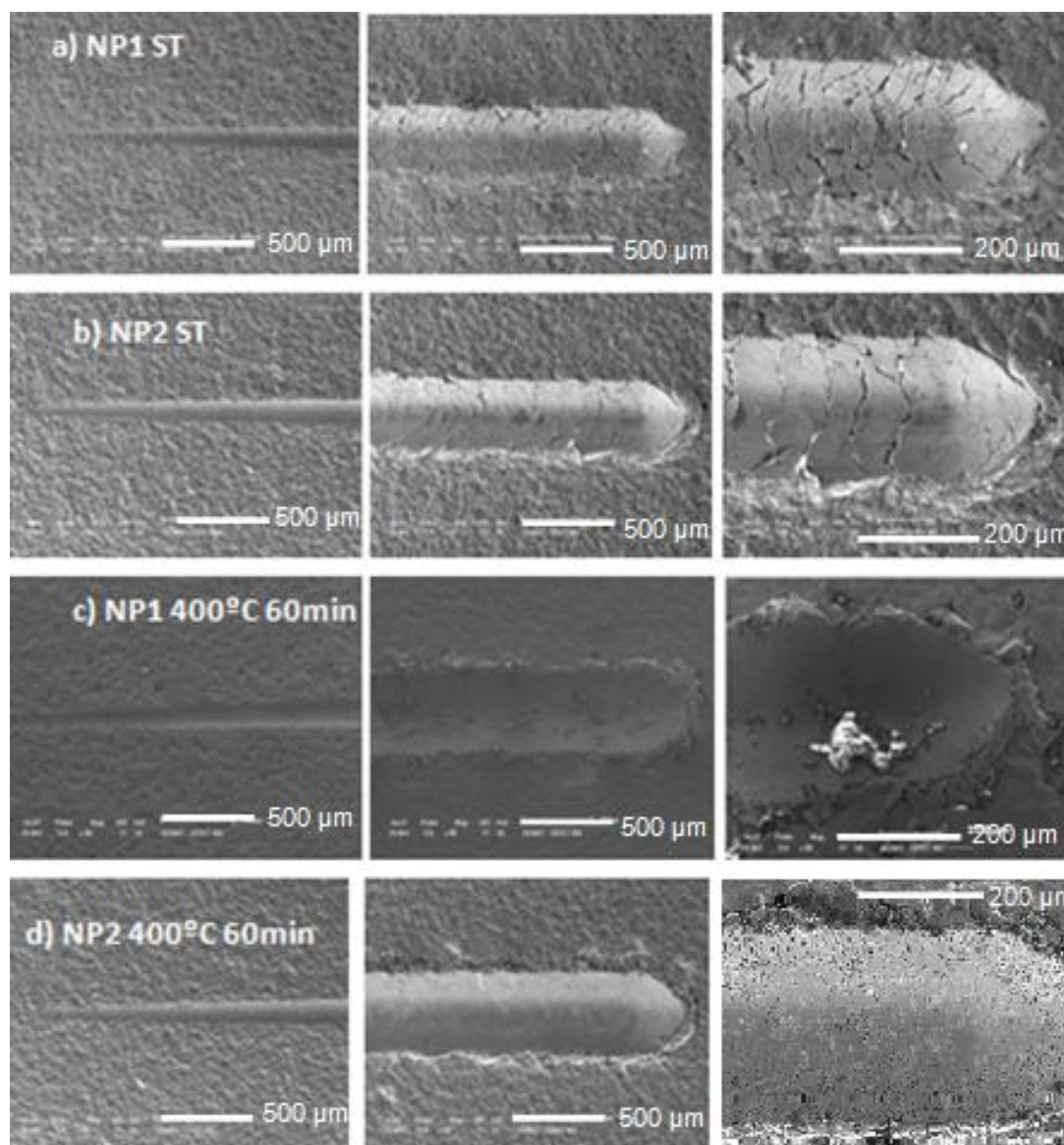


Fonte - elaboração própria.

A figura 67 mostra aspecto microtopológico dos riscos, obtidos por meio do microscópio eletrônico de varredura. Observou-se que as amostras dos recobrimentos sem tratamento térmico apresentaram delaminações no interior e ao longo das bordas do risco. A morfologia das trincas encontradas foi do tipo semicirculares, características de recobrimentos com tensões internas trativas. Trincas semelhantes foram encontradas nos trabalhos de Santos (2009). O número de trincas semicirculares geradas no recobrimento NP1 sem tratamento térmico foi muito maior que no recobrimento NP2 sem tratamento térmico, tal fato pode ser constatado nas figuras 67 a-b.

Para as amostras com recobrimento tratadas termicamente (figuras 67 c-d), o processo de falha foi diferenciado das amostras sem tratamento térmico (figuras 67 a-b), foi verificado que nessas amostras a delaminação ocorreu apenas nas bordas dos riscos. Além disso, as trincas semicirculares não foram detectadas, tal fato já era esperado, uma vez que os tratamentos térmicos geram alívio de tensões internas. Uma observação adicional foi que no fundo do risco, as amostras NP1 tratada a 400°C, 60 min, apresentaram poros no seu interior.

Figura 67 - Aspecto microtopológicos do risco. a) NP1 ST; b) NP2 ST; c) NP 400°C 60min e d) NP 400°C 60min.



Fonte - elaboração própria.

A textura do recobrimento pode também ser observada a partir da figura 67, verificou-se que as amostras com tratamento térmico (figuras 67 c-d), apresentam uma estrutura menos rugosa que as amostras sem tratamento térmico (figuras 67 a-b), tal fato já havia sido determinado pela medida de rugosidade apresentada na figura 61.



## 7 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros de produção de revestimentos NiP sobre a dureza e adesão. Os parâmetros de produção analisados foram o teor de fósforo do recobrimento de NiP e os tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação. Assim, foram realizados ensaios de microdureza, difrações de raios X, microscopia eletrônica de varredura, avaliação da rugosidade superficial e resistência ao riscamento. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- O tratamento térmico proporcionou um aumento da dureza, possivelmente devido à formação de precipitados de Ni<sub>3</sub>P ao longo da matriz de Ni.
- Para as condições de contorno estudadas o melhor resultado ocorreu para amostras tratadas termicamente a 400°C, nessa condição aparentemente, os recobrimentos com alto percentual de fósforo (NP2) apresentaram no ensaio de dureza (HV) valores experimentais superiores aos dos recobrimento de médio percentual de fósforo (NP1).
- Como resultado ainda do tratamento térmico observou-se um aumento da adesão do filme de NiP (avaliado por ensaio de riscamento); tal fato, talvez se justifique pela transformação da solução sólida supersaturada de NiP nas fases Ni ( $\beta$  e  $\gamma$ ) e na precipitação de Ni<sub>3</sub>P. O aumento das cargas críticas de destacamento dos recobrimentos com tratamento térmico pode ser atribuído em parte também a uma elevação da microdureza (HV) devido à precipitação de Ni<sub>3</sub>P, o que acarreta um incremento na capacidade de suporte de cargas do recobrimento. Em outras palavras dificulta o riscamento realizado pelo penetrador durante o ensaio. No entanto, em conformidade com dados da literatura, a maior adesão dos recobrimentos NP1 e NP2 após tratamento térmico pode ser atribuída, também, por processos difusionais do Ni no aço carbono ABNT 1020, entretanto, tal camada intermediária não foi pesquisada no presente trabalho.

- O revestimento NP1 após tratamento térmico de precipitação ( $T = 400^{\circ}\text{C}$ ) apresentou carga crítica em LC1 e LC2 semelhante a NP2. Entretanto, em LC3, NP1 apresentou resistência mais elevada do que NP2.
  
- O revestimento de NiP diminuiu a rugosidade das amostras, entretanto, esse efeito é pouco evidenciado pelo tratamento térmico.
  
- Portanto, o revestimento de NiP nas condições estudadas pode apresentar um importante instrumento da indústria para aumentar dureza, aderência, e talvez promover uma diminuição da rugosidade.

## 8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar se o recobrimento de NiP aplicado sobre outros materiais metálicos e cerâmicos .
- Estudar o processamento de revestimentos de NiP com a incorporação do cobre, visto que resultados recentes mostram que a presença mesmo em pequena porcentagem deste elemento, pode melhorar as propriedades mecânicas. Também a adição de partículas duras nos recobrimentos químicos de NiP, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina) e  $\text{SiO}_2$  (sílica), depositados em substrato de aço carbono, visando o aumento da resistência ao desgaste por abrasão.
- Aprimorar metodologia desses experimentos com realização de ensaios de corrosão para verificar o desempenho do recobrimento de NiP.
- Realizar ensaios de difração de raios X para as amostras tratadas termicamente e não tratadas.
- Realizar análises metalográficas por meio de microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).
- Investigar as propriedades tribológicas relativas ao desgaste dos recobrimentos Ni-7%P e Ni-11%P, realizando ensaios de "caloteste", pino sobre disco e roda de borracha.
- Determinar a camada formada por processos difusionais do Ni no aço carbono ABNT 1020.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, LUIZ ALBERTO DA SILVA. **Abordagem Bayesiana para identificação de falhas em compósitos laminados através da transferência de calor.** 2011. 138 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

AGUILA, Jaime F. V. **Avaliação de revestimentos resistentes à corrosão e desgaste, aplicados por aspersão térmica ao arco:** um estudo para proteção de ponteiros de risers. 2005. 92f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

ANDRADE, Rodrigo Luis Dornelas. **Influencia dos parametros redução a frio e ciclo de recozimento nas propriedades mecânicas e microestrutura de um aço ARBL laminado a frio e processado via recozimento contínuo.** 73f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

APACHITEI, I. et al. Electroless NiP composite coatings the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating. **Scripta Materialia**, v. 38, n.9, p.1347-1353, 1998.

BRANCO, J.R. T.; NEIVA, E.G; MORAIS, C.M. Desenvolvimento de recobrimentos Ni-P com adição de partículas duras para cardinhas têxtil. In: **Relatório Anual**, Belo Horizonte: CETEC, 2003.

CALLISTER JR, Willian D. Propriedades elétricas. In: **Ciências e engenharia dos materiais: uma introdução.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, cap. 18.

CARDOSO, Cristiano. **Revestimento de níquel químico para proteção contra corrosão.** São Paulo: 2006. 276p. 2006.

CASTRO, Cristóvão Américo Ferreira. **Resistência ao desgaste abrasivo das sapatas de trator de esteira após processos de recuperação.** 73f. 2010. Dissertação (Mestrado) Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 2010.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica, estrutura e propriedades das ligas metálicas.** São Paulo: Ed. McGraw-Hill, v. 3, 1986, p. 134-151.

CLYNE, T. & Gill, S. (1996). **Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion:** A Review of Recent Work. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.5, No.4, (December 1996), pp. 401-418, ISSN 1059-9630

DETTOGNI, Marcio Abbade. **Principais mecanismos de desgaste e avaliação de diferentes ligas para corpos moedores.** 59 f. 2010. Monografia (Especialização) Pós-Graduação *Lato Sensu* em Beneficiamento Mineral. Universidade Federal de Ouro Preto Escola de Minas - Departamento de Engenharia de Minas, Ouro Preto, 2010.

DIETER, G.E. **Mechanical metallurgy**. New York: McGraw-Hill, 1976.

EBAH. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABdykAH/ensaio-dureza>>. Acesso em: 03 jan. 2013.

GERDAU. Aços Finos Piratini. **Manual de aços**, São Paulo, 2001.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4527**: metallic coatings: specification and test methods. Geneva, 22p. 2003.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology**: friction and wear of engineering materials. London: Edward Arnold, 1995.

JACOMINE, L. **Efeito de parâmetros de produção de recobrimentos de níquel químico sobre a resistência ao desgaste abrasivo**, 148 f. 2004. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

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.

MECÂNICA do Brasil Contatos Elétricos LTDA. Disponível em: <<http://www.mecdobrasil.com.br>>. Acesso em: 10 out. 2011.

METALTECH S.A Argentina. Electroless níquel revestimientos inoxidables y de alta dureza. Disponível em: <[www.metal-tech.com.ar/info\\_electroless.htm](http://www.metal-tech.com.ar/info_electroless.htm)>. Acesso em: 24 jun. 2011.

MITUTOYO Sul Americana, 2011. Disponível em: <[mitutoyo.com.br/produtos/dureza](http://mitutoyo.com.br/produtos/dureza)>. Acesso em: 10 out. 2011.

NEIVA, E. G. **Análise da microabrasão de recobrimentos químicos de NiP e do efeito da incorporação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2008. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

REED-HILL, R. E. **Princípios da metalurgia física**. Guanabara Dois. Cap. 16, p 538, Rio de Janeiro, RJ, 1982.

RICKERBY, D.S., MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings a Handbook of Surface Engineering**. New York, Blackie & Son Ltda, p.368, 1991.

SADE, W. BRANCO, J.R.T, ARAÚJO. S. G. F. Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de Ni-P. In: SIMPÓSIO DA REDEMAT, 2006, Ouro Preto. **Anais...**Ouro Preto, 2006.

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

SANTOS, C. N.. **Aspectos cristalográficos da transformação Martensítica de uma liga Fe-27%Ni**. 120f. 2008. Tese (Doutorado) Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, S. G.. **Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho frente ao desgaste de um aço baixa liga: estudo da correlação entre profundidade de endurecimento e melhoria de desempenho**. 139f. 2009. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

SANTOS, R. G. **Transformação de fases em materiais metálicos**. Campinas, São Paulo: Ed. da Unicamp, 2006.

SIVIERO FILHO, C. A.. **Influência dos parâmetros de deposição na qualidade de revestimento de níquel químico**. 56f. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SILVA, M. R. et.al. **Processo de fiação: projeto**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Engenharia Têxtil, Natal-RN, jun. 2009. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABdykAC/processo-fiacao-projeto>>. Acesso em: 20 set. 2011.

SOUZA, S.A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1982.

QUINI, J. G.. **Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinações de compósitos, plásticos e metais**. 2011. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

**APÊNDICE A - Artigo 20º Congresso Brasileiro de  
Engenharia e Ciência dos Materiais de 04 a 08 de  
novembro de 2012 – CBECIMAT**

04 a 08 de novembro de 2012

inscrição 302-603

**AValiação DA ADESÃO DOS RECOBRIMENTOS QUÍMICOS DE NiP  
PELO ENSAIO DE RISCAMENTO**

A. Nereu<sup>(1)</sup>

A. M. R. Barros<sup>(1)</sup>

W. Sade<sup>(2)</sup>

I. P. Pinheiro<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET- MG, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMAT, Avenida Amazonas, 5253 Bairro Nova Suíça BH, CEP: 30.421.169 e-mail: nereu@deii.cefetmg.br.

<sup>(2)</sup> Instituto Federal de Minas Gerais - IFMG

**RESUMO**

*A relação custo e propriedades físicas, sobretudo a resistência mecânica e a corrosão dos revestimentos de níquel-fósforo (NiP), têm sido observadas em aplicações que envolva desgaste. Neste trabalho, foram depositados recobrimentos de NiP pelo processo autocatalítico, no aço SAE/COPANT 1020. Aplicou-se tratamento térmico de precipitação variando tempo e temperatura de 1 às 3h e de 300°C a 500°C respectivamente. Posteriormente mediu-se a dureza Vickers nas amostras antes e após tratamentos. Por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X identificaram-se os constituintes do substrato, do recobrimento e a razão estequiométrica Ni/P. O ensaio de riscamento avaliou os resultados da adesão do NiP com espessura na ordem de 28µm. Conclui-se que, houve efeito significativo do tratamento térmico e composição química nos resultados da aderência medida por*

*riscamento (scratch test) aplicando forças variáveis pela técnica de indentação. Os resultados nas condições investigadas reforçam dados da literatura quanto à aderência do filme depositado.*

*Palavras-chave: NiP, deposição autocatalítica; adesão; dureza ao riscamento.*

## **INTRODUÇÃO**

Os segmentos do setor industrial tais como energia, petróleo, gás, automotivo, mineração e têxteis, dentre outros, têm deparado com uma crescente demanda de novos materiais com melhores propriedades. As diferentes técnicas aplicadas na deposição dos recobrimentos de NiP, com tratamentos térmicos posteriores, têm apresentado resultados expressivos na durabilidade dos componentes. Este processo tem substituído o revestimento a base de cromo, que é carcinogênico e prejudicial ao meio ambiente <sup>(1)</sup>. As técnicas de recobrimento autocatalítico de NiP, primeiramente, aplicado por Brenner em 1946<sup>(2)</sup> consistem na redução eletroquímica de íons de níquel,  $Ni^{+2}$  reduzidos a  $Ni^0$ , em banhos químicos aquecidos a 90°C e solução de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio, sem a utilização de corrente elétrica <sup>(3,4)</sup>. O artigo apresenta resultados de dureza e resistência da adesão ao riscamento dos recobrimentos de NiP tratados termicamente. A intenção do trabalho é contribuir com a literatura existente sobre o tema, pesquisando melhores condições térmicas do recobrimento, maior dureza, resistência ao desgaste bem como melhor aderência do filme de NiP.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Amostras em chapas de aço, perfil quadrado com 50mm de aresta e 3mm de espessura foram preparadas para a deposição autocatalítica de NiP, realizada pela empresa Niq-Par Indústria e Comércio Ltda, em banhos químicos com pH equivalente a 5 e adição de fósforo em massa, em médio e alto percentual respectivamente denominados NP1 e NP2. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos no forno modelo BRL – 200 Brasimet, com circulação de ar forçado no CEFET-MG, nas temperaturas de: 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, com patamares de tempo de 1 à 3h resfriadas ao ar livre. As amostras foram



embutidas em resina acrílica, preparadas em lixas d'água de 240, 320, 400, 600 mesh e em seguida polidas em pasta de diamante com granulometrias de 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m. Para examinar a microestrutura das amostras recobertas, utilizou-se o reagente nital a 3% por cerca de 20 segundos. Essas amostras foram visualizadas ao microscópio óptico, modelo Kontrol – IM 713. A microdureza Vickers, com carga aplicada de 0,098 N (10 gf), durante 15 segundos, foi realizada no microdurômetro modelo HNV – 2 – SERIES – SHIMADZU na PUC-MG/Contagem. Para as amostras que apresentaram maiores durezas foi realizado um novo tratamento por precipitação no forno tubular ao vácuo com 1,33x10<sup>-3</sup> GPa, modelo Workhorse Vacuum Furnace no CDTN.

### Ensaio de riscamento

Para o ensaio de riscamento por indentação segundo a norma DIN V ENV 1071 –3-1994 utilizou-se de um penetrador cônico de diamante (Rockwell) com cargas progressivas ao longo de um risco traçado sobre o recobrimento que posteriormente foi submetido à análise de microscopia óptica e eletrônica de varredura <sup>(5)</sup>. A adesão prática é definida pela resistência ao risco em função da carga normal por unidade de área ao longo do riscamento. Devido à dificuldade em determinar a área do risco, o cálculo da resistência ao risco pode ser expresso pela morfologia do sulco para quaisquer configurações instantâneas de carga na ponta do penetrador. Conforme as propriedades das superfícies, o estado de tensão e deformação ao longo do deslocamento dos materiais pode ocorrer como representado na (Fig. 1) <sup>(5)</sup>.

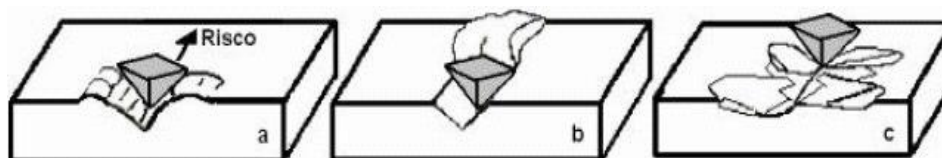


Figura 1- Deformações: (a) micro arrancamento, (b) micro corte, (c) micro deslocamento <sup>(5)</sup>.

Define-se:

a) Micro arrancamento: o indentador provoca deformações plásticas sem provocar perda de material que, deformado, flui lateralmente ou acumula-se na frente da partícula.

b) Micro corte: a tensão cisalhante antes das partículas abrasivas arranca fragmentos na forma de micro-cavacos.

c) Micro deslocamento: grandes fragmentos são subitamente arrancados da superfície da amostra devido à formação e propagação de trincas. Este mecanismo é restrito a materiais frágeis e ocorre quando as tensões produzidas pelas partículas abrasivas excedem os valores críticos.

As diferentes deformações associam às cargas críticas obtidas por inspeção pós riscamento. Contudo, as dimensões da faixa e força de fricção necessária ao movimentar o indentador podem ser úteis na caracterização da superfície<sup>(5)</sup>.

A penetração do indentador com a força normal aumenta conforme o deslocamento (Fig. 2).

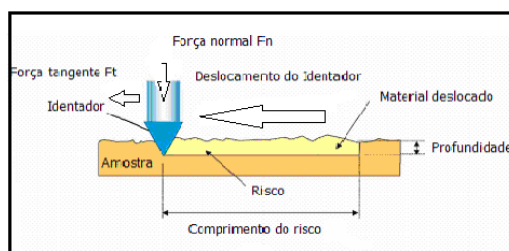


Figura 2- Esquema de deslocamento e penetração do indentador.

No ensaio de riscamento usou o REVETEST CSEM no CETEC - FIEMG, com penetrador Rockwell C de diamante cônico e ângulo de 120°, com força progressiva até 200N/min e velocidade de 10 mm/min, com extensão de 20 mm. Foram coletados dados da força normal (N), coeficiente de atrito, força tangencial e emissão de ruído provocado pelo atrito do penetrador durante o riscamento. Na elaboração dos gráficos foi utilizado o coeficiente de atrito e a força normal, o que possibilitou a identificação de limites de resistência e falhas associadas aos recobrimentos tratados termicamente. Pela dimensão da largura do risco também se determina a dureza ao riscamento conforme Eq. (A) <sup>(5)</sup>.

$$H_S = \frac{8F_N}{\pi b^2}$$

(A)

Onde:  $H_s$  = dureza ao risco (MPa)

$F_N$  = força normal (N)

$b$  = largura do risco (mm) relativa à força normal.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de composição química realizadas por ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) revelou percentuais dos elementos químicos constituintes do substrato e dos recobrimentos, apresentados nas tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1- Composição química do substrato aço COPLANT 1020 – percentagem em peso.

Fe	Mn	Si	S	P	Cu	Ge
99,12	0,50	0,14	0,11	0,06	0,04	0,03

Tabela 2- Composição química do NP1- percentagem em peso.

Ni	P	Er	Fe	Si	S	Sc
91,55	6,61	0,81	0,60	0,38	0,04	0,01

Tabela 3- Composição química do NP2 - percentagem em peso

Ni	P	Fe	Si
87,10	10,54	1,59	0,77

### Avaliação metalográfica

Na análise da seção transversal do substrato (aço 1020) polida e atacada verificou-se a presença de uma a microestrutura típica constituída majoritariamente de ferrita (ferro alfa) e cerca de 25% de perlita.

O ensaio de FRX constatou um percentual de 6,61% em peso de fósforo na amostra NP1 e 10,54% para a amostra NP2. A espessura da deposição de NiP medida por microscopia foi de  $(28 \pm 5) \mu\text{m}$  conforme Fig. 3.

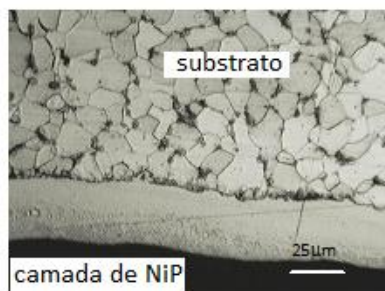


Figura 3 - Camada de recobrimento de NiP no aço SAE/COPANT 1020.

Os gráficos das Fig. 4 e 5 mostram os resultados da microdureza em GPa, das amostras tratadas no forno com circulação de ar forçado e resfriado ao ar. Observa-se que a microdureza da amostra NP1, tratada a 350°C por 90 minutos é superior a das demais amostras (NP1 e NP2) tratadas a 400°C por 60 minutos nas mesmas condições de resfriamento. Nas mesmas condições de tempo, temperatura e resfriamento, NP2 apresenta dureza maior que NP1 a 400°C. Comparando os resultados de dureza alcançados no tratamento de precipitação realizado nos fornos com circulação de ar forçado e no forno a vácuo (Fig. 6), nota-se que as durezas em GPa aumentaram e as superfícies tratadas no forno a vácuo, ficaram isentas de oxidação, devido à uniformidade de aquecimento e resfriamento proporcionados.

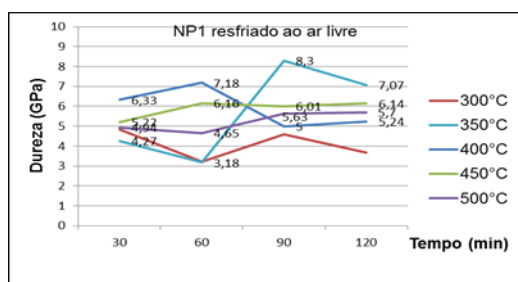


Figura 4 - Microdureza em GPa de NP1

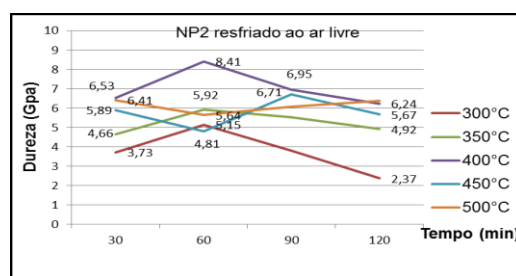


Figura 5 - Microdureza em GPa de NP2

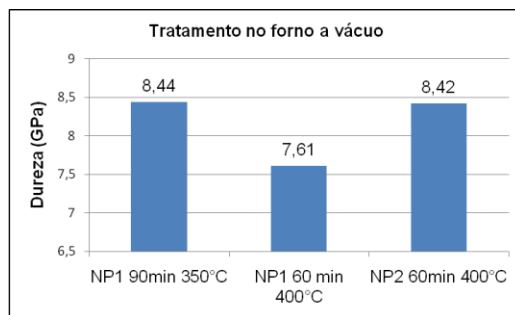


Figura 6. Representação da dureza em GPa das amostras tratadas no forno a vácuo.

Com dados da força normal e o coeficiente de atrito construiu-se o gráfico (fig. 7) para avaliar a adesão prática dos recobrimentos após riscamento. As análises de microscopias (óptica e eletrônica) e a emissão acústica focaram regiões de transições LC (Critical Load). Onde LC1 indica o surgimento das primeiras trincas no filme de NiP, em LC2 os primeiros pontos de exposição do substrato e em LC3 a delaminação total do filme NiP conforme imagem microscópica da (Fig.8).

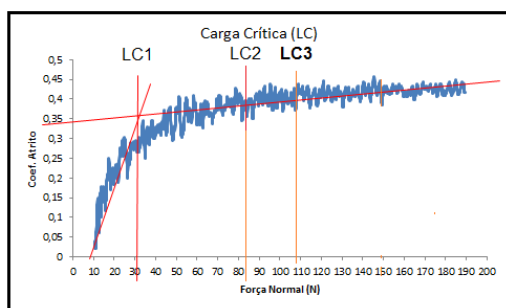


Figura 7. Riscamento em NP1

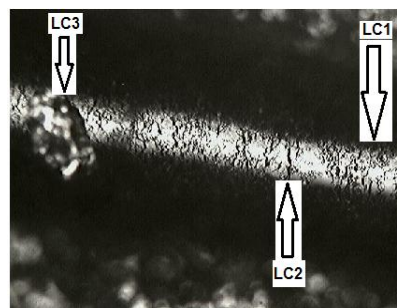


Figura 8. Regiões críticas

Nos dados da Fig. 7, a carga crítica LC1 ocorreu com a força de  $(31 \pm 2)N$ . O ponto de exposição do substrato LC2 ocorreu a  $(83 \pm 2)N$  e em LC3 a desintegração total do filme de NiP com a carga de  $(108 \pm 3)N$ . Com o riscamento efetuado nas demais amostras, o gráfico da Fig.9 apresenta as cargas críticas, onde se conclui que: o aumento do percentual em peso de fósforo diminui a capacidade de aderência no substrato.

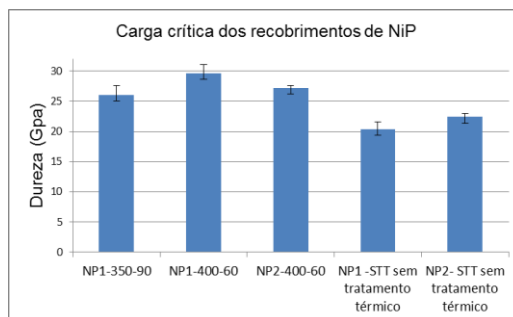


Figura 9. Caracterização do riscamento

O tratamento térmico de precipitação influi no aumento de resistência à adesão do filme de NiP no substrato. Entre as amostras com recobrimento de NiP sem tratamentos térmicos a que apresenta maior adesão e resistência ao risco é NP2.

## CONCLUSÃO:

Nesse trabalho, foi analisado o efeito dos tratamentos térmicos na adesão dos recobrimentos comerciais de NiP para aplicações tribológicas, com médio e alto percentual em massa de fósforo NP1 e NP2 respectivamente. Os resultados obtidos permitiram concluir que: a) o aumento do percentual em peso de fósforo diminui a capacidade de aderência no substrato; b) o tratamento térmico de precipitação aumenta a resistência à adesão do filme de NiP; c) os recobrimentos pós tratamento térmico com médio percentual de P (6,61%) apresentaram maior carga crítica do que os com 10,54% de P, significa que são mais aderentes; d) entre as amostras STT com recobrimento de NiP a que obteve maior adesão é NP2 com 10,54% de P.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SADE, Wagner. **Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de Ni-P**. Dissertação de Mestrado apresentada a REDEMAT (UFOP- CETEC – UFMG), 82f. 2005.
2. BRENNER, G. E.; RIDDELL, A. J. Electroless plating comes of age. **Research Nature Bureau tand**, 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. APACHITEI, 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, 2002.
5. AGUILA, Jaime F. V. **Avaliação de revestimentos resistentes à corrosão e desgaste, aplicados por aspersão térmica ao arco – um estudo para proteção de ponteiros de risers**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina-92f. 2005.

#### ABSTRACT

*The relation between cost and physical properties, especially for mechanical and corrosion resistance of nickel-phosphorus (NiP) coatings have been observed in applications involving wear. In this work, NiP coatings were deposited in the steel SAE/COPANT 1020 using autocatalytic process. The samples received a precipitation heat treatment changing time and temperature, from 1 to 3 hours and 300°C and 500°C, respectively. Then was takes the Vickers hardness in samples before and after treatment. The Fluorescence Spectroscopy X-ray was used to identify the constituents of substrate, coating and the stoichiometric ratio of Ni/P a. A scratch test was performed to evaluated the results obtained to adhesion of NiP coating with thickness about 30µm. The results suggest that was significant effect of treatment and the chemical composition on the results of adhesion measured using scratching and ranging the forces of indentation. The results reinforce the conditions investigated in the literature regarding the adherence of the deposited film.*

*Keywords: NiP, autocatalytic deposition, adhesion, hardness by scratching.*

## Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

04 a 08 de Novembro de 2012 • Joinville - SC - Brasil



302-603

*Certificado*

Certificamos que **Moreira, A.N.; Barros, A.M.R.; Sade, W.; Pinheiro, I.P.;** são autores do trabalho **Avaliação Da Adesão Dos Recobrimentos Químicos De Nip Pelo Ensaio De Riscamento** apresentado por **Antônio Nereu Moreira** no 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais de 04 a 08 de Novembro de 2012, em Joinville – SC – Brasil.



*Dachamir Hotza*  
Dachamir Hotza  
UFSC – Presidente