

# CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO DE NÍQUEL E FÓSFORO PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO AÇO CARBONO<sup>1</sup>

Anne Muryel Resende Barros<sup>2</sup>

Antônio Nereu Moreira<sup>3</sup>

Wagner Sade<sup>4</sup>

Ivete Peixoto Pinheiro<sup>5</sup>

## Resumo

Recobrimentos de níquel fósforo (NiP) são eficientes para aumento da resistência ao desgaste. Várias aplicações ocorrem nos setores de energia de petróleo e gás, minero-metalúrgico e a indústria têxtil. As propriedades físicas, mecânicas e a boa resistência à corrosão do revestimento NiP leva a substituição de algumas ligas especiais, como recobrimentos de cromo, que são prejudiciais à saúde. São muitas as variáveis que podem favorecer a resistência à abrasão e à corrosão desse revestimento: forma de deposição, teor de fósforo, adição de partículas duras e tratamento térmico realizado sobre a peça. A deposição do revestimento de NiP sobre o aço carbono foi realizada por meio de processo químico autocatalítico, sem aplicação de corrente elétrica. Os corpos de prova foram recobertos com espessura aproximada de 28µm sobre placas de 50mm x 50mm x 3mm de aço carbono SAE 1020. A quantidade de fósforo contida no revestimento NiP pesquisada foi o NP1(Ni - 8 ± 1%P) e NP2(Ni - 10±1%). Após as amostras serem submetidas a tratamentos térmicos, a dureza dos recobrimentos de NiP foi avaliada.

**Palavras-chave:** Recobrimento NiP; Tratamento térmico; Resistência ao desgaste; Processo químico autocatalítico.

## CHARACTERIZATION OF NICKEL AND PHOSPHORUS COATING FOR INCREASED WEAR RESISTANCE OF CARBON STEEL

### Abstract

Nickel-phosphorus coatings (NiP) are effective for increasing wear resistance. Several applications occur in the energy of oil and gas, mining and metallurgical and textile industry. The physical, mechanical and corrosion resistance of the NiP coating leads to replacement of some special alloys such as chromium coatings which are detrimental to health. There are many variables that can promote corrosion and abrasion resistance of the coating: shape deposition, phosphorus, addition of hard particles and heat treatment carried out on the part. The deposition of the NiP coating on carbon steel was performed by autocatalytic chemical process, without the application of electric current. The specimens were covered with a thickness of 28+/-2mm on plates 50mm x 50mm x 3mm carbon steel SAE 1020. The amount of phosphorus contained in the NiP coatings searched was the NP1(Ni - 8 ± 1%P) and NP2(Ni - 10±1%). After being subjected to heat treatment, the microhardness of NiP coatings were evaluated.

**Key words:** NiP coating; Heat treatment; Wear resistance; Autocatalytic chemical process.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Prof. Mestre, Departamento de Engenharia de Materiais (Demat), Centro Federal de Educação Tecnológica (Cefet-MG), , Belo Horizonte, MG, Brasil; nereu@deii.cefetmg.br.

<sup>3</sup> Aluna do Curso de Engenharia de Materiais, Demat, Cefet-MG, Belo Horizonte, MG, Brasil; annemrb@hotmail.com.

<sup>4</sup> Prof. Doutor, Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG), Campus Ouro Branco, Ouro Branco, MG.

<sup>5</sup> Profa. Doutora, Demat, Cefet-MG, Belo Horizonte, MG, Brasil; ivetepinheiro@deii.cefetmg.br.

## 1 INTRODUÇÃO

As principais vantagens do revestimento apresentado neste trabalho (recobrimento de níquel e fósforo - NiP) são a resistência à corrosão e abrasão.

Segundo Sade,<sup>(1)</sup> as principais aplicações são recobrimentos de ponteiros de *risers* (dutos) da indústria petroquímica, corpos de válvulas, guarnições para cardinha têxtil e sensores indutivos de proximidade. É importante ressaltar que as técnicas como extração de petróleo e inovações nos veículos biocombustíveis, por exemplo, vem tomando cada vez mais espaço no nosso contexto.

O que acontece com os materiais utilizados nos processos acima descritos são de extrema importância; visando reduzir os prejuízos causados pela corrosão ou mesmo o desgaste prematuro.

A utilização dos aços inoxidáveis nem sempre é economicamente viável, portanto, o desenvolvimento de recobrimentos de NiP que apresentem boas condições de resistência à corrosão e à abrasão vem adquirindo importância tanto no meio acadêmico, quanto industrial.

### 1.1 Deposição do Revestimento (Deposição Química)

De acordo com Sade<sup>(1)</sup> e Cardoso<sup>(2)</sup> o recobrimento de níquel-fósforo autocatalítico, também conhecido como níquel químico, consiste na deposição química de níquel e fósforo por meio de um processo autocatalítico em meio ácido, sem a necessidade de utilização da corrente elétrica.

A deposição da liga se dá através da reação química ou autocatalítica entre os agentes dissolvidos (sulfato de níquel + hipofosfito de sódio) em solução aquosa onde a peça é mergulhada. Esse processo proporciona um recobrimento mais uniforme, mas tem uma taxa de deposição menor que o processo eletrolítico. O processo químico, também, precisa de um melhor controle e temperatura mais alta, o que gera um maior gasto de energia. A Figura 1 apresenta a camada de recobrimento obtida pelos processos: (a) eletrolítico e (b) químico. Verifica-se que a camada obtida pelo processo químico é muito mais uniforme e não apresenta deformação nas extremidades, como ocorre no processo eletrolítico.

No processo químico, podem-se adicionar elementos na solução catalítica para controlar a velocidade de deposição. O pH da solução tem muita influência no teor de fósforo depositado, sendo que valores maiores de pH ocasionam baixa concentração de fósforo no revestimento.

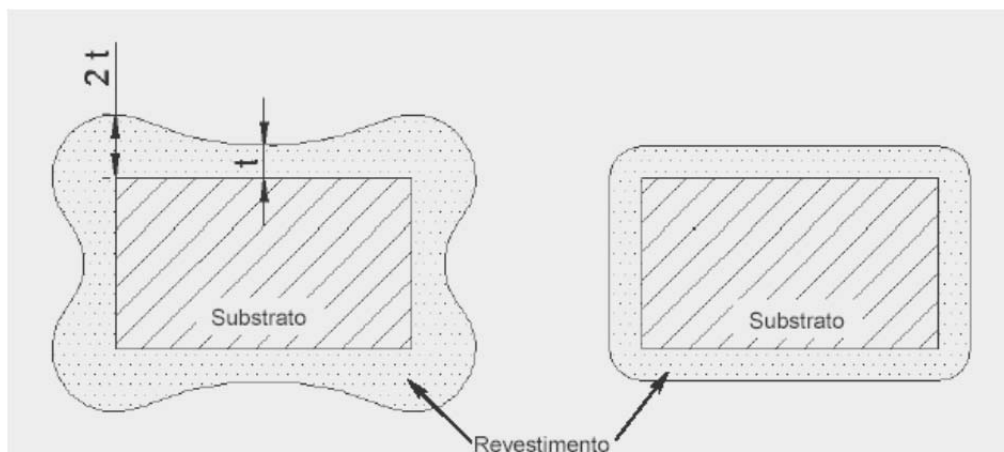


Figura 1. Recobrimento químico de NiP por processos: (a) eletrolítico e (b) químico.<sup>(1)</sup>

## 1.2 Teores de Fósforo nas Ligas de NiP

A liga de NiP tem três classificações: níquel baixo fósforo (2 a 4% de fósforo), níquel médio fósforo (5 a 9% de fósforo) e níquel alto fósforo (10 a 13% de fósforo).

O teor de fósforo afeta diretamente a dureza e a resistência à corrosão. Em ligas com teores de fósforo maiores que 10% a resistência à corrosão em meio ácido é alta; em ligas com 3 a 4%P, a resistência à corrosão é maior em meio alcalino. Nas ligas hipereutéticas, onde os teores de fósforo são maiores que 11%, os depósitos apresentam uma menor dureza em relação a ligas com teores de fósforo mais baixos.

A resistência ao desgaste em recobrimentos níquel químico, em condições de abrasão média e de adesão média ou severa, é consideravelmente melhorada com percentagens de fósforo superiores a 10%.<sup>(1)</sup>

As amostras que serão analisadas neste trabalho possuem médio e alto teor de fósforo.

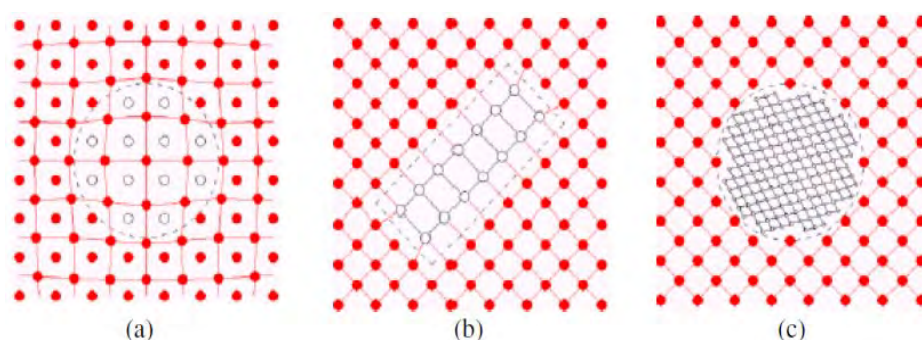
## 1.3 Tratamento Térmico

O mecanismo de endurecimento das ligas NiP é proporcionado por precipitação, que ocorre quando partículas finamente dispersas em uma segunda fase precipitam-se no interior da matriz da fase principal, através de tratamentos térmicos adequados.<sup>(3)</sup>

No início do processo de precipitação, forma-se um precipitado coerente com a matriz, (os átomos de soluto estão alinhados com os átomos da matriz). Com o decorrer do tempo, os precipitados continuam a crescer e não podem manter a coerência indefinidamente. O precipitado perde coerência e uma interface é formada entre as duas fases.

A perda de coerência diminui o campo de tensões ao redor da partícula, entretanto, torna o cisalhamento mais difícil devido à presença do precipitado. As discordâncias contornam esses obstáculos, curvando-se entre eles e deixando um anel de discordância ao redor do precipitado. À medida que sucessivos anéis vão sendo deixados ao redor dos precipitados, ocorre um aumento no campo de tensões, que eleva a resistência à propagação da próxima discordância.

Nos recobrimentos de NiP, o endurecimento se dá devido à precipitação de fosfetos de Ni<sub>3</sub>P.



**Figura 2.** Interfaces precipitado-matriz: (a) precipitado coerente, (b) precipitado semicoerente com discordâncias na interface, (c) precipitado incoerente.<sup>(3)</sup>

A dureza da liga NiP aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, mas tem uma temperatura limite em que isso acontece, depois, a dureza do recobrimento diminui com o aumento da temperatura. O tempo é outro parâmetro

importante a ser pesquisado nos tratamentos térmicos, devido à cinética de formação e coalescimento dos precipitados de Ni<sub>3</sub>P. Temperaturas muito altas ou muito baixas conferem durezas menores ao recobrimento.

## 2 OBJETIVOS

Obter um recobrimento químico de NiP sobre a superfície de aço carbono, visando o aumento da resistência ao desgaste.

Verificar a influência dos percentuais de fósforo na dureza dos recobrimentos de NiP e investigar o efeito de tratamentos térmicos sobre os recobrimentos de NiP em função da temperatura e tempo utilizados.

## 3 MÉTODOS

### 3.1 Tratamento Térmico

A finalidade do tratamento térmico consiste em alterar as microestruturas e como consequência as propriedades mecânicas das ligas metálicas.

De acordo com as referências obtidas, o tratamento térmico foi realizado numa faixa de 300 a 500°C em um forno com circulação forçada de ar, o tempo de permanência de cada amostra no forno foi de 30 a 120 minutos, e posteriormente, resfriada ao ar livre.

### 3.2 Microscopia Óptica

O procedimento metalográfico usado neste trabalho tem por objetivo determinar a espessura da camada do filme de NiP depositado sobre o aço SAE 1020. Realizou-se um corte na amostra, visando a observação da seção transversal (Figura 3).



**Figura 3.** Amostra cortada.

Foi realizado o embutimento a frio com resinas poliméricas. Depois que se mistura a resina e o catalisador, a mesma deve ser colocada dentro de uma forma de silicone, para polimerização. A Figura 4 mostra a etapa do embutimento, com as formas de silicone, a resina (pote maior de cor branca) e o catalisador (que está dentro de um vidro conta-gotas).

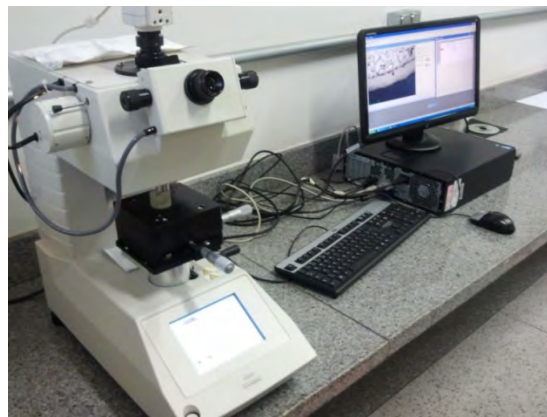


**Figura 4.** Etapa de embutimento.

Realizou-se o lixamento com a sequência de lixas de 220, 320, 400, 600 mesh e o polimento com pasta de diamante nas granulometrias de 9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Dureza

Os ensaios de microdureza Vickers<sup>(4)</sup> foram realizados ao longo de seções transversais das amostras, utilizando-se réplicas (5 impressões), com carga de 10gf (0,098N) e tempo de 15 segundos, com uso do microdurômetro modelo HMV – Shimadzu, de acordo com a norma ASTM E384-73<sup>(5)</sup> (Figura 5).



**Figura 5.** Microdurômetro.

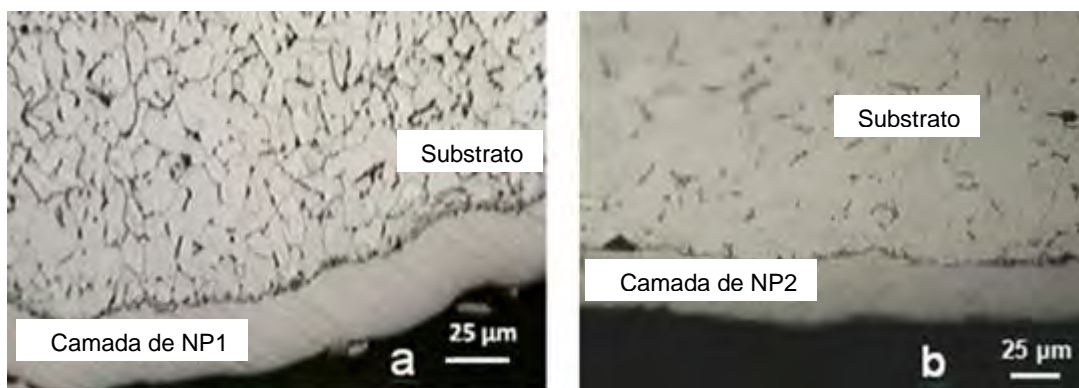
## 4 RESULTADOS

As análises de composição química realizadas por ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) são apresentados na Tabela 1. Os recobrimentos NP1 e NP2 são considerados como médio e alto teor de fósforo, respectivamente.

**Tabela 1.** Resultado da análise química realizada por fluorescência de raios-X

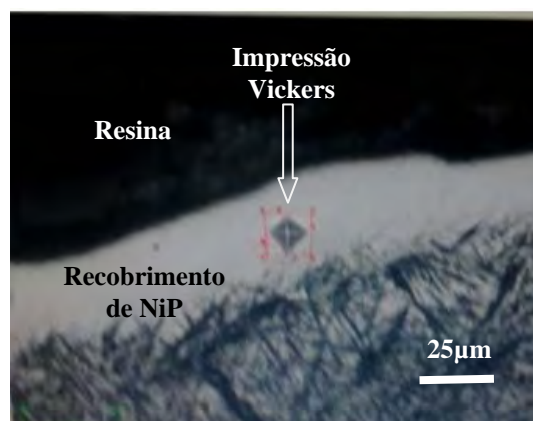
Camada	Ni(%)	P(%)	Fe(%)
NP1	92	7	1
NP2	87	11	2

O ensaio metalográfico permitiu avaliar a espessura da camada NiP. A espessura para o NP1 foi de  $(29\pm 2)\mu\text{m}$  e para o NP2  $(28\pm 2)\mu\text{m}$ . A Figura 6 mostra a camada de recobrimento de NiP e a microestrutura hipoeutetóide do aço SAE 1020.



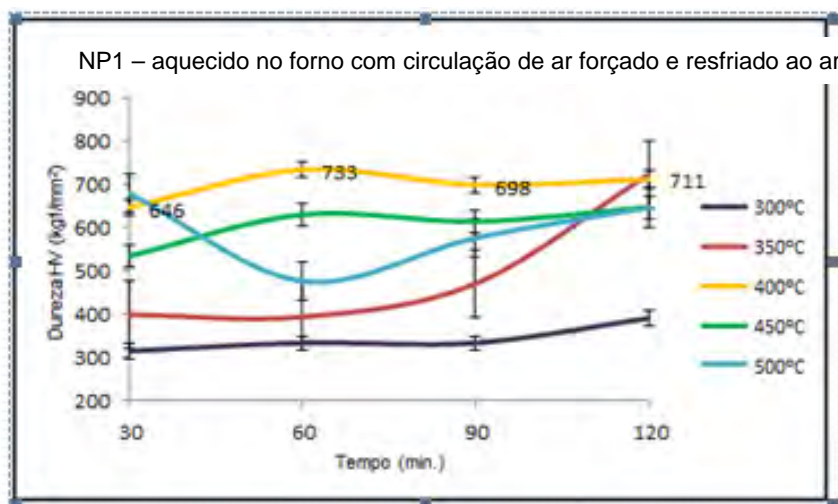
**Figura 6.** Estrutura hipoeutetóide do substrato e camada de recobrimento de NiP.

Inicialmente foram determinadas as durezas das amostras sem tratamento térmico, as amostras de NiP1 apresentaram dureza média de 229HV e amostras de NiP2 apresentaram dureza de 262HV, resultado mais elevado que para a condição NP1. A Figura 7 apresenta a impressão de microdureza Vickers na seção transversal do recobrimento de NiP, sem tratamento térmico.

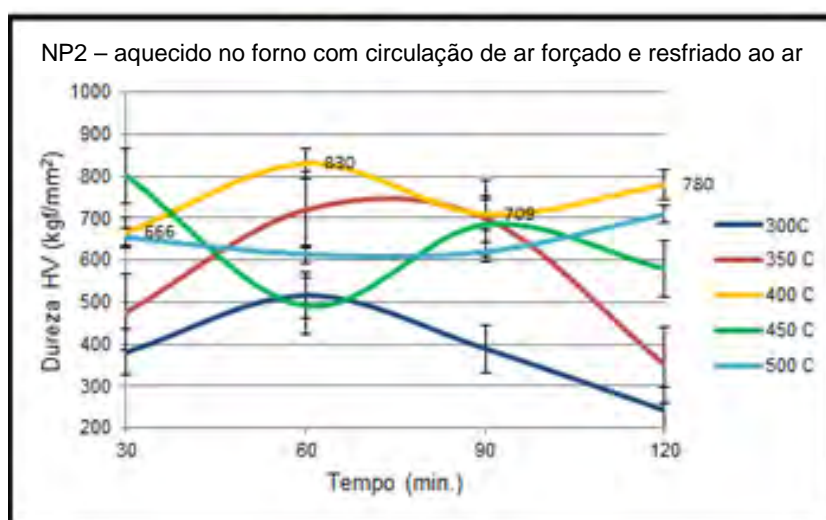


**Figura 7.** Impressão de microdureza Vickers em recobrimento NiP na condição como depositado.

Os gráficos apresentados nas Figuras 8 e 9 mostram os resultados de dureza para os recobrimentos NP1 e NP2, indicando alterações nas durezas obtidas para as duas condições de contorno dos recobrimentos, em função dos parâmetros de tratamento térmico: temperatura e tempo. Os tratamentos térmicos foram realizados no forno com circulação de ar forçado e resfriados ao ar livre.



**Figura 8.** Gráfico das durezas médias das amostras NP1, em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.



**Figura 9.** Gráfico das durezas médias das amostras NP1, em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.

Verificou-se que para todas as condições de tratamento térmico de precipitação, ocorreu um aumento significativo da dureza dos recobrimentos NP1 e NP2, na melhor condição, o aumento de dureza foi de aproximadamente 300%, a amostra NP2 passou de 262HV para 830HV, com o tratamento térmico realizado a 400°C durante 60 minutos.

Para o recobrimento NP1, as curvas apresentadas na figura 8 mostram que para a temperatura de 300°C ocorreu apenas um leve aumento de dureza com o tempo de tratamento térmico, para a temperatura de 350°C ocorreu um aumento da dureza com o tempo, tal fato justifica-se pela transformação da solução sólida supersaturada de NiP 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 ocorreu 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  $\text{Ni}_3\text{P}$ , já para o aumento de dureza não há uma justificativa para o fato.

Para o revestimento NP2, as curvas apresentadas na Figura 9 mostram que para as temperaturas de 300°C, 350°C e 400°C ocorreu um aumento da dureza até o tempo de 60 minutos, com uma diminuição após esse tempo, provalmente ocorreu a formação dos precipitados de  $\text{Ni}_3\text{P}$  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  $\text{Ni}_3\text{P}$ , 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. Os resultados apresentados por Sade,<sup>(1)</sup> também, mostraram que a dureza dos revestimentos NiP aumenta com a temperatura até 400°C, devido à cristalização das fases presentes de níquel e fosfetos. A partir de 400°C com o coalescimento dos precipitados a dureza diminui até 650°C, na região de superenvelhecimento.

Observa-se que o efeito da temperatura de tratamento térmico (TT) sobre os resultados de dureza 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 revestimento NP2 apresenta dureza maior que NP1, nas mesmas condições de tempo, devido ao maior teor de fósforo e conseqüentemente maior a precipitação de  $\text{Ni}_3\text{P}$  o que proporciona maior endurecimento das amostras. Tais resultados, também, foram encontrados por Sade,<sup>(1)</sup> que verificou que para temperatura acima de 300°C, a dureza dos revestimentos 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),<sup>(3)</sup> para o comportamento de revestimentos NiP médio e alto teores de fósforo tratado termicamente, 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 apresenta comportamento semelhante ao desse trabalho. Variações significativas de dureza 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 dureza, pois inicia o processo de coalescimento dos precipitados de  $\text{Ni}_3\text{P}$ . 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<sup>(3)</sup>). Outra observação importante é que nos tratamentos térmicos para temperaturas até 400°C com 60 minutos, os resultados de Gawne e Ma apresentam maior valor de dureza para as amostras com menor teor de fósforo (8,5% de P) comparadas as de maior teor de fósforo (10% de P), tal resultado difere dos apresentados nesse trabalho e nos de Sade.<sup>(1)</sup>

## 5 CONCLUSÃO

O revestimento com níquel químico é importante na indústria de tratamentos de superfícies obtendo revestimentos de qualidade, e, além disso, contribui com o meio ambiente quando substitui o revestimento de cromo que é nocivo à saúde.

No presente trabalho foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros de produção de revestimentos NiP sobre a dureza. Os parâmetros de produção



analisados foram o teor de fósforo do recobrimento de NiP e o tempo e temperatura dos tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- o tratamento térmico proporcionou um aumento significativo da dureza, devido à formação de precipitados de Ni<sub>3</sub>P ao longo da matriz de Ni; e
- para as condições de contorno estudadas os melhores resultados ocorreram para amostras tratadas termicamente a 400°C, nessa condição, o recobrimento com alto percentual de fósforo (NP2) apresentou no ensaio de dureza (HV) valor experimental superior ao do recobrimento de médio percentual de fósforo (NP1).

### **Agradecimentos**

PIBIC-FAPEMIG, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro e Prof. Antônio Nereu.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 SADE, Wagner. **Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de NiP**. 82f. 2005. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto.
- 2 CARDOSO, Cristiano. **Revestimento de níquel químico para proteção contra corrosão**. São Paulo: 2006. 276p. 2006.
- 3 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.
- 4 CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica, estrutura e propriedades das ligas metálicas**. São Paulo: Ed. McGraw-Hill, v. 3, 134-151, 1986.
- 5 ASSOCIATION SOCIETY FOR TESTING OF MATERIALS. **ASTM E384-73**: standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials.