

EFEITO DE PARÂMETROS DE PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS Ni-P QUÍMICO SOBRE A MICRODUREZA E A TENACIDADE À FRATURA

Leandro Jacomine

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica, Laboratório de Tribologia e Materiais, jacomine@mecanica.ufu.br.

Karina Mayumi Tsuruta

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica.

Alexandre do Carmo Naves

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica.

Marcelo Torres Pizza Paes

Engenheiro de Inspeção de Equipamentos, PETROBRAS/CENPES/PDEP/TMEC

Sinésio Domingues Franco

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica, Laboratório de Tribologia e Materiais, ltm-sdfranco@ufu.br.

Resumo.

Resumo Os revestimentos Ni-P são amplamente utilizados na indústria petroquímica, principalmente devido a sua grande resistência a corrosão e/ou abrasão. Outro motivo que popularizou o uso dos revestimentos de Ni-P autocatalítico é a sua capacidade de recobrir cavidades, propiciando um revestimento mais homogêneo. Todavia, para a sua aplicação em situações de desgaste severo, é necessário se conhecer bem as propriedades mecânicas do revestimento. Com base no acima exposto, o presente trabalho tem por objetivo a obtenção de propriedades mecânicas, tais como, tenacidade à fratura e microdureza, em revestimentos Ni-P autocatalítico. Para isto, foram revestidos dois substratos, sendo um de aço ABNT 1015 normalizado e outro de aço ABNT 4140 temperado e revenido, com revestimentos nas espessuras 50 μm e 75 μm . Três teores de fósforo foram depositados, a saber: 4, 9 e 13%P. Estes revestimentos foram tratados termicamente em 12 condições diferentes, que incluem: não tratada termicamente, a endurecida à dureza máxima (400 °C/1h) e amostras superenvelhecidas em temperaturas que variaram desde 600 até 650 °C. Os tempos variaram entre 1 e 10 h. As microdurezas foram medidas com carga de 50 gf. A tenacidade à fratura foi avaliada via indentação estática com aplicação de 10 kgf. Em ambos os ensaios foram utilizados penetradores Vickers. A dureza máxima foi observada nas amostras tratadas 400 °C por 1h, sendo esta dureza de aproximadamente 11 GPa, independentemente do teor de fósforo do revestimento. A dureza das amostras superenvelhecidas mostrou ser fortemente dependente do teor de P. Nos ensaios de tenacidade à fratura, os valores de KIC obtidos foram da ordem de 2,0 $\text{MPa.m}^{1/2}$.

Palavras-chave: Ni-P autocatalítico, Tenacidade à fratura, Microdureza, Revestimentos.

1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos Ni-P autocatalítico são amplamente utilizados devido a sua grande resistência à corrosão e/ou abrasão (Abbott, 1996). Por isto, estes revestimentos são aplicados em diversos componentes da indústria petroquímica. Um exemplo de aplicação de tais revestimentos é nas ponteiros de *risers* de completação. Os *risers* são dutos que ligam as plataformas *offshore* às bocas de extração de petróleo. Durante a montagem/desmontagem destes componentes, há a necessidade da utilização de guindastes para o içamento destes risers devido ao seu peso (1,5 ton). Como nem sempre é possível se realizar a montagem de tais dispositivos sem que choques ou pancadas ocorram, são gerados alguns riscos/sulcos na superfície revestida das ponteiros. Estes sulcos são, em alguns casos, suficientemente profundos para que o substrato seja exposto, isto, além das trincas geradas. É sabido que o Ni é mais nobre que o Fe e, com a exposição de uma pequena área anódica (substrato) frente a uma grande área catódica (revestimento), tem-se instalado um sério problema de corrosão galvânica (Kerr *et alii*, 1997). Com a degradação superficial das ponteiros, a estanqueidade dos risers é comprometida. Devido a esse fato, a otimização de materiais e/ou revestimentos para esses componentes apresenta um elevado potencial de redução de custos de produção, pois cada intervenção submarina tem um custo médio de US\$ 100 mil, Paes (2000). Assim o objetivo deste trabalho é a obtenção de propriedades mecânicas, tais como, tenacidade à fratura e microdureza, em revestimentos Ni-P autocatalítico.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho, foram utilizados dois substratos, sendo um de aço ABNT 1015 normalizado e outro de aço ABNT 4140 temperado e revenido (1,5 e 3 GPa de dureza, respectivamente), com revestimentos contendo 4, 9 e 13%P, nas espessuras 50 e 75 μm . Os revestimentos foram tratados termicamente a 200 °C por 20 horas, 400 °C por 1 hora, e 600, 620 e 650 °C por 1, 6 e 10 horas. A este mapa de amostras incluíram-se amostras sem tratamento térmico de endurecimento por precipitação dos diversos teores de fósforo. Após os tratamentos térmicos avaliou-se a cristalinidade dos revestimentos por difração de raios-X.

As microdurezas foram determinadas em seções transversais das amostras. Após o corte, as amostras foram preparadas metalograficamente com lixa de alumina 320 *mesh*, seguido do polimento com pastas de diamante de 15, 6 e 1 μm . Os ensaios de microdureza foram realizados em um microdurômetro acoplado a um microscópio ótico com a utilização de um penetrador Vickers. A carga utilizada foi de 0,49 N (50 gf). O tempo de aplicação de carga e o tempo que a amostra ficou carregada foram mantidos constantes e igual a 1 minuto. Para cada amostra foram realizadas 10 indentações para determinação do valor médio da microdureza, sendo as indentações posicionadas no centro do revestimento. As medidas das microdurezas foram avaliadas através de análise de variância com a intenção de se verificar a existência de grandes discrepâncias nos valores das diagonais das indentações. No caso de discrepâncias superiores a 5%, as amostras foram repreparadas metalograficamente.

A tenacidade à fratura dos revestimentos foi obtida em uma superfície, a qual foi lixada com lixa de Al_2O_3 (600 e 1000 *mesh*) e polida (Al_2O_3 nas granulometrias de 3 e 1 μm). O ensaio de tenacidade à fratura foi realizado através de indentações estáticas.

Foram utilizados para esta determinação um durômetro universal e um penetrador Vickers. A carga selecionada foi de 100 N. O número de indentações por amostra foi mantido constante e igual a 5.

Feitas as indentações, foram medidas suas diagonais (2a), bem como comprimento das trincas (2c), como mostrado na figura (1). Para isso, foi utilizado um banco metalográfico com o auxílio de uma ocular específica para tais medições.

A tenacidade à fratura do revestimento foi determinada através da equação 1, proposta por Lesage (2002).

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

Onde:

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

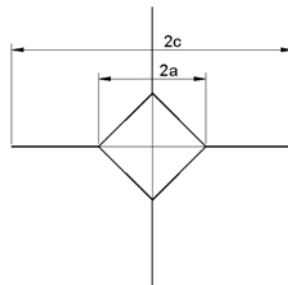


Figura 1 - Esquema representativo dos valores de 2a e 2c.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido ao grande número de parâmetros de produção, foi aplicada nestes resultados a metodologia estatística de superfícies de reposta. Esta metodologia foi utilizada com o objetivo de obter os efeitos de variáveis do processo de produção de revestimentos de níquel químico sobre suas propriedades mecânicas e tribológicas. Para isto, foram selecionadas amostras dos diversos estados metalúrgicos dentre as que compõem este trabalho. Os fatores de produção selecionados, foram: os dois substratos (aço ABNT 1015 e 4140), os três teores de fósforo (4, 9 e 13%P), as duas espessuras de revestimentos (50 e 75 μm) e apenas três dos doze tratamentos térmicos (como depositado, tratado a 400 °C por uma hora e a 620 °C por dez horas). Este conjunto de amostras forma o que doravante será chamado de conjunto principal de amostras.

Os resultados de microdureza podem ser vistos nas figuras 2 e 3.

Nota-se destes resultados uma modificação muito pequena na dureza do revestimento com a variação de dureza do substrato e da espessura do revestimento. Observa-se ainda, independentemente do teor de fósforo, a existência de um ponto de máxima dureza nas amostras tratadas a 400 °C por uma hora. Os valores de dureza para o citado tratamento térmico são de 10,5 a 11 GPa. Este tratamento térmico de endurecimento por precipitação é relatado na literatura como sendo o responsável pelas maiores durezas dos revestimentos Ni-P, estando, portanto, esse resultado em consonância com os da literatura (Peeters *et al.*, 2001, Bozinni *et al.*, 2001, Gawne e Ma, 1987). As durezas das amostras revestidas com Ni-4%P e tratadas a 620 °C por dez horas apresentam-se inferiores às obtidas em amostras no estado como depositado. Esses resultados mostram uma redução nas propriedades mecânicas ao se comparar estes revestimentos no estado como depositado e superenvelhecido. Os demais revestimentos (Ni-9%P e Ni-13%P) apresentam durezas no estado superenvelhecido equivalentes às do estado como depositado.

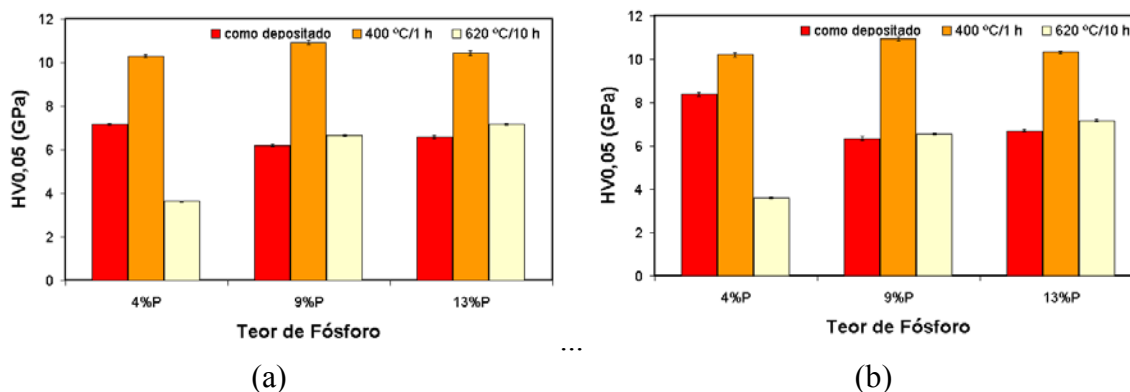


Figura 2 - Microdureza dos revestimentos Ni-P em função do teor de P e do tratamento térmico de endurecimento por precipitação (substrato: 4140 temperado e revenido). (a) 50 µm e (b) 75 µm de espessura

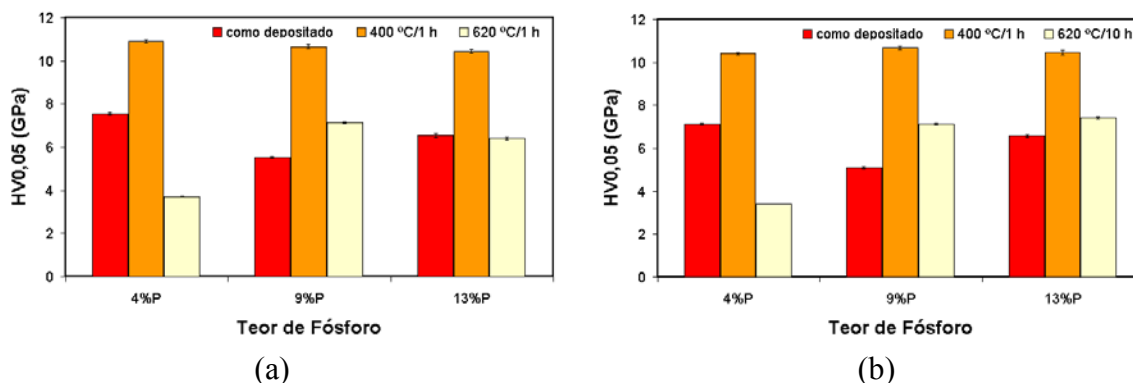


Figura 3 - Microdureza dos revestimentos Ni-P em função do teor de P e do tratamento térmico de endurecimento por precipitação (substrato: 1015 normalizado). (a) 50 µm e (b) 75 µm de espessura

Com a realização da análise estatística, obteve-se como resultado o polinômio expresso na equação (2).

$$Hv = 11,79 \pm 0,012 - 0,76 \pm 0,015 \cdot t + 0,41 \pm 0,011 \cdot tt + 1,11 \pm 0,008 \cdot t \cdot tt - 5,58 \pm 0,015 \cdot tt^2 - 1,28 \pm 0,014 \cdot t^2 \cdot tt + 1,39 \pm 0,018 \cdot tt^2 \cdot t \quad (2)$$

Onde:

t : teor de fósforo,

tt : constante matemática referente aos tratamentos térmicos. Calculado por $tt = \ln(T [K] \cdot t [h])$.

Nota-se, que os fatores de influência na microdureza dos revestimentos Ni-P (equação (2)) são o teor de fósforo do revestimento e o tratamento térmico de endurecimento por precipitação. Ressalta-se aqui, que os termos quadráticos influenciam mais do que os termos lineares.

Com base nos resultados acima, foi realizada a segunda etapa dos ensaios de microdureza. Nesta etapa, foram considerados na execução dos ensaios os fatores selecionados como relevantes na etapa anterior. Estes resultados podem ser vistos no gráfico da figura 4.

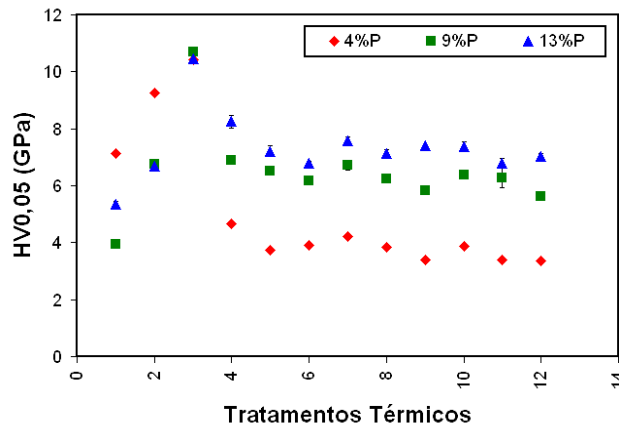


Figura 4 - Microdureza Vickers realizados em amostras de aço ABNT 1015 revestidas com Ni-P químico, espessura do revestimento de 75 µm, com aplicação de 0,49 N de carga.

Nestes resultados, como mencionado anteriormente, percebe-se claramente um ponto de máxima dureza para os revestimentos tratados a 400 °C por uma hora. Os valores de dureza obtidos para os revestimentos estudados submetidos a este tratamento térmico ficaram estatisticamente equivalentes.

Considerando os valores de dureza para os revestimentos sem tratamento térmico e tratado a 200 °C por vinte horas, nota-se, que o revestimento Ni-4%P apresenta durezas superiores às dos demais revestimentos. Porém, ao se realizar o tratamento térmico de endurecimento por precipitação com o intuito de superenvelhecer os revestimentos acima citados, observa-se, que estes assumem durezas inferiores à dos outros revestimentos.

Comparando os revestimentos superenvelhecidos, não se nota uma relevante variação na microdureza dos revestimentos decorrente dos tratamentos térmicos, percebendo-se apenas uma variação considerável devido ao teor de fósforo contido nos revestimentos.

Foi realizada também, uma investigação dentre os revestimentos superenvelhecidos, procurando identificar os fatores relevantes para estes revestimentos. Obteve-se como equação que melhor se adapta aos resultados a equação (3) abaixo.

$$Hv = 5,74 \pm 0,01 + 1,75 \pm 0,01 \cdot t \quad (3)$$

Este resultado mostra uma relação linear dos valores obtidos de microdurezas dos revestimentos Ni-P superenvelhecidos com o teor de fósforo. Nesta regressão obteve-se um índice de correlação de aproximadamente 90%.

De uma maneira geral, observa-se nos revestimentos Ni-9%P e Ni-13%P, que a dureza do revestimento no estado como depositado é equivalente à do revestimento superenvelhecido. Ao se observar a dureza dos revestimentos de Ni-4%P, no estado superenvelhecido, esta é inferior a do estado como depositado. Acredita-se, que este fato esteja correlacionado com o estado cristalino dos revestimentos Ni-4%P sem tratamento térmico. Com a realização do tratamento térmico de endurecimento por precipitação, a quantidade de fosfetos gerados não é suficiente para manter este revestimento com os níveis de dureza observados no estado como depositado. Encontram-se dados na literatura relatando que revestimentos com teores de fósforo inferiores a 7% têm uma maior tendência a serem depositados na forma cristalina (Paes, 2000), ou com uma estrutura microcristalina (Kumar e Nair, 1996). Este fato explicaria porque estes revestimentos apresentam valores de microdureza mais elevados do que observados demais revestimentos no estado como depositado.

A tenacidade à fratura dos revestimentos foi avaliada através da execução de indentações estáticas. Os resultados podem ser observados nos gráficos da figura 5. Os revestimentos não identificados nessa figura não desenvolveram trincas próximas as indentações, e, conseqüentemente, não puderam ter seus valores de K_{IC} determinados. Todavia, pode-se afirmar, que esses revestimentos possuem K_{IC} superior aos observados na figura 5 (Brenner, 1954 a e b, Bozzini *et alii*, 2001, Lesage *et alii*, 2002).

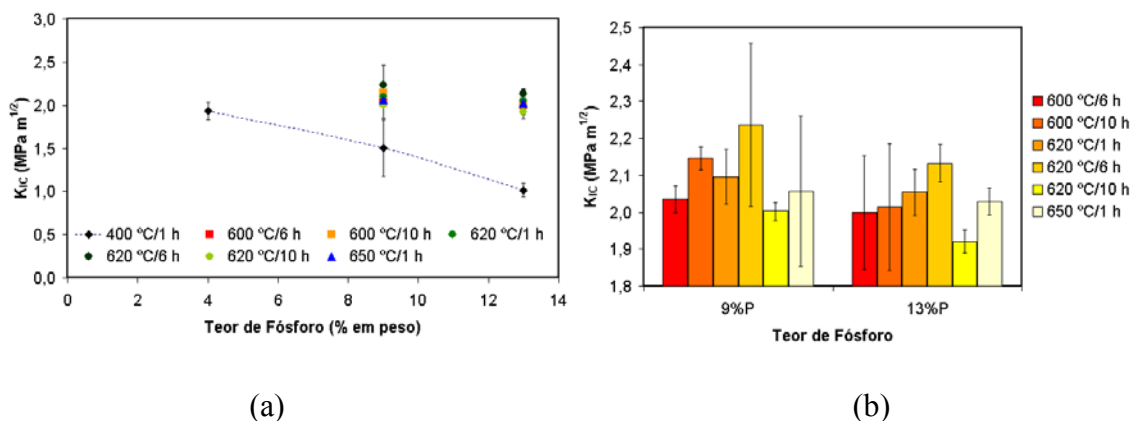


Figura 5 - Resultados de tenacidade à fratura de revestimentos Ni-P, obtidos via indentações estáticas, com carga 100 N. (a) Gráfico das tenacidades à fatura dos revestimentos estudados e (b) tenacidades à fratura dos revestimentos superenvelhecidos.

Percebe-se nitidamente da figura 5 (a), que a tenacidade à fratura dos revestimentos tratados a 400 °C por uma hora é reduzida com o aumento do teor de fósforo do revestimento. Este fato pode ser explicado pela fração volumétrica da fase dura (Ni_3P) presente nos revestimentos Ni-P. Sabe-se, de antemão, que quanto maior o teor de fósforo, maior a fração volumétrica de fosfetos. Durante a propagação de uma trinca, o campo de tensões à frente da desta tem maior probabilidade de encontrar uma fase dura em revestimentos com maior teor de fósforo. Quando a fase dura é submetida a esse campo de tensões, ocorre a ruptura frágil da fase dura. Com teores de fósforo menores, a probabilidade deste campo de tensões encontrar estas partículas duras é menor, sendo, por isto, os valores de tenacidade maiores. Isso explica os maiores valores de tenacidade a fratura para os revestimentos com 4% de fósforo.

Resultados similares a este foram encontrados por Bozzini *et al.*, 2001, que utilizaram revestimentos com 9% de fósforo para a obtenção da tenacidade à fratura. Eles relatam valores um pouco inferiores a 2 MPa $x m^{1/2}$ para os revestimentos tratados a 400 °C por uma hora (resultados em consonância com os aqui obtidos), e algo torno de 7 GPa, para os revestimentos no estado como depositado.

Para as amostras superenvelhecidas (figura 5 (b)), esta diferença é mais sutil, requerendo uma análise de variância (ver tabela 1).

Calculou-se, então, através da relação entre a variância estimada entre grupos e a variância estimada dentro dos grupos, o valor da variável F, tendo sido encontrado 0,13. Obtendo-se o valor da variável F em tabelas estatísticas, tem-se 2,40. O valor calculado é inferior ao valor crítico e, assim, não existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores de tenacidade à fratura dos revestimentos Ni-P superenvelhecidos.

Tabela 1 - Análise de variância dos resultados de tenacidade à fratura dos revestimentos Ni-P superenvelhecidos.

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Variância Estimada
Entre Grupos	5,42	52	0,10
Dentro dos Grupos	9,30	12	0,78
Total	14,73	64	

Para se avaliar a influência da temperatura de tratamento na tenacidade à fratura dos revestimentos Ni-P, geraram-se os gráficos mostrados na figura 4.39. Ressalta-se aqui, que não foram realizados tratamentos térmicos a 6 e 10 horas nos revestimentos tratados a 400 °C. Todavia, com base nos resultados da figura 4.39 (a), observa-se um aumento da tenacidade à fratura com o aumento da temperatura de tratamento térmico de endurecimento por precipitação. Este fato pode ser explicado pelo aumento da fração volumétrica e do tamanho médio dos fosfetos de níquel. A presença destes precipitados faz com que a dureza destes revestimentos seja diminuída. Isto tem reflexo direto nos valores de tenacidade à fratura. Ressalta-se aqui, que os valores de tenacidade à fratura encontrados para os revestimentos superenvelhecidos com 9 e 13%P foram similares, sendo seu valor da ordem de 2,1 MPa.m^{1/2}. Observa-se ainda, que os revestimentos Ni-4%P só desenvolveram trincas nas amostras tratadas a 400 °C por uma hora.

4. CONCLUSÕES

Pelos resultados anteriormente apresentados, pode-se concluir que:

Os revestimentos Ni-P apresentam, no estado como depositado, durezas crescentes com a diminuição do teor de fósforo. Acredita-se, que isto se deva ao estado cristalino apresentado pelas amostras com baixos teores de fósforo. Os revestimentos tratados a 400 °C por uma hora apresentam os maiores valores de dureza (em torno de 10 GPa), devido à precipitação de Ni₃P. Não foi observada nenhuma influência da dureza dos substratos e das espessuras dos revestimentos sobre a microdureza. Os revestimentos superenvelhecidos apresentaram ainda uma microdureza independente dos tratamentos térmicos. Assim, a única variável de influência na dureza dos revestimentos superenvelhecidos foi o teor de fósforo, sendo a relação entre estes, linear e direta.

Os valores de tenacidade à fratura somente puderam ser obtidos nos revestimentos depositados em substrato de aço ABNT 4140 temperado e revenido. O substrato de aço 1015 não ofereceu suporte mecânico necessário ao revestimento durante os ensaios. As menores tenacidades à fratura foram obtidas nos revestimentos tratados a 400 °C por uma hora. Com o aumento do teor de fósforo do revestimento tem-se uma diminuição dos valores de tenacidade à fratura. Revestimentos no estado superenvelhecidos apresentam-se todos com os mesmos valores de tenacidade à fratura (aproximadamente 2 MPa.m^{1/2}). Quanto aos revestimentos no estado como depositado, não foram observadas trincas, sendo atribuído a estes, os maiores valores de tenacidade à fratura.

5. AGRADECIMENTOS

Ao programa CAPES e ao CENPES/Petrobras, pelo apoio financeiro

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, J.S., 1996, "Autocatalytic nickel processes", *Advanced Materials and Processes*, 12, 21-23.
- Bozzini, B., Boniardi, M., Fanigliulo, A., Bogani, F., 2001, "Tribological properties of electroless Ni-P/diamond composite films", *Materials Research Bulletin* 36, p. 1889-1902.
- Brenner, A., 1954 (a), "Electroless plating comes of age - Part 1", *Metal Finishing*, 52 (11), 68-76.

- Brenner, A., 1954 (b), "Electroless plating comes of age - Part 2", *Metal Finishing*, 52 (12), 61-68.
- Gawne, D. T., Ma, U., 1987, "Wear mechanisms in electroless coatings", *Wear* 120, p. 125-149.
- Kerr, C., Barker, D., Walsh, F., 1997, "Physical and Electrochemical Characterisation of electroless nickel coatings on carbon steel", *Proc. Surface Treatment* 97, p. 47-59.
- Kumar, P. S., Nair, P. K., 1996, "Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits", *Journal of Materials Processing Technology* 56, p. 511-520.
- Paes, M. T. P. , dezembro de 2000, "Utilização de revestimentos de Níquel submetidos à condição de desgaste e corrosão em meio marinho atmosférico severo e submerso", Seminário apresentado na Universidade Federal de Uberlândia - UFU para a disciplina Microestrutura e Desgaste ministrada pelo professor José Daniel Biasoli de Mello.
- Peeters, P., Hoorn, G. V. D., Daenen, T., Kurouwski, A., Staikov, G., 2001, "Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics", *Electrochimica Acta* 47, p. 161-169.
- Roman, A., Chicot, D., Lesage, J, 2002, "Indentation test to determine the fracture toughness of nickel phosphorus coatings", *Surface e Coatings Technology* 155, p. 161-168.