

DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTOS NI-P COM ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DURAS¹

*Everton Galvão de Neiva²
Claudinei Margarida de Morais³
Wagner Sade⁴
José Roberto Tavares Branco⁵*

Resumo

Revestimentos Ni-P pelo processo autocatalítico estão com uma aplicação crescente em alguns estados do Sul e Sudeste do Brasil, por aumentarem a resistência ao desgaste e à corrosão em diversas aplicações industriais, sendo, portanto alternativa ao cromo hexavalente a um custo reduzido. Este trabalho trata da aplicação dos revestimentos Ni-P com adição de partículas duras em componentes de máquinas utilizados na indústria minero-metalúrgica. Estas partículas promovem aumento da resistência ao desgaste, sem comprometer a resistência à corrosão. Investigou-se o desempenho de revestimentos de Ni-P, como depositado, com adição de alumina e tratado termicamente. Realizou-se ensaios de resistência ao desgaste micro abrasivo e foi verificado que com os novos parâmetros de produção do compósito aumentou-se a resistência ao desgaste das amostras, possivelmente a um menor custo.

Palavras-chave: Revestimento; Ni-P autocatalítico; Desgaste.

¹

¹ **60º CONGRESSO ANUAL DA ABM**, a ser realizado nos dias 25 a 28 de julho de 2005, em Belo Horizonte – MG

2. Engº Metalurgista, Pesquisador – CETEC
3. Estudante de Engª Metalúrgica, Estagiário - CETEC.
4. Engº Metalurgista e mestrando da REDEMAT.
5. PhD, Pesquisador pleno – CETEC.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de revestimentos superficiais para a proteção conjunta contra o desgaste e a corrosão, tem crescido muito nos últimos anos. Os processos de recobrimentos pertinentes, disponíveis comercialmente, aliam elevada resistência ao desgaste e aderência ao substrato. Dentre eles, revestimentos de Ni-P autocatalítico [1,2] aliam não somente elevadas resistência ao desgaste e aderência com também elevada resistência à corrosão, assim como uniformidade na espessura, sendo no entanto necessários tratamentos térmicos pos-recobrimento, devido à transformação de uma fase amorfa de Ni-P para um composto de Ni₃P em matriz de Ni-P cristalina [5]. Neste trabalho procurou-se explorar a possibilidade de se reduzir custo de processamento desses recobrimentos com a incorporação de partículas duras de alumina (Al₂O₃), sem comprometimento da resistência ao desgaste abrasivo em ferramentas da indústria mínero-metalúrgica [3]. Estudos anteriores indicam que o aumento na concentração e a redução do tamanho de partículas duras promovem a resistência ao desgaste [4]. Uma vez que o efeito da espessura do recobrimento Ni-P é um fator que deve ser melhor estudado em relação ao desgaste micro-abrasivo [6], neste trabalho manteve-se uma espessura acima de valores considerados mínimos.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O banho de Ni-P foi preparado baseado na formulação da literatura, foram preparados banhos com 8% de teor de fósforo. Foram realizados também recobrimentos com solução comercial (padrão) para compararmos com os revestimentos Ni-P desenvolvidos em nosso laboratório: uma corrida com o acréscimo de alumina (granulometria de 1µm e concentração 5g/L) e outra sem alumina. O pH do banho foi medido com uma fita de pH variando entre 3 e 4. A temperatura foi medida com um termômetro de vidro e mantida a 80°C. O tempo de reação foi de 1h e 30 minutos.

Foram utilizadas 5 chapas de aço SAE 1020 cortadas com as dimensões de 24,2mm x 16mm. As amostras foram polidas empregando lixas de 350, 400 e 600 mesh e embaladas em papel toalha para evitar oxidações. Em seguida foi realizado os tratamentos térmicos conforme Tabela 1.

Tabela 1. Recobrimentos de Ni-P usadas nos ensaios.

IDENTIFICAÇÃO	PARTÍCULA INCORPORADA	TRATAMENTOS TÉRMICOS
Amostra A	-	sem tratamento térmico
Amostra B	Alumina	sem tratamento térmico
Amostra C	-	300°C durante uma hora
Amostra D	-	400°C durante uma hora
Amostra E	-	600°C durante uma hora

A fim de se observar a presença de fosfetos no filme, foi feita uma análise da microestrutura do recobrimento Ni-P tratado termicamente a 400°C durante uma hora, no microscópio eletrônico de varredura (MEV), Figura 1. Essa imagem mostra a presença de fosfetos de níquel (Ni₃P) dispersos em uma matriz de Ni. O aumento do teor de fósforo favorece o aumento da dureza dos recobrimentos Ni-P [7], essa fase é mostrada também na Figura 2, diagrama de fases da liga Ni-P no equilíbrio,

em que podemos observar sua formação no intervalo de 0,07% a 25%P. Nesse intervalo há uma predominância do Ni e Ni₃P.

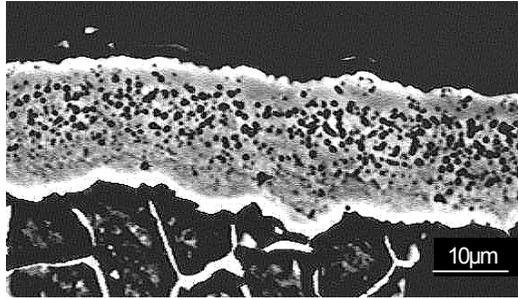


Figura 1. Recobrimento Ni-8%P em aço de baixo carbono com formação de Ni₃P.

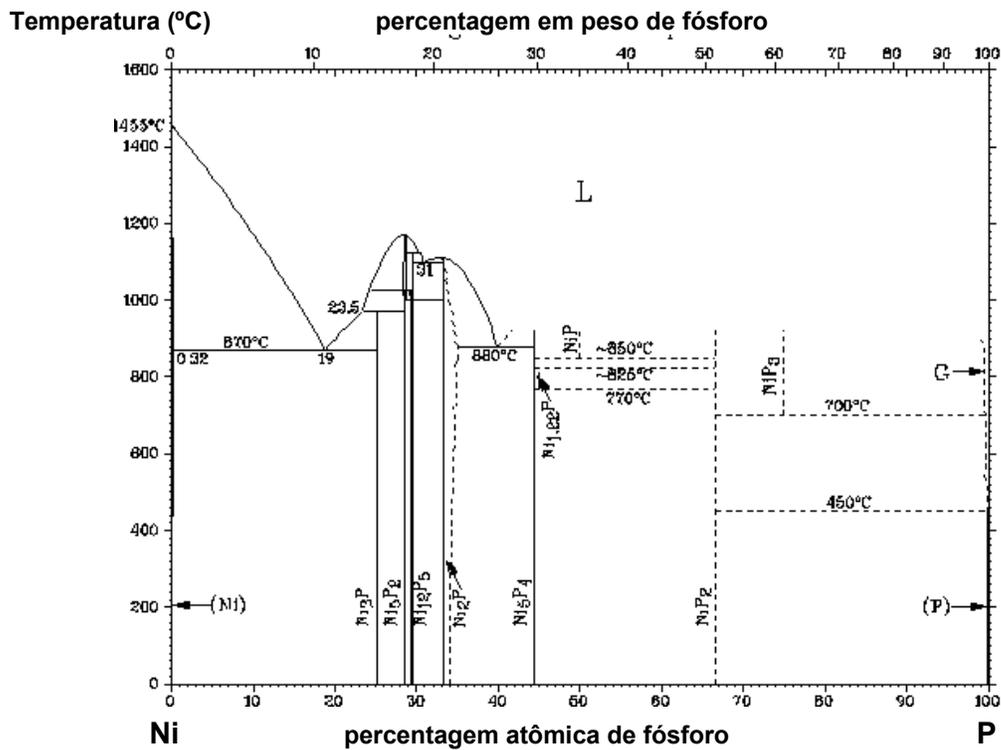


Figura 2. Diagrama binário de fases da liga Ni-P.

Depois de recobertas, seções transversais das amostras foram retiradas e embutidas em resina termofixa. Para melhor visualização dos recobrimentos foi feito uso de ataque químico com nital 4%. A espessura dos recobrimentos foi verificada com auxílio de um microscópio óptico acoplado com uma escala graduada. Paralelamente ao procedimento anterior, a espessura do filme foi estimada com a Equação (1).

$$e = \Delta m / 2\rho bc \tag{1}$$

Onde:

e, é a espessura do recobrimento.

Δm , a diferença de massa da amostra, antes e depois do recobrimento.

ρ , a densidade do Ni-P.

b, a largura da base.

c, o comprimento da base.

A determinação da microdureza foi realizada em um durômetro com peso de 200g com penetrador Vicker. A dureza foi medida nas amostras A, B, C, D e E.

O ensaio consiste em pressionar um penetrador, cuja forma pode variar (penetrador de ponta esférica ou piramidal), contra o material de interesse sob uma carga "P" pré-determinada. Nesse trabalho foi usado um penetrador Vickers. Após o ensaio a dureza é calculada conforme a Equação (2).

$$HV = 1854,4 \cdot P/d^2 \quad (2)$$

Onde: P é a carga dada em "N" (Newton), d é a média das diagonais da impressão em μm .

O ensaio de desgaste abrasivo das amostras recobertas foi realizado no caloteste, a três corpos, no qual um dos corpos é uma esfera de aço, o segundo corpo é um abrasivo que é uma pasta de diamante com granulometria aproximada de $1\mu m$ e o terceiro é a amostra a ser analisada. A amostra é pressionada contra a esfera que gira com um abrasivo envolvido em sua circunferência. O sucesso do ensaio consiste na observação da amostra ao microscópio óptico com graduação e a visualização do tamanho da cratera com diâmetros bem definidos [8, 9, 10]. Verificou-se o desempenho traçando um gráfico de diâmetro de cratera versus distância percorrida pela esfera. As curvas situadas inferiormente são as que possuem os melhores desempenhos de resistência ao desgaste abrasivo.

Os procedimentos para o pré-tratamento das amostras foram feito do seguinte modo:

-Desengraxe com solução de acetona à temperatura ambiente, tempo 5 minutos em ultra-som.

-Desengraxe com solução de álcool etílico no ultra-som temperatura ambiente, tempo 5 minutos em ultra-som.

-Secar com argônio.

-Embalar amostras em papel toalha.

-Fazer a decapagem e ativação das amostras com HCl 35% durante 10s.

-Enxaguar com água destilada.

-Imergir da peça no banho, com agitação em solução Ni-P com concentração 20 g/L à temperatura $85^{\circ}C$ por cerca de uma hora e meia com pH entre 3 e 4.

-Enxaguar com água destilada.

-Secar com gás argônio e pesagem em balança analítica para se determinar posteriormente a espessura pelo método da diferença de massa.

Os parâmetros usados para produção do recobrimento estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do banho Ni-P.[3]

TEMPERATURA (°C)	80 a 90°C
pH	3 e 4
Tempo de reação (minutos)	90
Agitação com barra magnética	

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente foi desenvolvido um banho químico de Ni-P sem adição de alumina no qual as amostras foram recobertas, conforme Figura 3. Posteriormente desenvolveu-se um banho com adição de alumina. As partículas de alumina foram fixadas no recobrimento de maneira satisfatória por estarem bem distribuídas em todo o volume do filme, o que foi possível com a adição de um dispersante comercial (Calgon) de partículas durante o banho [3]. O banho de Ni-P permitiu recobrir as amostras e forneceu brilho metálico, porém o banho preparado com formulação do CETEC atingiu a espessura de 5µm, quando o esperado era 20 µm. O recobrimento Ni-P realizado com solução comercial, apresentou boa aparência no que diz respeito ao brilho metálico, porém, assim como o banho com formulação do CETEC, atingiu-se apenas 5µm. De acordo com as imagens do microscópio óptico e utilizando um banco de dados metalográficos com escala graduada, mediu-se a espessura do recobrimento confirmando estes valores. A determinação da espessura foi satisfatória pelos dois métodos. O primeiro método (diferença de massa) é o mais rápido e menos oneroso, o segundo método é mais preciso, porém mais oneroso. É possível verificar a presença da alumina na Figura 4 que são os pontos escuros no recobrimento.

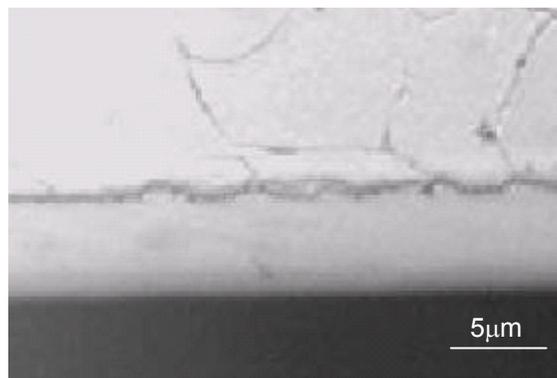


Figura 3. Recobrimento Ni-P sem partículas de Al₂O₃.

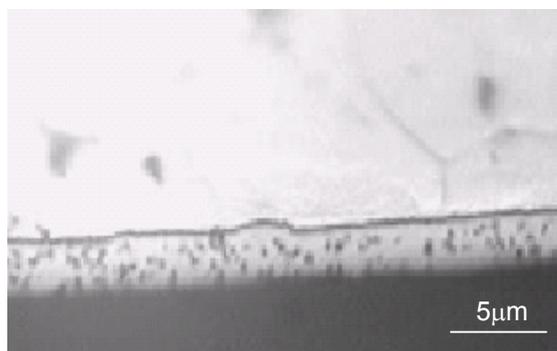


Figura 4. Recobrimento Ni-P com partículas de Al₂O₃.

No ensaio de caloteste, as amostras foram submetidas a 100, 200, 300, 400 e 500 voltas promovidas por uma esfera de raio 12,7mm com um peso de 50 gramas. Usou-se como material abrasivo uma pasta de diamantes com grãos de 1 μ m de diâmetro médio. Foi medido no microscópio o diâmetro das crateras feitas pela esfera e foi traçado o gráfico da Figura 5. No eixo das ordenadas está a taxa de desgaste volumétrica dividido pela carga em Newton e no eixo das abscissas à distância percorrida em metros pela esfera. Observe que as curvas inferiores são as que possuem os melhores desempenhos.

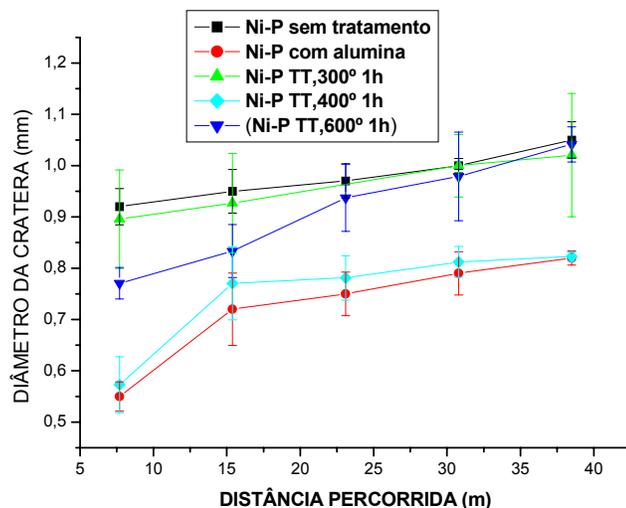


Figura 5. Variação dos diâmetros das crateras com a distância percorrida.

Verifica-se no gráfico uma tendência do recobrimento Ni-P com alumina ter melhor resistência ao desgaste abrasivo em relação às amostras recobertas sem partículas de alumina. As amostras submetidas aos tratamentos térmicos de 300 a 600°C por 1 hora, apresentaram a resistência ao desgaste diretamente proporcional ao aumento da dureza. Neste trabalho, o melhor desempenho entre as amostras tratadas termicamente foi de 400°C durante uma hora.

Foi realizada análise de microdureza Vickers com carga de 0,098N (10gf) em uma seção transversal do recobrimento de Ni-P. As amostras foram cortadas transversalmente, embutidas em resinas, lixadas e polidas com pano adiamantado (diamantes com 1 μ m de diâmetro médio). Em seguida foram realizados os ensaios de dureza empregando a média de cinco medidas para cada amostra. Na Figura 6 é mostrado o gráfico dureza versus temperatura do tratamento térmico com 1 hora de duração.

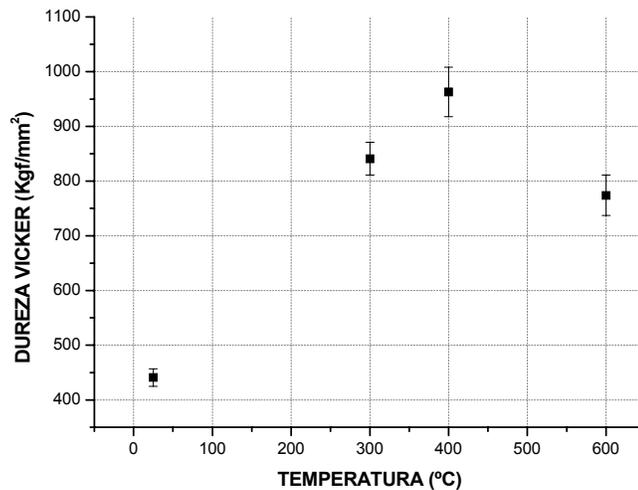


Figura 6. Dureza x temperatura do tratamento térmico com 1 hora de duração.

A Figura 6 mostra que a dureza do recobrimento Ni-P atinge um valor máximo de 990 Vickers, próximo à temperatura de 400°C.

4 CONCLUSÕES

Foram realizados com sucesso recobrimentos químicos de Ni-P com a incorporação de partículas de alumina.

Os recobrimentos Ni-P com partículas de alumina, apresentaram o melhor desempenho, com a vantagem de não demandarem tratamento térmico.

O tratamento térmico a 400°C propiciou a maior resistência ao desgaste abrasivo dentre os tratamentos realizados, que corresponde aos recobrimentos de máxima dureza.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 Bozzini, B. Boniardi, M. Fanigliulo, A.; Bogani, F. Tribological Properties of Electroless Ni-P/diamond Composite Films. **Material Research Bulletin**, vol. 36, p. 1889- 1902, 2001.
- 2 Bari, G. A. D. Nickel Plating. ASM handbook-Surface Engineering. **Editora The Materials Information Society**, vol 5, p. 201- 212, 1992.
- 3 J. Michalski; K. Konapka; M. Trzaska; Hedenqvist. Description of Al₂O₃ powder coated by Ni-P particles obtained through an electroless chemical reaction and possibilities to obtain an Al₂O₃/Ni-P composite. **Materials chemistry and physics**, vol. 81, p. 407- 410, 2003.

- 4 K. Van Acker, D. Vanhoyweghen, R. Ersoons, J. Vangrunderbeek; Influence of Tungsten Carbide Particle size and Distribution on the Wear Resistance of Laser clad WC/Ni Coating. **WEAR**, vol 258, p 194-202, 2005
- 5 PAES, M.T.P. Utilização de revestimentos de níquel químico submetidos a condições de desgaste e corrosão em meio marinho, atmosférico severo e submerso, **Comunicação Técnica nº 034/1**,R.J.,(Cenpes/Pdep/tmec), Petrobrás, Abril 2001.
- 6 JACOMINE, L.; AMORIM, T. M.; Análise da influência dos parâmetros de produção na resistência ao desgaste abrasivo de revestimentos Ni-P. In:11º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, vol.1, 2003, São Carlos, SP, pág 1-1.
- 7 APACHITEI,I.;TICHELARR,F.D.;DUSZCZYK,J.;KAIGERMAN,L. The effect of heat treatment on the structure an abrasive wear resistance of autocatalytic NiP-SiC coatings. **Surface and Coating Technology**, Netherlands,149,p.263-278, August 2002.
- 8 Kassman, A. Jacobson, S., Erickson, L., Hedenqvist, P., Olsson, M.; As New Test Method for the Intrinsic Abrasion Resistance of Thin Coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol. 50, p. 75- 84, 1991.
- 9 STAIA,M.H., ENRIQUEZ, C. E.; PUCHI, E. S. Application of the ball cratering method to study abrasive wear. **Surface Modification Technologies**, the institute of Materials, London, v.10, p.130-143, jul. 1997.
- 10 Rutherford, K. L.; Hutchings, I. M. Micro-abrasive Wear Test, with Particular Application to Coated Systems. **Surface and Coating Technology**, vol. 79, p. 231-239, may.1996.

DEVELOPMENT OF COAT NI-P WITH ADDITION OF HARD PARTICLES¹

*José Roberto Tavares Branco²
Everton Galvão Neiva³
Wagner Sade⁴
Claudinei Margarida de Moraes⁵*

2

Abstract

The Ni-P coatings for electroless process, it's growing the application in some states of the South and Southeast from Brazil, for increase the resistance to the wear and the corrosion in several industrial applications substituting the chromium hexa at a reduced cost. This work is about the application of the Ni-P coating, with addition of hard particles in the minero-metallurgist tools. Those particles to can check significant increase of the useful life for offering larger resistance to the wear. The acting of coatings of Ni-P was investigated, as deposited, with alumina particle addition and samples with thermal treatment. The parameters that presented the best results were placed in evidence. The acting was characterized with increase resistance to the wear abrasive. It was verified that the new production parameters of the composite increased their resistance to the wear.

Key-words: Coat; Ni-P eletroless; Wear.

² **60° CONGRESSO ANUAL DA ABM**, to be carried through in days 25 the 28 of July of 2005, in Belo Horizonte - MG

José Roberto Tavares Branco, PHd, Full Researcher – CETEC.

Everton Galvão de Neiva, Eng. Metallurgical, Researcher - CETEC.

Wagner Sade, Mestrado Eng. Metallurgical and Mst - REDEMAT.

Claudinei Margarida de Moraes, Metallurgical Engineering Student- CETEC