

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À MICROABRASÃO DE RECOBRIMENTOS QUÍMICOS DE Ni-P E Ni-P/Al₂O₃

E.G. Neiva*, C.W. Moura e Silva, W. Sade, J.R.T. Branco

Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies - LEMS, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Av. José Cândido da Silveira, 2000, Horto, CEP 31.170-000, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

e-mail: everton.neiva@cetec.br.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

RESUMO

Recobrimentos autocatalíticos de Ni-P são utilizados em várias aplicações industriais por apresentarem elevada resistência à corrosão e à abrasão. Contudo, com o objetivo de melhorar essas propriedades, estudos sobre a influência da incorporação de partículas duras (SiC, WC, Al₂O₃, Si₃N₄) a esses recobrimentos têm sido realizados. Nesse trabalho foi investigado o comportamento ao desgaste microabrasivo de recobrimentos de Ni-P puro e com Al₂O₃ incorporada, depositados sobre substratos de aço carbono. Filmes de Ni-P puros foram tratados termicamente a 300, 400 e 650°C para efeitos comparativos. Propriedades químicas, estruturais, mecânicas e tribológicas pertinentes foram investigadas. Com o aumento da temperatura aumentou a precipitação de fosfetos (Ni₃P) na estrutura dos filmes, sem variação significativa de tamanho médio. Na presença de micropartículas de Al₂O₃ a dureza do filme melhorou (de H=5GPa para H=10Gpa, comparativamente ao filme de Ni-P puro) e, conseqüentemente, a performance do mesmo ao desgaste microabrasivo. Comportamento similar ocorreu com os filmes de Ni-P tratados termicamente, sendo o melhor desempenho obtido pelas amostras tratadas à 400°C.

Palavras-chave: deposição autocatalítica, banho de Ni-P, desgaste microabrasivo.

INTRODUÇÃO

Os recobrimentos autocatalíticos de níquel e fósforo (Ni-P) são conhecidos desde 1923⁽¹⁾, mas foi após o desenvolvimento do processo para uma variedade de partículas (Ni-P/SiC, Ni-P/B, Ni-P/W) e banhos realizados por Brenner em 1946⁽²⁾ que o processo passou a ser utilizado em várias aplicações industriais, como automobilística, têxtil, aeroespacial, gráfica, petrolífera. Os revestimentos autocatalíticos ou químicos recebem essa denominação em decorrência do processo de deposição ocorrer sem a necessidade de corrente elétrica⁽³⁾. A reação de catálise ocorre na superfície do metal (substrato), em determinadas condições de potencial de hidrogenação (pH) e temperatura que propiciam a reação química em um único eletrodo no qual os íons metálicos presentes na solução são reduzidos e depositados.

O processo consiste na preparação de banho onde há vários constituintes, como agentes redutores, agentes complexantes, aceleradores da reação química e íons de níquel Ni^{+2} , que são reduzidos a Ni^0 e íons de $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ que na presença do H oxidam o fósforo de P^{+1} a P^{+3} . Esse processo não envolve a utilização de corrente elétrica e sim uma reação de oxi-redução de íons de níquel Ni^{+2} e de íons de $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$, que são depositados em superfícies específicas. Os parâmetros de processo mais relevantes são a temperatura e o pH da solução que deverá ser adequado em função do teor de fósforo requerido na deposição⁽⁴⁾.

Esses revestimentos de Ni-P apresentam como vantagens sobre filmes produzidos por outras técnicas de deposição, tais como a eletrodeposição, a capacidade de se obter camadas recobertas homogêneas e de se recobrir peças com descontinuidades geométricas. Além disso, esses revestimentos apresentam menor condutividade magnética. Apesar das principais características apresentadas pelos filmes de Ni-P serem a resistência à corrosão e a abrasão, estudos sobre a incorporação de partículas duras (SiC, WC, Al_2O_3 , Si_3N_4) nesses recobrimentos têm sido realizados com o objetivo de melhorar essas propriedades⁽⁵⁻⁷⁾. Buscar alternativas para aumentar a resistência ao desgaste microabrasivo dos filmes de Ni-P, tem sido o motivador para as indústrias minero-metalúrgicas investirem na idéia da incorporação de partículas duras de alumina (Al_2O_3) aos recobrimentos de Ni-P⁽⁶⁾.

Este trabalho investigou o comportamento ao desgaste microabrasivo de recobrimentos de Ni-P tratados termicamente e de recobrimentos de Ni-P com partículas duras de Al_2O_3 incorporadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Revestimentos autocatalíticos de Ni-P e Ni-P/ Al_2O_3

Um dos pontos importantes na reação química é a dissociação do átomo de hidrogênio presente no agente redutor (ion H_2PO_3^-), acompanhada da formação do ion (H_2PO_2^-). Essa reação parcial resulta na formação de gás hidrogênio (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. O quadro 1 mostra os parâmetros de deposição utilizados nesse trabalho. A solução do banho de Ni-P foi preparada com 10% de P e 100g de Al_2O_3 . Os filmes foram depositados sobre amostras de aço carbono SAE 1020.

Constituinte (função)	Teor no banho	pH	Temperatura	Taxa de deposição
Sulfato de Níquel (fonte de níquel)	34 g/L	4,5 - 5,5	85 – 95 °C	25 $\mu\text{m}/\text{h}$
Hipofosfito de Sódio (fonte de fósforo)	35 g/L			
Ácido Málico (acelerador)	35 g/L			
Ácido Succínico (acelerador)	10 g/L			
Hidróxido de amônia (controlador de pH)	5 %vol.			
Tioréia (estabilizador)	1 ppm			
Micropartículas de alumina* (fonte de alumina)	100 g/L			
Calgon* (agente dispersante)	10 g/L			

* constituintes do revestimento Ni-P/ Al_2O_3

Quadro 1. Parâmetros para produção de filmes de Ni-P e Ni-P/ Al_2O_3 ⁽⁸⁾.

Caracterização dos filmes de Ni-P e Ni-P/Al₂O₃

A composição química dos filmes foi avaliada por fluorescência de raios X, num equipamento Shimadzu EDX-800, e a estrutura por difração de raios X, num Shimadzu XRD-6000, com radiação de Co-K α . A desconvolução dos picos de difração foi realizada utilizando uma função mista (Gaussiana e Lorentziana).

Ensaio de microdureza Knoop foram realizados em um durômetro Future-Tech modelo Microhardness Test FM-700, com carga de 0,098 N (10 gf) de acordo com a norma ASTM E384-73. O valor de dureza é resultado da média de 5 indentações.

Ensaio de microabrasão, realizados num tribômetro tipo caloteste, foram feitos nos filmes de Ni-P para a obtenção dos valores do coeficiente de desgaste do recobrimento (K_c)⁽⁹⁾. A superfície recoberta, aqui denominada “corpo”, fica em contato com uma esfera de aço, denominada “contra-corpo”, que gira mantendo-se entre esses corpos um abrasivo. A Figura 1 mostra esquematicamente o funcionamento do equipamento caloteste.

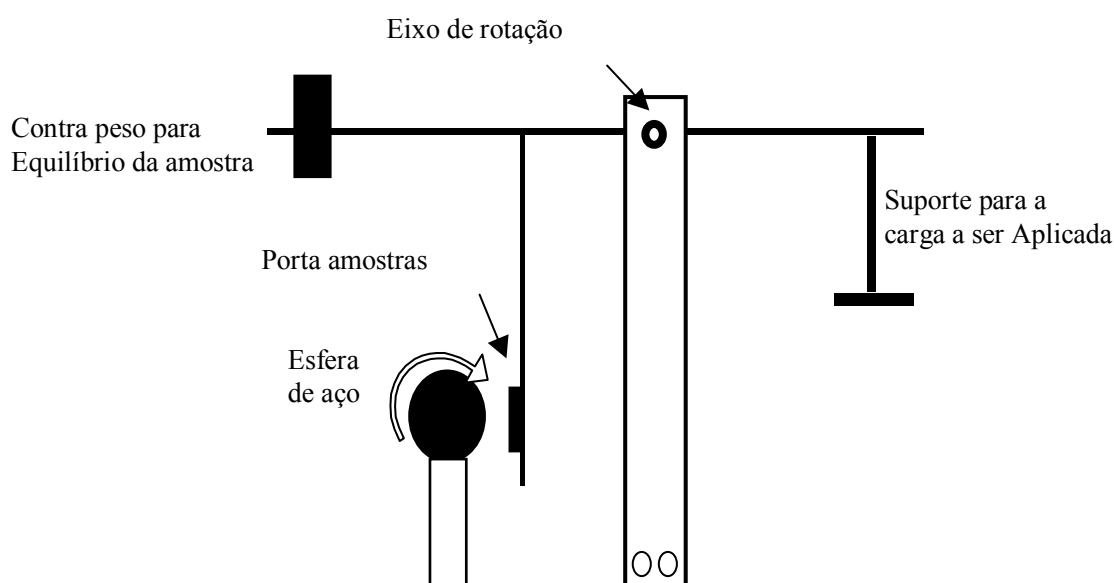


Figura 1. Representação esquemática do equipamento caloteste.

Nesse trabalho utilizou-se pasta de diamante com tamanho médio de 1 μ m e alumina com tamanho médio entre 0,5 e 1 μ m. Foram realizados cinco ensaios por amostras. Para avaliação da performance dos filmes ao desgaste

microabrasivo, amostras tratadas termicamente a temperaturas de 300, 400 e 650°C, por 1h, e não tratadas foram investigadas. Essa técnica de caloteste também foi utilizada para se avaliar a espessura dos filmes⁽¹⁰⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Filmes de Ni-P puro e com Al₂O₃ incorporada foram produzidos numa solução do banho com percentagens de 10% de fósforo. Amostras dos filmes de Ni-P puro sofreram tratamento térmico a temperaturas de 300, 400 e 650°C, por 1h. Resultados de espessura obtidos por meio de ensaios de desgaste caloteste confirmaram a taxa de deposição em 25µm/h valor indicado pelo fornecedor. Contudo, foi verificado que com a agitação mecânica do banho promove-se um aumento nessa taxa de deposição.

Composição química e estrutura dos recobrimentos de Ni-P

A composição química dos recobrimentos de Ni-P, conforme as características do banho utilizado, foi determinada como sendo de 10%P e 90%Ni. Micropartículas de Al₂O₃ foram identificadas embebidas na matriz do filme de Ni-P, Figura 2.

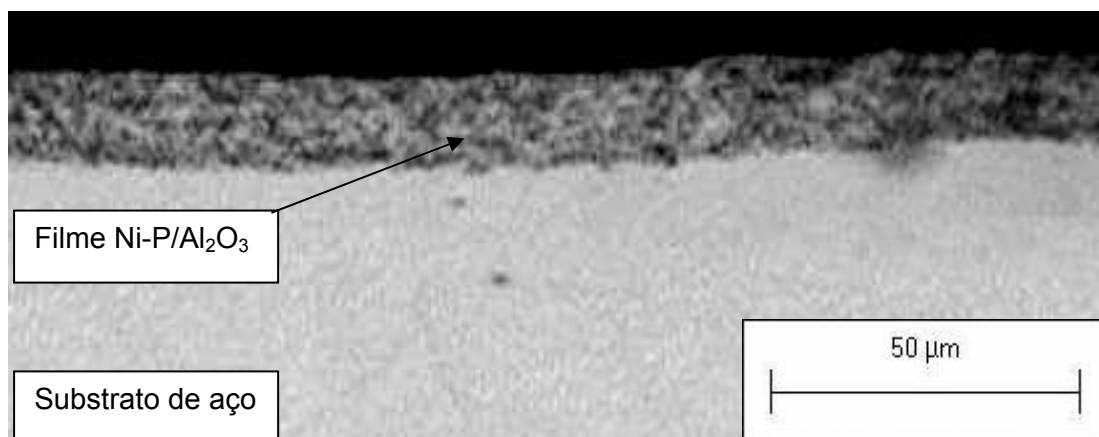


Figura 2. Micrografia do recobrimento de Ni-P/Al₂O₃.

O difratograma do recobrimento de Ni-P/ Al_2O_3 e a evolução de fases nos filmes de Ni-P com o tratamento térmico são mostrados na Figura 3. Com a inclusão de micropartículas de alumina na sua rede basicamente amorfa, o filme de Ni-P sofreu uma maior amorfização da sua estrutura provocada pela distorção da sua rede cristalina.

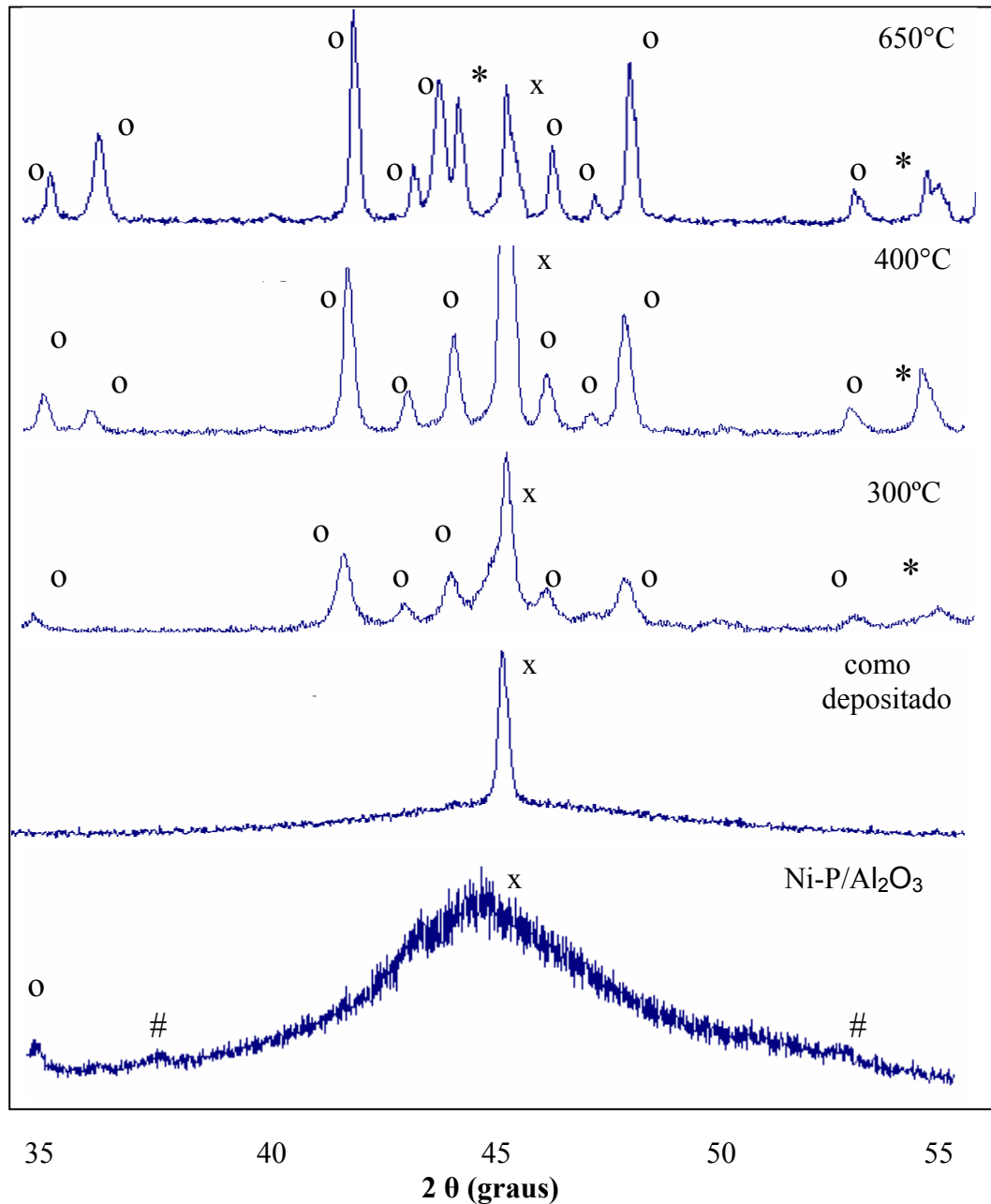


Figura 3 – Evolução das fases presentes nos recobrimentos Ni-P em função da incorporação de Al_2O_3 e da temperatura. Fases: x - substrato Fe(α); * - Ni; o - Ni_3P ; # - Al_2O_3 .

Para os filmes de Ni-P puros, os caracterizados como depositados apresentaram uma estrutura basicamente amorfa, sendo identificada a fase de β -Ni no filme. Com o tratamento térmico dos filmes a 300°C, precipitados de fosfetos de níquel (Ni_3P) começam a se cristalizar em detrimento do Ni puro. Com o aumento da temperatura tanto a intensidade dos picos de difração desses fosfetos, quanto a ocorrência dos mesmos, aumentaram. Foi observado também que, com o aumento da temperatura, o tamanho médio do Ni_3P aumentou, tabela 2. Contudo, para os filmes tratados com $T=650^\circ\text{C}$ essa tendência se inverteu. Segundo trabalhos já realizados, isso se dá por um superenvelhecimento do filme que provocaria um coalescimento dos precipitados de fosfetos de níquel⁽¹¹⁾.

Comportamento mecânico e tribológico dos recobrimentos de Ni-P

Resultados obtidos para dureza, razão E/H e coeficiente de desgaste (K_c) dos filmes de Ni-P como depositado, tratado termicamente e com Al_2O_3 incorporada são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes depositados.

Amostras	H (GPa)	Tamanho médio de grão (Å)	Razão E/H	K_c ($\times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$)
Ni-P puro	5	3,2 (Ni)	32	9,8
Ni-P/TT-300°C	9	6,3 (Ni_3P)	20	4,9
Ni-P/TT-400°C	11	7,5 (Ni_3P)	17	3,6
Ni-P/TT-650°C	8	6,9 (Ni_3P)	23	5,4
Ni-P/ Al_2O_3	10	-	19	4,7

O tratamento térmico dos filmes de Ni-P aumentou a dureza dos filmes e isso promoveu uma melhora na performance dos mesmos ao desgaste microabrasivo. Contudo, foi observado que para os filmes tratados com $T=650^\circ\text{C}$ essa tendência de melhora foi interrompida. Segundo trabalhos já

realizados, esse comportamento do filme tratado a $T=650^{\circ}\text{C}$ está relacionado com o coalescimento dos precipitados de fosfetos de níquel (Ni_3P) indicando um superenvelhecimento do filme, que culminou na diminuição do valor da dureza⁽¹¹⁾.

Esses resultados de desgaste também foram confrontados com os valores da razão E/H calculados para os filmes. A razão E/H é empregada em alguns modelos matemáticos para obtenção da tenacidade à fratura dos materiais^(12,13). Como proposto por Marshall⁽¹⁴⁾, a Equação A relaciona os parâmetros de recuperação elástica (b'/a'), Figura 4, com a relação imposta pela geometria da impressão Knoop, $b/a = 0,1406$ e a constante $\alpha = 0,45$ obtida por interpolação linear.

$$\frac{b'}{a'} = 0,1406 - 0,45 \frac{H}{E} \quad (\text{A})$$

Onde: b' = diagonal menor da indentação

a' = diagonal maior da indentação

H = dureza Knoop

E = módulo de elasticidade

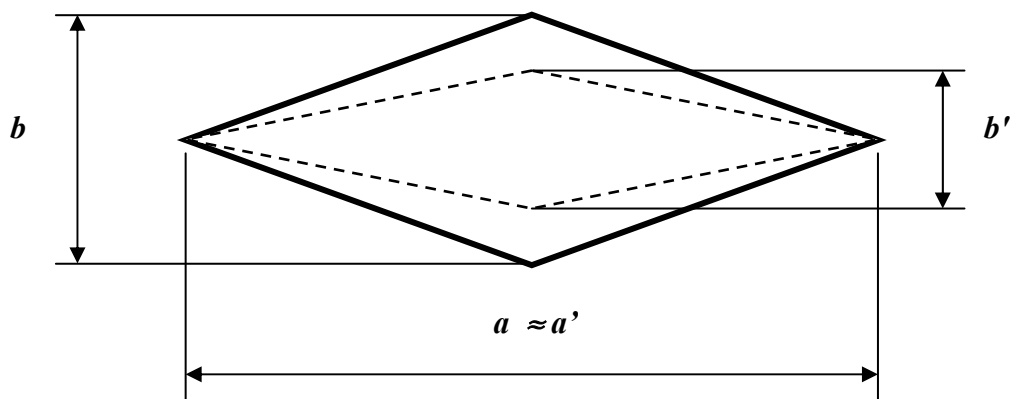


Figura 4 - Esquema de uma penetração Knoop vista de cima.

Dessa forma, quanto maior for a razão E/H maior será a tenacidade do material indicando que esse tenderá a um regime mais plástico. Segundo os resultados obtidos, com a diminuição da razão E/H observou-se uma tendência

de queda do desgaste microabrasivo dos filmes, tabela 2. Assim são os recobrimentos de Ni-P tratados a 400°C com a menor razão E/H=17 e o menor coeficiente de desgaste, $K_c = 3,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$, que apresentam a maior resistência ao desgaste abrasivo. A performance ao desgaste do filme de Ni-P com Al_2O_3 incorporada foi melhor do que a do filme puro e similar ao do filme puro tratado a $T=300^\circ\text{C}$. Isso indica que as micropartículas duras de Al_2O_3 embebidas na matriz de Ni-P propiciaram uma maior resistência do conjugado à ação dos elementos abrasivos envolvidos no processo de desgaste.

CONCLUSÕES

Filmes de Ni-P com Al_2O_3 incorporada foram produzidos com sucesso pela técnica de deposição autocatalítica. A presença das micropartículas de Al_2O_3 no filme melhorou a performance do mesmo ao desgaste microabrasivo aumentando a sua dureza. Comportamento similar ocorreu com os filmes de Ni-P tratados termicamente, sendo que o melhor desempenho foi obtido para as amostras tratadas à 400°C. Contudo, o tratamento à temperatura de 650°C provoca um superenvelhecimento do filme prejudicando a sua performance. Com o aumento da temperatura aumentou a precipitação de fosfetos (Ni_3P) na estrutura dos filmes, sem variação significativa de tamanho médio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração dos pesquisadores do Laboratório de Metalografia do CETEC.

REFERÊNCIAS

- 1- MONDAL, A.; NATH, S.; MONDAL, A.; BANDOPADHYAY, S.; GANGOPADHYAY, U.; SAHA, H. Ni-B deposits on p-silicon using borohydride as a reducing agent, ***Materials Research Bulletin***, v.39, p. 2187-2192, 2004.
- 2- MALECKIA, A.; MICEK-ILNICK, A.A.B. Electroless nickel plating from acid bath, ***Surface and Coatings Technology***, v.123, p.72–77, 2000.
- 3- TAHERI, R.I.N.A.; YANNACOPOULOS, O.S. The tribological characteristics of electroless NiP coatings, ***Wear***, v.249, p. 389–396, 2001.
- 4- GUO, Z.; KEONG, K.G.; SHA, W. Crystallization and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating, ***Journal of Alloys and Compounds***, v.1, p. 000–080, 2003.
- 5- BUNSHAH, R. F. Deposition Technologies for Films and Coatings, ***Noyes Publications***, New Jersey, cap 1, p. 1-18, 1982.
- 6- RICKERBY, S.D.; MATTHEWS, A. ***Advanced Surface Coating: A Handbook of Surface Engineering***, Chapman and Hall, 1991.
- 7- BOTELHO, E.C.; RESENDE, M.C. Caracterização Mecânica de Compósitos de Poliamida/Fibra de Carbono Via Ensaio de Cisalhamento Interlaminar e de Mecânica de Fratura, ***Polímeros***, v. 12, nº 3, São Carlos, 2002.
- 8- WANG, F.; ARAI, S.; ENDO, M. The preparation of multi-walled carbon nanotubes with a Ni-P coating by electroless deposition process, ***Carbon***, v.43, p. 1716-1721, 2005.

- 9- MICHLER, T.; Siebert, C. Abrasive wear testing of DLC coatings deposited on plane and cylindrical parts, ***Surface and Coatings Technology***, v.163-164, p. 546-551, 2003.
- 10- KASSIM, S.A.R.; BRANCO, J.R.T. Adhesion and Micro-Scale Abrasion of Duplex-Treated AISI H13 Steel, Abstract, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC.
- 11- 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, v.149, p. 263-278, 2002.
- 12- LEIGH, SANG-HA. Stereological Investigation on Structure/property Relationship of Plasma Spray deposits; ***Dissertation Doctor***, State University of New York at Stony Brook, 1996.
- 13- HUTCHINGS, I. M. Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials. ***Metallurgy & Materials Science Series***, University of Cambridge, 1992.
- 14- MARSHALL, D.B.; NOMA, T.; EVANS, A. G. A Simple Method for Determining Elastic Modulus to Hardness Ratios Using Knoop Indentation Measurements. ***Journal of American Ceramic Society***, v.65, C-175 a C-176, 1982.

EVALUATION OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Ni-P AND Ni-P/Al₂O₃ COATINGS

E.G. Neiva*, C.W. Moura e Silva, W. Sade, J.R.T. Branco

Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies - LEMS, Fundação
Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Av. José Cândido da Silveira,
2000, Horto, CEP 31.170-000, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

e-mail: everton.neiva@cetec.br

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

ABSTRACT

Electroless plating of Ni-P are used in some industrial applications for will present raised resistance to the corrosion and the abrasion. However, with the objective to improve these properties, studies on the influence of the incorporation of hard particles (SiC, WC, Al₂O₃, Si₃N₄) to these coatings they have been carried through. In this work the behavior to the microabrasive wear of pure Ni-P coatings was investigated and with incorporated Al₂O₃, deposited on steel substrate. Pure Ni-P films had been thermal treated the 300, 400 and 650°C. Chemical, structural, mechanical and tribologicals properties had been investigated. With the increase of temperature the precipitation of phosphide (Ni₃P) in the structure of films increased. The size of grain this phase also increased. In the presence of microparticles of Al₂O₃ the hardness of film improved (from H=5GPa to H=10GPa, comparatively to the pure Ni-P film), and consequently, the performance of film to the microabrasive wear. Similar behavior occurred with the treat Ni-P films, being optimum performance gotten for the samples treated to 400°C.

Key-word: Electroless plating, bath of Ni-P, microabrasive wear.