

INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA ELASTICIDADE E NA TENACIDADE DE RECOBRIMENTOS QUÍMICOS DE NI-P¹

Wagner Sade²
Everton Galvão de Neiva³
José Roberto Tavares Branco⁴

Resumo

Os efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas dos recobrimentos químicos de Ni-P têm sido observados em diversas aplicações, tais como ferramentas, moldes e matrizes, principalmente em condições de desgaste e em situações de corrosão. Além disso, tais recobrimentos a baixos custos têm sido utilizados em substituição ao cromo que quando hexavalente torna-se prejudicial à saúde e ao meio ambiente.⁽¹⁾ No presente trabalho, recobrimentos químicos de Ni-8%P foram depositados quimicamente em aço ABNT 1020 e posteriormente tratados termicamente entre 300°C e 650°C. A evolução de fases dos recobrimentos foi verificada na difração de raios X(DRX), e as microestruturas foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observou-se uma variação dos valores do módulo de elasticidade, bem como da tenacidade à fratura em função da temperatura de tratamento térmico.

Palavras-chave: Ni-P; Tratamentos térmicos; Elasticidade; Tenacidade.

¹ Trabalho apresentado no 4º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 2 a 5 de maio de 2006, Joinville, SC.

² MSc em Engenharia de Materiais- REDEMAT(UFOP-CETEC-UEMG)

³ Engº Metalurgista, pesquisador- REDEMAT

⁴ PhD, Pesquisador pleno – CETEC.

1 INTRODUÇÃO

Os setores de energia de petróleo e gás, minero-metalúrgico e a indústria têxtil, procurando atender à crescente demanda de produção, têm-se deparado com a necessidade de se utilizar novos materiais com melhores propriedades mecânicas e tribológicas. A aplicação de ambas as técnicas recobrimentos de Ni-P e tratamentos térmicos têm apresentado novos resultados, superiores à aplicação quando empregados separadamente. Novas experiências têm sido realizadas procurando desenvolver a tecnologia desses materiais. O recobrimento autocatalítico de Ni-P, primeiramente foi desenvolvido por Brenner em 1946.⁽²⁾ O processo consiste na redução eletroquímica, sem a utilização de corrente elétrica, de íons níquel, Ni^{+2} , que são reduzidos a Ni^0 e depositados na superfície da peça a partir de banhos químicos aquecidos a 90°C, 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.⁽³⁾ Na condição como depositado os recobrimentos Ni-P podem conter fases cristalinas, nanocristalinas e amorfas. A quantidade relativa de cada uma destas fases depende principalmente do teor de fósforo no recobrimento. Estes fatores juntamente com os tratamentos térmicos determinam as propriedades do revestimento.^(4,5) Os tratamentos térmicos procuram proteger recobrimentos contra corrosão e/ou desgaste, principalmente o do tipo abrasivo, além de remover hidrogênio e aumentar a adesão do depósito ao substrato, permitindo assim aumentar a vida útil das peças.⁽⁴⁾ Este trabalho, procurando contribuir com a literatura atual, avalia o módulo de elasticidade e a tenacidade à fratura de recobrimentos Ni-8%P em diversas temperaturas de tratamento térmico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os recobrimentos foram realizados em banhos químicos com pH=5, pré-determinado para 8%P.⁽⁶⁾ As peças recobertas foram tratadas termicamente nas temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C, 600°C e 650°C por 1 hora respectivamente e resfriadas ao ar. As análises de DRX, usadas para identificar e investigar evolução de fases dos recobrimentos, foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD - 6000, utilizando-se radiação de cobalto, comprimento de onda de $K_{\alpha} = 0,178896 \mu\text{m}$ com o ângulo de varredura compreendendo a faixa de 35° a 55° e passo de avanço de 2 graus/min. A avaliação metalográfica foi realizada retirando-se seções transversais das peças tratadas termicamente. As amostras foram embutidas em resina termofixa com réplicas de 5, seguido do lixamento em lixas de SiC a 240, 400, 600, 800 e 1500 mesh. O polimento foi realizado com pasta de diamante de granulometrias 3 e 1 μm em um pano de baixa resiliência. Foi feito uso de ataque químico, por 20 segundos, em solução aquosa com 50% de ácido nítrico e 30% de ácido acético,⁽⁷⁾ o que tornou possível revelar a microestrutura das amostras que foram examinadas no MEV. Utilizou-se indentador Knoop⁽⁸⁾ para as medidas de durezas. As indentações foram realizadas ao longo das seções transversais das amostras em durômetro Future-Tech, modelo Microhardness Test FM-700, empregando-se carga de 0,098N (10 gf). O módulo de elasticidade (E) dos recobrimentos foi calculado de acordo com a Equação 1, determinada experimentalmente por Marshall,⁽⁹⁾ usando a técnica da indentação, Figura 1, que relaciona os parâmetros de recuperação elástica, b'/a' , com a relação imposta pela geometria da impressão Knoop, $b/a = 0,1406$ e a constante empírica $\alpha = 0,45$.

$$b'/a' = 0,1406 - 0,45 H/E \quad (1)$$

Onde:

b' = diagonal menor da indentação

a' = diagonal maior da indentação

H = número de dureza Knoop

E = módulo de elasticidade

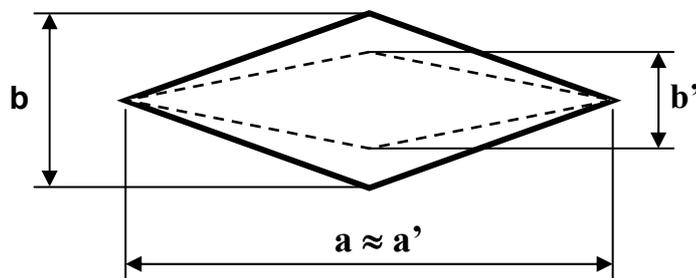


Figura 1. Esquema da penetração Knoop

A tenacidade à fratura (K_{IC}) dos revestimentos foi realizada em durômetro universal utilizando penetrador Vickers. Foi selecionada uma carga de 100 N por 20 segundos, a fim de provocar trincas nas amostras. Em seguida, mediu-se a diagonal das indentações ($2a$), bem como o comprimento das trincas ($2c$), como mostrado na Figura 2. Para isso, foi utilizado um banco metalográfico com o auxílio de uma ocular específica. A tenacidade à fratura do revestimento foi determinada através da Equação 2, proposta por Lesage.⁽¹⁰⁾

$$K_{IC} = 0,0319 \frac{P}{ac^{1/2}} \quad (2)$$

Onde:

- K_{IC} : o valor da tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$);
- P : o valor da carga aplicada na indentação (N);
- a : o valor médio das semidiagonais da indentação (mm);
- $2c$: comprimento médio das trincas (mm).

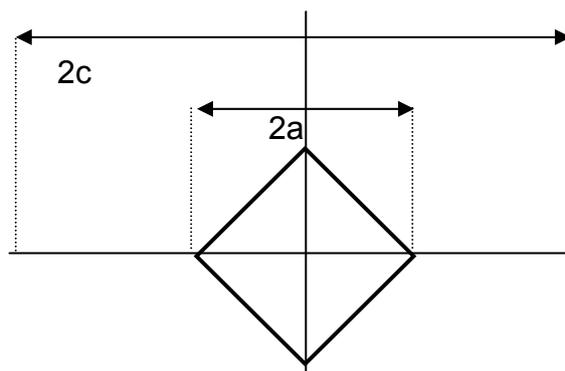


Figura 2. Representação de $2a$ e $2c$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

a) Composição Química dos Revestimentos

Analisada por espectroscopia de plasma confirmou os resultados esperados, quais sejam $(7,7 \pm 0,5) \% P$ e $(92,3 \pm 0,5) \% Ni$.

b) Análise de DRX

Na Figura 3, são mostrados os difratogramas de raios X. Nota-se a evolução de fases com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

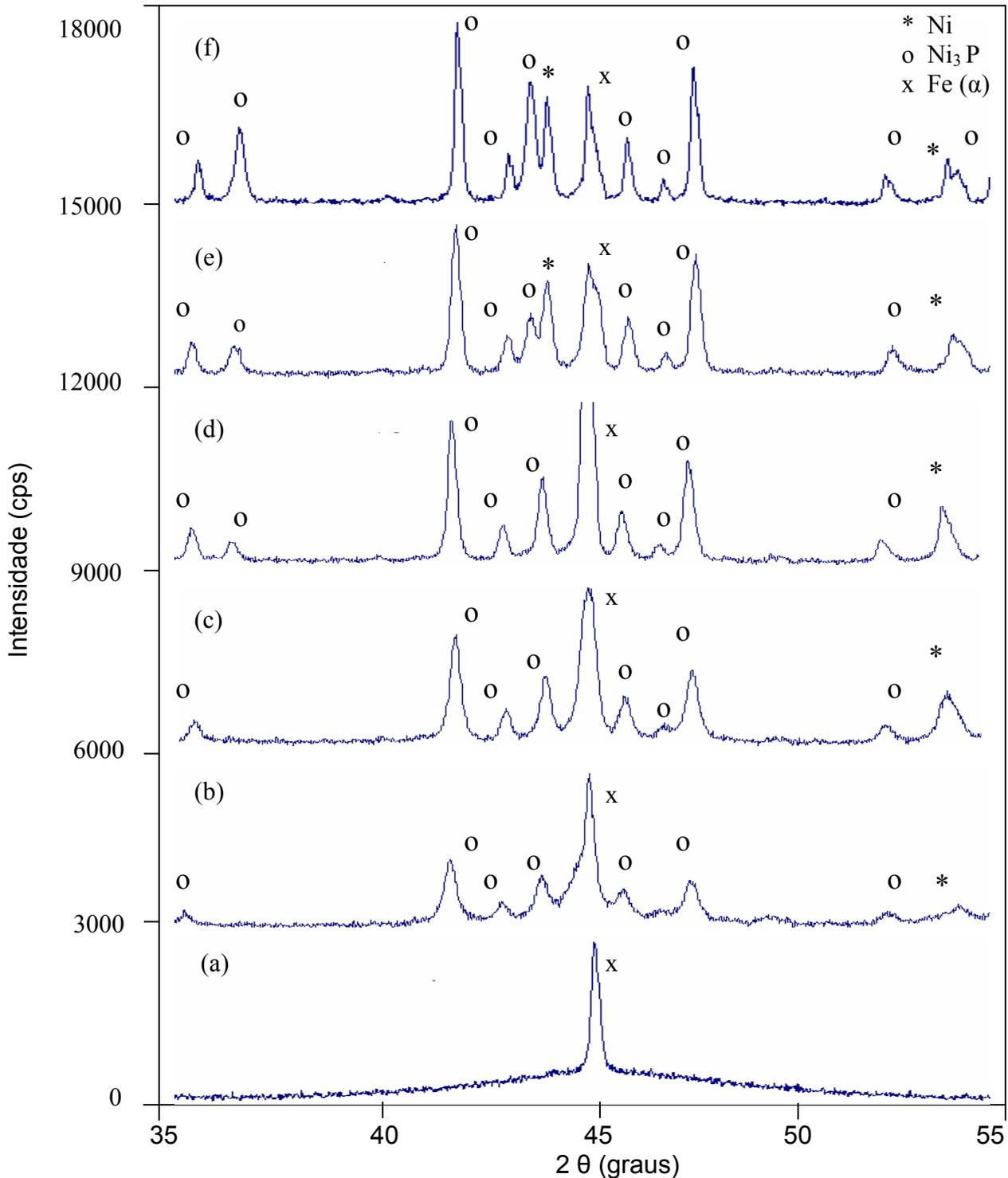


Figura 3. Difratogramas de raios X de recobrimentos Ni-P tratados termicamente por 1h: (a) como depositado; (b) 300°C; (c) 350°C; (d) 400°C; (e) 600°C; (f) 650°C.

No recobrimento, na condição como depositado, predominam a fase β , que é uma fase nanocristalina, consistindo de uma solução sólida supersaturada de fósforo em níquel, com tamanho de grão aproximado de 3 nm e a fase γ , amorfa, de fosfeto de níquel (Ni_3P).^(4,5) A Figura 3 (a) apresenta um extenso pico de intensidade para um valor próximo de $2\theta = 45^\circ$ que corresponde a fase Fe (α) presente no substrato. Este modelo de difração é característico de sólidos amorfos. Quando os recobrimentos são tratados a temperaturas mais elevadas, acentua-se a cristalização, como mostrado nas Figuras 3 (b - f). As intensidades dos picos crescem com o aumento da temperatura de recozimento cristalizando simultaneamente níquel e fosfetos.

c) Microdureza Knoop

O tratamento térmico é um fator de influência na dureza dos revestimentos Ni-8%P. Nota-se um ponto de máxima dureza a 400°C , conforme Figura 4.

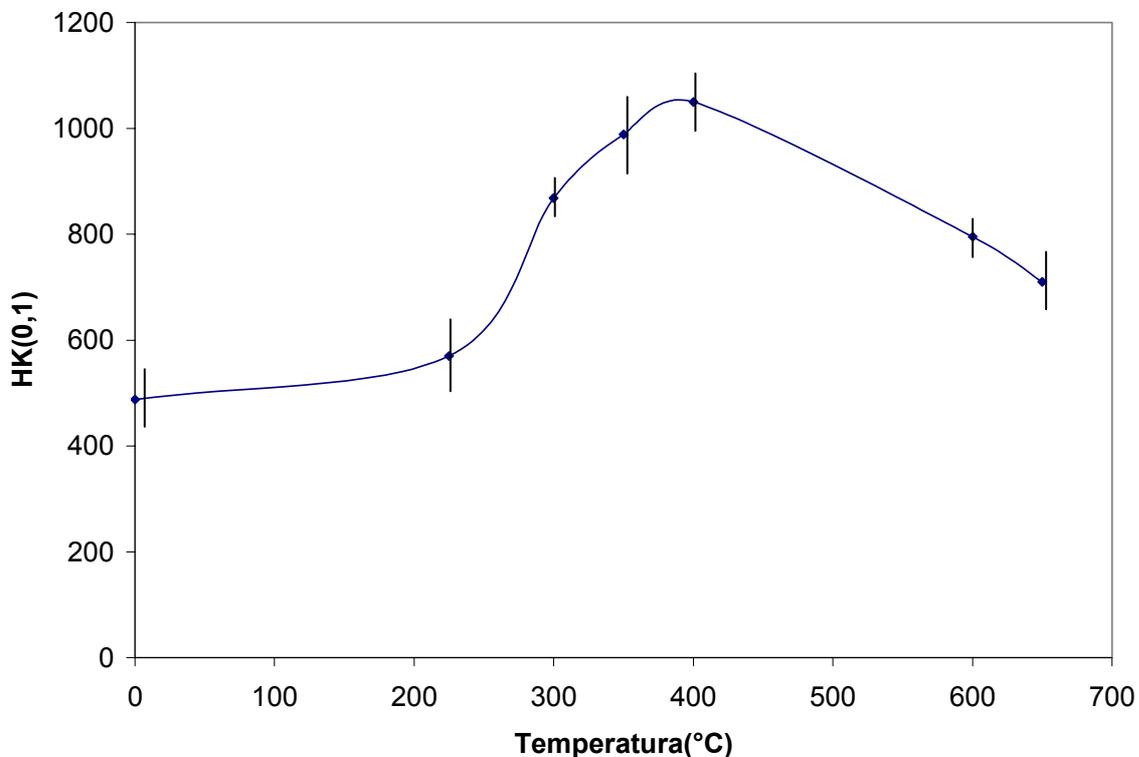


Figura 4. Variação de microdurezas Knoop (kgf/mm^2) com a temperatura de tratamento térmico ($^\circ\text{C}$).

d) Módulo de Elasticidade e Razão E/H

A elasticidade é uma das propriedades mecânica mais estável dos materiais, podendo se alterar com tratamentos térmicos e adições de elementos de liga. A elasticidade depende das forças de ligações entre os átomos dos materiais. Observou-se uma variação do módulo de elasticidade com o tratamento térmico. A Tabela 1 mostra os valores do módulo elástico dos recobrimentos Ni-8%P tratados a diferentes temperaturas por 1 hora. No estado como depositado, percebe-se o menor valor do módulo elástico que se situa em torno de 119 GPa. Observa-se um aumento do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura até um valor máximo de 187 GPa a 400°C . Estes recobrimentos apresentam menores razões

E/H, 17,81, logo têm eles a maior tendência à elasticidade e se desgastam menos(11). Neste intervalo, acentua-se a evolução de fases, com a cristalização de níquel e fosfetos. A partir de 400°C, ocorre o coalescimento dos grãos, o módulo de elasticidade decai até atingir 139 GPa a 650°C no estado superenvelhecido.

Tabela 1. Medidas do Módulo de Elasticidade e da Razão E/H

Amostra	Condição	E(GPa)	H(GPa)	Razão E/H
I	Como depositado	119±11	4,78±0.22	24,89
II	T=300°C	178±15	8,51±0,83	20,91
III	T=350°C	181±12	9,69±0,41	18,68
IV	T=400°C	187±21	10,50±0,25	17,81
V	T=600°C	143±25	7,80±0,76	18,33
VI	T=650°C	139±17	6,96±0,51	19,97

e) Tenacidade à Fratura

A influência da temperatura na tenacidade à fratura dos revestimentos Ni-8%P pode ser avaliada nos gráficos mostrados na Figura 5. Nota-se que ocorre um aumento da tenacidade à fratura com o aumento da temperatura de tratamento térmico de endurecimento por precipitação. O aumento da fração volumétrica e do tamanho médio dos fosfetos de níquel aumenta os valores de tenacidade à fratura. Para os recobrimentos tratados termicamente, o maior valor de tenacidade ocorre a 650°C, no estado superenvelhecido em torno de 2,1 MPa.m^{1/2}. Não se observaram 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 sejam, por isto, elevados. Bozzini e outros.⁽¹²⁾ avaliaram cerca de 7,5 MPa.m^{1/2} o valor da tenacidade à fratura para revestimentos Ni-9%P.

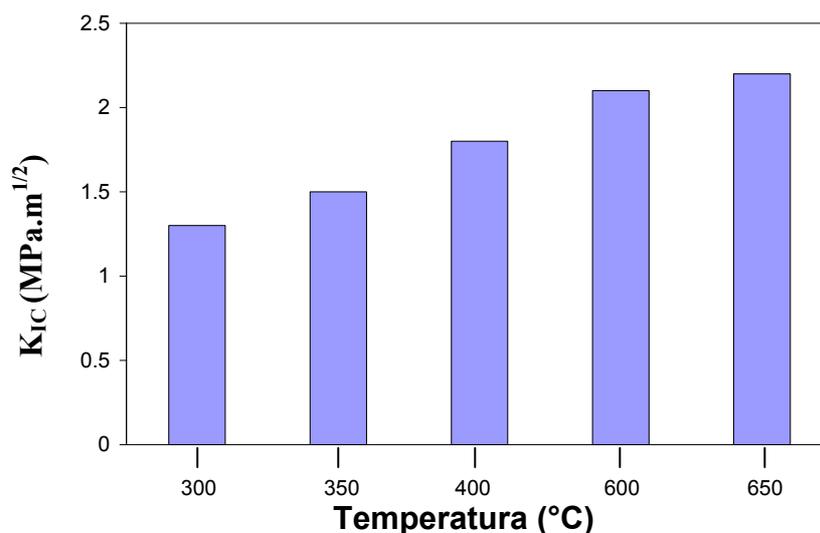
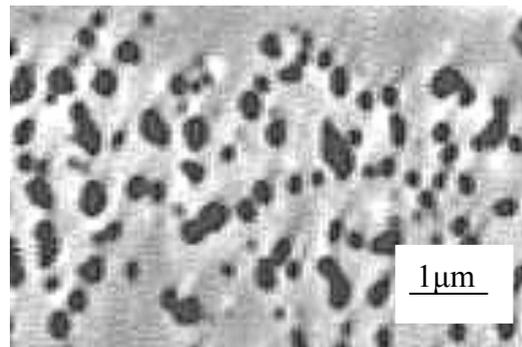


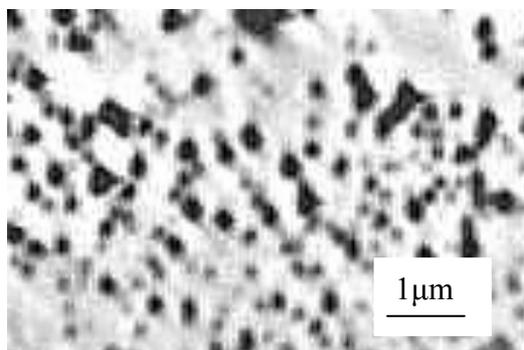
Figura 5. Variação da tenacidade à fratura em função da temperatura de tratamento térmico.

f) Avaliação Metalográfica

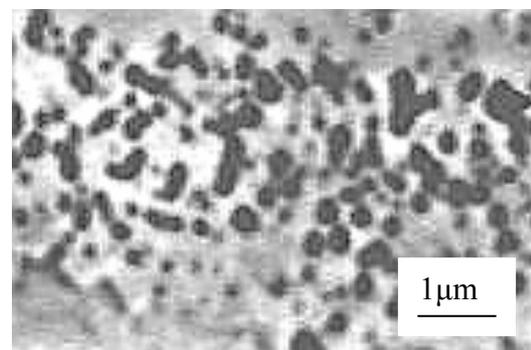
O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a precipitação e a cristalização de fosfetos, além disso, aumenta a espessura da zona de difusão favorecendo a solubilidade do níquel no substrato.⁽⁷⁾ Os recobrimentos no estado como depositado seguem o diagrama de fase fora de equilíbrio Ni-P com microestrutura bifásica: β e γ .⁽⁴⁾ Este fato pode ser confrontado com imagens reveladas no MEV, Figura 6 (a, b, c), onde precipitados de fosfetos (γ) estão dispersos em uma matriz de níquel (β).



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Microestruturas de recobrimentos Ni-8%P tratados a várias temperaturas: (a) 400°C, (b) 600°C, (c) 650°C.

4 CONCLUSÕES

A evolução de fases dos recobrimentos tratados termicamente foi constatada a partir dos resultados de difração de raios X que mostra a presença da fase β (níquel em solução sólida) e picos de fosfetos cristalizados a partir da fase amorfa. Como resultado do tratamento térmico, os recobrimentos Ni-8%P apresentaram uma variação de dureza, do módulo de elasticidade e da tenacidade á fratura. O aumento das medidas de dureza até 400°C deve-se à recristalização dos grãos, onde se tem a formação de cristais de Ni e precipitados de Ni_3P finamente dispersos. Acima de 400°C, tem-se uma queda das medidas de dureza, como resultado do coalescimento dos precipitados de Ni_3P , o que permite uma movimentação de discordâncias na matriz de níquel a valores menores de tensão interna. A

elasticidade variou com a temperatura de tratamento térmico sendo percebida tanto com a evolução de fases dos recobrimentos quanto com a precipitação de fosfetos. O aumento dos índices de tenacidade à fratura está relacionado com o coalescimento de partículas de Ni₃P, onde a matriz dúctil de Ni isola as partículas duras de Ni₃P, uma das outras, evitando a propagação de trincas de partícula para partícula.⁽¹³⁾ Em aplicações tribológicas, sugere-se a utilização dos recobrimentos tratados termicamente a 400°C por 1h, com menores razões E/H, eles apresentam menos desgaste.

REFERÊNCIAS

- 1 KEONG, K.G.; SHA, W.; MALINOV, S. Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing. **Surface and Coatings Technology**, v. 168, n.2-3, p.263-274, May 2003.
- 2 BRENNER, G.E.; RIDDELL, A. J. Electroless plating comes of age. **Res.Nat.Bur.Stand**, v. 37, p.68-76, 1946.
- 3 BRANCO, J.R.T.; NEIVA, E.G.; MORAIS, C.M. **Desenvolvimento de recobrimentos Ni-P para cardinhas têxtil**. Belo Horizonte : Cetec, 2003. (Relatório anual)
- 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**. Rio de Janeiro : Petrobrás, 2001. (Comunicação técnica n° 034/1).
- 5 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**, v.149, n.2-3, p.263-278, Jan. 2002.
- 6 ELECTROLESS nickel plating. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Surface engineering**. Metals Park, 1994. p. 291. (Metals handbook, 5)
- 7 JACOMINE, L. **Efeito de parâmetros de produção de revestimentos de níquel químico sobre a resistência ao desgaste abrasivo**. 2004. 148p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- 8 MICROINDENTATION hardness testing. AMERICAN SOCIETY FOR METALS..**Metals Handbook: Surface Engineering. Surface engineering**. Metals Park, 1994. p 414. (Metals handbook, 5)
- 9 MARSHALL, D.B.; NOMA, T.; EVANS, A. G. A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using Knoop indentation measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, C-175 a C-176, Oct.1982.
- 10 ROMAN, A.; CHICOT, D.; LESAGE, . Indentation test to determine the fracture toughness of nickel phosphorus coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, n.2-3, p. 161-168, June 2002.
- 11 HUTCHINGS, I. M. Tribology, friction and wear of engineering materials. **Metallurgy & Materials Science Series**, University of Cambridge, 1992.
- 12 BOZZINI, B.; BONIARDI, M.; FANIGLIULO, A.; BOGANI, F. Tribological properties of electroless Ni-P/diamond composite films. **Materials Research Bulletin**, v.36, n. 11, p. 1889-1902, Sept. 2001.
- 13 HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering**. New York : Elsevier, 1994. p. 351-362. (Tribology Series, v.28)

THE EFFECT OF THE HEAT TREATMENTS IN THE ELASTICITY AND TOUGHNESS OF CHEMICAL COATINGS OF NI-P

*Wagner Sade
Everton Galvão de Neiva
José Roberto Tavares Branco*

Abstract

The effect of the heat treatment in the mechanical properties of the chemical coatings of Ni-P have been observed in various applications, such which, tools, molds and matrices, mainly to prevent wear and corrosion and an alternative for chromium at a reduced cost since its deposition processing is very harmful to the health and the environment. In this present work, Ni-8%P coatings were deposited in steel ABNT 1020 and heat-treated at temperatures between 300°C and 650°C for 1h. The phase's relationship of the coatings as a function of the temperature was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and the microstructures had been examined in the scanning electron microscopy (SEM). A variation of the values of the modulus of elasticity was observed, as well as of the fracture toughness in function of the temperature of heat treatment.

Key words: NiP; Heat treatment; Elasticity; Toughness.