

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Anne Muryel Resende Barros

**ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO RECOBRIMENTO DE NÍQUEL
E FÓSFORO EM AÇO CARBONO.**

Prof^ª. Dr^ª. Ivete Peixoto Pinheiro Silva - Orientadora

Prof. Me. Antônio Nereu Moreira – Co-orientador

Belo Horizonte

2013

Anne Muryel Resende Barros

**ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO RECOBRIMENTO DE NÍQUEL
E FÓSFORO EM AÇO CARBONO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Prof^ª. Dr^ª. Ivete Peixoto Pinheiro Silva - Orientadora

Prof. Me. Antônio Nereu Moreira – Co-orientador

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte

2013

AGRADECIMENTOS

À Profª. Drª. Ivete Peixoto Pinheiro Silva pela orientação e constante incentivos recebidos durante a realização desse trabalho.

Ao Prof. Antônio Nereu e ao Prof Sidney Nicodemos Silva por estar sempre dispostos, pela paciência, disponibilidade e conhecimentos transmitidos.

À minha família pelo apoio, paciência, carinho e confiança. Em especial à minha mãe, pelos ensinamentos e pelo exemplo de persistência, força, pelo incentivo; aos meus irmãos, pelo companheirismo e diversão nos momentos de maior tensão, e ao meu pai, pela confiança.

Aos colegas de faculdade pelo incentivo, confiança e sinceridade.

Aos amigos que mesmo distantes estão sempre motivando e torcendo pela minha vitória.

Ao Marcos pela compreensão, paciência e força nos momentos mais difíceis.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Recobrimento de 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. Essas propriedades físicas, mecânicas e a boa resistência à corrosão do revestimento NiP leva a substituição de algumas ligas especiais, principalmente de revestimentos de cromo, que são prejudiciais à saúde. São muitas as variáveis que podem favorecer a resistência à abrasão e a corrosão de tais revestimentos: a forma de deposição, teor de fósforo, adição de outras partículas, bem como o tratamento térmico sofrido pela peça. A deposição do revestimento NiP sobre o aço carbono foi realizada por meio de redução catódica, sem aplicação de corrente externa. Os corpos de prova receberam o revestimento por processo químico autocatalítico, com espessura de 2 μ m sobre placas de 50mm x 50mm x 3mm de aço carbono SAE 1020. O teor de fósforo foi de 7% (níquel médio fósforo) e de 11% (níquel alto fósforo). As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos variando a temperatura desde 300°C até 500°C por períodos de 30 a 120 minutos. A microestrutura, bem como as propriedades dos revestimentos de NiP foram avaliadas e concluiu-se que as amostras com maiores teores de fósforo apresentaram melhores resultados em relação às amostras de menor teor de fósforo.

Palavras chave: revestimento NiP, endurecimento por precipitação, resistência ao desgaste.

ABSTRACT

Coating NiP are effective for increasing wear resistance. Several applications occur in the energy of oil and gas, mining and metallurgic and textile industry. These physical, mechanical and good corrosion resistance of NiP coating leads to the replacement of certain special alloys, especially coatings of chromium, which is injurious to health. There are many variables that can promote corrosion and abrasion resistance of such coatings: the form of deposition, phosphorus, addition of other particles and the heat treatment undergone by the workpiece. The deposition of the NiP coating on carbon steel was performed by cathodic reduction without application of external current. Specimens received coverage by autocatalytic chemical process, with a thickness of 2 μ m on plates 50mm x 50mm x 3mm carbon steel SAE 1020. The level of phosphorus were 7% (medium nickel phosphorous) and 11% (high nickel phosphorous). After these samples were subjected to heat treatments at temperatures ranging from 300° C to 500° C for periods of 30 to 120 minutes. The microstructure and properties of NiP coatings were evaluated and it was concluded that the samples with higher phosphorus concentration showed better results for samples with lower phosphorus content.

Keywords: NiP coating, age hardening, wear resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações de recobrimentos NiP.....	9
Figura 2 - Níquel metálico.....	16
Figura 3 - Efeito do pH no percentual de fósforo depositado.....	17
Figura 4 - Esquemas da deformação de camada nas extremidades de peças revestidas por processos: (a) eletrolítico, (b) químico.....	20
Figura 5 - Uniformidade da camada de NiP; (A) revestimento uniforme; (B) revestimento não-uniforme.....	20
Figura 6 - Precipitado coerente (a), precipitado semicoerente com discordâncias na interface (b); e precipitado incoerente (c).....	24
Figura 7 - Esquema de uma penetração Knoop	27
Figura 8 - Espectro de difração de raios X de NiP, com diferentes teores de fósforo.....	28
Figura 9 - Efeito do teor de fósforo sobre a dureza do NiP, sem tratamento térmico.....	29
Figura 10 - Diagrama de fases metaestável do NiP.....	30
Figura 11 - Efeito do teor de fósforo sobre a ductilidade do NiP, sem tratamento térmico.....	31
Figura 12 - Variação de dureza Vickers (GPa) de recobrimentos.....	32
Figura 13 - Fluxograma do recobrimento NiP utilizado pela empresa Niq-Par.....	33
Figura 14 - Amostras enganchadas para deposição de NiP.....	35
Figura 15 - Amostra recortada.....	36
Figura 16- Estrutura hipoeutetóide do substrato e camada de recobrimento de NiP.....	38
Figura 17- Impressão de microdureza Vickers em recobrimento NiP.....	39
Figura 18 - Gráfico das durezas Vickers das amostras NP1.....	40
Figura 19 - Gráfico das durezas Vickers das amostras NP2.....	40
Figura 20 - Gráfico das durezas Knoop das amostras NP1.....	43
Figura 21 - Gráfico das durezas Knoop das amostras NP2.....	43
Figura 22 - Gráfico comparativo das durezas Vickers e Knoop em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço carbono SAE 1020, percentual em peso.....	12
Tabela 2 – Classificação do desgaste.....	14
Tabela 3 – Propriedades dos revestimentos de níquel-fósforo.....	19
Tabela 4- Composição química nominal do banho.....	35
Tabela 5- Resultado da análise química realizada por fluorescência de raios X.....	38
Tabela 6 – Módulo de elasticidade(E) e microdureza Knoop(H) para recobrimentos Ni-8%P envelhecidos a temperatura “T”.....	45
Tabela 7 - Valores do módulo de elasticidade (E) e medidas de microdureza Knoop (H) para recobrimentos Ni-10%P e envelhecidos a temperatura “T”	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 Aço Carbono (SAE 1020)	11
3.2 Desgaste, Corrosão e Abrasão	14
3.3 Recobrimento metálico de Níquel-Fósforo	16
3.3.1 Deposição Química - Recobrimento de NiP (autocatalítico).....	19
3.3.2 Mecanismo de endurecimento por precipitação	21
3.3.3 Precipitação coerente e semi-coerente.....	23
3.3.4 Dispersão de precipitados incoerentes	23
3.3.5 Dureza e microdureza	24
3.3.6 Módulo de elasticidade	26
3.3.7 Estrutura e Características do Recobrimento NiP.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Recobrimento dos Corpos de Prova	33
4.2 Preparação das Amostras	35
4.3 Microdurezas	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
6 CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 INTRODUÇÃO

O revestimento autocatalítico de NiP foi desenvolvido por Brenner, em 1946. O processo consiste na redução química, sem a utilização de corrente elétrica, de íons níquel, Ni^{+2} , reduzidos a Ni e de NaH_2PO_2 em íons $(H_2PO_2)^-$ reduzidos a P^0 , que são depositados sobre superfícies à temperatura de 90°C. O processo é realizado mais frequentemente 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 (BRANCO, 2003, apud SADE, 2005).

As principais características do revestimento de níquel e fósforo são: a resistência à corrosão, resistência à abrasão e resistência ao desgaste. Essas propriedades físicas, mecânicas e a boa resistência à corrosão do revestimento Ni-P leva a substituição de algumas ligas especiais, principalmente os revestimentos de cromo, que são prejudiciais à saúde.

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

São muitas as variáveis que podem favorecer a resistência à abrasão e a corrosão de tais revestimentos. Entre elas estão: a forma de deposição, teor de fósforo, adição de outras partículas e o tratamento térmico sofrido pela peça.

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 e o que acontece com os materiais utilizados nos processos acima descritos são de extrema importância; pode-se reduzir os prejuízos causados pela corrosão ou mesmo o desgaste prematuro através de revestimentos metálicos, uma espécie de barreira criada entre o metal e o meio a ser exposto.

Várias aplicações ocorrem nos setores de energia de petróleo e gás, minero-metalúrgico e indústria têxtil para atender à crescente demanda por melhores propriedades mecânicas, como por exemplo: revestimentos de ponteiros de “risers” (dutos longos, que transportam petróleo da cabeça do poço submarino até a plataforma) da indústria petroquímica, corpos de válvulas, guarnições para cardinha têxtil e sensores indutivos de proximidade (Figura 1).

Sendo assim, os recobrimentos de níquel e fósforo estão sendo estudados para contribuir com o aumento de vida útil e o aumento da eficiência das principais aplicações.

Figura 1 Aplicações de recobrimentos NiP.



(a)

(b)



(c)



(d)

(a) ponteiros de “risers” (tubos longos, que transportam petróleo da cabeça do poço submarino até a plataforma); (b) guarnição de cardinha têxtil; (c) sensores indutivos de proximidades para metais (d) rotores de bomba.

Fonte: MOREIRA (2013).

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Caracterizar o recobrimento químico de NiP sobre a superfície do aço SAE 1020, após tratamento térmico de precipitação.

Objetivos Específicos

Investigar os possíveis efeitos do endurecimento gerado por precipitação.

Avaliar a microdureza e o módulo de elasticidade dos recobrimentos tratados a diferentes temperaturas e tempos com percentuais diferentes de fósforo (baixo e alto teor) no recobrimento de NiP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aço Carbono (SAE 1020)

Aço é uma liga metálica formada essencialmente por ferro e carbono, com percentagens deste último variando entre 0,008 e 2,11% e o ferro fundido, com teor de carbono de 2,11 e 6,67%. A diferença fundamental entre ambos é que o aço, pela sua ductilidade, é facilmente deformável por forja, laminação e extrusão, enquanto que uma peça em ferro fundido é muito frágil.

As características e aplicações dos aços são descritas abaixo:

- Baixo carbono: possui baixa resistência e dureza e alta tenacidade e ductilidade. É usinável e soldável, além de apresentar baixo custo de produção. Geralmente, este tipo de aço não é tratado termicamente. Aplicações: chapas automobilísticas, perfis estruturais, placas para produção de tubos, construção civil, pontes e latas de folhas de flandres.
- Médio carbono: possui maior resistência e dureza e menor tenacidade e ductilidade do que o baixo carbono. Apresentam quantidade de carbono suficiente para receber tratamento térmico de têmpera e revenimento, embora o tratamento, para ser efetivo, exija taxas de resfriamento elevadas e em seções finas. Aplicações: rodas e equipamentos ferroviários, engrenagens, virabrequins e outras peças de máquinas, que necessitem de elevadas resistências mecânica e ao desgaste e tenacidade.
- Alto carbono: é o de maior resistência e dureza. Porém, apresentam menor ductilidade entre os aços carbono. Geralmente, são utilizados temperados ou revenidos, possuindo características de manutenção de um bom fio de corte. Aplicações: talhadeiras, folhas de serrote, martelos e facas.

No aço comum o teor de impurezas (elementos além do ferro e do carbono) estará sempre abaixo dos 2%. Acima dos 2 até 5% de outros elementos já pode considerado aço de baixa liga, acima de 5% é considerado de alta-liga. O enxofre e o fósforo são elementos prejudiciais ao aço, pois acabam por intervir nas suas propriedades físicas, deixando-o quebradiço.

A tabela 1 mostra a composição do referido aço. A tabela mostra os principais componentes do aço carbono 1020 e os teores máximos de tais componentes.

Tabela 1 - Composição química do aço carbono SAE 1020, percentual em peso.

C	Mn	Si	Cr	Al	P	S
0,18-0,23	0,60-0,90	0,15-0,35	0,30-0,40	0,02-0,05	0,025máx.	0,02-0,04

Fonte: AÇO DE CONSTRUÇÃO MECÂNICA – SAE 1020 (2013)

A classificação mais comum é de acordo com a composição química, dentre os sistemas de classificação química o SAE é o mais utilizado, e adota a notação ABXX, em que AB se refere a elementos de liga adicionados intencionalmente, e XX ao percentual em peso de carbono multiplicado por cem.

De acordo com a norma ABNT, a nomenclatura "aço 1020" indica que ele pertence ao grupo dos aços comuns ao carbono e que possui 0,20% de carbono. Esse material é de boa maleabilidade, fácil de ser forjado, soldado, porém, possui baixa resistência mecânica e baixa usinabilidade. Estes aços não apresentam as mesmas características mecânicas e metalúrgicas apresentadas pelos aços especiais, pois em seus processos de fabricação não são controlados o tamanho de grão austenítico, os níveis de gases dissolvidos, o grau de pureza.

Levando-se em consideração as propriedades mecânicas apresentadas pelo aço SAE 1020, sua aplicação é presente na indústria automobilística (como chapas de automóveis), na indústria agrícola, de máquinas e equipamentos, na indústria de construção, em peças rosqueadas, barras laminadas e perfiladas e em muitas outras aplicações que tirem vantagens da sua ductilidade e tenacidade e que não estejam sujeitas ao desgaste.

Para diferenciar ainda mais o seu campo de atuação, o fato de haver pequena quantidade de carbono na composição torna o aço 1020 suscetível à cementação, que proporcionará propriedades superficiais de aços com maiores teores de carbono. Normalmente, o aço 1020 não adquire têmpera, pois a sua composição faz com que se forme perlita durante o resfriamento do material austenitizado, mas sendo submetido à cementação, é possível transformar uma camada superficial em martensita, em virtude do enriquecimento de carbono nessa região durante o processo.

O aço 1020 pode ser submetido a alguns tratamentos térmicos, como por exemplo:

Recozimento: O tratamento deve ser feito na temperatura entre 850 – 870°C por no mínimo 1 hora para cada 25 mm. Resfriar lentamente no forno.

Normalização: O tratamento deve ser feito na temperatura próxima de 920 – 950°C por no mínimo 1 hora para cada 25mm. Resfriar ao ar. Em casos especiais pode se utilizar ar forçado.

Cementação: Podem ser utilizados os processos de cementação em caixa, a gás ou em banho de sal. A temperatura deve estar entre 900 – 925°C. O tempo de cementação deve ser controlado em função do potencial de carbono e da profundidade de endurecimento especificados. A cementação deve ser seguida pelo beneficiamento.

Têmpera: A têmpera pode ser realizada diretamente após a cementação, bastando para isto diminuir a temperatura até 840 – 850°C, manter pelo tempo necessário para homogeneizar a temperatura na seção transversal e resfriar em água. A têmpera pode ser realizada também após a cementação com resfriamento do componente até a temperatura ambiente. Neste caso, utilizar o mesmo procedimento descrito.

Revenimento: Deve ser realizado imediatamente após a têmpera quando a temperatura atingir cerca de 70°C. O revenimento é realizado em temperaturas entre 150 – 200°C. No revenimento não há queda significativa da dureza, mas se garante uma melhor resistência à fratura e a formação de trincas superficiais na retífica.

Nitretação: Este aço pode ser nitretado para elevar a resistência ao desgaste pelo endurecimento superficial. Para a nitretação o componente deve ser no estado recozido. A nitretação poder ser por processo gasoso ou de plasma. A presença da Camada Branca é imprescindível, com uma espessura superior a 12 µm.

3.2 Desgaste, Corrosão e Abrasão

De forma geral o desgaste pode ser definido como uma mudança cumulativa e indesejável em dimensões motivada pela remoção gradual de partículas discretas de superfícies em contato e com movimento relativo, devido, predominantemente, a ações mecânicas. É um dano progressivo que envolve a perda de material. A tabela 2 apresenta uma classificação de desgaste.

Tabela 2 - Classificação do desgaste.

Desgaste leve	Desgaste severo
Resulta em superfícies extremamente suaves, em geral, mais suaves do que a original.	Resulta em superfícies ásperas, com ranhuras profundas, em geral, muito mais rugosa do que a original.
Alta resistência elétrica de contato, pouco contato metálico real.	Baixa resistência elétrica de contato, formação de contatos metálicos.

Fonte: STOETERAU (2004).

O desgaste é um processo complexo, resultado de diferentes processos que podem ocorrer independentemente ou em combinações. Podem ser salientadas quatro formas de desgaste:

- **por adesão:** resultante do contato metal - metal, quando superfícies ásperas deslizam entre si;
- **por abrasão:** ocasionado por partículas abrasivas (duras) sobtensão, deslocando-se sobre a superfície;
- **por corrosão:** envolve a ocorrência de reações químicas superficiais no material, além das ações mecânicas de desgaste. Na realidade, a corrosão muitas vezes interage com o processo de desgaste modificando as características das superfícies sob desgaste, através da reação com o meio ambiente.
- **por fadiga superficial:** esforços repetitivos por deslizamento, rolamento ou impacto causam trincas, produzindo uma fratura na superfície; ou podem resultar em tensões cíclicas alternadas.

Como o desgaste é um fenômeno essencialmente superficial uma das soluções encontradas é a aplicação de revestimentos superficiais. A deposição química tem destacado como altamente valiosa, tanto para prevenir como para minimizar ou recuperar as diferentes formas de desgaste de metais.

Os filmes finos, também denominados de filmes químicos, podem ser aplicados para proteger as superfícies e, em parte, reduzindo o contato íntimo dos materiais de base. Nesses sistemas, a estabilidade térmica dos filmes é importante devido às altas temperaturas localizadas que surgem nos pontos em que ocorre contato durante o escorregamento. Um dos exemplos, revestimento de níquel fósforo (NiP).

A resistência ao desgaste é considerada como parte de um sistema tribológico sendo muitos os parâmetros que acabam por influir na taxa de desgaste, incluindo as características de projetos, condições de operação, tipo de abrasivo e propriedades do material. Nas propriedades dos materiais, as características microestruturais têm particular importância, tanto nas propriedades mecânicas, quanto nas taxas de desgaste (AGUILA, 2005).

Nos materiais ferrosos, esta relação, resistência ao desgaste e dureza não é simples. O aumento no percentual de carbono faz a resistência ao desgaste aumentar. Para os aços com o mesmo percentual de carbono, a resistência ao desgaste de um aço ligado é maior do que de um aço sem liga, mas este aumento é pequeno quando comparado com outro em que aumentou a porcentagem de carbono. (CASTRO, 2011).

3.3 Recobrimento Metálico Níquel-Fósforo

O níquel é um metal branco prateado, dotado de qualidades significativas à utilização industrial. É um material de grande resistência à corrosão e à oxidação, dúctil e maleável. Seu peso específico é de $8,5 \text{ g/cm}^3$, com um ponto de fusão localizado em aproximadamente 1453 graus Celsius, possuindo um peso atômico de 58,68. Seu número atômico é 28, valendo ao níquel um lugar entre os denominados “metais de transição” na tabela periódica dos elementos químicos (Figura2).

Figura 2 - Níquel metálico.



Fonte: NÍQUEL (2013)

Sua importância na economia industrial foi insignificante até 1820, quando Faraday, em colaboração com Stodard obtiveram sucesso em elaborar a liga sintética de ferro-níquel, indispensável ao progresso da moderna economia industrial.

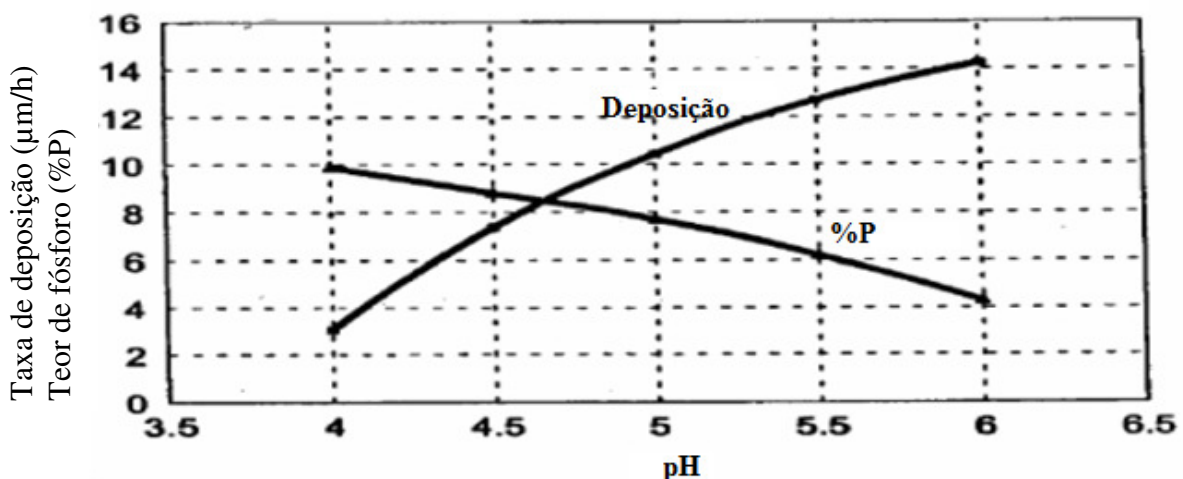
O níquel é bastante usado sob sua forma pura, para a produção de protetores de peças metálicas, devido à sua alta resistência à oxidação. É aplicado principalmente em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material bélico, em moedas, na área de transporte, nas aeronaves, na área de construção civil e aços inoxidáveis.

A elevada resistência à corrosão do níquel se deve à formação de uma camada passivadora em contato com o ar. O níquel apresenta melhor desempenho em atmosferas oxidantes, tais como:

rural, marinha, tropicais e regiões industriais leves. O níquel também apresenta grande resistência ao ataque químico quando em presença de soluções diluídas de ácidos e álcalis, excetuando-se a amoniacal (AOKI, 2003).

As propriedades físicas e mecânicas apresentadas pelos revestimentos de níquel são altamente dependentes da composição do banho, bem como das condições de deposição, tais como: pH, temperatura e densidade de corrente. O pH da solução tem muita influência no teor de fósforo depositado, deve ser constantemente verificado e ajustado. Elevado pH aumenta a velocidade de deposição, porém diminui a solubilidade do fosfito e o percentual de fósforo no depósito (como mostra a figura 3), prejudicando na aderência.

Figura 3 - Efeito do pH no percentual de fósforo depositado.



Fonte: DUNCAN (1996)

Também conhecido como níquel químico, caracteriza-se como produto da deposição de níquel e fósforo por um processo autocatalítico em meio ácido, sem a necessidade de utilização da corrente elétrica.

Existem 3 tipos de níquel químico, são eles: baixo fósforo, médio fósforo e alto fósforo.

- O baixo fósforo contém de 2 a 4% de P. É um banho que proporciona depósitos com dureza superiores a 60 HRC, com valores aproximados ao do cromo duro, porém com a vantagem na uniformidade da camada em peças complexas. O níquel baixo-fósforo oferece excelente resistência à corrosão para condições alcalinas.
- O níquel médio fósforo contém de 5 a 9% de P. É mais indicado para peças que serão submetidas ao desgaste. Possui um melhor desempenho em condições abrasivas. Peças

revestidas com níquel químico médio teor de fósforo, tem a performance similar ao do aço inoxidável, alto brilho e possuem dureza de 45 HRC, podendo ter essa dureza aumentada para 68 HRC quando submetida ao tratamento térmico.

- O níquel alto fósforo possui um teor de fósforo de 9 a 12%. Este tipo de acabamento proporciona a máxima resistência à corrosão. O níquel alto fósforo é o padrão nas indústrias que requerem proteção para ambientes altamente corrosivos e ácidos. Possui um alto grau de soldabilidade, permanecendo por longos períodos. É amplamente empregado na indústria automobilística e de petróleo e gás.

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%. (SADE, 2005).

Segundo Cardoso (2006), os revestimentos de NiP são obtidos a partir de banhos contendo sais de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio, sem aplicação de corrente externa. A utilização de NiP é devida principalmente, a sua uniformidade macroscópica e sua excelente resistência intrínseca à corrosão e ao desgaste abrasivo.

Após a deposição do NiP, deve-se realizar um tratamento térmico, que pode ser realizado em diferentes temperaturas, períodos e atmosferas. Processos que envolvem tratamentos térmicos e revestimento de NiP são comuns, mas as temperaturas empregadas dificilmente passam os 400°C e os tempos de exposição a essa temperatura são curtos (1 a 2 h). Seu principal objetivo é aumentar a dureza do revestimento.

As propriedades dos revestimentos de níquel fósforo em função do teor de fósforo são apresentadas na tabela 3:

Tabela 3 - Propriedade dos revestimentos de níquel-fósforo.

Tipo de revestimento	Baixo fósforo	Médio fósforo	Alto fósforo
Teor de níquel , % (massa)	96 a 99	92 a 95	88 a 91
Teor de fósforo , % (massa)	1 a 4	5 a 8	9 a 12
Dureza microVickers (s/ trat. Term.)	650-750	500-550	450-500
Dureza microVickers (c/ trat. Term.)	1000-1050	900-950	850-900
Ponto de fusão, °C	1200	890	870
Massa específica, g/cm ³	8,5-8,7	8,1-8,3	7,7-7,8
Resistividade, $\mu\Omega/cm$	50	70	90
Resistência à abrasão	superior	muito boa	muito boa
Soldabilidade	boa	médio	ruim

Fonte: RIEDEL (1991); TRACY (1990); SHAWMAN (1990).

3.3.1 Deposição Química - Recobrimento de NiP (autocatalítico)

A eletrodeposição de ligas metálicas é uma das técnicas de obtenção de revestimentos de metais puros e ligas metálicas das mais versáteis que amplia as possibilidades de obtenção de revestimentos diferenciados em sua composição e na microestrutura (AOKI, 2003).

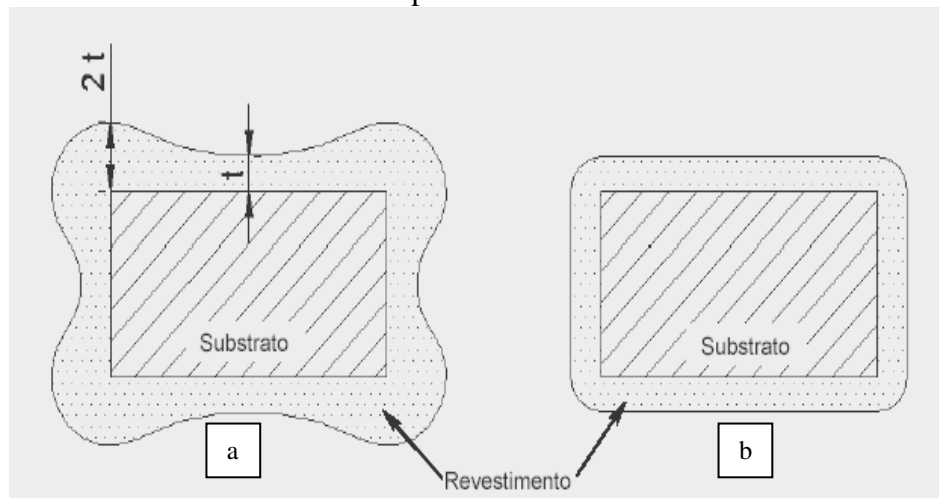
A deposição química é caracterizada pela redução seletiva de íons metálicos através de um processo autocatalítico sobre uma superfície metálica ou não. A deposição da liga se dá através da reação química ou auto-catalítica entre os agentes dissolvidos (Sulfato de Níquel + Hipofosfito de Sódio) em solução aquosa onde a peça é mergulhada.

O uso do hipofosfito como agente redutor leva à deposição de uma camada de níquel espessa, além de ter baixo custo, comparado a outros agentes redutores como compostos de boro e hidrazina, e ter controle fácil dos parâmetros de deposição.

Esse processo forma um depositado mais uniforme, mas tem uma taxa de deposição menor que o processo eletrolítico. O processo químico também precisa de um ambiente melhor controlado e temperatura mais alta, o que gera um maior gasto de energia.

Os revestimentos de NiP apresentam como vantagens sobre filmes produzidos por outras técnicas de deposição, tais como a eletrodeposição, a capacidade de se obter camadas recobertas homogêneas (Figura 4 e Figura 5) e de se recobrir peças com descontinuidades geométricas. Além disso, esses revestimentos apresentam menor condutividade elétrica e capacidade magnética. (NEIVA; SILVA; SADE; BRANCO, 2000).

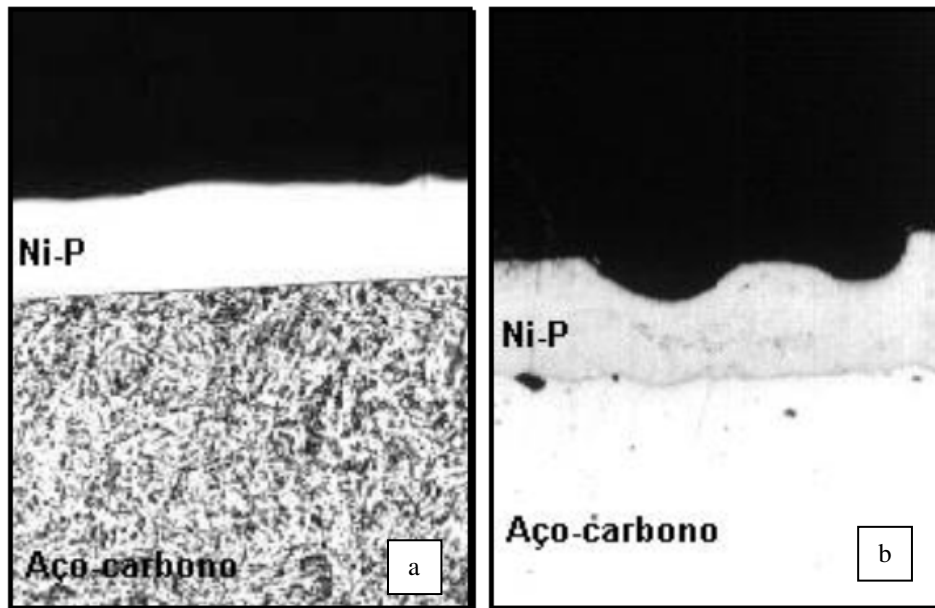
Figura 4 - Esquemas da deformação de camada nas extremidades de peças revestidas por processos.



(a) eletrolítico, (b) químico.

Fonte: SADE (2005).

Figura 5 - Uniformidade da camada de NiP.



(a) revestimento uniforme; (b) revestimento não-uniforme

Fonte: MAINIER; TAVARES; SANDRES (2007).

Outra vantagem é que a deposição química não utiliza aplicação de corrente elétrica, dependendo somente do contato do banho com as partes da peça a qual deseja o revestimento. Além disso, a obtenção de revestimentos microcristalinos ou amorfos, ou a coexistência dessas duas estruturas conferem alta resistência à tração e boa resistência à corrosão, que, com o tratamento térmico, apresentam acréscimo na dureza e resistência ao desgaste.

A camada de níquel depositada não apresenta deformações nas extremidades da peça. Para trabalhos em ambientes em alta agressividade, são recomendadas espessuras variando de 75µm a 125µm.

Usualmente os processos químicos utilizam-se taxas de deposição de aproximadamente 25µm/h, estas taxas podem chegar a 50µm/h nos processos eletrolíticos. Essa baixa taxa de deposição do processo autocatalítico em relação ao processo eletrolítico caracteriza uma desvantagem, necessitando assim de um tempo de operação maior. Além disso, a temperatura que fica em torno de 90°C nos processos químicos, requer maior controle e maior consumo de energia do que nos processos eletrolíticos que se processam a 50°C. Finalmente, os banhos eletrolíticos são de mais fácil formulação e de maior vida útil que os banhos químicos.

As reações que ocorrem no banho são as seguintes:

- $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}$
- $\text{Ni}_2^+ + 2\text{H} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}^+$
- $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{P}$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + 2\text{P}$
- $\text{Ni}_2^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{NiHPO}_4$

3.3.2 Mecanismo de endurecimento por precipitação

Os mecanismos de endurecimento por precipitação estão intrinsecamente ligados aos mecanismos de difusão. A difusão pode ser entendida como uma movimentação atômica no interior do metal.

O endurecimento por precipitação é um processo que consiste de um tratamento térmico de solução seguido de um envelhecimento no qual os elementos que constituem a estrutura formam uma solução sólida a qual é congelada durante um rápido resfriamento. O aumento de rigidez é causado pelo ciclo de envelhecimento.

A elevada resistência mecânica deste é obtida através de tratamentos térmicos apropriados: em uma primeira etapa, denominada solubilização, as fases ricas em elementos de liga, formadas durante a solidificação e/ou processamento do material, são dissolvidas pelo aquecimento em uma temperatura apropriada e os elementos de

liga entram em solução sólida. A segunda etapa, denominada têmpera, a liga é resfriada rapidamente, para que estas fases não se formem. A solução sólida supersaturada (com excesso de elementos de liga) obtida após a têmpera dá origem a um material macio e dúctil, que pode facilmente ser conformado. Um tratamento térmico final, denominado envelhecimento, promove a formação de finos precipitados da segunda fase ou de uma fase de transição, cuja presença na microestrutura do material promove um grande aumento de resistência mecânica. (ORÉFICE et. al., 1998).

O mecanismo de endurecimento das ligas Ni-P é o endurecimento por precipitação, que ocorre quando partículas finamente dispersas de uma segunda fase precipitam-se no interior da matriz de fase principal, através de tratamentos térmicos adequados. Nesse revestimento de NiP químico, o endurecimento por precipitação podem aumentar significativamente a dureza, que é bastante elevada em tais revestimentos.

No início do processo 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 um contorno de grão é formado pelas duas fases.

As transformações de fase que ocorrem pela mobilidade individual dos átomos (difusão) que podem ser inibidas por um resfriamento rápido do sólido (têmpera) até uma temperatura muito mais baixa que a temperatura de fusão do metal ou da liga metálica.

Quando uma discordância encontra um precipitado em seu plano de movimentação: ele pode bloquear a discordância, a discordância pode cisalhar essa partícula ou contorná-la, mudando seu plano de escorregamento, ou ainda, envolver essa partícula, deixando ao seu redor, um anel de discordância.

O comportamento para uma liga típica que pode ser endurecida por precipitação: com o aumento do tempo, a resistência ou a dureza aumenta, atinge um valor máximo e, finalmente diminui. Essa redução na resistência e na dureza que ocorre após longos períodos de tempo é conhecida como superenvelhecimento.

Nos recobrimentos de Ni-P, o endurecimento se dá devido à cristalização das fases presentes de níquel β (uma fase estável e cristalina, cúbica de face centrada, que pode reter até 4,5%P em solução) e fosfetos.

As interfaces matriz-precipitado podem ser classificadas em três grupos: interface coerente, semicoerente e incoerente.

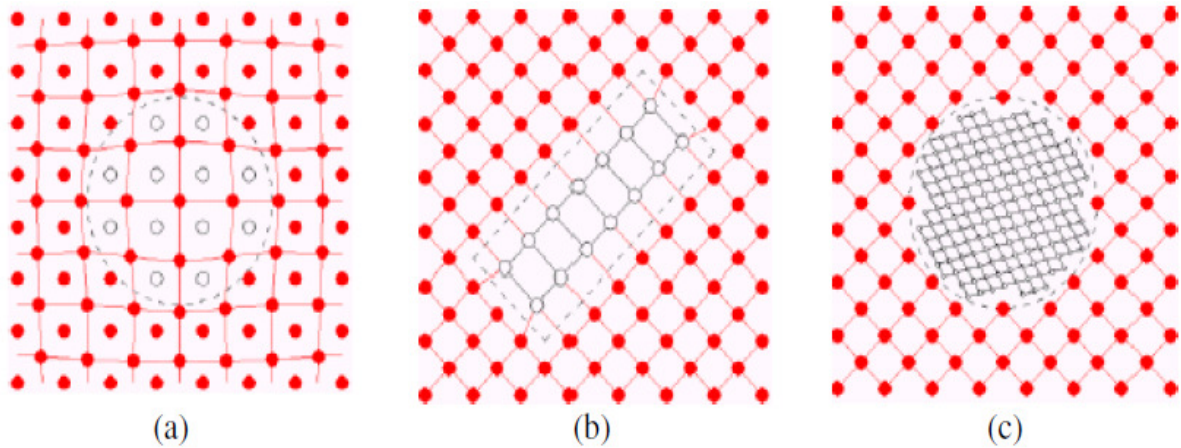
3.3.3 Precipitação coerente e semicoerente.

Quando uma matriz supersaturada é envelhecida em uma temperatura em que possa ocorrer difusão os átomos de soluto em excesso precipitam formando inicialmente aglomerados de átomos coerentes com o reticulado da matriz. Como o parâmetro de reticulado é diferente da matriz são induzidos campos de tensões elásticas em torno destes aglomerados. De fato a sequência de precipitação pode ser complexa como veremos mais adiante ao discutirmos processos de precipitação coerente durante revenido de aços ferramenta. Os campos de tensão elástica interagem com os campos de tensão das discordâncias dificultando sua movimentação. Isto promove aumento sensível do limite de escoamento. Entretanto, ao aumentarmos a tensão para prosseguir a deformação plástica, pode ocorrer que a tensão concentrada na frente do empilhamento de discordâncias seja maior que a tensão de cisalhamento do precipitado ou aglomerado coerente. O precipitado pode ser cisalhado, iniciando o processo de deformação plástica do material. Como as primeiras discordâncias cisalharam o precipitado a passagem das outras fica facilitada. Desta forma, as ligas contendo precipitados coerentes apresentam elevado limite de escoamento e baixa taxa de encruamento.

3.3.4 Dispersão de precipitados incoerentes

Quando uma matriz contém uma distribuição de precipitados incoerentes de módulo de elasticidade diferente do da matriz a deformação plástica do conjunto tende a resultar em descolamento da interface precipitado/matriz. Se a matriz for suficientemente plástica e a tensão aplicada for superior ao limite de escoamento localizado, fontes de discordâncias atuando junto à interface matriz/precipitado geram discordâncias denominadas geometricamente necessárias e que acomodam as diferentes deformações sofridas pela matriz e o precipitado. Ocorre que este novo arranjo de discordâncias atua como floresta em relação a outras discordâncias que vêm de encontro a estes precipitados. A formação de anéis de discordâncias em torno de precipitados esféricos é ilustrada na figura 6. A interação entre as discordâncias móveis e a floresta causa um forte encruamento. Desta forma, as ligas contendo dispersão de precipitados incoerentes apresenta baixo limite de escoamento e alto encruamento. A formação de precipitados incoerentes é característica de ligas super envelhecidas, ou seja, ligas cujo tempo de tratamento passou do ponto de máxima tensão de escoamento na curva de envelhecimento.

Figura 6 - Precipitado coerente (a), precipitado semicoerente com discordâncias na interface (b); e precipitado incoerente (c).



Fonte: SADE (2005).

3.3.5 Dureza e microdureza

A dureza de um material é um conceito relativamente complexo de definir, originando diversas interpretações. Num dicionário, dureza é qualidade ou estado de rigidez. Duro, por sua vez, é definido como difícil de penetrar ou de riscar, consistente, sólido. Essas definições não caracterizam o que é dureza para todas as situações, pois ela assume um significado diferente conforme o contexto em que é empregada (SOUZA, 1982 apud, JACOMINE, 2004).

A princípio pode-se dizer que a dureza é a característica de um material, no estado sólido, que permite a ele resistir à deformação plástica usualmente por penetração. A resistência à penetração, de interesse crescente para a engenharia, inclui a deformação elástica além da deformação permanente ou plástica. Dureza está relacionada também com a força de ligação dos átomos.

O ensaio de dureza é amplamente utilizado na indústria devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características de resistência à deformação permanente das peças, ser de rápida execução, baixo custo dos equipamentos envolvidos além de não comprometer funcionalmente a peça ensaiada. Nos materiais metálicos, a dureza pode ser alterada por tratamentos térmicos especiais e específicos, adição de solutos e encruamento.

O ensaio de dureza consiste na impressão de uma pequena marca ou endentação, feita na superfície da peça, pela aplicação de pressão com a ponta de um penetrador. A medida de dureza do material é dada como função das características da marca de impressão, e da carga aplicada em cada tipo de ensaio realizado.

Os testes de microdureza mais utilizados são Vickers e Knoop. O termo microdureza usualmente se refere a endentações estáticas provocadas por cargas menores que 1kgf.

O penetrador da microdureza Vickers é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com 136° entre as faces opostas. Normalmente a carga é aplicada durante um tempo de 10 a 15 segundos e após isso duas diagonais são deixadas na superfície do material. O valor de microdureza Vickers se dá pela equação 1:

- $HV = 1,8544 \frac{P}{L^2}$ (eq. 1)

Sendo P a carga aplicada (em kgf) e L a média aritmética das diagonais da impressão (em mm). Logo a medida é dada em kgf/mm².

O procedimento de microdureza Knoop é muito semelhante ao do teste padrão Vickers, porém feito numa escala microscópica, com instrumentos de precisão mais alta. (SADE, 2005).

A microdureza Knoop (HK) é dada pelo quociente da carga pela área projetada de impressão. Sendo P a carga aplicada (em kgf) e L a diagonal maior da impressão (em mm), a microdureza Knoop (em kgf/mm²), de acordo com a equação 2:

- $HK = 1,4229 \frac{P}{L^2}$ (eq. 2)

A microdureza Knoop utiliza um penetrador de diamante em forma piramidal alongada que produz uma impressão em forma de pirâmide, tendo uma relação diagonal menor/diagonal maior uma relação de 1:7. A profundidade da endentação é de aproximadamente 1/30 do seu comprimento.

A impressão Knoop é mais estreita que a impressão Vickers. A área de impressão Knoop é cerca de 15% da área da impressão Vickers com a mesma carga. A profundidade de penetração do penetrador é aproximadamente 63,5% da profundidade de penetração do penetrador Vickers. Através da microdureza Knoop é possível então se determinar durezas de regiões muito finas de camadas eletrodepositadas ou endurecidas, assim como, medir-se durezas de materiais extremamente frágeis como vidro e tintas ou mesmo de constituintes de ligas. A carga varia desde poucos gramas até 1kgf e é aplicada durante 15 segundos (CÂNDIDO, 2003).

O número de dureza Vickers ou Knoop é expresso em GPa no Sistema Internacional de Unidades (SI), sendo: $1\text{kgf}/\text{mm}^2 = 0,00981\text{GPa}$.

3.3.6 Módulo de elasticidade

A elasticidade define-se como sendo a propriedade que certos materiais apresentam de recuperar a sua forma e o seu estado inicial, depois de terem experimentado uma deformação provocada por uma força exterior. Essa deformação é, em geral, proporcional à força exterior aplicada e inversamente proporcional à secção do material.

Chamado de módulo de Young ou módulo de elasticidade, é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. Basicamente, é a razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo, quando o comportamento é linear, como mostra a equação $E = \delta/\epsilon$, em que:

- E = Módulo de elasticidade ou módulo de Young (Pascal)
- δ = Tensão aplicada (Pascal)
- ϵ = Deformação elástica longitudinal do corpo de prova (adimensional).

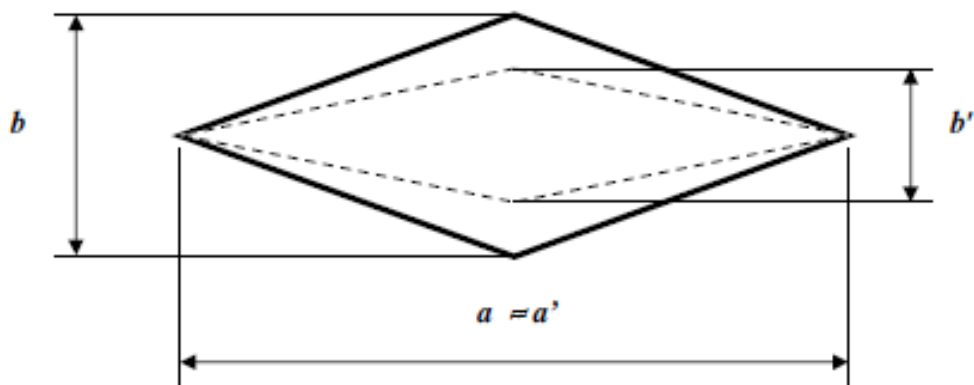
O módulo de elasticidade é um parâmetro fundamental para a engenharia e aplicação de materiais, já que está associado com a descrição de várias outras propriedades mecânicas: a tensão de escoamento, a tensão de ruptura, a variação de temperatura crítica para a propagação de trincas sob a ação de choque térmico. Além disso, é uma propriedade intrínseca e uma das propriedades mais constantes dos materiais. Porém, o módulo de

elasticidade pode ser afetado por adições de elementos de liga, variações alotrópicas, tratamentos térmicos ou trabalho a frio (encruamento) que alterem a estrutura dos materiais.

As diferenças de elasticidade dos materiais podem ser explicadas com base no modelo molecular. As substâncias com um módulo de elasticidade elevado são difíceis de deformar uma vez que possuem forças de atração entre os átomos ou as moléculas fortes. Pelo contrário, as substâncias com um módulo de elasticidade reduzido possuem forças de atração menores. Quanto maior o módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão; o material então será mais rígido.

Marshall propôs um método simples para se determinar a razão, H/E (dureza/módulo de elasticidade), usando medidas de penetração Knoop (Figura 7). Esta técnica leva em consideração o efeito de recuperação elástica após o descarregamento no ensaio de dureza; através de um microscópio óptico é realizada a medição da diagonal maior e menor da impressão e em seguida calculada a relação H/E.

Figura 7: Esquema de uma penetração Knoop.



Fonte: MARSHALL (1982)

A equação 3 relaciona os parâmetros de recuperação elástica, b'/a' com a relação imposta pela geometria da impressão Knoop, $b/a = 0,1406$ e a constante $\alpha = 0,45$ obtida por interpolação linear, proposta por Marshall

$$\frac{b'}{a'} = 0,1406 - 0,45 \frac{H}{E} \quad (\text{eq. 3})$$

b' = diagonal menor da indentação

a' = diagonal maior da indentação

H = número de dureza Knoop

E= módulo de elasticidade

De acordo com Lesage e Hutchings, os materiais que apresentam altos valores da razão E/H tendem ao regime plástico e quanto mais baixos os valores da razão E/H mais tendem ao regime elástico.

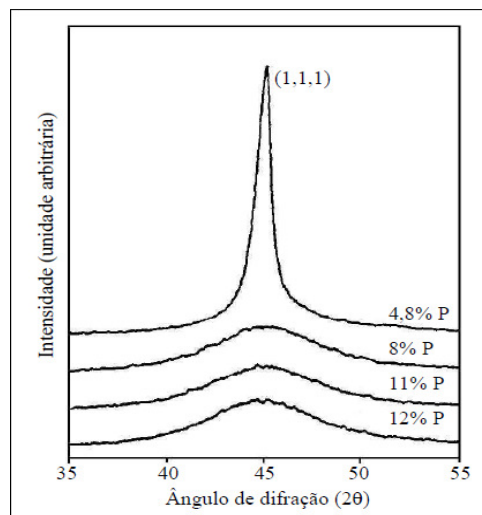
3.3.7 Estrutura e Características do Revestimento NiP

O NiP sem tratamento térmico encontra-se num estado metaestável, ora como cristalino, ora como amorfo, dependendo do teor de fósforo. Pode ser descrito como uma solução sólida de fósforo numa matriz de níquel. Segundo Schenzel e Kreye (1990) o NiP é amorfo quando o teor de fósforo excede 8,5% e a boa resistência à corrosão é devido a sua estrutura amorfa. A figura 8 mostra os resultados da difração de raios X de NiP em função do teor de fósforo do revestimento níquel fósforo.

Segundo Duncan (1996) o NiP possui uma estrutura vítrea e esta estrutura geralmente possui maior resistência à corrosão do que estruturas policristalinas, devido a ausência de contorno de grão, que são regiões ativas à corrosão.

A partir da figura 8 nota-se que para 4,8%P de NiP existe um pico de difração intenso e bem característico para o Ni indicando uma estrutura cristalina. Nos demais espectros, a partir de 8%P não há picos que caracterizem estruturas cristalinas.

Figura 8 - Espectro de difração de raios X de NiP, com diferentes teores de fósforo.



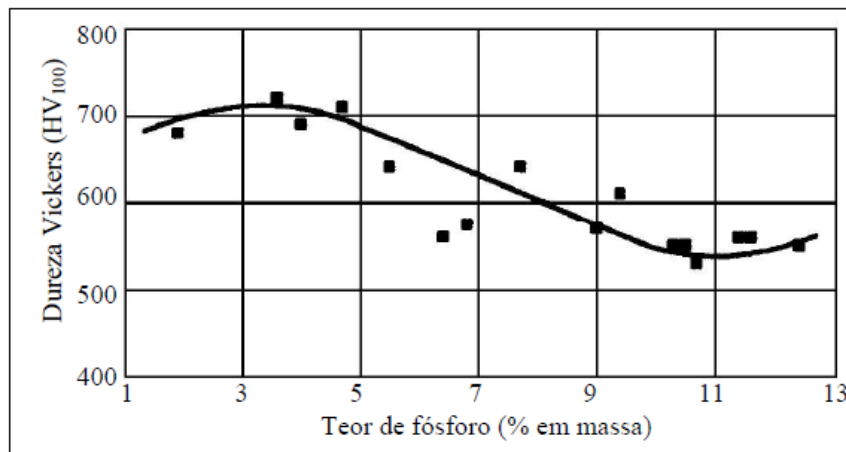
Fonte: LU et al., (1995).

Alguns trabalhos mostram que teores acima de 7% apresentam estruturas amorfas que com posteriores tratamentos térmicos (acima de 350°C), podem conferir estruturas cristalinas. Em contrapartida, apenas a difração de raios X não é o suficiente para descartar fases cristalinas no NiP sem tratamento térmico, já que o revestimento poderá apresentar grãos minúsculos não detectáveis por tal método.

A deposição de níquel-fósforo deve ser isenta de porosidade de modo a impedir o contato do meio corrosivo com o metal-base, pois, o processo corrosivo tem início, muitas vezes, por meio de poros. Este problema se agrava quando o metal base é anódico em relação ao revestimento, originando assim uma pilha galvânica. As tensões internas de compressão reduzem a porosidade e melhoram a aderência do recobrimento ao substrato (JACOMINE, 2004).

A dureza do recobrimento NiP é função do teor de fósforo presente. Na figura 9 pode-se perceber que a dureza é maior para NiP com teores de fósforo inferiores a 5%. Para teores entre 5%P e 11%P a dureza diminui com o aumento do teor de fósforo.

Figura 9 - Efeito do teor de fósforo sobre a dureza do NiP, sem tratamento térmico.



Fonte: DUNCAN (1996).

Segundo Duncan(1996) apud Cardoso(2006), o NiP como depositado não está em equilíbrio, logo, sua estrutura não pode ser descrita pelo diagrama de fases estáveis. As fases devem ser consideradas metaestáveis para melhor compreensão de suas propriedades.

Para isto foi construído um diagrama metaestável, não muito preciso, já que para sua construção foram considerados dados obtidos por técnicas diferentes em diversas investigações.

De acordo com a figura 10, o NiP depositado apresenta duas fases metaestáveis:

Fase beta (β): constituída por uma solução sólida cristalina, cúbica de face centrada (CFC), de fósforo na matriz de níquel similar à fase α -Ni, exceto por conter 4,5%P.

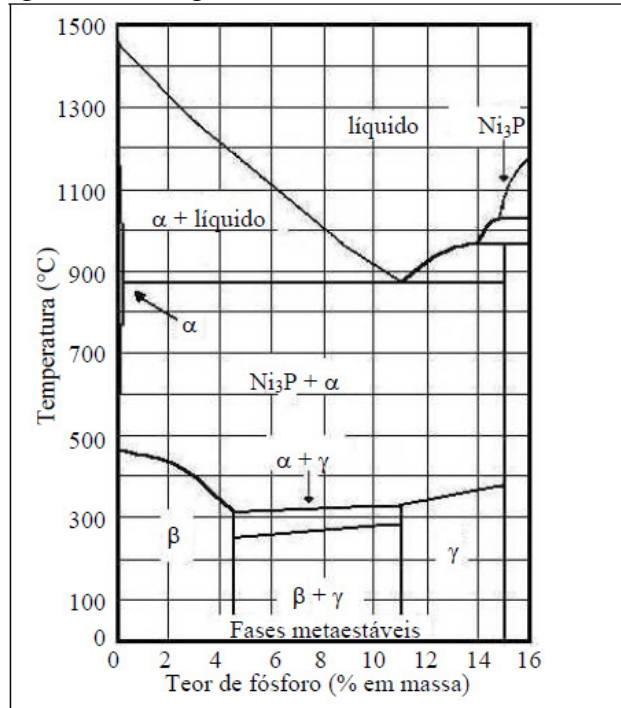
Fase gama (γ): é uma fase metaestável, completamente amorfa, podendo conter de 11% a 15% P.

Entre 4,5% e 11%P, aproximadamente, coexistem as fases β e γ .

Os limites superiores de temperatura das fases metaestáveis são definidos por duas reações de decomposição que acarretam transformações estruturais:

Na região das fases β e γ puras (menos de 4,5%P e mais de 11%P, respectivamente), ocorre a conversão da respectiva fase metaestável em α -Ni e Ni₃P. Esta reação ocorre, aproximadamente entre 330°C e 460°C na fase β e entre 340°C e 380°C na fase γ .

Figura 10 - Diagrama de fases metaestável do NiP.



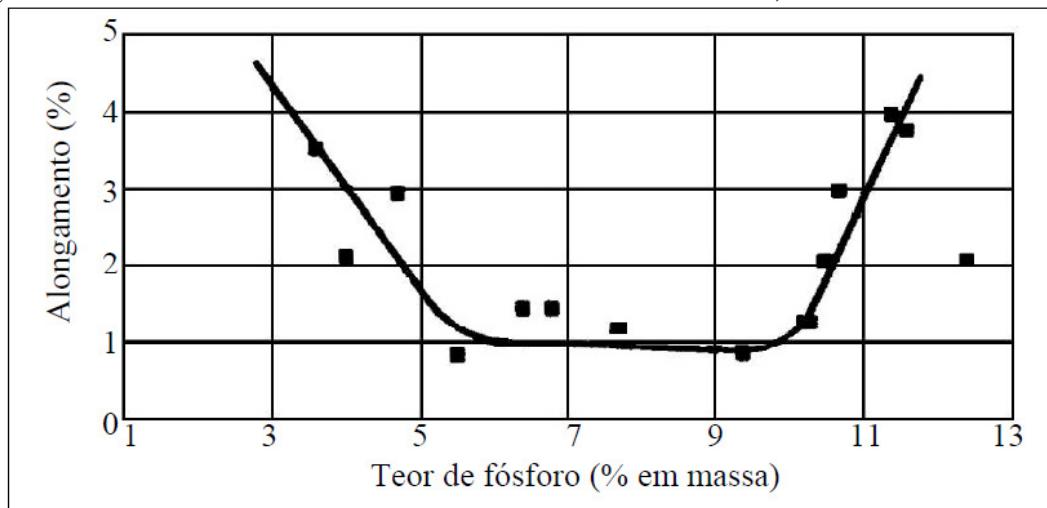
Fonte: DUNCAN (1996).

Na região onde coexistem as fases β e γ , ocorre uma segunda reação por volta de 250°C e 290°C; a fase β converte-se em α -Ni que se precipita na forma de finas partículas e, somente quando a temperatura é elevada entre 310°C e 330°C, a fase γ e a fase β ainda remanescente convertem-se α -Ni e Ni_3P .

Os recobrimentos químicos com fases β e γ (%P em peso entre 4,5 e 11%) possuem valores mais baixos de ductilidade do que os recobrimentos apenas com a fase β (%P em peso <4,5%) e aqueles apenas com a fase γ (%P em peso > 11%) (JACOMINE, 2004).

A figura 11 mostra que o NiP possui menor ductilidade quanto o teor de fósforo está aproximadamente entre 6%P e 10%P (constituído pela mistura das fases β e γ) e a ductilidade aumenta para teores de fósforo inferiores a 4,5%P (somente fase β) e teores superiores a 11%P (somente fase γ).

Figura 11 - Efeito do teor de fósforo sobre a ductilidade do NiP, sem tratamento térmico.



Fonte: DUNCAN(1996).

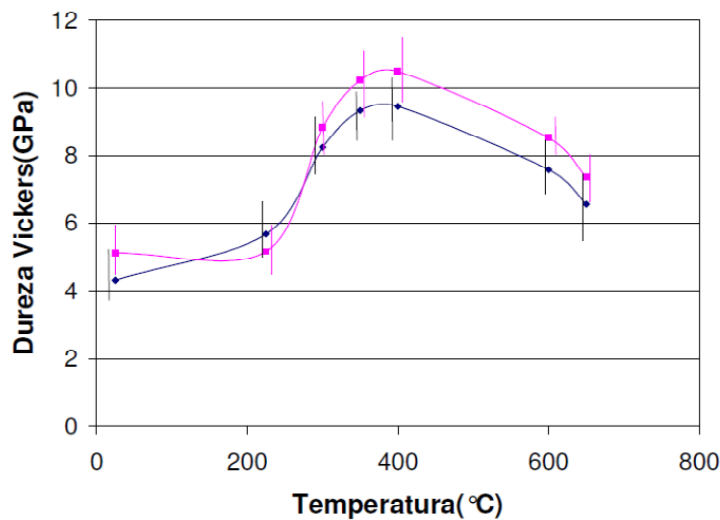
O percentual de fósforo exerce uma influência na evolução de fases dos recobrimentos submetidos a tratamentos térmicos (TT). O aumento do percentual de fósforo em peso no recobrimento de NiP aumenta a porcentagem de fosfetos.

As propriedades mecânicas e a corrosão do NiP dependem principalmente do teor de fósforo e do tratamento térmico em que o revestimento é submetido.

A dureza da liga Ni-P aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, mas tem uma temperatura limite em que isso acontece, temperaturas muito altas diminuem a dureza do recobrimento.

Os resultados apresentados por Sade (2005) mostram, que a dureza dos recobrimentos Ni-P aumenta desde a condição como depositado, a 25°C até 400°C, devido à cristalização das fases presentes de níquel β e fosfetos. A partir de 400°C com o coalescimento dos precipitados a dureza diminui até 650°C, na região de superenvelhecimento. Com o acréscimo da temperatura de tratamento térmico, acima de 300°C, verifica-se que a dureza dos recobrimentos com 10% de fósforo é maior do que aqueles com 8% de fósforo e isso se deve, principalmente ao aumento do teor de fósforo que acarreta maior formação de fosfetos e maior precipitação (Figura 12).

Figura 12 - Variação de dureza Vickers (GPa) de recobrimentos de Ni-8% de P e Ni-10% de P com temperatura de tratamento térmico de precipitação por 1h.



Fonte:SADE (2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

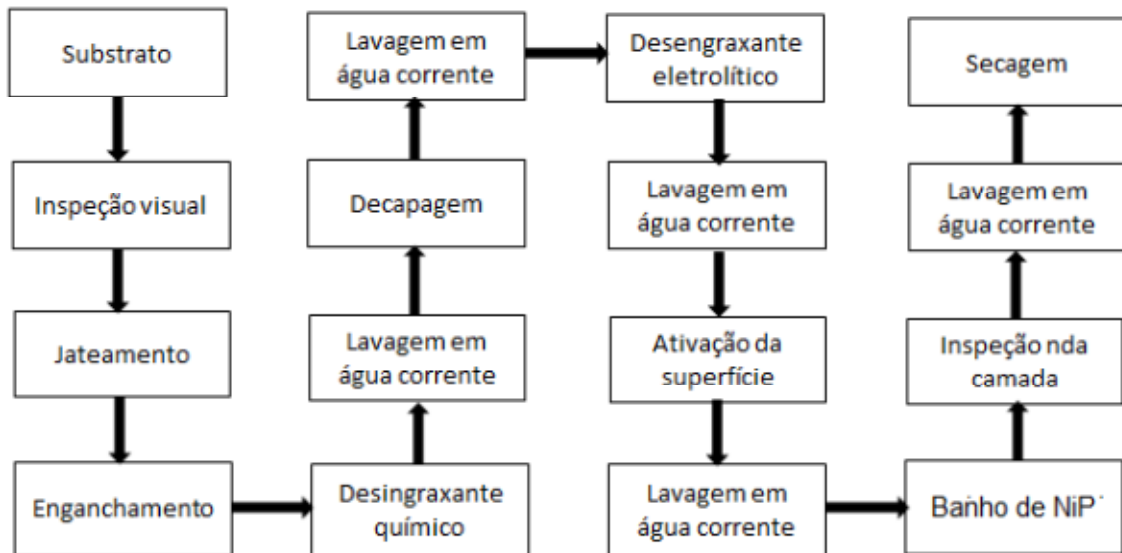
4.1 Recobrimento dos corpos de prova

Para preparação dos corpos de prova, as amostras de chapas de aço 1020 foram recortadas nas dimensões de 50mm de comprimento x 50mm de largura x 3mm de espessura para deposição química de NiP. Para facilitar a identificação das amostras quanto ao percentual de fósforos, furos foram feitos nas extremidades: um furo identifica médio percentual de fósforo (NP1) e dois furos, alto percentual de fósforo (NP2).

O recobrimento químico NiP foi aplicado pela Niq-Par Indústria e Comércio Ltda., empresa contratada localizada em São Paulo-SP.

Os procedimentos adotados pela Niq-Par Indústria e Comércio Ltda para o recobrimento das amostras pelo processo autocatalítico de NiP estão discriminadas no fluxograma de produção apresentado na figura 13.

Figura 13: Fluxograma do recobrimento NiP utilizado pela empresa Niq-Par.



Fonte: NIQ-PAR INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA

A condição essencial para a obtenção de uma deposição de qualidade é a limpeza da superfície a ser utilizada.

O jateamento com esferas de vidro tem como objetivo reduzir a rugosidade superficial final. Para este fim, utilizou-se uma distribuição granulométrica adequada das esferas, controlando pressão e velocidade do jato.

Após o processo de jateamento, foi aplicado um desengraxante químico (surfactantes) durante 15 minutos, à temperatura entre 30°C e 70°C. A aplicação destes solventes contribuiu para a remoção de graxas e óleos aderidos após processo de jateamento.

A decapagem prepara as superfícies. A aplicação de ácido muriático, por meio de imersão na temperatura ambiente, age como inibidor de oxidação; o pré-tratamento antes da deposição química tem a finalidade de passivar a amostra.

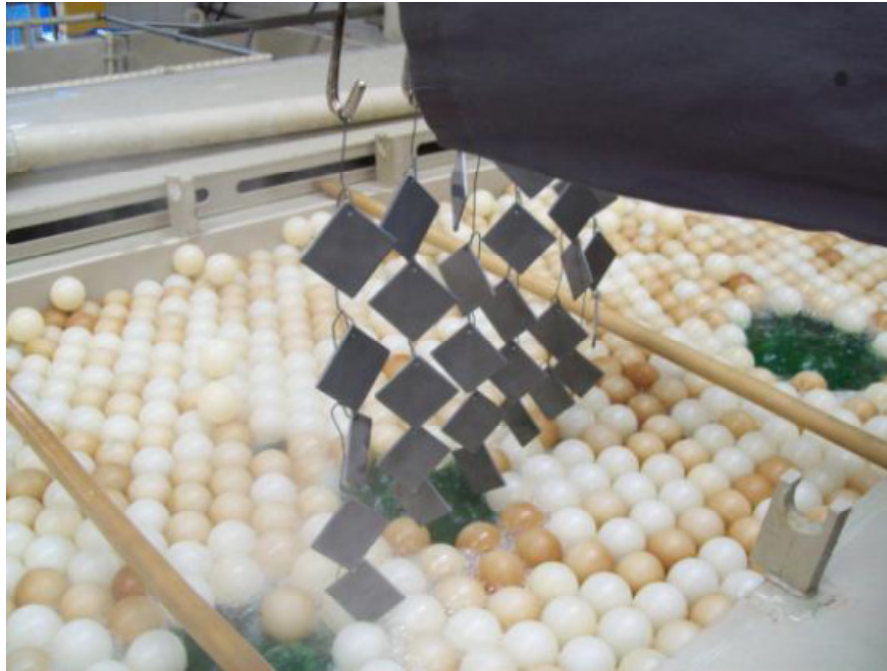
As peças foram novamente imersas em um tanque com desengraxante alcalino. Foi utilizado um eletrólito universal contendo cianeto, por um tempo de 5min à temperatura ambiente com o objetivo de desengraxar a superfície após decapagem.

Para a deposição as peças foram amarradas e logo, introduzidas no tanque de deposição de níquel químico (Figura 14). O processo de aplicação da camada de NiP foi realizado após o banho atingir a temperatura de processamento entre 83°C e 88°C. A solução do banho foi composta por sulfato de níquel, hipofosfito de sódio, ácido láctico e ácido acético conforme informações técnicas confidenciais da Niq- Par.

A água deionizada foi usada durante a realização do banho com agitação contínua realizada pela bomba sopradora tipo compressor radial. O tempo de imersão das peças no banho químico foi de 75 minutos para NP1 e de aproximadamente 180 minutos para NP2.

A taxa de deposição depende do controle do pH do banho, fixado entre 4 e 5. Devido à temperatura de trabalho do banho ser da ordem de 85°C ocorre evaporação tornando-se necessário reabastecer o banho com soluções de níquel proporcional à concentração desejada. Nesses casos os tanques são selecionados, conforme a concentração da deposição química dos filmes processados.

Figura 14 - Amostras enganchadas para deposição de NiP.



Fonte - NIQ-PAR INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA.

A tabela 4 apresenta a composição química típica dos recobrimentos químicos de NiP obtidos pela Niq-Par.

Tabela 4 - Composição química nominal do banho.

Classificação	carbono	enxofre	chumbo	fósforo	níquel
Alto fósforo (NP2)	0,02%	0,05%	-----	11,00%	88,93%
Médio fósforo (NP1)	0,03%	0,05%	0,05%	7,00%	92,87%

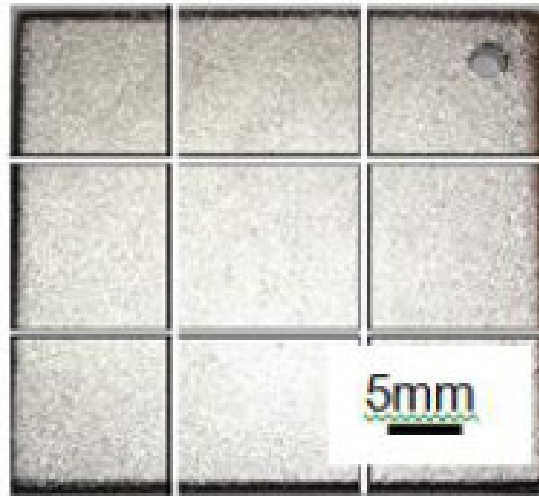
Fonte - NIQ-PAR INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA.

4.2 Preparação das amostras

As amostras já recobertas, tanto de NP1 quanto de NP2, foram recortadas em 9 partes iguais, conforme mostra a figura 15.

As amostras recortadas foram identificadas com furos nas extremidades, sendo que um furo representa amostras NP1 e dois furos amostras NP2. Em seguida foram submetidas a tratamentos térmicos realizados no Laboratório de Tratamento Térmico do DEMAT/CEFET-MG, em forno elétrico tubular com atmosfera circulante modelo mufla.

Figura 15: amostra recortada



Fonte: AUTOR.

As temperaturas de tratamento foram de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C e com variação de tempo 30, 60, 90 e 120 minutos. Posteriormente foram resfriadas ao ar livre.

Dando continuidade ao procedimento, após resfriadas, as amostras foram embutidas a frio. Para melhor identificação, foram gravadas no corpo de acrílico do embutimento, com caneta marcadora, a porcentagem de fósforo (sendo 1 médio teor de fósforo e 2, alto teor de fósforo), seguido da temperatura e do tempo de tratamento térmico respectivamente. As amostras já identificadas foram lixadas em uma sequência de lixas (200, 320, 400, 600 e 1200 mesh) e posteriormente polidas em pasta de diamante de 9 μ m e 3 μ m. Depois de secas as amostras foram armazenadas de forma a evitar a oxidação.

Para visualizar a camada de recobrimento, as amostras foram atacadas com nital 3% durante aproximadamente 10 segundos e com a utilização do microscópio óptico foi possível visualizar a microestrutura do substrato e visualização da camada do recobrimento de NiP para determinação da sua espessura.

4.3 Microdurezas

Os ensaios de microdureza Vickers 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. Da mesma forma se deu o procedimento de microdureza Knoop.

O módulo de elasticidade (E) dos recobrimentos foi calculado utilizando-se medidas de dureza Knoop (H). O comprimento da diagonal menor "b" e da diagonal maior "a" da impressão Knoop foram medidas com microscópio óptico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de composição química realizadas por ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foram feitas na seção transversal da amostra cortada e são apresentadas na tabela 5. Os recobrimentos NP1 e NP2 são considerados como médio e alto teor de fósforo, respectivamente.

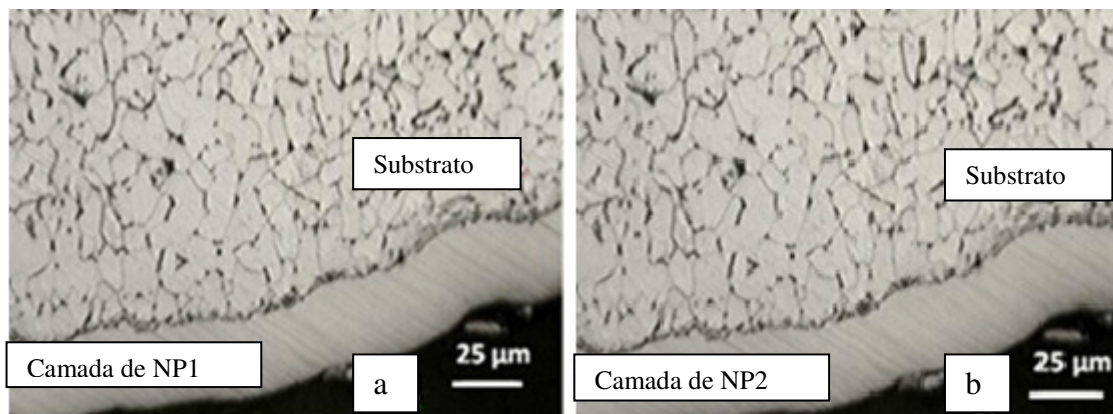
Tabela 5- Resultado da análise química realizada por fluorescência de raios X.

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

Fonte: AUTOR.

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 16 mostra a camada de recobrimento de NiP e a microestrutura hipoeutetóide do aço SAE 1020.

Figura 16 - Estrutura hipoeutetóide do substrato e camada de recobrimento de NiP.



Fonte: AUTOR.

Inicialmente foram determinadas as durezas das amostras sem tratamento térmico. As amostras de NP1 apresentaram dureza média de 229HV 0,01 e amostras de NP2 apresentaram dureza de 262HV 0,01.

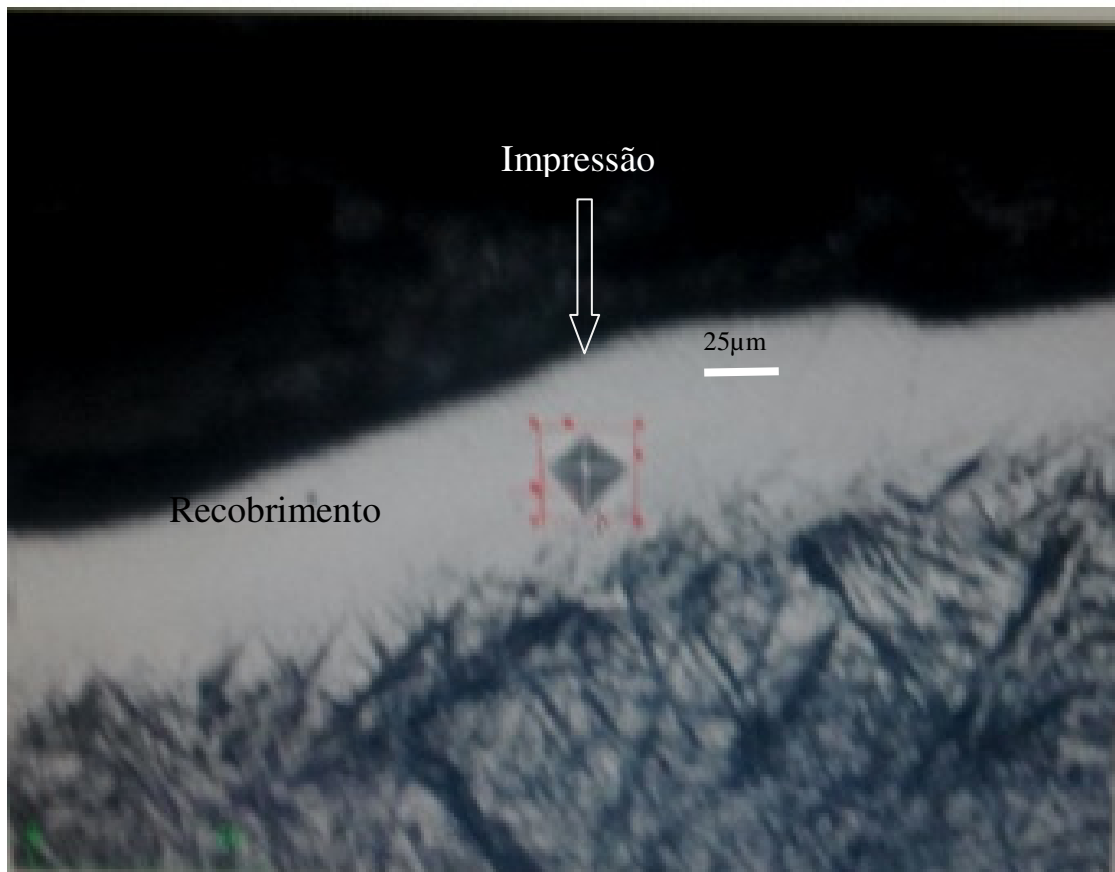
A figura 17 apresenta a impressão de microdureza Vickers na seção transversal do recobrimento de NiP, sem tratamento térmico.

Os gráficos apresentados nas figuras 18 e 19 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.

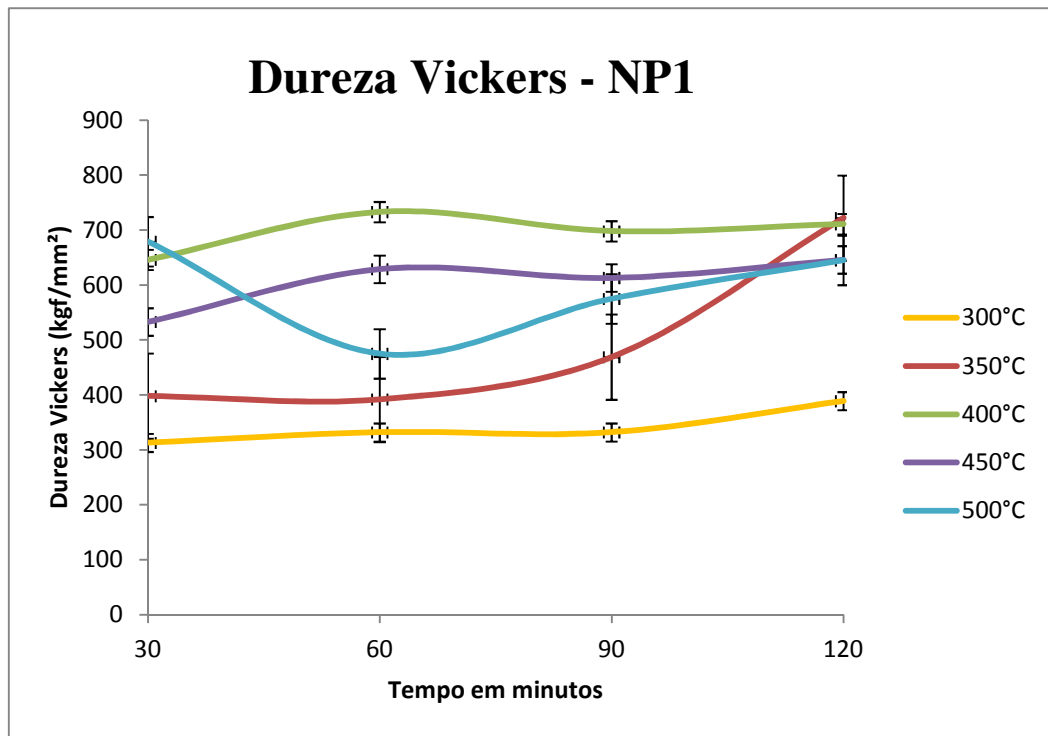
Para o recobrimento NP1, as curvas apresentadas na figura 19 mostram que para a temperatura de 300°C ocorreu apenas um leve aumento de dureza com o tempo de tratamento térmico, para a temperatura de 350°C ocorreu um aumento da dureza com o tempo, tal fato justifica-se pela transformação da solução sólida Ni (β e γ) nas fases α -Ni e Ni₃P, com o aumento da quantidade dos precipitados de Ni₃P espera-se um aumento de dureza.

Figura 17- Impressão de microdureza Vickers em recobrimento NiP na condição como depositado.



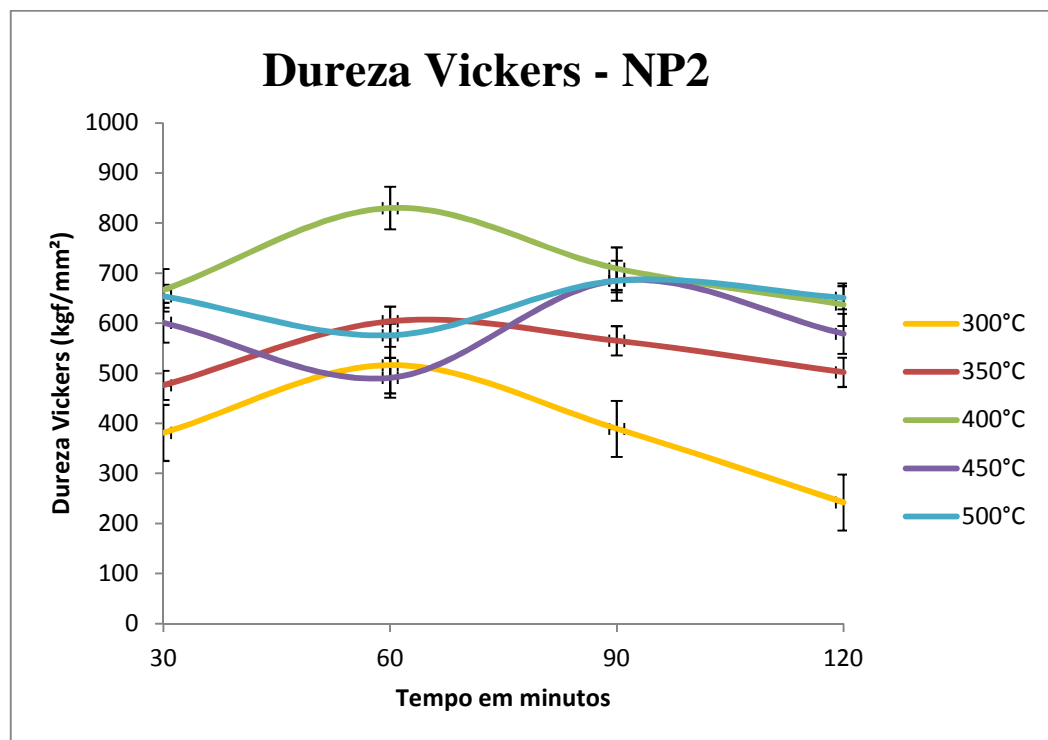
Fonte - AUTOR.

Figura 18 - Gráfico das durezas Vickers das amostras NP1, em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.



Fonte - AUTOR.

Figura 19 - Gráfico das durezas Vickers das amostras NP2, em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.



Fonte - AUTOR.

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 Ni₃P 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 Ni₃P, já para o aumento de dureza não há uma justificativa para o fato.

Para o recobrimento NP2, as curvas apresentadas na figura 19 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, provavelmente ocorreu a formação dos precipitados de Ni₃P 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 Ni₃P, 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.

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 0,01 para 830HV 0,01; com o tratamento térmico realizado a 400°C durante 60 minutos.

Os resultados apresentados por Sade, também, mostraram que a dureza dos recobrimentos NiP aumenta com a temperatura até 400°C, devido à cristalização das fases presentes de níquel e fosfatos. 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) tratadas com diferentes temperaturas. Para a temperatura de 400°C, o recobrimento NP2 apresenta dureza maior que NP1, nas mesmas condições de tempo, devido ao maior teor de fósforo e conseqüentemente maior a precipitação de Ni₃P o que proporciona maior endurecimento das amostras. Tais resultados, também, foram encontrados por Sade, que verificou que para

temperatura acima de 300°C, a dureza dos recobrimentos 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), 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.

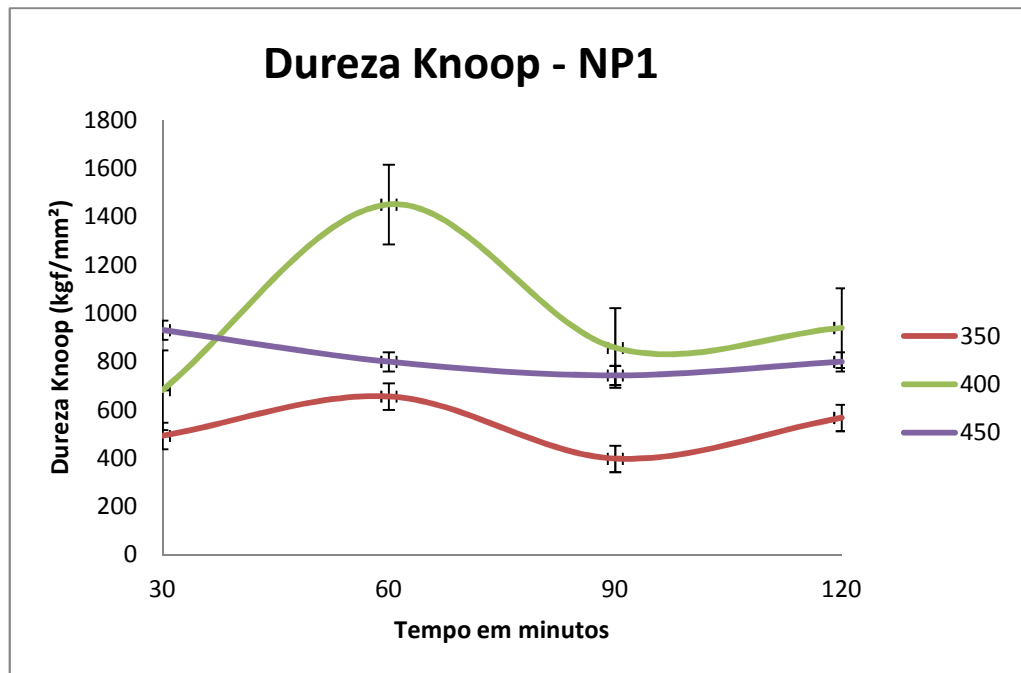
Variações significativas de dureza puderam ser observadas para amostras tratadas a temperaturas acima de 350°C no tempo de estudo de 60 min. Os revestimentos tratados a aproximadamente 400°C por 60 min. apresentaram os maiores valores de dureza. Os tratamentos térmicos realizados a temperaturas superiores a 400°C apresentaram uma diminuição perceptível nos valores de dureza, pois inicia o processo de coalescimento dos precipitados de Ni₃P.

Uma observação importante é que nos tratamentos térmicos para temperaturas até 400°C com 60 minutos, os resultados de Gawne e Ma (1987 apud JACOMINE, 2005) 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.

Conforme observado a partir das microdurezas Vickers, as amostras que apresentaram resultados mais significativos e que se aproximaram do melhor resultado, foram escolhidas para serem submetidas ao ensaio de dureza Knoop e posterior análise do módulo de elasticidade. As amostras que passaram por esses processos foram as amostras de NP1 e NP2 tratadas a 350°C, 400°C e 450°C.

A figura 20 apresenta os gráficos que mostram o comportamento de dureza Knoop das amostras NP1 tratadas a 350°C, 400°C e 450°C.

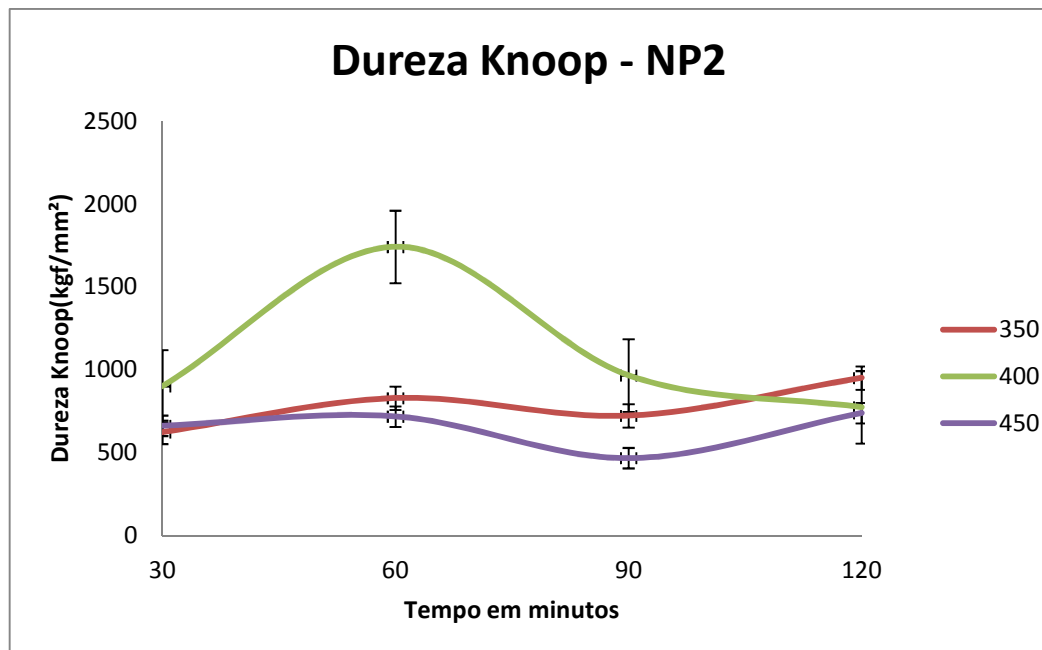
Figura 20 - Gráfico das durezas Knoop das amostras NP1, em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.



Fonte – AUTOR.

A figura 21 apresenta os gráficos que mostram o comportamento de dureza Knoop das amostras NP2 tratadas a 350°C, 400°C e 450°C.

Figura 21 - Gráfico das durezas Knoop das amostras NP2, em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.



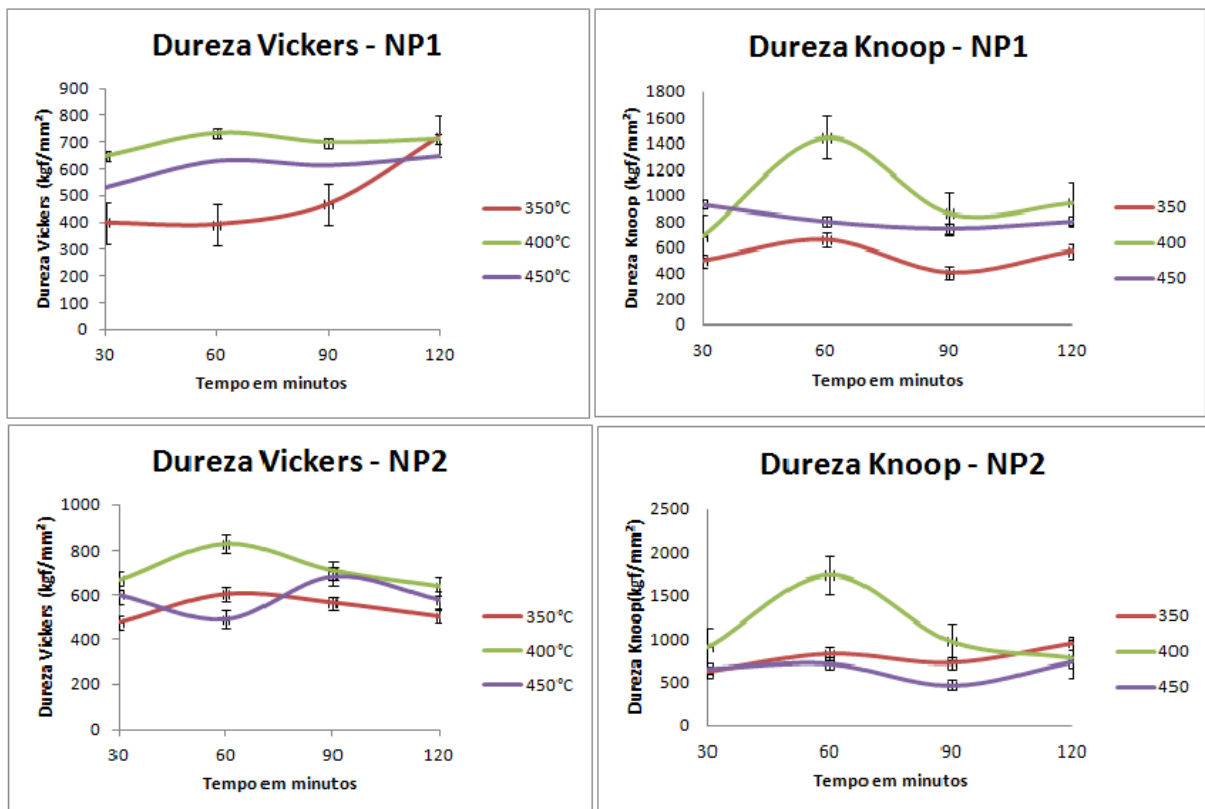
Fonte - AUTOR.

Os resultados de dureza Knoop comprovaram que de fato o melhor comportamento está nas amostras tratadas a 400°C pelo período de 60 minutos, e ainda que amostras de NP2 apresentaram maior dureza que amostras NP1, conforme evidenciado também na dureza Vickers.

O comportamento da dureza foi semelhante nos dois tipos de testes- Vickers e Knoop- principalmente a 400°C, tanto NP1 quanto NP2 tiveram aumento de dureza até 60 min de tratamento e ligeira queda de dureza. Nas outras temperaturas - 350°C e 450° C- o comportamento diferiu um pouco, mas ainda assim a temperatura de 400°C sempre teve melhor desempenho.

A figura 22 apresenta as durezas Vickers e Knoop para análise comparativa.

Figura 22 - Gráfico comparativo das durezas Vickers e Knoop em função dos parâmetros analisados de tempo e temperatura.



Fonte - AUTOR.

A partir dos ensaios para medidas de dureza Knoop, procedeu-se o cálculo do módulo de elasticidade dos recobrimentos. Observou-se uma variação do módulo de elasticidade com o tratamento térmico.

Observa-se um aumento do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura até um valor máximo de 240,77 GPa a 400°C por 60 minutos, devido à cristalização de níquel e de fosfetos.

A partir de 400°C, ocorre o coalescimento dos precipitados, quando o módulo de elasticidade decai. O menor módulo de elasticidade é encontrado à temperatura de 350°C nas amostras de médio fósforo, ou, NP1.

Tabela 6 – Módulo de elasticidade(E) e microdureza Knoop(H) para recobrimentos Ni-7%P envelhecidos a temperatura “T”.

Temp.(°C)	Tempo(min)	H - Dureza Knoop (GPa)	E (GPa)	Razão E/H
350°C	30	4,83	103,55	21,43
	60	6,43	124,75	19,40
	90	3,90	85,20	21,84
	120	5,57	112,32	20,18
400°C	30	6,69	128,70	19,23
	60	14,23	240,77	16,92
	90	8,41	149,60	17,79
	120	9,22	158,38	17,18
450°C	30	9,13	156,87	17,18
	90	7,84	145,86	18,60
	60	7,29	137,85	18,91
	120	7,84	145,86	18,60

Fonte - AUTOR.

Da mesma forma, foram realizadas medidas penetrações Knoop a fim de se calcular o módulo de elasticidade dos recobrimentos Ni-11%P. A Tabela 7 apresenta os valores do módulo de elasticidade e sua correlação com as medidas de dureza, destacando o menor valor a 450°C por 90 minutos de 99,16GPa e o valor máximo de 280,43 GPa para os recobrimentos tratados termicamente a 400°C por 60 minutos.

Tabela 7 - Valores do módulo de elasticidade (E) e medidas de microdureza Knoop (H) para recobrimentos Ni-10%P e envelhecidos a temperatura “T”.

Temp.(°C)	Tempo(min)	H - Dureza Knoop (GPa)	E (GPa)	Razão E/H
350°C	30	6,11	117,46	19,23
	60	8,12	148,21	18,00
	90	7,08	132,25	18,67
	120	9,32	161,37	17,31
400°C	30	8,83	156,97	17,79
	60	17,08	280,43	16,42
	90	9,47	163,29	17,24
	120	7,59	139,39	18,37
450°C	30	6,50	124,96	19,23
	60	7,04	132,51	18,83
	90	4,58	99,16	21,63
	120	7,24	134,62	18,60

Fonte - AUTOR.

Para cada condição de tratamento térmico, verificou-se que os valores do módulo de elasticidade dos recobrimentos com 11%P são maiores do que aqueles com 7%P. Fato também verificado com os valores de dureza Knoop. Os teores de fósforo exercem esta influência no módulo de elasticidade. Os recobrimentos tratados termicamente a 400°C por 60 minutos têm maiores módulos de elasticidade e apresentaram as menores razões E/H, 16,92 (Ni-7%P) e 16,42 (Ni-11%P).

Os resultados são compatíveis com os de Sade (2005): nele os melhores resultados foram encontrados a 400°C. Nesta temperatura apresentam-se tanto os melhores resultados de dureza quanto o maior módulo de elasticidade.

Porém, nas amostras tratadas a 400°C por 60 minutos, os módulos de elasticidade do Ni-8%P e Ni-10%P são respectivamente 187 ± 21 e 191 ± 41 ; tais valores são bem menores que os encontrados neste trabalho: 240, 77 e 280, 43. Além disso, as razões E/H também são bem próximas das encontradas por Sade: 17,81 (Ni-8%P) e 16,98 (Ni-10%P).

Em testes de riscamento realizados por Moreira (2013) o aumento das cargas críticas dos recobrimentos com tratamento térmico (400°C durante 60 minutos) pode ser atribuído ao aumento da microdureza (HV) e também a uma maior adesão do recobrimento ao substrato, o que passa a dificultar a penetração no teste de riscamento.

A melhor adesão dos recobrimentos NP2, de acordo com Moreira (2013), pode ser atribuído tanto pela transformação da solução sólida supersaturada de NiP nas fases Ni (β e γ) como pela elevação da microdureza (HV) devido a precipitação de Ni₃P. No entanto, em outros dados de literatura, a maior adesão desse recobrimento após tratamento térmico pode ser também atribuída por processos difusionais do Ni no aço carbono 1020.

Segundo Jacomine (2004) a espessura da camada interdifundida para o Ni-9% P, no substrato ABNT 1015, com as temperaturas de 600, 620 e 650°C e tempo de tratamento de 1 hora foi semelhante a 1,5 μ m. Já nos trabalhos de Sade (2005), verificou-se que a camada interdifundida para Ni-8%P e Ni-10%P foi de aproximadamente de 2 μ m.

Apesar da camada interdifundida não ter sido determinada neste trabalho, acredita-se que esta contribui de forma significativa para o aumento da adesão dos recobrimentos tratados termicamente.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- O tratamento térmico proporcionou um aumento da dureza, provavelmente devido à formação de precipitados de Ni_3P ao longo da matriz de Ni.
- Para as condições de contorno estudadas o melhor resultado ocorreu para amostras tratadas termicamente a 400°C durante 60 minutos. Nessa condição os recobrimentos com alto percentual de fósforo (NP2) apresentaram melhor conjunto de resultados de dureza e módulo de elasticidade aos dos recobrimentos de médio percentual de fósforo (NP1).
- Os recobrimentos alto fósforo apresentaram durezas mais elevadas, em todas as temperaturas de tratamento térmico, em relação aos recobrimentos de médio fósforo. Este fato pode estar relacionado com a maior cristalização e, principalmente, precipitação de maior quantidade de fosfetos dos recobrimentos de alto fósforo.
- Com o aumento da temperatura de tratamento térmico acima de 400°C , os precipitados coalescem e os valores de dureza decaem. O módulo de elasticidade dos recobrimentos Ni-P atinge um valor máximo para as amostras tratadas termicamente a 400°C durante 60 minutos. Quando o teor de fósforo é alterado de 7 para 11%(médio para alto fósforo), o que se observa é um aumento do módulo de elasticidade.
- Para os recobrimentos que apresentaram a menor razão E/H, de acordo com Lesage e Hutchings, eles tendem ao regime elástico. Conforme determinado por Moreira (2013) nos testes de riscamento, conclui-se que esses recobrimentos sejam os mais adesivos.
- O uso do recobrimento de NiP nas condições estudadas pode apresentar um importante instrumento da indústria para aumentar dureza e resistência ao desgaste de peças metálicas, fato que pode ser atribuído principalmente pela preparação da superfície antes de realizar os recobrimentos de NiP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AÇO de Construção Mecânica – SAE 1020 (Disponível em: <http://www.ggdmetals.com.br/aco-construcao-mecanica/sae-1020/>). Acesso em: 26 mar.2013
- AGUILA, Jaime F. V. **Avaliação de revestimentos resistentes à corrosão e desgaste, aplicados por aspersão térmica ao arco**: um estudo para proteção de ponteiros de risers. 2005. 92f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- AOKI, C. S. C. **Eletrodeposição de NiP e NiP + partículas por corrente pulsada**. 2003. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- BRANCO, J.R. T.; NEIVA, E.G; MORAIS, C.M. Desenvolvimento de recobrimentos Ni-P com adição de partículas duras para cardinhas têxtil. In: **Relatório Anual**, Belo Horizonte: CETEC, 2003.
- BRANCO, J.R.T., NEIVA, E.G., MORAIS, C.M. Desenvolvimento de recobrimentos Ni-P para cardinhas têxtil. In: **Relatório Anual**. Belo Horizonte: CETEC, 2003.
- CALLISTER JR, Willian D. Propriedades elétricas. In: **Ciências e engenharia dos materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, cap. 18.
- CÂNDIDO, L.C. **Comportamento mecânico de materiais**. Cap. 7,Ouro Preto, MG, 2003
- CARDOSO, Cristiano. **Revestimento de níquel químico para proteção contra corrosão**. São Paulo: 2006. 276p.
- CASTRO, Cristóvão Américo Ferreira. **Resistência ao desgaste abrasivo das sapatas de trator de esteira após processos de recuperação**. 73f. 2010. Dissertação (Mestrado) Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 2010.
- CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica, estrutura e propriedades das ligas metálicas**. São Paulo: Ed. McGraw-Hill, v. 3, 1986, p. 134-151.
- DUNCAN, R. N. The metallurgical structure of eletroless nickel deposits: effect on coating properties. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v.83, n.11, p. 65-69, Nov. 1996.
- HUTCHINGS, I. M. Tribology, friction and wear of engineering materials. **Metallurgy & Materials Science Series**. University of Cambridge: 1992, 284p.
- 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, Uberlândia, 2004.
- LESAGE, J., ROMAN, A., CHICOT,D. Indentation Test to Determine the Fracture Toughness of Nickel Phosphorus Coatings. **Surface and CoatingsTechnology**,v. 155, p161-168, 2002.
- LU, G.X, LI, G.F., YU, F. C. **The Effect of phosphorus content and heat treatment on the wear resistance of eletroless deposited Ni-P**. Jilin Institute of Engineering, Changchun, China, p. 269-278,1995.
- MAINIER, B. F.; TAVARES, S. S. M.; SANDRES, G. C. **Avaliação de revestimentos de níquel-fósforo aplicado em equipamentos utilizados na produção de petróleo**. In:

- CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA,8., 2007, Cusco. **Anais...**Cusco, 2007.
- 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, Oct. 1982.
- MOREIRA, A. N. **Caracterização das Propriedades Mecânicas dos Recobrimentos de NiP Aplicado ao Aço ABNT 1020**. 120f. 2013 Dissertação (Mestrado)Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- NEIVA, E. G. **Análise da microabrasão de recobrimentos químicos de NiP e do efeito da incorporação de Al₂O₃**. 2008. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- NÍQUEL, 2013. (Disponível em: <http://www.infoescola.com/elementosquimicos/niquel/>). Acesso em: 13 mar. 2013.
- OREFICE, R. L., MANSUR, H. S., PEREIRA, M. M. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**, 1998. São Paulo: Guanabara Koogan, 552p.
- RIEDEL,W. **Electroless nickel plating**, Wiltshire, Great Britain: Redwood Press Limited, 1991,311, p.7.
- SADE, W. **Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de Ni-P**. 82f. 2005. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
- SCHENZEL, H. G., KREYE, H. Improved corrosion resistance of electroless nickel-phosphorus coatings. **Plating and Surface Finishing**, Orlando, v.77, n.10, p. 50-54, Oct. 1990.
- SOUZA,S.A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. cap. 2, São Paulo: Edgard Blücher, 1982.
- STOETERAU, R. L. – **Tribologia** – Apostila, Dep. de Eng. Mecânica, UFSC, 2004. 179p.
- TRACY, R.P., SHAWMAN, G.J., Practical guide using NiP electroless nickel coatings, **Materials Performance**, jul. 1990, p.65-70.