

# RELAÇÃO DE FASES, TENACIDADE À FRATURA E DUREZA AO RISCO DE FILMES DE NI QUÍMICO<sup>1</sup>

Wagner Sade<sup>2</sup>  
Vitor José Pinto Gouveia<sup>3</sup>  
José Roberto T. Branco<sup>4</sup>

## Resumo

Os recobrimentos de Ni químico têm sido observados em diversas aplicações, principalmente, em condições de desgaste e em situações de corrosão. Além disso, são de baixo custo e utilizados em substituição ao cromo hexavalente, prejudicial à saúde e ao meio ambiente. Neste trabalho, recobrimentos de Ni-10%P foram depositados em aço ABNT 1020 e tratados termicamente entre 300°C e 650°C por 1 hora e resfriados ao ar. A composição química dos recobrimentos foi determinada por espectrofotometria de emissão por plasma. A evolução e a quantificação de fases foi avaliada com análises de difração de raios X (DRX) e por microscopia ótica (MO). Exames ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) constataram a precipitação de fosfetos (Ni<sub>3</sub>P) na matriz de níquel com o aumento da temperatura. A tenacidade à fratura dos recobrimentos aumentou com a temperatura de tratamento térmico. A dureza ao risco atingiu um ponto de máximo quando os recobrimentos foram tratados a 400°C por 1h.

**Palavras-chave:** Recobrimentos; Ni químico; Fases; Tenacidade; Dureza ao risco.

## RELATION OF PHASES, FRACTURE TOUGHNESS AND SCRATCH HARDNESS OF NICKEL FILMS PREPARED BY CHEMICAL PROCESS

### Abstract

The coatings of chemical Ni have been observed in diverse applications, mainly in conditions of wear and situations of corrosion. Moreover, they are of low cost and used in substitution to chromium hexa, harmful to the health and the environment. In this work, coatings of Ni-10%P had been deposited in steel ABNT 1020 and heat treated between 300°C and 650°C for 1hour and cooled to air. The chemical composition of the coatings was determined by espectrofotometer of emission for plasma. The evolution of phases of these coatings was evaluated with analyses of diffraction of X rays (DRX). Examinations to the scanning electron microscope (SEM) had evidenced the precipitation of fosfites (Ni<sub>3</sub>P) in the nickel matrix with the increase of the temperature. The fracture toughness of the coatings increased with the temperature of heat treatment. The scratch hardness reached a maximum point when the coatings had been treated 400°C for 1h.

**Key-words:** Coatings; Chemical Ni; Phases; Toughness; Hardness.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

<sup>2</sup> *MSc Engº Metalurgista, Doutorando REDEMAT*

<sup>3</sup> *MSc Química/Pesquisador-CETEC*

<sup>4</sup> *PhD, Pesquisador pleno – CETEC.*

## 1 INTRODUÇÃO

O recobrimento autocatalítico de Ni-P foi desenvolvido primeiramente por Brenner em 1946.<sup>[1]</sup> O processo consiste na redução química, sem a utilização de corrente elétrica, de  $Ni^{+2}$  a  $Ni^0$  e  $P^{+1}$  a  $P^0$ , que são depositados sobre superfícies a temperaturas de 90°C. O processo é realizado mais freqüentemente em solução de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio.<sup>[2]</sup> O potencial de hidrogenação (pH) da solução é monitorado de acordo com a percentagem de fósforo requerida. Branco, Neiva e Morais<sup>[3]</sup> notaram que para um pH=5, o teor de fósforo no recobrimento é de 8% e para um pH=4, %P =10. Os processos químicos apresentam como vantagens sobre outros processos de deposição a capacidade de se produzir espessuras homogêneas, recobrimentos com baixos índices de porosidades, de se revestir uniformemente descontinuidades geométricas e a produção de revestimentos menos magnéticos. Por isto, estes revestimentos são amplamente utilizados em ferramentas de corte, corpo de válvulas, moldes e matrizes e instrumentos de precisão. Os tratamentos térmicos são realizados a fim de se melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas desses recobrimentos.<sup>[4]</sup> A escassez na literatura quanto à variação da tenacidade à fratura e principalmente da dureza ao risco com a temperatura de envelhecimento relacionada com a microestrutura desses compósitos motivaram esse trabalho.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os recobrimentos foram realizados em banhos químicos a fim de se obter Ni-10%P, conforme Tabela 1.<sup>[2,3]</sup> As peças recobertas foram tratadas termicamente em forno de mufla nas temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C, 600°C e 650°C por 1 hora e resfriadas ao ar.

**Tabela 1** – Solução utilizada na deposição do filme de Ni-10%P.

CONSTITUINTE OU PARÂMETROS	BANHO QUÍMICO	FUNÇÃO DO CONSTITUINTE
Sulfato de níquel	21g/l	Fonte de níquel
Hipofosfito de sódio	24g/l	Fonte de fósforo
Ácido málico	-	Acelerador
Ácido succínico	5g/l	Acelerador
Ácido láctico	28g/l	Agente complexante
Tioréia	2ppm	Inibidor(estabilizador)
Hidróxido de amônia		Controlador de pH
pH	4	-
Temperatura	88-95°C	-
Taxa de Deposição	15µm/h	-

## 2.1 Análise Química e Metalográfica

A composição química dos recobrimentos foi analisada por espectrofotometria de emissão por plasma ICP-OES. A avaliação metalográfica foi realizada retirando-se seções transversais das peças tratadas termicamente. As amostras foram embutidas em resina termofixa, lixadas em SiC a 240, 400, 600, 800 e 1500 mesh e polidas em pasta de diamante com granulometrias de 3 e 1 $\mu$ m. Posteriormente, as amostras foram examinadas ao microscópio óptico (MO), marca Leitz Wetzlar, Metalloplan. Utilizando-se uma ocular com aumento de 200X mediu-se as espessuras das amostras. Foi feito uso de ataque químico com Nital 4% durante 15 segundos para revelar o conjugado substrato/recobrimento. Para análises ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Jeol, modelo JCSA 733, utilizou-se uma solução aquosa com 50% de ácido nítrico e 30% de ácido acético por 20 segundos.<sup>[5]</sup>

## 2.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) identificaram e quantificaram as fases dos recobrimentos. As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação de cobre, comprimento de onda de  $K_{\alpha} = 1,5405\text{\AA}$  e com ângulo de varredura de 35° a 55°. As percentagens das fases Ni/Ni<sub>3</sub>P foram calculadas a partir da Equação 1, para sistemas binários, proposta por Chung,<sup>[6]</sup> substituindo o coeficiente de absorção linear para o Ni<sub>3</sub>P,  $k_{\text{Ni}_3\text{P}} = 1,72$ :

$$\frac{I_1}{I_2} = 1,72 \times \frac{X_1}{X_2} \quad (1)$$

Onde,  $I_1$  e  $I_2$  é intensidade máx. dos picos (em cps) determinada na difração de raios X,  $X_1$  e  $X_2$  a percentagem em peso (%pp) dos componentes 1 e 2, respectivamente.

## 2.3 Cálculo da Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) dos revestimentos foi realizada em durômetro universal com penetrador Vickers. Selecionou-se uma carga “P” de 100 N que foi aplicada durante 20 segundos, a fim de se provocar trincas nas amostras. Em seguida, foi medido o valor médio das semidiagonais da impressão (“a”), bem como o comprimento médio das trincas (“2c”), em microscópio óptico, Figura 1. Para isso, utilizou-se um banco metalográfico com o auxílio de uma ocular específica. A tenacidade à fratura do revestimento, em  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , foi determinada pela Equação 2, proposta por Lesage.<sup>[7]</sup>

$$K_{Ic} = 0,0319 \times \frac{P}{a\sqrt{c}} \quad (2)$$

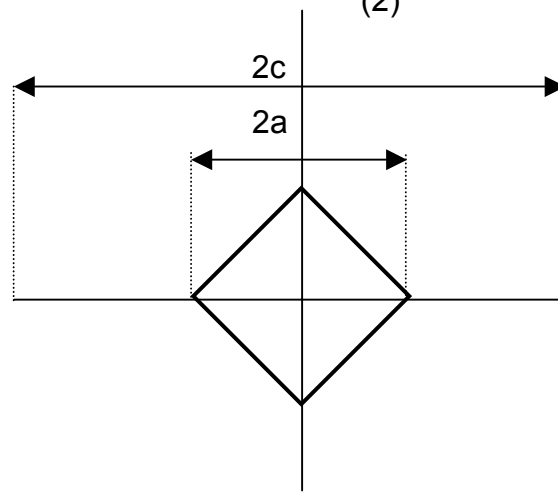


Figura 1- Esquema representativo de trinca e suas dimensões

Onde,

- $K_{Ic}$ : é o valor da tenacidade à fratura ( $MPa.m^{1/2}$ );
- $P$ : o valor da carga aplicada na penetração (N);
- $a$ : o valor médio das semidiagonais da penetração (m);
- $2c$ : comprimento médio das trincas na direção da diagonal, trincas primárias(m).

## 2.4 Cálculo da Dureza ao Risco

O ensaio de riscamento foi utilizado para se determinar a dureza ao risco dos recobrimentos. Os testes foram realizados em um equipamento REVETEST CSEM, instrumentado, com penetrador Rockwell C, de diamante cônico com ângulo de abertura de  $120^\circ$ , a uma taxa de 100N/min e com velocidade de 10mm/min. As amostras foram riscadas em suas superfícies com riscos de 7mm de comprimento cada um e logo depois examinadas ao microscópio óptico Nikon, sob ampliação de 200X. A dureza ao risco dos recobrimentos foi determinada a partir do ensaio de riscamento empregando a Equação 3:<sup>[8]</sup>

$$H_s = 8 \frac{F_N}{\pi b^2} \quad (3)$$

- Onde,  $H_s$ : é a dureza ao risco do material (MPa);  
 $F_N$ : a força normal no ensaio de riscamento (N);  
 $b$ : a largura dos riscos (mm) relativa a esta força normal.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Composição Química dos Recobrimentos

A Tabela 2 mostra os resultados da análise química dos recobrimentos analisados por espectrofotometria de emissão por plasma.

**Tabela 2**– Teores de níquel e fósforo(% em peso)

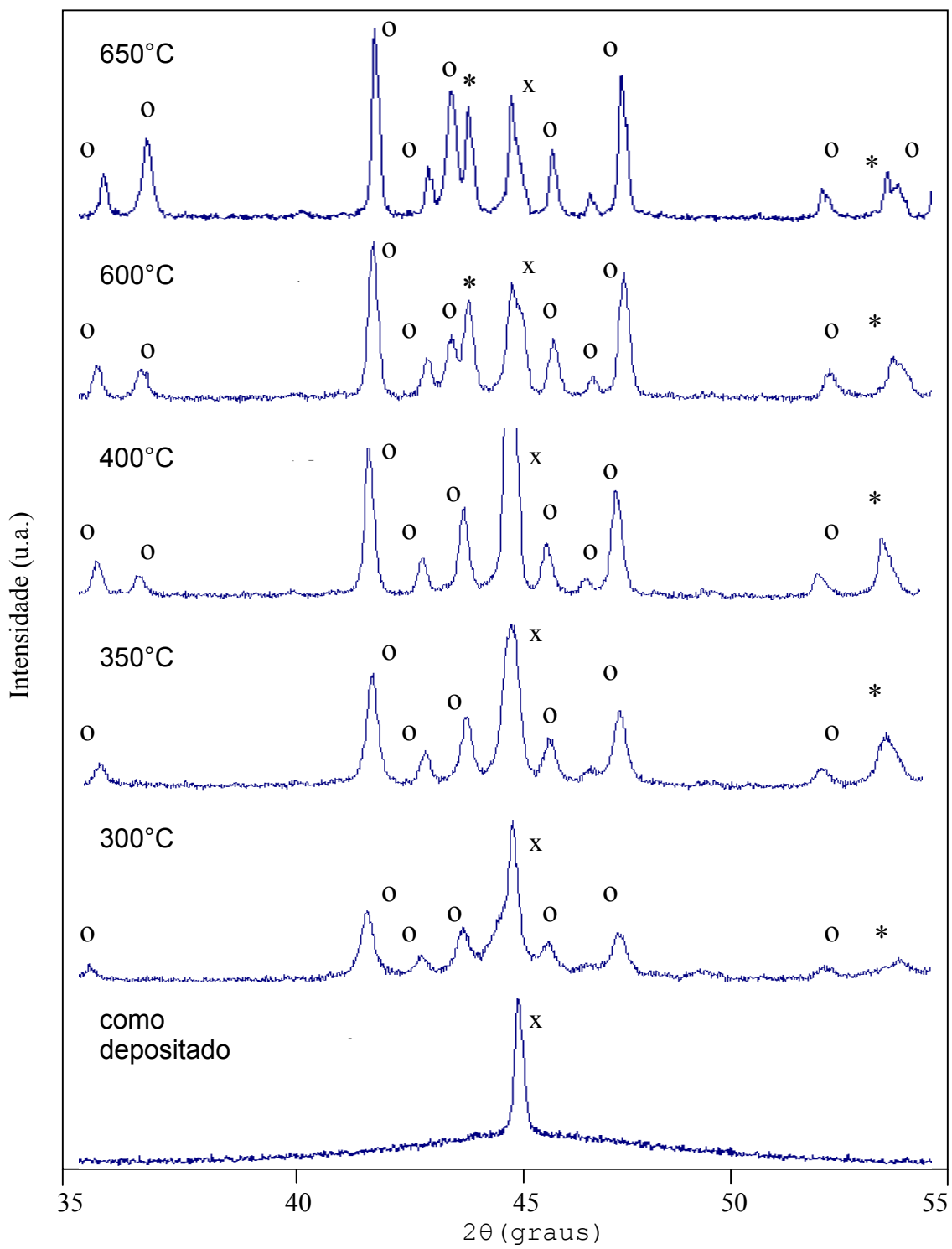
Recobrimento	Ni	P
Ni-10%P	89,7±0,2	10,3±0,2

#### 3.2 Difração de Raios X (DRX)

Primeiramente, realizou-se a difratometria do substrato. O difratograma de raios X mostrou um pico de difração para  $2\theta=44,5^\circ$ . Este ângulo corresponde a fase ferrita, Fe( $\alpha$ ), [9] presente no aço ABNT 1020. Posteriormente, realizou-se a difração de raios X nas amostras recobertas. O padrão de difratograma dos recobrimentos Ni-P na condição como depositado é característico dos sólidos amorfos.

Quando  $2\theta = 45^\circ$  ocorre um pico para o Ni, fase  $\beta$ , [10] com estrutura cúbica de face centrada, CFC. Este pico, que pode estar presente na forma nanocristalina nos recobrimentos é coincidente com o pico do Fe( $\alpha$ ). Quando os recobrimentos são tratados a temperaturas mais elevadas, acentua-se a cristalização, como mostrado na Figura 2(b - f).

As intensidades dos picos crescem com o aumento da temperatura de recozimento, cristalizando simultaneamente níquel e fosfeto. Empregando a Equação 1, encontrou-se 86% e 89% de fosfeto para os recobrimentos tratados a 300°C e 650°C respectivamente.



**Figura 2** – Difratomogramas de raios-X dos recobrimentos Ni-10%P tratados a várias temperaturas por 1h.  
 \* Ni, o  $\text{Ni}_3\text{P}$ , x Fe ( $\alpha$ )

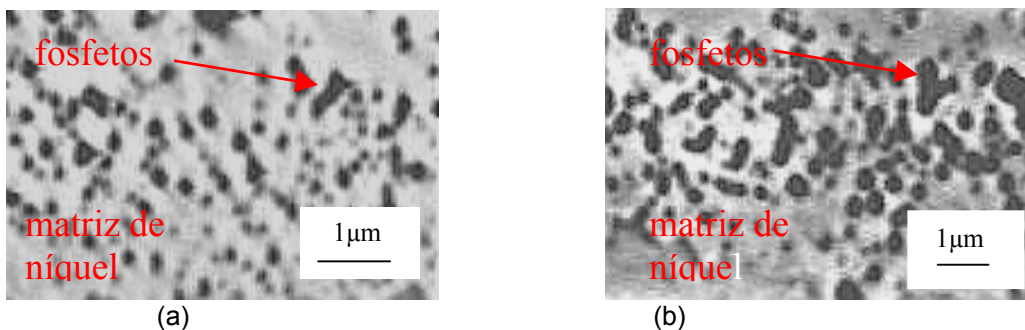
### 3.3 Microestrutura e Espessura dos Recobrimentos

A espessura das amostras mediu  $13,5 \pm 1,5\mu\text{m}$  ao longo da camada de Ni-P. A Figura 3 ilustra uma amostra recoberta com Ni-10%P tratada termicamente a  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 3** - Fotomicrografia de uma amostra recoberta com Ni-10%P tratada termicamente a  $400^\circ\text{C}$  por 1h.

Os recobrimentos Ni-10%P tratados termicamente apresentam microestrutura bifásica:  $\beta$  e  $\gamma$ , onde precipitados de fosfetos (fase  $\gamma$ ) encontram-se dispersos na matriz de níquel (fase  $\beta$ ). A fase  $\beta$  é uma fase cristalina, cúbica de face centrada (CFC), que consiste em uma solução sólida de níquel e fósforo podendo reter até 4,5% em peso de fósforo.<sup>[11]</sup> A fase  $\gamma$  é uma fase amorfa e metaestável constituída de fosfetos de níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ). O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a precipitação e a cristalização. A Figura 4 mostra imagens ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos recobrimentos Ni-10%P tratados a  $300^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ . As fases,  $\beta$  e  $\gamma$ , foram quantificadas por razão de área. Como depositado os recobrimentos Ni-10%P apresentam 85% de fosfetos e 15% em peso de níquel  $\beta$ . Para os recobrimentos tratados a  $300^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$  encontrou-se 88% e 92% de fosfetos, respectivamente. Esses valores nominais encontram-se bem próximos daqueles encontrados por DRX.

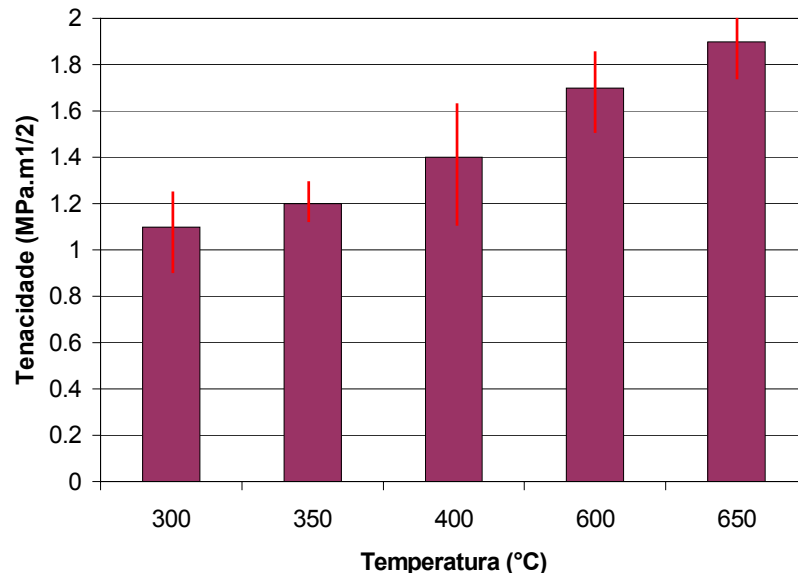


**Figura 4**-Microestruturas de recobrimentos Ni-10%P tratados termicamente: (a) $300^\circ\text{C}$ , (b) $650^\circ\text{C}$ .

### 3.4 Tenacidade à Fratura dos Recobrimentos

A influência da temperatura na tenacidade à fratura dos revestimentos Ni-P é mostrada nos gráficos da Figura 5. A tenacidade à fratura aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico de endurecimento por precipitação. Os maiores valores de tenacidade ocorrem a  $650^\circ\text{C}$ , em torno de  $1,9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Não foram observadas trincas nos revestimentos no estado como depositado quando se utilizou a carga de 100N. Acredita-se que os valores de tenacidade à fratura para estes

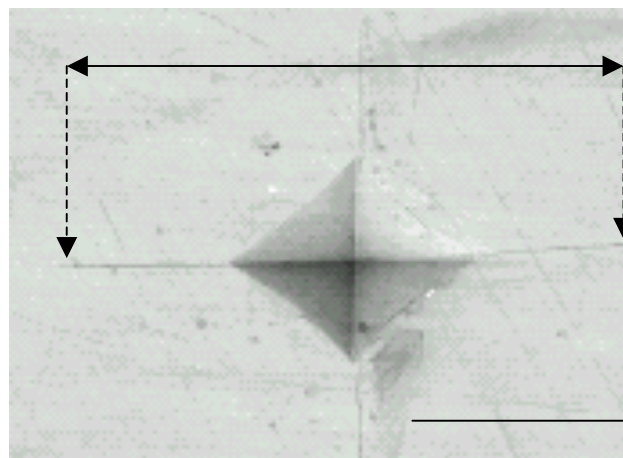
revestimentos basicamente amorfos sejam, por isto, elevados. Bozzini et al.,<sup>[12]</sup> obtiveram valor de  $7,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para a tenacidade à fratura em revestimentos Ni-9%P. O aumento dos índices de tenacidade à fratura está relacionado com o coalescimento de partículas de  $\text{Ni}_3\text{P}$ , onde a matriz dúctil de Ni isola as partículas duras de  $\text{Ni}_3\text{P}$ , uma das outras, evitando a propagação de trinca de partícula para partícula. O aumento da temperatura de envelhecimento aumenta a cristalização dos fosfetos que por sua vez coalescem aumentando a tenacidade à fratura.



**Figura 5** – Variação da tenacidade à fratura dos recobrimentos Ni-10%P com a temperatura de tratamento térmico.

Ni-10%P com a

Trinca de comprimento  $2c$  gerada por penetração Vickers em filmes de Ni-10%P, tratados a  $600^\circ\text{C}$  por 1h é mostrada na Figura 6. Jacomine<sup>[5]</sup> determinou a tenacidade à fratura de 1,6 e  $2,0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para os recobrimentos tratados a  $400^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$  por 1h respectivamente. Lesage et al.<sup>[7]</sup> encontraram 1,5 e  $2,1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para valores de tenacidade à fratura dos recobrimentos tratados a  $300^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  por 6h respectivamente.



**Figura 6**-.Trinca de comprimento “2c”.



### 3.5 Determinação da Dureza ao Risco

Empregando a Equação 3 e, considerando a força normal,  $F_N$ , como a carga crítica aplicada no riscamento, a partir da qual se começa o destacamento do substrato e “b” a largura deste risco correspondente a esta carga crítica, determinou-se a dureza ao risco, conforme ilustra o gráfico da Figura 7. Na escala Mohs, usada pelos mineralogistas, o diamante tem dureza Mohs 10 (61GPa).<sup>[8]</sup> Os recobrimentos de Ni-10%P na condição como depositado apresentam dureza ao risco de 14GPa, tratados termicamente a 400°C por 1h, 21GPa, e envelhecidos a 600°C a dureza ao risco é de 18GPa. Em temperaturas abaixo de 400°C a dureza ao risco aumenta com a precipitação de fosfetos. Em temperaturas acima de 400°C estes fosfetos coalescem e diminuem a dureza ao risco desses recobrimentos.

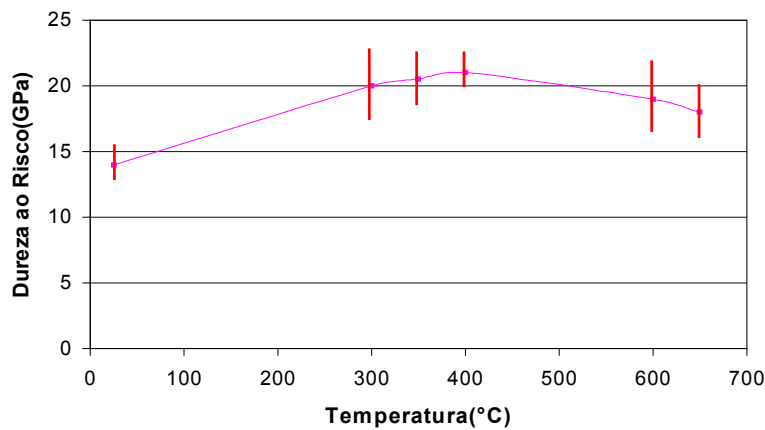


Figura 7 - Resultados da dureza ao risco ( $H_s$ ) de recobrimentos Ni-10%P.

A Figura 8 mostra imagens dos riscos após destacamento do substrato, obtidos no ensaio de riscamento para recobrimentos tratados termicamente a 400°C e a 600°C por 1h.

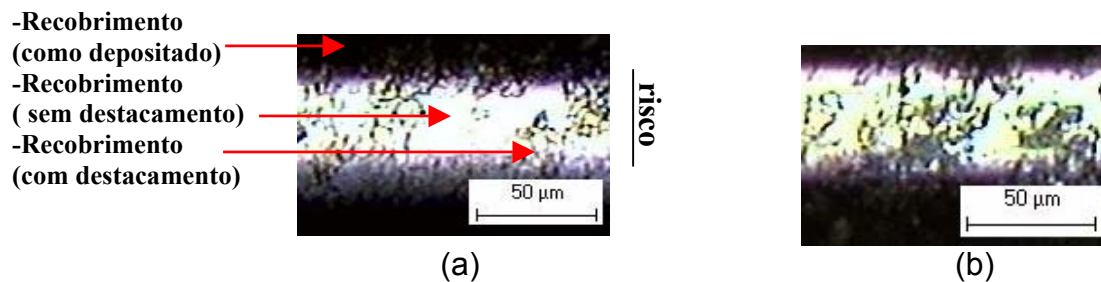


Figura 8 - Imagens de riscos em recobrimentos Ni-10%P tratados termicamente: (a) 400°C, (b) 600°C.

## 4 CONCLUSÕES

A evolução de fases dos recobrimentos tratados termicamente foi constatada a partir dos resultados de difração de raio-X que mostra a presença da fase  $\beta$  (níquel em solução sólida) e picos de fosfetos cristalizados a partir da fase amorfa. Como resultado do tratamento térmico, os recobrimentos Ni-10%P apresentaram uma variação da tenacidade à fratura e da dureza ao risco. Este fato deve-se basicamente à cristalização das fases presentes e ao coalescimento de fosfetos. A tenacidade à fratura dos recobrimentos Ni-10%P cresce com a temperatura de tratamento térmico. Os recobrimentos tornam-se mais tenazes com a dispersão das partículas duras de fosfetos na matriz de níquel que se coalescem. A tenacidade atinge os maiores valores, em torno de  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , quando os recobrimentos são tratados termicamente a  $650^\circ\text{C}$  por 1 hora. A dureza ao risco aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico até  $400^\circ\text{C}$  e decresce após este valor. Este fato está relacionado com a precipitação de fosfetos. A diminuição dessa dureza deve-se ao coalescimento desses fosfetos e do envelhecimento dos recobrimentos após tratamento térmico com temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ .

## REFERÊNCIAS

- 1 BRENNER, G.E., RIDDELL, A. J. Electroless Plating Comes of Age, **Research Nature Bureau Stand** 37, p. 68-76, 1946.
- 2 ASM Handbook Committee, Electroless Nickel-Plating. **Surface Engineering. American Society for Metals**, v. 5, p 291, 1994.
- 3 BRANCO, J.R.T., NEIVA, E.G., MORAIS, C.M. Desenvolvimento de recobrimentos Ni-P para cardinhas têxtil, **Relatório Anual**, Cetec, BH, Brasil, 2003.
- 4 PAES, M.T.P. Utilização de revestimentos de níquel químico submetidos a condições de desgaste e corrosão em meio marinho, atmosférico severo e submerso, **Comunicação Técnica nº 034/1**, R.J., (Cenpes), Petrobrás, Abril 2001.
- 5 JACOMINE, L. Efeito de parâmetros de produção de revestimentos de níquel químico sobre a resistência ao desgaste abrasivo. **Dissertação apresentada a UFU para a obtenção do título de mestre**, Uberlândia, 2004, p. 1-148.
- 6 CHUNG, F.H., A New X-Ray Diffraction Method for Quantitative Multicomponent Analysis, **Sherwin-Williams Research Center**, Chicago, Illinois, 60628, 1973.
- 7 LESAGE, J., ROMAN, A., CHICOT, D. Indentation Test to Determine the Fracture Toughness of Nickel Phosphorus Coatings. **Surface and Coatings Technology**, 155, p161-168, 2002.
- 8 ASM HANDBOOK COMMITTEE, BLAU, P. **Microindentation Hardness Testing. Oak Ridge National Laboratory**, Metals Handbook, v. 18, p. 414-418, 433, 1994.
- 9 JCPOS, International Center for Diffraction Data. **Powder Diffraction File, Inorganic Phases**, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, 19081, USA, 1982.
- 10 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**, 149, p.263-278, August 2002.
- 11 PAES, M.T.P. Utilização de revestimentos de níquel químico submetidos a condições de desgaste e corrosão em meio marinho, atmosférico severo e submerso, **Comunicação Técnica nº 034/1**, R.J., (Cenpes), Petrobrás, Abril 2001.
- 12 BOZZINI, B., MARTINI, C., CAVALLOTTI, P.L.; LANZONI, E. Relationships Among Crystallographic Structure, Mechanical Properties and Tribological Behavior of Electroless Ni -P(9%)/B<sub>4</sub>C Films. **Wear** 225-229, 1999.