

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DESGASTE MICROABRASIVO DE REVESTIMENTO NÍQUEL-FÓSFORO
TRATADO TERMICAMENTE APLICADO SOBRE LIGA DE CU-BE C17200

Tiago Marcelo Reis

Caxias do Sul

2022

Tiago Marcelo Reis

DESGASTE MICROABRASIVO DE REVESTIMENTO NÍQUEL-FÓSFORO
TRATADO TERMICAMENTE APLICADO SOBRE LIGA DE CU-BE C17200

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 17 de maio de 2022.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

R375d Reis, Tiago Marcelo

Desgaste microabrasivo de revestimento níquel-fósforo tratado termicamente aplicado sobre liga de CU-BE C17200 [recurso eletrônico] / Tiago Marcelo Reis. – 2022.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022.

Orientação: Alexandre Fassini Michels.

Coorientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Ligas de cobre-berílio. 2. Berílio. 3. Revestimentos. 4. Ciência dos materiais. I. Michels, Alexandre Fassini, orient. II. Figueroa, Carlos Alejandro, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 669.35

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

**“Desgaste Microabrasivo de Revestimento Níquel-Fósforo Tratado
Termicamente Aplicado sobre Liga Cu-Be C17200”**

Tiago Marcelo Reis

Tese de doutorado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 17 de maio de 2022.

Orientadores:

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels (orientador) -

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (co-orientador)

Universidade de Caxias do Sul

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira - Universidade federal do

Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Gilmar Ferreira Batalha - Universidade de São

Paulo

Profª. Dra. María Cristina Moré Farias - Universidade de

Caxias do Sul

Profª. Dra. Janete Eunice Zorzi - Universidade de Caxias do

Sul

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Alexandre Fassini Michels, por todo o tempo dedicado, pelas orientações para elaboração deste trabalho, assim como toda ajuda na articulação para a execução dos experimentos.

Ao co-orientador Prof. Carlos Alejandro Figueroa pelas colaborações e orientações.

À Profa. María Cristina Moré Farias, pelas colaborações e sugestões que contribuíram fortemente para o aumento da qualidade desse trabalho.

À Profa. Janete E. Zorzi pela disponibilidade do uso dos equipamentos do Laboratórios de Materiais Cerâmicos (LMCer).

Aos professores do PGMAT pelos conhecimentos passados nas disciplinas.

Ao técnico do LCMic, Rodrigo Antônio Barbieri, pelas imagens de FEG, para caracterização dos revestimentos e dos mecanismos de desgaste.

Ao colega Francisco Lanferdini Serafini, pelas caracterizações por perfilometria óptica e pelas colaborações.

À colega Carla Daniela Boeira pelas caracterizações de GD-OES e pelas colaborações.

À CAPES, pela bolsa que possibilitou realizar este doutorado.

À empresa Sulbras Moldes e Plásticos LTDA pelos recursos disponibilizados para execução desse trabalho.

RESUMO

As ligas de cobre-berílio são amplamente utilizadas na fabricação de moldes de injeção de termoplásticos devido à sua alta condutividade térmica. Embora essas ligas possam ter endurecimento por precipitação em temperaturas entre 250 e 400°C, elas ainda exigem revestimentos de superfície para aumentar sua resistência à abrasão. No entanto, a aplicação destes revestimentos pode gerar envelhecimento excessivo sob faixas de temperatura de deposição específicas. Este fenômeno causa perda das propriedades mecânicas do substrato, inviabilizando algumas aplicações industriais, como, por exemplo: construção de postigos com alto índice de esbeltez e machos, e cavidades com regiões de fechamento estreitas para moldes de injeção. Este trabalho propõe uma solução para aumentar a resistência ao desgaste abrasivo da liga de cobre-berílio C17200 por meio de um revestimento químico de níquel-fósforo (NiP). A temperatura de 200 °C por 24 h, utilizada no tratamento térmico do revestimento, foi inferior à temperatura de envelhecimento do substrato. As durezas do revestimento e do substrato foram avaliadas medindo-se o perfil de microdureza da seção transversal após o tratamento térmico. A microestrutura, composição química e cristalinidade do revestimento foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES) e difração de raios X (DRX), respectivamente. A resistência ao desgaste do sistema (revestimento-substrato) foi avaliada por meio de ensaio de microabrasão, perfilometria óptica e MEV. O revestimento NiP, combinado com o tratamento térmico, aumentou a dureza da superfície de 340 HV (liga não revestida) para uma média de 997 HV (liga revestida e tratada termicamente), mantendo a dureza do substrato. A aplicação deste revestimento reduziu o coeficiente de desgaste da ordem de $3,03 \times 10^{-6}$ para $2,04 \times 10^{-6}$ ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{mm}^{-1}$). Todas as condições analisadas mostraram um mecanismo de desgaste microabrasivo misto com características de desgaste de rolamento e riscamento.

Palavras-chave: Ligas de cobre-berílio, revestimento químico de níquel-fósforo, desgaste microabrasivo.

ABSTRACT

Copper-beryllium alloys are widely used to manufacture thermoplastics injection molds due to their high thermal conductivity. Even though these alloys admit precipitation hardening at temperatures between 250 and 400 °C, they still call for surface coatings to enhance their abrasion resistance. However, application of these coatings can generate over-aging under specific deposition temperature ranges. This phenomenon causes a loss of substrate mechanical properties, making some industrial applications unfeasible, for example: construction of core pins with high slenderness ratio, and cores and cavities injection mold with narrow closure regions. This work proposes a solution to increase abrasive wear resistance of copper-beryllium alloy C17200 through an electroless nickel-phosphorus (NiP) coating. The temperature of 200 °C for 24 h used in the heat treatment of the coating was lower than the aging temperature of the substrate. Hardness of coating and substrate was evaluated by measuring the cross-sectional microhardness profile after heat treatment. Microstructure, chemical composition, and crystallinity of coating and substrate were characterized using scanning electron microscopy (SEM), glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES), and X-ray diffraction (XRD), respectively. Wear behavior of coating-substrate systems was evaluated by micro-abrasive wear tests optical profilometry and SEM. NiP coating combined with heat treatment increased the surface hardness from 340 HV for uncoated alloy to an average of 997 HV for coated and heat treated alloy while maintaining substrate hardness. The application of this coating reduced the wear coefficient in the order of 3.03×10^{-6} to 2.04×10^{-6} ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{mm}^{-1}$). All the conditions analyzed, showed a mixed micro-abrasive wear mechanism with rolling and grooving wear characteristics.

Keywords: Copper-beryllium alloys, electroless nickel-phosphorus coating, micro-abrasive wear.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO DOS TEMPOS DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO CICLO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO [14].	19
FIGURA 2. DIAGRAMA DE FASES COBRE-BERÍLIO COM AS REGIÕES DE SOLUBILIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO [16].	22
FIGURA 3. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE BERÍLIO E DA TEMPERATURA NA DUREZA DA LIGA, PARA DIFERENTES TEMPOS DE ENVELHECIMENTO, A) 30 MIN, B) 3 H E C) 5 H [16].	23
FIGURA 4. MICROESTRUTURA DE UMA LIGA C17200 ENVELHECIDA A) 315 °C POR 4 H E B) 380 °C POR 4 H [26].	24
FIGURA 5. MICROESTRUTURA DE UMA LIGA DE COBRE E BERÍLIO APÓS TRATAMENTO DE ENVELHECIMENTO [16].	25
FIGURA 6. EFEITO DA TEMPERATURA DE ENVELHECIMENTO EM FUNÇÃO DO % DE BERÍLIO PARA LIGAS DE COBRE E BERÍLIO, COM TRABALHO A FRIO [24].	26
FIGURA 7. PERFIL DE MICRODUREZA A PARTIR DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRAS DE CuBe COM E SEM REVESTIMENTO DE Ti [4].	30
FIGURA 8. PERFIL DE MICRODUREZA PARA AMOSTRAS DE C17200 REVESTIDAS COM Ti E NITRETADAS A PLASMA A DIFERENTES TEMPERATURAS [5].	31
FIGURA 9. PERFIL DE MICRODUREZA PARA AMOSTRAS DE C17200 REVESTIDAS COM Ti E NITRETADAS A PLASMA A 750 °C COM DIFERENTES TEMPOS (4, 6 E 8 H) [7].	32
FIGURA 10. MICRODUREZA PARA AMOSTRAS DE: A) SUBSTRATO DE C17200 B) REVESTIDAS COM FILME CuTi E C) REVESTIDAS COM FILME CuTi E NITRETADAS A PLASMA A 650 °C [8].	33
FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FASES METAESTÁVEIS DO SISTEMA NiP [59].	36
FIGURA 12 - EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO SOBRE A DUREZA DO REVESTIMENTO DE NiP SEM TRATAMENTO TÉRMICO [59].	37
FIGURA 13 - EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO SOBRE A DUCTILIDADE DO REVESTIMENTO DE NiP SEM TRATAMENTO TÉRMICO [59].	38
FIGURA 14 - EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO DE UM REVESTIMENTO DE NiP SOBRE A MICRODUREZA [45].	39
FIGURA 15 - EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO SOBRE A RESISTÊNCIA A ABRASÃO DE REVESTIMENTOS DE NiP SEM TRATAMENTO TÉRMICO [59].	40
FIGURA 16 - EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO SOBRE A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PARA REVESTIMENTOS DE NiP SEM TRATAMENTO TÉRMICO [59].	40

FIGURA 17 – RESISTÊNCIA AO DESGASTE PARA REVESTIMENTOS DE NIP TRATADOS TERMICAMENTE [13].....	41
FIGURA 18 – QUATRO PRINCIPAIS MECANISMOS DE DESGASTE: A) DESGASTE ADESIVO, B) DESGASTE ABRASIVO, C) FADIGA DE CONTATO E D) REAÇÃO TRIBOQUÍMICA. ADAPTADO DE DIN 50320, 1979.....	42
FIGURA 19 – CLASSIFICAÇÃO DO DESGASTE ABRASIVO: A) DESGASTE ABRASIVO A 2 CORPOS, B) DESGASTE ABRASIVO A 3 CORPOS, ADAPTADO DE [69].	43
FIGURA 20 – RELAÇÃO ENTRE A TAXA DE DESGASTE E A RAZÃO ENTRE A DUREZA DO ABRASIVO E A DUREZA DO MATERIAL DESGASTADO ADAPTADO DE [70].....	44
FIGURA 21 – PRINCIPAIS MECANISMOS DE DESGASTE ABRASIVO: A) MICROSULCAMENTO, B) INTERAÇÃO DE MICROSSULCOS (MICROFADIGA), C) MICROCORTE E D) MICROTRINCAMENTO [64].	45
FIGURA 22 – TAXA DE DESGASTE EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ATAQUE. ADAPTADO DE [64].	46
FIGURA 23 – MECANISMOS DE DESGASTE EM FUNÇÃO DO MOVIMENTO DAS PARTÍCULAS: A) DESGASTE ABRASIVO POR RISCAMENTO E B) DESGASTE ABRASIVO POR ROLAMENTO [69].	46
FIGURA 24 – MICROINDENTAÇÃO [64].	46
FIGURA 25 – CONFIGURAÇÃO DOS DOIS TIPOS PRINCIPAIS DE EQUIPAMENTO DE ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA: A) ESFERA FIXA E B) ESFERA LIVRE [76].	47
FIGURA 26 – IMAGEM DE CRATERAS DE DESGASTE INDICANDO AS GRANDEZAS GEOMÉTRICAS: (A) DIÂMETRO - D , (B) PROFUNDIDADE - H E (C) VOLUME - V [79].	48
FIGURA 27 – IMAGEM DE UMA AMOSTRA COM DESGASTE MICROABRASIVO POR RISCAMENTO [74].	51
FIGURA 28 – IMAGEM DE UMA AMOSTRA COM DESGASTE MICROABRASIVO POR ROLAMENTO [74].	51
FIGURA 29 – IMAGEM DE UMA AMOSTRA COM DESGASTE MISTO [79].	52
FIGURA 30 – GRÁFICO DO COEFICIENTE DE DESGASTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO E COM INDICAÇÃO DO ALCANCE DO RPD [79].....	52
FIGURA 31 – DIAGRAMA DE ISHIKAWA COM OS PRINCIPAIS FATORES QUE AFETAM O DESGASTE EM MOLDES DE INJEÇÃO.	55
FIGURA 32 – DESGASTE CAUSADO PELA INJEÇÃO DE POLÍMERO COM FIBRA DE VIDRO: A) REGIÃO DE ENTRADA, B) REGIÃO A 250 μm DA ENTRADA, E C) REGIÃO A 2 MM DA	

ENTRADA [88].	56
FIGURA 33 – FLUXOGRAMA COM A METODOLOGIA UTILIZADA PARA EXECUÇÃO DO TRABALHO.	57
FIGURA 34 - CURVA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NA TÊMPERA DOS CORPOS DE PROVA DE AÇO SAE H13.	59
FIGURA 35 – IMAGEM A) CORPO DE PROVA DE CuBe SEM REVESTIMENTO, B) CORPO DE PROVA DE CuBe COM REVESTIMENTO DE NÍQUEL E C) CORPO DE PROVA DE AÇO SAE H13.	60
FIGURA 36 –AMOSTRA INSTRUMENTADA PARA MAIOR PRECISÃO NA MEDIÇÃO DE TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO.	61
FIGURA 37 – EQUIPAMENTO CALOTEST CSEM INSTRUMENT, UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DO DESGASTE POR MICROABRASÃO [98].	65
FIGURA 38 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DO ABRASIVO DE SiC UTILIZADO.	66
FIGURA 39 – MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO, MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV, ONDE (A) E (B) SÃO AS AMOSTRAS REVESTIDAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (C) E (D) AS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE.	69
FIGURA 40 – DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS NO REVESTIMENTO DE NiP. A) AMOSTRA SEM TRATAMENTO TÉRMICO E B) DA AMOSTRA TRATADA TERMICAMENTE (AUTOR 2022).	69
FIGURA 41 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO E TRATADA TERMICAMENTE.	70
FIGURA 42 – PERFIL DE MICRODUREZA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO, TRATADAS TERMICAMENTE E DO SUBSTRATO (CuBe).	72
FIGURA 43 –RUGOSIDADE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO, TRATADAS TERMICAMENTE E DO SUBSTRATO (CuBe).	73
FIGURA 44 – PROFUNDIDADE DAS CRATERAS EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO.	75
FIGURA 45 – COEFICIENTE DE DESGASTE EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO PARA AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE, SEM TRATAMENTO TÉRMICO, NÃO REVESTIDAS E DE AÇO SAE H13.	76
FIGURA 46 – PERFILOMETRIA ÓPTICA 3D DAS CRATERAS DE DESGASTE APÓS UMA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO DE 40 M PARA AS AMOSTRAS: (A) TRATADA TERMICAMENTE, (B) SEM TRATAMENTO TÉRMICO, (C) AMOSTRA DE CuBe NÃO REVESTIDA E (D) AMOSTRA DE AÇO SAE H13.	77

FIGURA 47 – PERFIL DAS CRATERAS PARA UMA AMOSTRA DE CADA CONDIÇÃO PARA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO DE 40 M.	78
FIGURA 48 – MEV DAS CRATERAS DE DESGASTE COM AMPLIAÇÃO DE 150X PARA AS AMOSTRAS: (A) REVESTIDA E TRATADA TERMICAMENTE, (B) REVESTIDA SEM TRATAMENTO TÉRMICO, (C) CuBe NÃO REVESTIDA E (D) AÇO SAE H13.	79
FIGURA 49 – MEV DAS CRATERAS DE DESGASTE COM AMPLIAÇÃO DE 5000X PARA AS AMOSTRAS: (A) REVESTIDA E TRATADA TERMICAMENTE, (B) REVESTIDA SEM TRATAMENTO TÉRMICO, (C) CuBe NÃO REVESTIDA E (D) AÇO SAE H13.	80
FIGURA 50 – ESQUEMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CuBe REVESTIDAS.	97
FIGURA 51 – GRÁFICO DE PARETO DOS VALORES DA ESTATÍSTICA DE TESTE T.	102
FIGURA 52 – GRÁFICO DAS MÉDIAS PARA O COEFICIENTE DE DESGASTE EM FUNÇÃO DOS FATORES ANALISADOS.	103
FIGURA 53 – RESULTADO DO ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO PARA TODAS AS AMOSTRAS ANALISADAS.	104
FIGURA 54 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS, VALOR NORMAL ESPERADO.	107
FIGURA 55 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS, VALOR PREVISTO.	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DAS PRINCIPAIS LIGAS NÃO FERROSAS PARA APLICAÇÃO EM MOLDES DE INJEÇÃO ADAPTADO DE [15,16].....	20
TABELA 2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UMA LIGA DE COBRE COM 1,9 % DE BERÍLIO PARA DIFERENTES TRATAMENTOS [24].	25
TABELA 3. RESISTÊNCIA AO DESGASTE PARA VÁRIAS COMBINAÇÕES DE LIGAS E REVESTIMENTOS [3].	28
TABELA 4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA DE CuBe UTILIZADA.	58
TABELA 5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO SAE H13 UTILIZADO.	58
TABELA 6. ETAPAS DO PROCESSO DE REVESTIMENTO DAS AMOSTRAS.	60
TABELA 7. PARÂMETROS DO BANHO UTILIZADOS PARA REVESTIMENTO DAS AMOSTRAS.	60
TABELA 8. PROFUNDIDADE MÁXIMA DAS CRATERAS (<i>H</i>).	74
TABELA 9. ETAPAS DO PROCESSO DE REVESTIMENTO DAS AMOSTRAS.	98
TABELA 10. PARÂMETROS DO BANHO UTILIZADOS PARA REVESTIMENTO DAS AMOSTRAS. ...	98
TABELA 11. MATRIZ DE COMBINAÇÕES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (AUTOR, 2022)	100
TABELA 12. RESULTADOS DO ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO.	104
TABELA 13. TESTE T PARA O COEFICIENTE DE DESGASTE ENTRE AS AMOSTRAS DE CuBe SEM REVESTIMENTO E AS DEMAIS AMOSTRAS.	105
TABELA 14. TABELA DAS ESTIMATIVAS DOS EFEITOS.	106
TABELA 15. TABELA ANOVA.	106

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 – MECANISMO DE DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE NIP	34
EQUAÇÃO 2 – COEFICIENTE DE DESGASTE POR MICROABRASÃO UTILIZANDO O DIÂMETRO DA CRATERA.....	48
EQUAÇÃO 3 – COEFICIENTE DE DESGASTE POR MICROABRASÃO UTILIZANDO A PROFUNDIDADE DA CRATERA	49
EQUAÇÃO 4 – COEFICIENTE DE DESGASTE POR MICROABRASÃO UTILIZANDO O VOLUME DA CRATERA.....	49
EQUAÇÃO 5 – COEFICIENTE DE DESGASTE DO REVESTIMENTO.....	50
EQUAÇÃO 6 – DISTÂNCIA PERCORRIDA PELA ESFERA SOBRE A AMOSTRA.....	50
EQUAÇÃO 7 – VARIÂNCIA	100
EQUAÇÃO 8 – ESTATÍSTICA T	101

SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DRX	Difração de raios-X
FEG	<i>Field emission gun</i>
GD-OES	<i>Glow-discharge optical emission spectroscopy</i>
G-P	Zonas de Guinier-Preston
H13	Aço para trabalho a quente classe 13
LACASUNE	Laboratório de caracterização de superfícies em nanoescala
LAMEC	Laboratório de Ensaios Mecânicos
LMCer	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LCMIC	Laboratório central de microscopia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PA6	Poliamida 6
PTFE	Politetrafluoretileno
PVD	<i>Physical vapour deposition</i>
P20	Aço ferramenta da classe P
RPD	Regime permanente de desgaste
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
TDC	<i>Thin Dense Chromium Coating</i>
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
XADC	<i>Diamond Chromium Coating</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3	REVISÃO TEÓRICA.....	19
3.1	APLICAÇÃO DAS LIGAS DE COBRE E BERÍLIO EM MOLDES DE INJEÇÃO	19
3.2	LIGAS DE COBRE E BERÍLIO.....	21
3.2.1	<i>Revestimentos em ligas de cobre e berílio</i>	<i>27</i>
3.3	REVESTIMENTOS DE NiP.....	33
3.3.1	<i>Histórico.....</i>	<i>33</i>
3.3.2	<i>Processo de deposição.....</i>	<i>34</i>
3.3.3	<i>Tipos de revestimento.....</i>	<i>35</i>
3.3.4	<i>Microestrutura dos revestimentos de NiP</i>	<i>35</i>
3.3.5	<i>Propriedades mecânicas dos revestimentos de NiP.....</i>	<i>37</i>
3.4	TRIBOLOGIA.....	41
3.4.1	<i>Desgaste abrasivo</i>	<i>43</i>
3.4.2	<i>Microabrasão</i>	<i>47</i>
3.4.3	<i>Desgaste abrasivo em moldes de injeção</i>	<i>53</i>
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	MÉTODO	57
4.2	MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	58
4.2.1	<i>Revestimento de NiP</i>	<i>60</i>
4.2.2	<i>Tratamento térmico do revestimento de NiP.....</i>	<i>61</i>
4.3	CARACTERIZAÇÕES.....	62
4.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	<i>62</i>
4.3.2	<i>Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES)</i>	<i>62</i>
4.3.3	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	<i>63</i>
4.3.4	<i>Microdureza</i>	<i>63</i>
4.3.5	<i>Rugosidade.....</i>	<i>64</i>
4.4	CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA	64

4.4.1	<i>Ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa</i>	<i>64</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1.1	<i>Morfologia dos revestimentos</i>	<i>68</i>
5.1.2	<i>Composição química dos revestimentos</i>	<i>69</i>
5.1.3	<i>Microestrutura dos revestimentos</i>	<i>70</i>
5.1.4	<i>Perfil de microdureza</i>	<i>71</i>
5.1.5	<i>Rugosidade</i>	<i>73</i>
5.1.6	<i>Comportamento de desgaste microabrasivo</i>	<i>74</i>
6	CONCLUSÕES	82
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS	84
9	REFERÊNCIAS	85
10	APÊNDICE 1	97
10.1	<i>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</i>	<i>97</i>
10.1.1	<i>Identificação dos corpos de prova</i>	<i>97</i>
10.1.2	<i>Revestimento de NiP</i>	<i>97</i>
10.1.3	<i>Tratamento térmico do revestimento de NiP</i>	<i>98</i>
10.2	<i>EXPERIMENTOS</i>	<i>99</i>
10.2.1	<i>Delineamento de experimentos</i>	<i>99</i>
10.2.2	<i>Teste de comparação de médias</i>	<i>100</i>
10.2.3	<i>Ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa</i>	<i>101</i>
10.3	<i>RESULTADOS</i>	<i>102</i>
10.3.1	<i>Definição da melhor condição de revestimento</i>	<i>102</i>
11	APÊNDICE 2	106
12	APÊNDICE 3	107

1 INTRODUÇÃO

A competitividade atual do mercado de peças termoplásticas injetadas, exige das indústrias um constante aumento de eficiência em seus processos produtivos para manter-se competitiva no mercado. Uma das formas de aumentar a eficiência no processo de moldagem por injeção é por meio da redução no tempo de ciclo. Essa redução pode ser alcançada com a aplicação de ligas de alta condutividade térmica na fabricação dos moldes de injeção, como, por exemplo, as ligas de cobre e berílio (CuBe) [1]. Um molde com uma maior condutividade térmica, resfria mais rapidamente o polímero, atingindo assim a solidificação com tempo de resfriamento menor. Porém, para a injeção de polímeros com cargas e reforços altamente abrasivos, a aplicação dessas ligas causa uma redução na vida útil do molde. Este fato ocorre devido à baixa resistência ao desgaste dessas ligas, em comparação aos aços ferramenta comumente utilizados na fabricação de moldes de injeção. Uma solução é a aplicação de revestimentos resistentes ao desgaste sobre essas ligas. Um tipo de revestimento bastante utilizado na indústria de moldes, utilizado para aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão dos aços, é obtido por meio do processo de deposição física em fase vapor (*physical vapor deposition* - PVD) [2]. Entretanto, a aplicação destes revestimentos sobre ligas de CuBe não tem apresentado bons resultados. Alguns autores apontam perdas nas propriedades mecânicas do substrato de CuBe, devido à temperatura de aplicação dos revestimentos PVD ser superior à temperatura de envelhecimento das ligas de CuBe, que são comumente envelhecidas à temperaturas entre 290 °C e 400 °C [3–8]. Os trabalhos que relatam aumento na resistência ao desgaste das ligas de CuBe após a aplicação de revestimentos (mesmo com deterioração das propriedades do substrato), correlacionam o resultado como sendo devido à redução do coeficiente de atrito [4–7]. Os revestimentos de níquel químico, depositados sobre substrato de CuBe, têm apresentado bons resultados de adesão sob o substrato [9,10], todavia, eles apresentam uma resistência ao desgaste limitada [3]. A aplicação de tratamentos térmicos a revestimentos de níquel é uma técnica bastante conhecida para aumentar a dureza e a resistência ao desgaste [11,12]. No trabalho de Staia *et al.* [13] é relatado um aumento da resistência ao desgaste em revestimentos de níquel químico com a aplicação de tratamento térmico a 260 °C. Isso indica que

esse tipo de revestimento pode ser uma boa alternativa para solucionar o problema de baixa resistência ao desgaste das ligas de CuBe, sem alterar as propriedades do substrato.

Os estudos realizados até o presente momento, que objetivam aumentar a resistência ao desgaste da liga de CuBe C17200 por meio da aplicação de revestimentos, causaram alterações significativas nas propriedades do substrato, devido às elevadas temperaturas de aplicação dos revestimentos.

Até o presente momento não há na literatura uma solução para aumentar a resistência ao desgaste das ligas de CuBe sem deteriorar as propriedades do substrato. Esse trabalho então, tem como objetivo estudar um meio de resolver esse problema prático encontrado na indústria. Esse trabalho, investiga de forma inédita o aumento da resistência à abrasão de substrato da liga CuBe C17200 revestidos com filmes de NiP obtidos em distintas condições, como teor de fósforo do banho combinado com baixas temperaturas de tratamento térmico, aplicável a moldes de injeção de materiais poliméricos. Compara-se estes revestimentos com o tradicional substrato (aço ferramenta para trabalho a quente SAE H13) utilizado em moldes da indústria de transformação de plásticos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a aplicação sobre a liga de CuBe C17200 de um revestimento de NiP tratado termicamente com temperaturas abaixo da temperatura de envelhecimento do substrato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir a melhor condição de revestimento de NiP, com relação ao teor de fósforo tempo e temperatura de tratamento térmico, para aumentar a resistência ao desgaste microabrasivo, por meio da aplicação de um planejamento fatorial completo 2^3 .
- Avaliar o comportamento de desgaste microabrasivo desse revestimento para diferentes distâncias de deslizamento.
- Estudar os efeitos da aplicação do tratamento térmico na microestrutura do revestimento por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GD-OES) e difração de raios X (DRX).
- Estudar o efeito da aplicação do revestimento assim como do tratamento térmico na dureza do substrato, por meio da medição do perfil de microdureza da seção transversal.
- Identificar os mecanismos de desgaste envolvidos nesses tribossistemas.
- Comparar a resistência ao desgaste dos revestimentos com o tradicional material aplicado em moldes de injeção, o aço SAE H13.

3 REVISÃO TEÓRICA

3.1 APLICAÇÃO DAS LIGAS DE COBRE E BERÍLIO EM MOLDES DE INJEÇÃO

O ciclo de moldagem por injeção de termoplásticos é composto de várias etapas. A etapa de resfriamento é a mais longa do ciclo de injeção e pode representar até 80 % do tempo total de ciclo [1]. Durante o resfriamento, o polímero fundido troca calor com a superfície do molde até solidificar-se e atingir a rigidez suficiente para ser extraído [14]. A Figura 1 é uma representação esquemática dos tempos de cada etapa do ciclo de injeção.

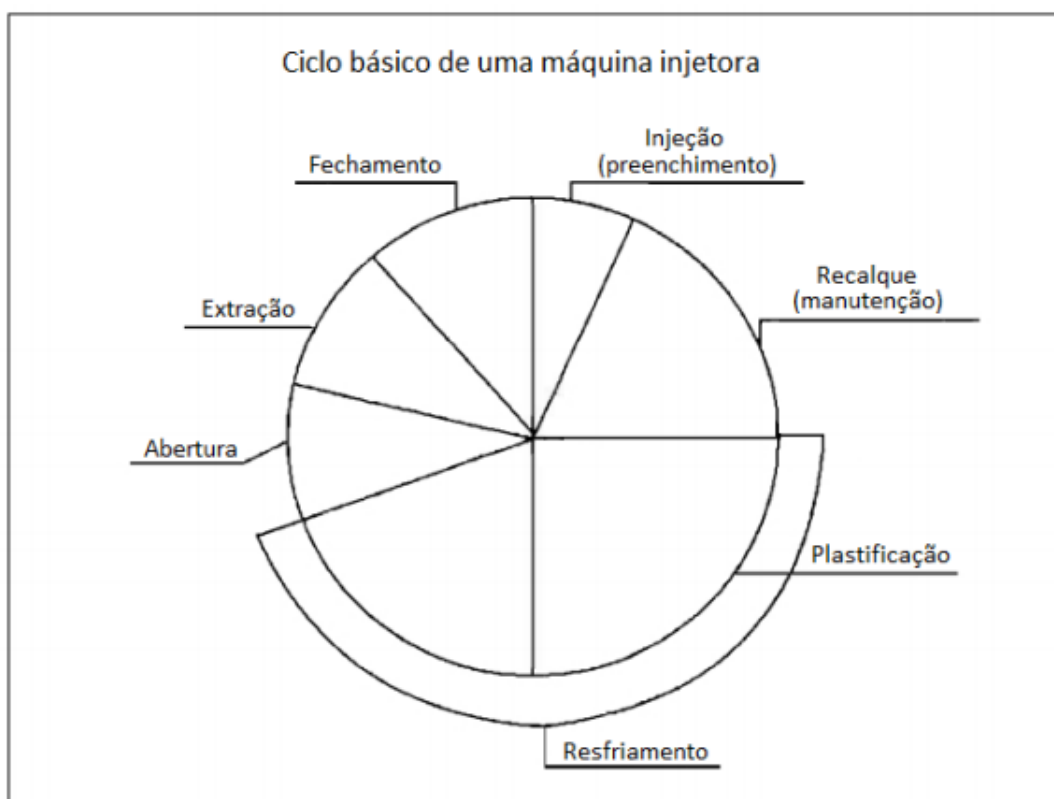


Figura 1. Representação dos tempos das principais etapas do ciclo de moldagem por injeção [14].

Para aumentar a eficiência do processo de injeção de termoplásticos, materiais com maior condutividade térmica podem ser utilizados para fabricação de machos e cavidades dos moldes e com isso, a troca térmica é aumentada e o tempo de resfriamento do polímero pode ser diminuído [1].

Segundo Menges *et al.* [2], os materiais mais utilizados para fabricação de moldes com o objetivo de aumentar a eficiência do processo de injeção, por meio da redução do tempo de ciclo de injeção, são:

- Ligas de alumínio como, por exemplo, a ASTM 7075 T6 e 6061 T6;
- Ligas de cobre como, por exemplo, as ligas ASTM C17200, C18000 e C70500.

A Tabela 1 apresenta a composição e algumas propriedades das ligas citadas acima.

Tabela 1. Composição e propriedades das principais ligas não ferrosas para aplicação em moldes de injeção adaptado de [15,16].

Liga	Principais elementos da composição (% em massa)	Resistência à tração (MPa)	Dureza (HB)	Condutividade térmica ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
7075 T6	Cr 0,2 – Cu 1,6 – Mg 2,5 – Zn 5,6	572	150	130
6061 T6	Si 0,6 – Cu 0,3 – Mg 1,0 – Cr 0,2	310	95	180
C17200	Co+Ni 0,5 – Be 1,9	1250	380	106
C18000	Ni 2,5 – Si 0,7 – Cr 0,4	660	210	208
C70500	Ni 7,0 – Si 2,0 – Cr 1,0	860	280	156

Os aços da série P20 são amplamente utilizados para fabricação de moldes de injeção. Esses aços são fornecidos geralmente na condição pré-beneficiado com dureza entre 280 – 325 HB, e apresentam condutividade térmica entre 31 a 42 ($\text{W.m}^{-1} \text{K}^{-1}$). Já a resistência à tração, após tratamento de têmpera, pode chegar a 1730 MPa. Dentre as ligas não ferrosas mencionadas acima, a liga de cobre e berílio C17200 é a que apresenta propriedades mecânicas, como resistência à tração e dureza, mais próximas a dos aços aplicados para fabricação de moldes. Porém, em relação aos aços, sua condutividade térmica é cerca de 2,5 vezes maior, sendo uma boa opção para substituição do aço P20 na fabricação de moldes de médio e alto volume de produção.

Porém, em moldes para injeção de termoplásticos com cargas abrasivas, como, por exemplo, as fibras de vidro, os aços da série P20 não são indicados, pois apresentam um elevado desgaste. Nesses casos, os aços ferramenta mais indicados são os da série H, os chamados aços para trabalho a quente (“*hot working*”) como, por exemplo, o SAE H13 tratado termicamente [1]. O desgaste em moldes de injeção será tratado detalhadamente mais adiante (Item 3.4.3, p. 53).

As vantagens da aplicação de ligas de cobre em moldes de injeção são amplamente conhecidas, como, por exemplo, no estudo de Engelmann *et al.* [17], onde foram alcançadas reduções na ordem de 20 a 27 % no tempo de ciclo, além de produzir peças com maior qualidade dimensional, devido a uma remoção de calor mais uniforme. Outro estudo que demonstra as vantagens da aplicação das ligas de cobre em molde de injeção é o estudo realizado por Reddy e Panitapu [18], onde eles obtiveram uma redução no tempo de resfriamento com a aplicação de uma liga de CuBe de aproximadamente 23,5 % comparado com a aplicação de um aço P20. Pode-se citar ainda, outros estudos que comprovam as vantagens da aplicação das ligas de cobre e berílio, como nas referências [19–23].

3.2 LIGAS DE COBRE E BERÍLIO

As ligas de cobre e berílio são classificadas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) como ligas de alto teor de cobre (acima de 96 % em massa de Cu) e possuem numeração UNS, da sigla em inglês *Unified Numbering System*, entre C17000 e C17530 [16].

O elemento berílio apresenta solubilidade bastante limitada em ligas de cobre, como pode ser visto no diagrama de fases cobre-berílio apresentado na Figura 2.

Em geral, as ligas de cobre e berílio contêm entre 1,5 e 2 % de Be e essas ligas são geralmente endurecidas por precipitação (envelhecidas) [16], sendo fornecidas comercialmente com durezas entre 38 e 42 HRC. O tratamento térmico dessas ligas consiste basicamente em aquecer a liga a uma temperatura entre 760 e 800 °C, sendo que nessa temperatura o material é composto por apenas fase α ou por fase $\alpha + \beta$, dependendo do percentual de Be e da temperatura. O material deve permanecer nessa temperatura durante um determinado tempo, sendo o recomendado algo em torno de uma hora para cada 25 mm de espessura [16]. Após a solubilização completa, a liga é então resfriada rapidamente em água, com o objetivo de formar uma solução sólida supersaturada à temperatura ambiente [16,24]. Nessa condição, o material apresenta dureza de aproximadamente 60 HRB. Para realizar o tratamento de envelhecimento, a liga é aquecida novamente em temperaturas entre 290 e 400 °C, onde ocorre a precipitação da fase gama γ , que é

formada por compostos intermetálicos coerentes de CuBe [16,24] (Figura 2).

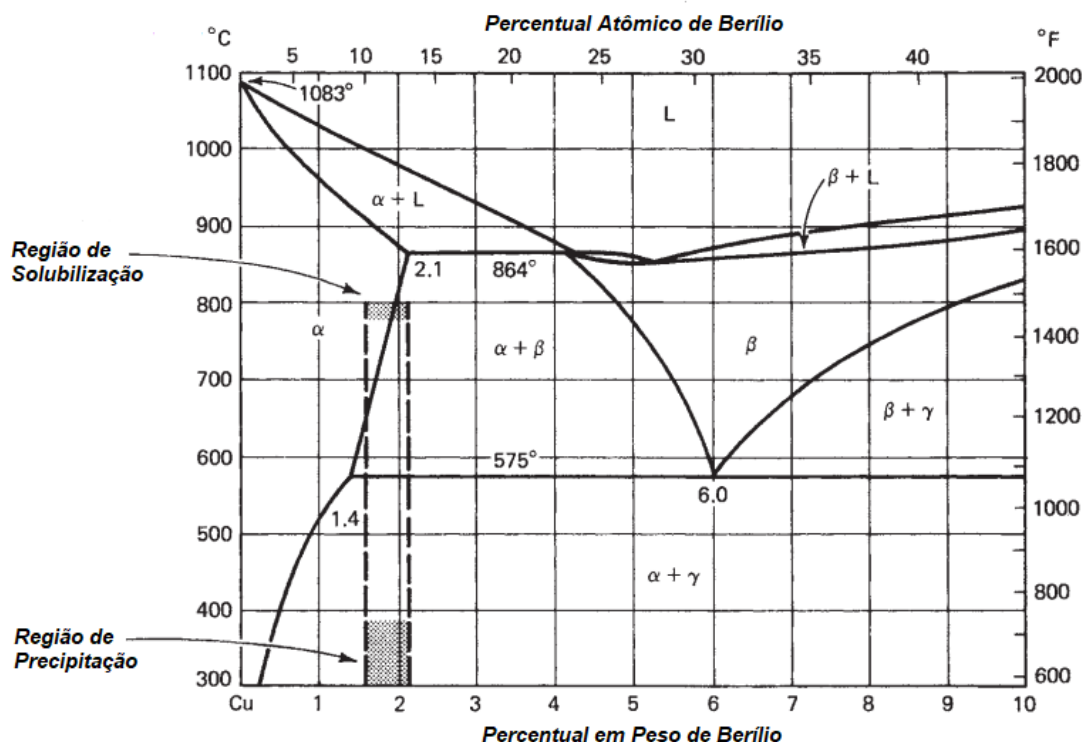


Figura 2. Diagrama de fases cobre-berílio com as regiões de solubilização e precipitação [16].

A temperatura e o tempo de envelhecimento, assim como a quantidade de berílio, têm grande influência sobre as propriedades finais da liga [16]. A Figura 3 mostra a relação entre dureza, temperatura e composição para diferentes tempos de envelhecimento. Esses dados foram obtidos a partir de ligas solubilizadas a 800 °C por 8 min e subsequentemente resfriadas em água. Essas ligas apresentaram dureza antes do tratamento de envelhecimento de aproximadamente 60 HRB.

Como pode ser observado na Figura 3, a máxima dureza para uma liga contendo entre 1,8 e 2,0 % de berílio é alcançada com o envelhecimento a uma temperatura em torno de 345 °C e um tempo entre 3 e 5 h. Se o tempo de envelhecimento for muito elevado, os precipitados se tornam grosseiros e incoerentes com a matriz (fase majoritária) e se concentram principalmente nos contornos de grão, causando perdas de propriedades na liga.

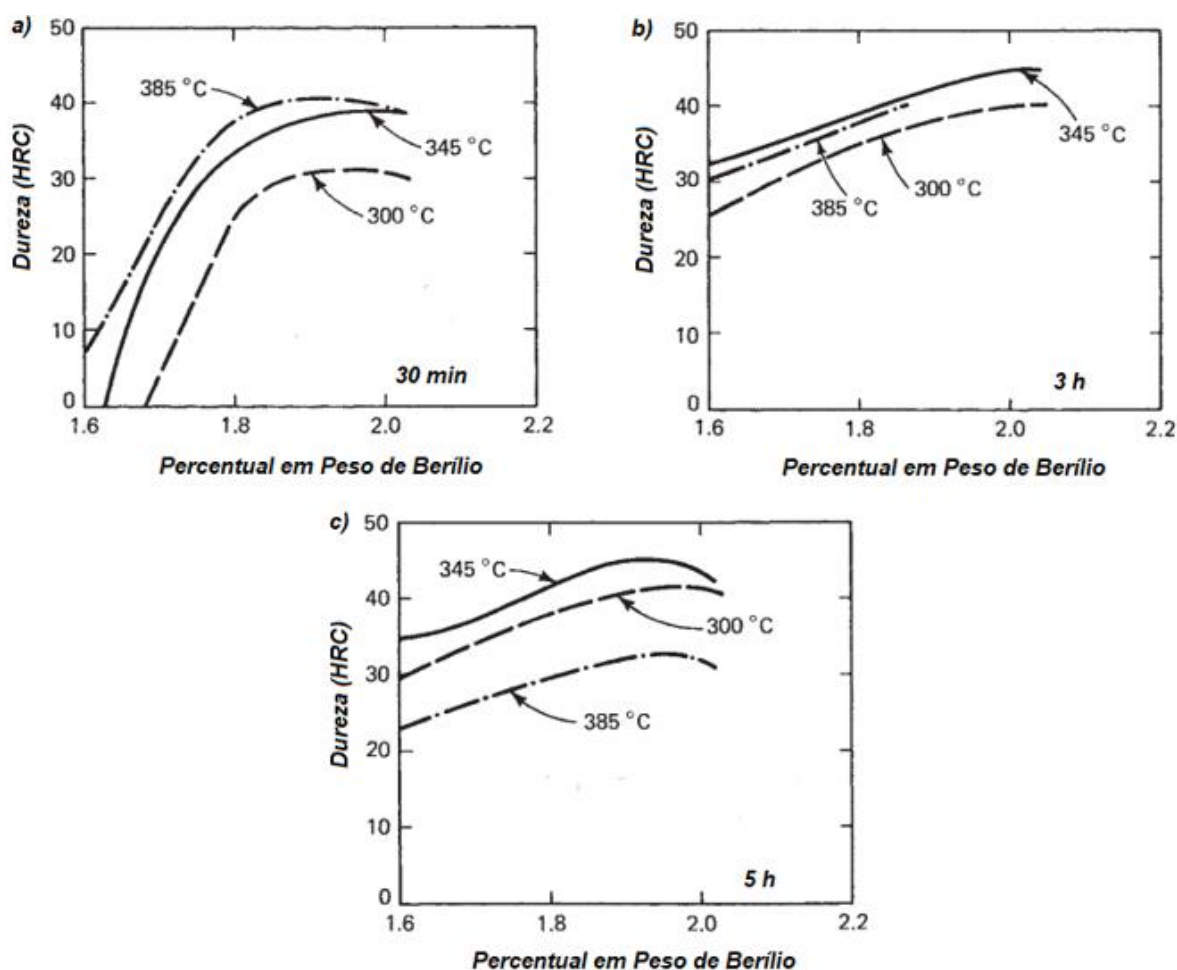


Figura 3. Influência da quantidade de berílio e da temperatura na dureza da liga, para diferentes tempos de envelhecimento, a) 30 min, b) 3 h e c) 5 h [16].

Esse fenômeno é chamado de superenvelhecimento [16] e seus efeitos nas propriedades mecânicas da liga de cobre e berílio C17200 foram estudados por Jen *et al.* [25], onde eles observaram que a precipitação da fase γ inicia a 205 °C, de forma bastante lenta e aumenta com a temperatura. Eles perceberam que a resistência à tração e a tensão de escoamento diminuem significativamente com o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento. Foi observado neste estudo que, com um aumento na temperatura de envelhecimento de 340 para 415 °C e um aumento no tempo de 3 para 5 h, as amostras apresentaram uma redução na resistência à tração de aproximadamente 25 a 30 %. A Figura 4 apresenta a microestrutura de uma liga C17200 envelhecida a 315 °C e a 380 °C por 4 h [26].

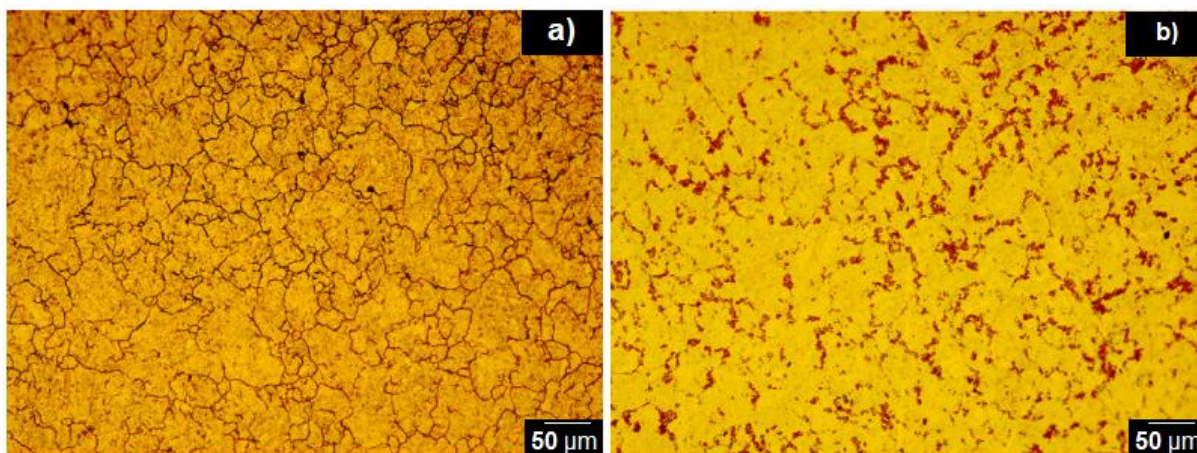


Figura 4. Microestrutura de uma liga C17200 envelhecida a) 315 °C por 4 h e b) 380 °C por 4 h [26].

É possível perceber na Figura 4, que, com um aumento de apenas 65 °C na temperatura de envelhecimento, a microestrutura da liga é fortemente alterada, apresentando a formação de precipitados grosseiros nos contornos de grão.

O endurecimento das ligas de cobre e berílio por envelhecimento é causado pela precipitação da fase γ (composto intermetálico de CuBe), que ocorre de maneira finamente dispersa, onde os precipitados se apresentam como discos com diâmetro entre 200 e 400 átomos e espessura de aproximadamente 50 átomos, sendo muito próximos um dos outros [16]. A Figura 5 apresenta a microestrutura de uma liga de cobre e berílio após tratamento de envelhecimento. O tratamento de endurecimento por precipitação leva à nucleação homogênea das zonas de Guinier-Preston (G-P). À medida que o estágio de precipitação progride, ocorre a seguinte sequência de formação de precipitados a partir das zonas G-P: inicialmente, ocorre a formação de precipitados coerentes metaestáveis γ'' com estrutura tetragonal de corpo centrado [27], seguida pela formação de γ' precipitados com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e terminando com a formação da fase γ , que é uma fase estável com estrutura ccc tipo CsCl [28–30]. Abaixo de cerca de 330 °C, o endurecimento por envelhecimento ocorre quase exclusivamente a partir da formação de precipitados coerentes metaestáveis. Nessa temperatura, ambos os precipitados, metaestáveis e de equilíbrio, são formados e onde o último está concentrado principalmente nos contornos de grão [29]. Outros elementos modificam a sequência de precipitação, o cobalto, por exemplo, impede a nucleação de fase γ [31]. A adição de níquel e cobalto à liga restringe o crescimento de grãos durante o recozimento, estabelecendo uma dispersão de partículas de berílio na matriz [29].

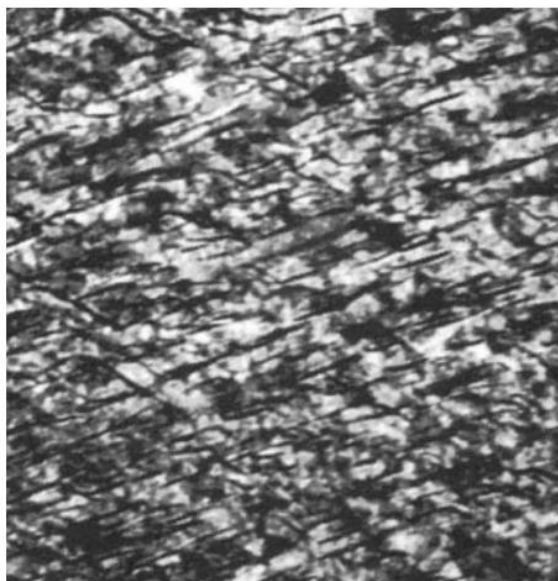


Figura 5. Microestrutura de uma liga de cobre e berílio após tratamento de envelhecimento [16].

A Figura 5 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma liga de cobre e berílio solubilizada a 800 °C, resfriada em água e envelhecida a 350 °C por 4 h (imagem com ampliação de 70.000 vezes) [16]. As linhas escuras são regiões com presença de grande quantidade de precipitados de fase γ , enquanto as regiões mais claras apresentam a matriz de fase α [16].

Nesse contexto, o trabalho a frio em ligas de cobre e berílio é frequentemente utilizado para melhorar a resistência à tração e o limite de escoamento [16,24]. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades mecânicas de uma liga de cobre com 1,9 % de berílio, solubilizada a 800 °C por 8 min e resfriada em água, com e sem envelhecimento, e com e sem trabalho a frio.

Tabela 2. Propriedades mecânicas de uma liga de cobre com 1,9 % de berílio para diferentes tratamentos [24].

Envelhecimento	Trabalho a frio (%)	Dureza	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
Sem envelhecimento	0	61 HRB	255	490	56
Sem envelhecimento	38	100 HRB	740	795	5
Envelhecido a 345 °C por 3 h	0	42 HRC	1160	1290	4
Envelhecido a 345 °C por 3 h	38	42 HRC	1220	1370	3

Como pode ser observado na Tabela 2, para a liga envelhecida, o trabalho a frio aumenta a resistência à tração e a tensão de escoamento sem alterar praticamente a dureza e o percentual de alongamento.

Em relação à recristalização das ligas de cobre e berílio, esta ocorre acima de 500 °C, enquanto o tratamento de envelhecimento é realizado em temperaturas mais baixas (290 a 400 °C), o que indica que esse tratamento pode ser realizado sem alterações na estrutura dos grãos. O efeito do trabalho a frio na resposta ao envelhecimento pode ser observado comparando a Figura 6 com a Figura 3. Na Figura 6, é apresentada a relação entre dureza, temperatura de envelhecimento e percentual de berílio para ligas de cobre e berílio solubilizadas a 800 °C por 10 min, resfriadas em água, laminadas a frio com uma redução de espessura de 40 % e envelhecidas por 3 h. Essas ligas apresentaram dureza antes do tratamento de envelhecimento e após a laminação a frio de aproximadamente 100 HRB.

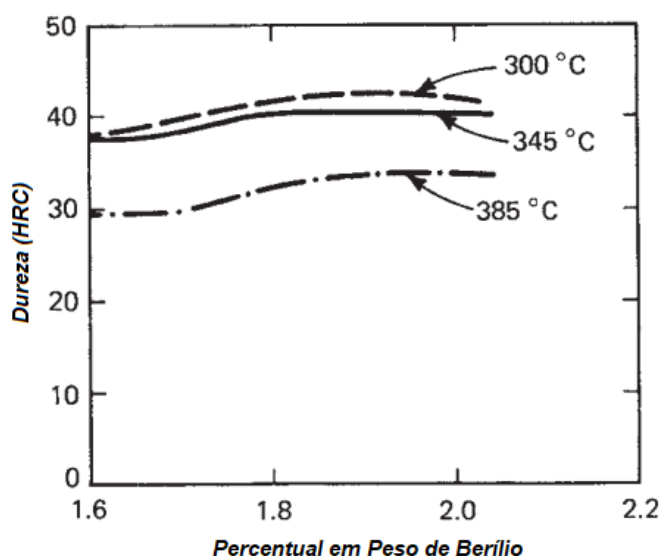


Figura 6. Efeito da temperatura de envelhecimento em função do % de berílio para ligas de cobre e berílio, com trabalho a frio [24].

Além disso, também observa-se na Figura 6, que com a aplicação do trabalho a frio antes do tratamento de envelhecimento, a dureza máxima para ligas de cobre com percentual de berílio entre 1,6 e 2,0 % ocorre a temperaturas mais baixas, em torno de 300 °C, em relação às ligas sem trabalho a frio, que apresentam dureza máxima com temperatura em torno de 345 °C (Figura 3b).

Para o tratamento térmico destas ligas, alguns cuidados devem ser tomados,

entre eles, evitar temperaturas muito elevadas de solubilização, pois pode ocorrer a fusão parcial da liga, evitar a formação de fase β , pois a mesma reduz a quantidade de berílio dissolvido na fase α , a partir da qual precipita a fase γ durante o envelhecimento. A formação de fase β reduz a capacidade de endurecimento da liga e para evitar a sua formação, o resfriamento após a solubilização deve ser rápido. A temperatura de solubilização não deve ser muito baixa, pois também propicia a formação de fase β [16].

3.2.1 Revestimentos em ligas de cobre e berílio

A aplicação de tratamentos térmicos superficiais e de revestimentos é uma prática muito utilizada para aumentar a resistência ao desgaste de moldes de injeção; porém, poucos estudos são dedicados à aplicação dessas técnicas em ligas de cobre e berílio [32]. Entre os principais estudos da aplicação de revestimentos em ligas de cobre e berílio para aumento da resistência ao desgaste, pode-se citar o estudo de Engelmann *et al.* [3], em que foi avaliado o comportamento de 5 tipos de revestimento em três ligas de cobre diferentes. Os resultados deste estudo estão apresentados na Tabela 3.

Para esse estudo, foi fabricado um molde de injeção com várias cavidades. Na região de entrada do polímero no molde, foi colocado um inserto em cada cavidade com material e revestimento diferentes. O desgaste causado pela abrasão do polímero nessa região foi avaliado e como critério de falha, foi utilizada uma profundidade de desgaste de 0,005 mm. Para esse estudo, foi utilizado uma poliamida 6 (PA6) com 33 % de fibra de vidro e as ligas de cobre utilizadas foram: UNS C17200, C17510 e C18000. Adicionalmente, nesse estudo foram também aplicados os aços P20 e H13 tratados termicamente.

Os revestimentos utilizados para as ligas de cobre foram:

- XADC – revestimento comercial de cromo duro modificado;
- TCD – revestimento comercial e cromo duro modificado;
- Cr – cromo duro padrão;
- TiN – nitreto de titânio depositado via PVD;
- NiP – revestimento de níquel químico.

Tabela 3. Resistência ao desgaste para várias combinações de ligas e revestimentos [3].

Liga	Revestimento	Nº de ciclos até a falha
C18000	XADC	635.000
C17200	XADC	512000
C17510	TDC	434.000
C17200	Cr	425.000
H13	-	202.250
C17510	XADC	165.000
C18000	TDC	155.000
C17200	TDC	99.500
C17510	TiN	72.000
C18000	TiN	57.000
C17510	-	55.000
C18000	Cr	54.000
C17200	-	51.333
C17510	Cr	46.500
C17200	NiP	46.500
C18000	-	46.000
P20	-	45.000
C18000	NiP	39.000
C17510	NiP	22.500
C17200	TiN	9.000

- sem revestimento

No estudo, os melhores resultados com relação à resistência ao desgaste foram obtidos com os revestimentos de cromo. Porém, todos os revestimentos de cromo apresentaram deslocamento nas bordas. Os revestimentos de nitreto de titânio não apresentaram bons resultados de resistência ao desgaste. Principalmente, para a liga C17200, os revestimentos de nitreto de titânio apresentaram falha por deslocamento. Os autores atribuíram essa baixa performance à grande diferença de dureza entre o revestimento (84 HRC) e os substratos (máxima 42 HRC do C17200). Embora os revestimentos de níquel químico não tenham apresentado bons resultados de resistência ao desgaste, os mesmos não apresentaram falha por deslocamento.

Alguns autores, como os das referências [9] e [10], propuseram a aplicação de uma camada de NiP entre o substrato de cobre e o revestimento PVD, com o objetivo de melhorar a aderência ao substrato e criar um suporte de carga para o revestimento. Pois segundo Wänstrand *et al.* [33], a principal limitação da aplicação de revestimentos duros como o TiN (PVD) sobre substratos macios como as ligas de cobre, é a falta de capacidade do revestimento de acompanhar as deformações elásticas e plásticas do substrato.

Em outro estudo [9], foram aplicados vários revestimentos PVD sobre uma liga de cobre C18000 com e sem camada intermediária de NiP. Essa liga é composta de cobre e níquel não endurecível por precipitação. Os autores observaram que a aplicação da camada de NiP melhorou a aderência do revestimento PVD e também a resistência ao desgaste.

A técnica de aplicação de uma camada de NiP entre o substrato e o revestimento também foi avaliada em ligas de cobre e berílio por Wilson *et al.* [10]. Nesse estudo, os autores aplicaram revestimentos PVD de CrN e CrAlN nas seguintes ligas C17200 (CuBe), C18000 (CuNi) e C70500 (CuNi), com e sem a aplicação de uma camada intermediária de NiP. Os revestimentos PVD foram realizados a temperaturas entre 400 e 450 °C por 100 min. Já os revestimentos de NiP, estes também foram tratados termicamente antes do revestimento PVD, com o objetivo de aumentar a dureza do mesmo, usando temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C e por tempos de 1 e 2 h. Nesse estudo, a aplicação de uma camada intermediária de NiP também proporcionou uma melhor aderência do revestimento PVD ao substrato e, conseqüentemente, uma maior resistência ao desgaste. Porém, os autores não avaliaram os efeitos desses tratamentos a altas temperaturas nas propriedades mecânicas dos substratos, principalmente, da liga de CuBe C17200. Como discutido anteriormente, essa liga apresenta o fenômeno de superenvelhecimento acima de 250 °C, o que causa alterações microestruturais e perda de propriedades como dureza, módulo de elasticidade e resistência à tração [16].

Em um estudo mais recente [4], tendo como objetivo de aumentar a resistência ao desgaste de ligas de CuBe, foi proposto a deposição de um filme de Ti metálico por *magnetron sputtering*. Esse filme foi então tratado termicamente por termo-difusão a 810 °C por 4 h e envelhecimento a 450 °C por 1 h. O objetivo desse tratamento térmico foi formar compostos intermetálicos de cobre e titânio como, por exemplo, CuTi, CuTi₂, Cu₄Ti e Cu₃Ti₂, e com isso aumentar a dureza do revestimento. Nesse estudo, os autores conseguiram um aumento na resistência ao desgaste de 97 % para as amostras revestidas, o qual segundo eles, foi devido a uma redução do coeficiente de atrito, em que as amostras revestidas apresentaram coeficiente de 0,3, e as amostras sem revestimento, 0,65. Além disso, também foi atribuído como um fator para o aumento da resistência ao desgaste, o aumento na dureza da superfície das amostras revestidas, que apresentaram 528 HV_{0,01},

enquanto as amostras sem revestimento apresentaram dureza de 320 HV_{0,01}. A Figura 7 apresenta os resultados de microdureza obtidos neste estudo.

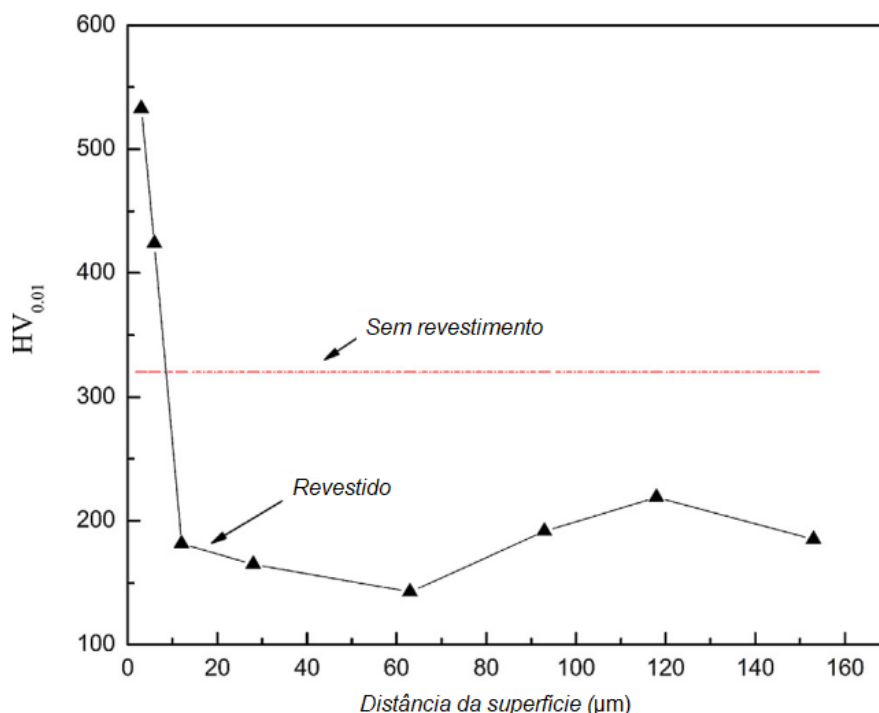


Figura 7. Perfil de microdureza a partir da superfície de amostras de CuBe com e sem revestimento de Ti [4].

Apesar do significativo aumento na resistência ao desgaste obtido com essa técnica de revestimento, fica claro que há perda de propriedades do substrato, como pode ser observado na Figura 7, onde há uma redução na dureza do substrato após aplicação do revestimento.

Outra alternativa para melhorar a resistência ao desgaste da liga C17200 foi testada por Yan *et al.* [5], onde eles realizaram a deposição de um filme de Ti puro por *magnetron sputtering* a 120 °C sobre um substrato de C17200. Após a deposição, foi realizado o tratamento de nitretação a plasma em diferentes temperaturas (650, 700, 750 e 790 °C). Nesse estudo, os autores concluíram que a maior dureza superficial, o menor coeficiente de atrito e a menor taxa de desgaste foram obtidos no processo com a menor temperatura de nitretação (650 °C), onde as amostras apresentaram a maior quantidade de composto Ti₂N. Porém, os autores não realizaram a comparação com amostras sem tratamento. O resultado do ensaio de microdureza desse estudo é apresentado na Figura 8.

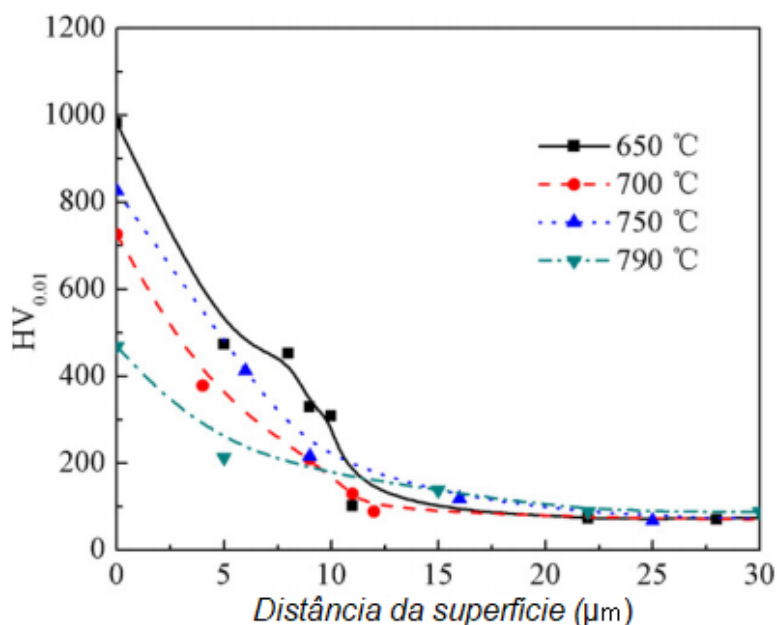


Figura 8. Perfil de microdureza para amostras de C17200 revestidas com Ti e nitretadas a plasma a diferentes temperaturas [5].

Considerando que a liga C17200, após tratamento térmico de envelhecimento, apresenta uma dureza entre 320 e 400 HV, é possível observar na Figura 8 que a dureza do substrato, após esse tratamento, diminui cerca de 68 % a 75 %, para uma dureza de aproximadamente 100 HV. Essa redução da dureza, indica que este tratamento causa alterações significativas na microestrutura e nas propriedades mecânicas do substrato.

No estudo de Liu *et al.* [6], foi utilizado uma técnica um pouco diferente para aumentar a resistência ao desgaste da liga C17200. Eles aplicaram um revestimento de Ti sobre uma liga C17200 por meio de *double glow plasma alloying* a 800 °C por 2 h. Após esse tempo, as amostras foram resfriadas rapidamente com gás Ar, com o objetivo de formar uma solução sólida supersaturada. Após a aplicação do filme de Ti, as amostras foram então nitretadas a plasma a 600 °C por 10 h, com o objetivo de formar os compostos TiN e Ti₂N na superfície. Esse tratamento de nitretação a plasma teve, também, o objetivo de servir como um tratamento de envelhecimento, para tentar minimizar a perda de propriedades do substrato. Porém, como já citado anteriormente, a temperatura de envelhecimento para as ligas de CuBe exerce uma importante influência sobre as propriedades da liga. Além disso, os autores também observaram uma redução no módulo de elasticidade do substrato de mais de 25 %, passando de 127 GPa (amostras sem o tratamento) para 95 GPa, (amostras com o

tratamento). Essa redução do módulo de elasticidade pode ser atribuída à alta temperatura de envelhecimento, que, neste caso, foi realizado durante a nitretação a plasma a 600 °C. Apesar da redução de propriedade do substrato, os autores afirmam que houve, após a aplicação desse tratamento, uma redução na taxa de desgaste de aproximadamente 81 %. Eles atribuem esse ganho em resistência ao desgaste, à redução do coeficiente de atrito de 0,6 para menos de 0,2.

Outro estudo, realizado com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste da liga C17200, foi conduzido por Zhu *et al.* [7], no qual eles realizaram também a deposição de um filme de Ti por *magnetron sputtering*, seguido de nitretação à plasma em 750 °C por diferentes tempos (4, 6 e 8 h). Nesse estudo, foi avaliada a influência do tempo de nitretação na composição e estrutura dos compostos formados na camada de revestimento. Os resultados obtidos apresentaram um aumento na resistência ao desgaste e uma redução no coeficiente de atrito após a aplicação do revestimento, sendo que os melhores resultados foram obtidos com o tempo de nitretação de 6 h. Porém, novamente, as propriedades do substrato foram fortemente alteradas, como é possível observar na Figura 9, onde são apresentados os resultados de microdureza deste estudo.

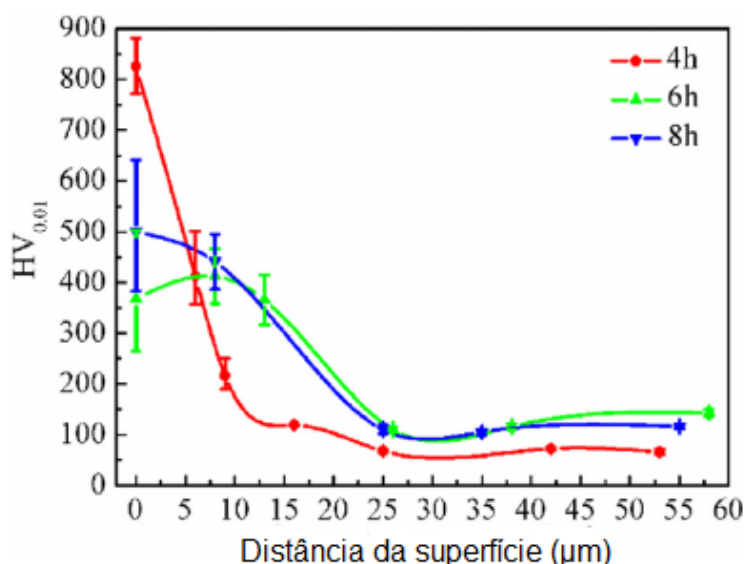


Figura 9. Perfil de microdureza para amostras de C17200 revestidas com Ti e nitretadas a plasma a 750 °C com diferentes tempos (4, 6 e 8 h) [7].

Como pode ser observado na Figura 9, a dureza do substrato ficou abaixo de 200 HV, indicando claramente a perda de propriedades do substrato.

Adicionalmente, Zhu *et al.* [8] também estudaram o efeito da deposição sobre a liga C17200 de um filme com um gradiente de concentração de Cu e Ti produzido por *dual magnetron sputtering* e após nitretado a 650 °C. Nesse estudo, mais uma vez, foi obtido um aumento na resistência ao desgaste e redução do coeficiente de atrito para as amostras revestidas. Os resultados de microdureza podem ser vistos na Figura 10.

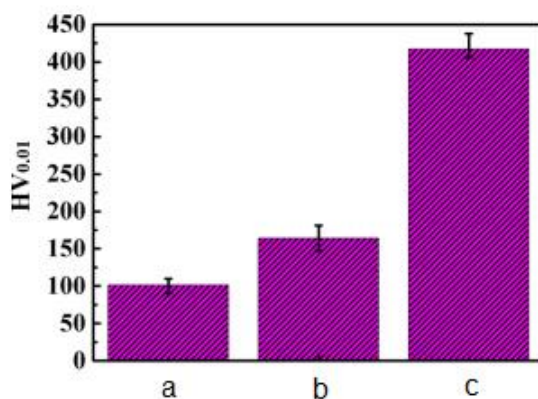


Figura 10. Microdureza para amostras de: a) Substrato de C17200 b) revestidas com filme CuTi e c) revestidas com filme CuTi e nitretadas a plasma a 650 °C [8].

Outra vez, fica evidenciada a redução de dureza no substrato. Como pode ser observado na figura, a dureza do substrato ficou em torno de 100 HV após a aplicação desse tratamento, enquanto a liga C17200 envelhecida adequadamente apresenta dureza entre 320 e 400 HV.

3.3 REVESTIMENTOS DE NiP

3.3.1 Histórico

Em 1911 Breteau descobriu que a reação de redução do íon níquel a níquel metálico, em solução contendo hipofosfito de níquel, aquecida a 100 °C, é autocatalítica. Ele percebeu ainda que o níquel metálico obtido continha fósforo.

O primeiro revestimento de níquel por redução química foi desenvolvido por Brenner e Riddell nos anos de 1940 [34]. Brenner, com o objetivo de eliminar a oxidação dos constituintes do banho de níquel eletrolítico, resolveu pesquisar a influência da adição de agentes redutores a esses banhos. Em sua pesquisa, ele percebeu que quando adicionado hipofosfito de sódio ao banho eletrolítico, a massa

de níquel metálico depositado era maior que a prevista pela lei de Faraday, concluindo com isso, que nesse processo há deposição sem aplicação de corrente elétrica externa [35]. Esse processo desenvolvido por Brenner e Riddell, inicialmente não encontrou aplicação industrial, devido ao descontrole da deposição que ocorria de maneira não uniforme [36].

Os revestimentos de níquel químico, também chamados de autocatalíticos, são aplicados nas mais diversas áreas, por exemplo, na indústria química, petroquímica, automotiva, aeroespacial, entre outras. As principais características desses revestimentos são: a resistência à corrosão e a resistência ao desgaste. Esses revestimentos também apresentam uma excelente capacidade de reproduzir a superfície do substrato, proporcionando uma boa aplicação em peças de geometria complexa com cantos agudos e furos profundos [12].

3.3.2 Processo de deposição

O banho utilizado no processo de deposição é composto por: elemento fonte de íons metálicos, agente redutor, agente complexante, estabilizador, entre outros componentes. Por meio de um processo de transferência de cargas, os íons metálicos são atraídos para a superfície do substrato onde se depositam [12].

Em banhos comerciais de NiP, o agente redutor mais comum é o hipofosfito de sódio [37] e o mecanismo mais aceito para explicar a deposição do revestimento de NiP utilizando como agente redutor o hipofosfito de sódio é apresentado na Equação 1 [37].

Equação 1



Os agentes complexantes exercem três funções principais no banho: evitar que o pH da solução decresça rapidamente; impedir a precipitação de sais de Ni; reduzir a presença de íons de Ni livres pela formação de complexos metaestáveis. Os agentes complexantes influenciam também nos mecanismos de reação e na taxa de deposição. Geralmente, os agentes complexantes apresentam uma concentração ótima em relação à taxa de deposição, valores abaixo ou acima desta concentração diminuem a taxa de deposição [38]. Os agentes complexantes podem ainda alterar as propriedades do revestimento, como, por exemplo, a resistência à corrosão e a microdureza [39].

Adicionalmente, agentes surfactantes também podem ser adicionados ao banho para melhorar as propriedades do revestimento, como, por exemplo, melhorar o acabamento superficial e aumentar a microdureza do revestimento [40].

3.3.3 Tipos de revestimento

Os revestimentos de níquel autocatalíticos podem ser subdivididos em 4 tipos: metálicos puros, com ligas, com poli-ligas e compósitos [12].

A adição de elementos de liga nos revestimentos de níquel autocatalítico proporcionam alterações nas propriedades mecânicas, tribológicas e químicas desses revestimentos. As ligas de níquel mais utilizadas para revestimentos são: as binárias como NiP [41,42] e NiB [43,44]; as ternárias como NiPB [45,46], NiWP [41,45,47], NiCuP [47,48], NiCoP [49,50], NiPSn [51]; e a liga quaternária NiWCuP [47].

Outra forma de melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos de níquel autocatalítico é por meio da adição de partículas com propriedades específicas, como, por exemplo, partículas autolubrificante (WS_2 , MoS_2) [52,53], antiaderente (PTFE) [54] e de alta dureza (ZrO_2 , SiC) [55,56], entre outras.

3.3.4 Microestrutura dos revestimentos de NiP

Os revestimentos de NiP sem tratamento térmico são constituídos por fases metaestáveis, contendo tanto estruturas microcristalinas como estruturas amorfas

[57]. Sendo que essa estrutura depende do teor de fósforo e os revestimentos apresentam estrutura amorfa, geralmente para teores de fósforo acima de 8,5 % [58]. A Figura 11 apresenta o diagrama de fases metaestáveis do NiP.

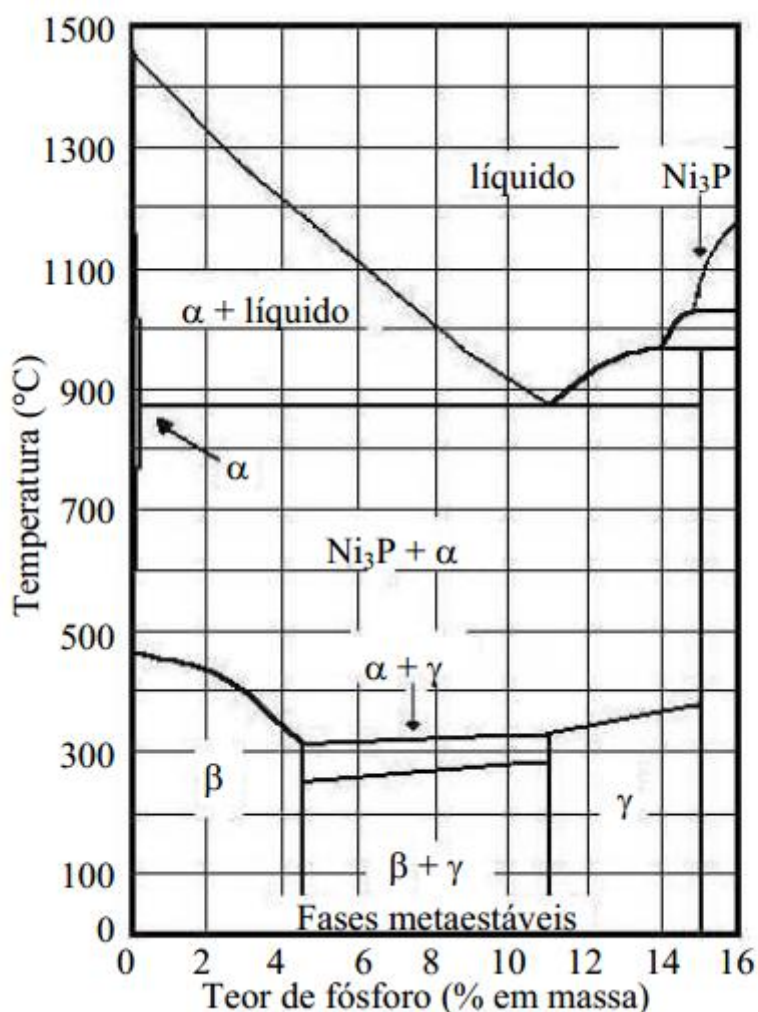


Figura 11 - Diagrama de fases metaestáveis do sistema NiP [59].

Segundo Duncan [59], os revestimentos de NiP apresentam duas fases metaestáveis: a fase β , constituída de uma solução sólida cristalina de fósforo em uma matriz de níquel, que contém até 4,5 % de P e está presente em temperaturas entre 300 °C e 460 °C; e a fase γ , que se apresenta com uma estrutura amorfa, com teores de fósforo entre 11 % e 15 % e está presente em temperaturas entre 340 °C e 380 °C. Já para teores de fósforo entre aproximadamente 4,5 % e 11 %, a liga é composta por uma mistura de fases β e γ [59]. Sendo que os limites superiores de temperatura das fases metaestáveis são definidos por reações de decomposição dessas fases, causando alterações microestruturais e alterações de propriedades mecânicas, químicas e tribológicas. Nas regiões de fases puras (β e γ), ocorre a

reação de decomposição dessas fases metaestáveis nas fases estáveis (α -Ni e Ni_3P). Já na região onde existe a mistura das duas fases metaestáveis (β e γ), ocorre uma reação de decomposição em torno de 250 °C e 290 °C, onde a fase β se transforma em fase α -Ni que se precipita na forma de finas partículas. Quando a temperatura atinge os valores 330 °C e 460 °C, a fase α e a fase γ remanescentes se transformam nas fases estáveis (α -Ni e Ni_3P) [60].

3.3.5 Propriedades mecânicas dos revestimentos de NiP

As propriedades mecânicas dos revestimentos de NiP são influenciadas principalmente pelo teor de fósforo do revestimento e pelo tratamento térmico aplicado.

A dureza e a ductilidade dos revestimentos são propriedades importantes. Em algumas aplicações é necessário que o revestimento apresente maior dureza, enquanto em outras é necessário que o mesmo apresente maior ductilidade. Os efeitos do teor de fósforo sobre a dureza e a ductilidade dos revestimentos de NiP sem tratamento térmico estão apresentados na Figura 12 e na Figura 13, respectivamente.

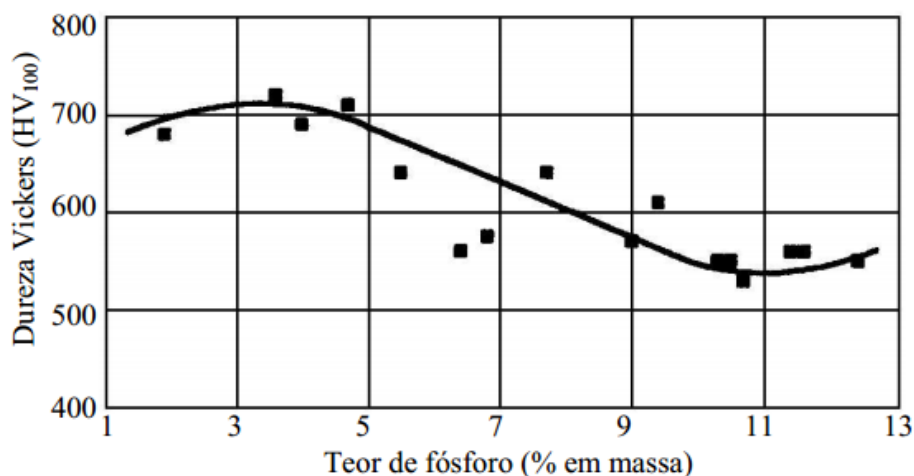


Figura 12 - Efeito do teor de fósforo sobre a dureza do revestimento de NiP sem tratamento térmico [59].

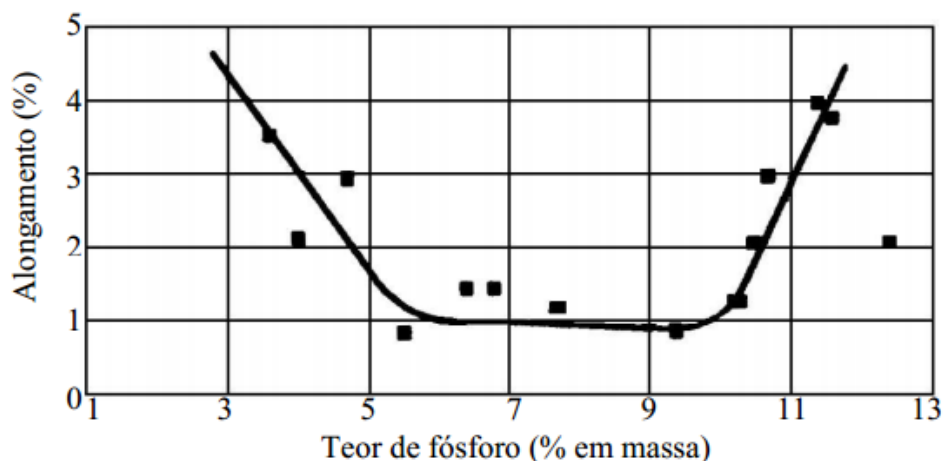


Figura 13 - Efeito do teor de fósforo sobre a ductilidade do revestimento de NiP sem tratamento térmico [59].

De acordo com a Figura 12, é possível observar que a maior dureza é obtida com teores de fósforo abaixo de 5 %. Já com relação à ductilidade, é possível observar na Figura 13 que para valores entre 3 % e 5 % essa propriedade diminui, enquanto que para valores entre 6 % e, aproximadamente, 9 % a ductilidade se mantém quase constante e volta a aumentar para valores acima de 9 % [59]. Lembrando que para os valores inferiores a 4,5 %, o revestimento de níquel é constituído apenas de fase β , e já para valores entre 4,5 % e 11 %, o revestimento é constituído por uma mistura de fase β e fase γ , e finalmente para valores acima de 11 %, o revestimento é constituído de apenas fase γ . Pode-se concluir, por meio da análise da Figura 13, que os revestimentos constituídos por uma única fase (tanto fase β como fase γ) apresentam maior ductilidade [59].

O tratamento térmico dos revestimentos de NiP exerce forte influência sobre a morfologia e as propriedades do mesmo [61]. O tratamento térmico mais utilizado na indústria, para os revestimentos de NiP, consiste em aquecer o componente revestido a uma temperatura de 400 °C durante uma hora [62]. Esse tratamento resulta na máxima dureza que pode ser alcançada no revestimento, como pode ser vista na Figura 14, que apresenta os resultados de microdureza para um revestimento de NiP com teor de fósforo entre 10 % e 11 % e espessura entre 22 μm e 25 μm em função da temperatura para um tempo de tratamento de 1 h.

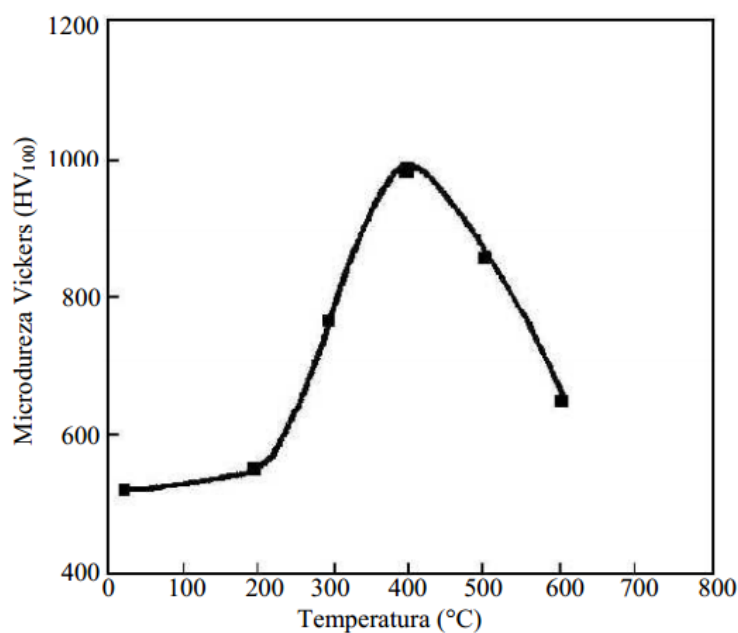


Figura 14 - Efeito da temperatura de tratamento térmico de um revestimento de NiP sobre a microdureza [45].

Este aumento na dureza é resultado da cristalização do níquel e da precipitação de partículas da fase Ni_3P . Uma vez que tratamentos com temperaturas e tempos mais elevados favorecem o crescimento de grão do níquel e o crescimento dos precipitados de Ni_3P e com isso, ocorre a diminuição da dureza [12,45].

A resistência ao desgaste é outra propriedade importante dos revestimentos de NiP, e nem sempre essa propriedade tribológica está diretamente relacionada com a dureza. Em alguns casos, revestimentos de menor dureza apresentam melhor resistência ao desgaste que revestimentos mais duros [60]. Segundo Duncan [63], o teor de fósforo exerce forte influência sobre a resistência ao desgaste dos revestimentos de NiP. A Figura 15 apresenta a resistência à abrasão do revestimento de NiP sem tratamento térmico.

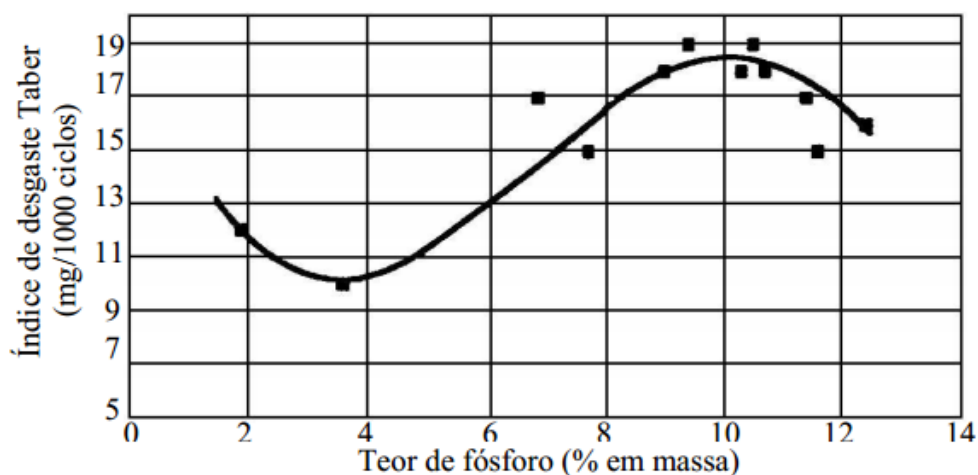


Figura 15 - Efeito do teor de fósforo sobre a resistência a abrasão de revestimentos de NiP sem tratamento térmico [59].

De acordo com a Figura 15, pode ser observado que os maiores valores de resistência à abrasão são obtidos com revestimentos com altos teores de fósforo (em torno de 10 %). Como mencionado anteriormente, as maiores durezas são obtidas com valores abaixo de 5 % de teor de fósforo (Figura 12), o que comprova que nesse caso não houve uma relação direta entre dureza e resistência à abrasão.

Os resultados da resistência à tração dos revestimentos de NiP para diferentes teores de fósforo estão apresentados na Figura 16.

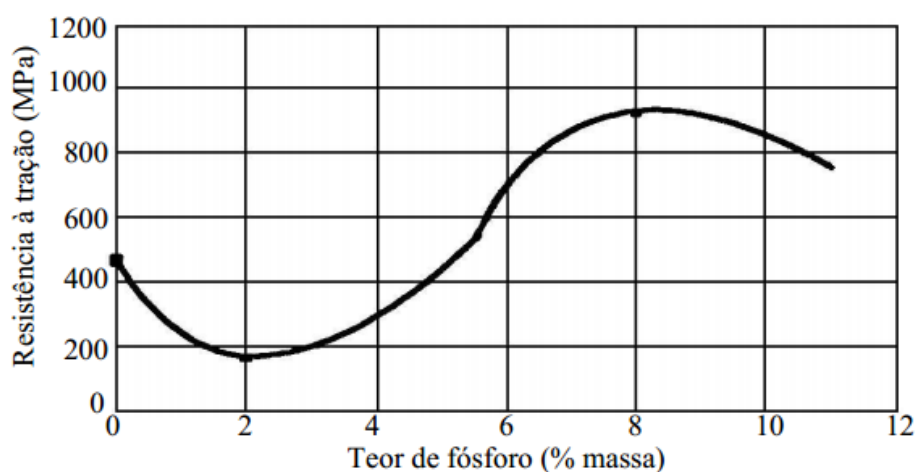


Figura 16 - Efeito do teor de fósforo sobre a resistência à tração para revestimentos de NiP sem tratamento térmico [59].

A influência do teor de fósforo na resistência à tração é similar à influência na resistência ao desgaste, como pode ser observado quando comparam-se a

Figura 15 e a Figura 16 [59]. Pode ser observado, também, que o valor máximo de resistência à tração é obtido com teor de fósforo de 8 %.

Em outro estudo [13], foi observado uma redução no desgaste de amostras de aço AISI 1020 com a aplicação de revestimentos de NiP (6,7 % de fósforo), seguido de tratamento térmico a 400 °C por 1 h e a 260 °C por 25 h. A Figura 17 apresenta os resultados de resistência ao desgaste [13].

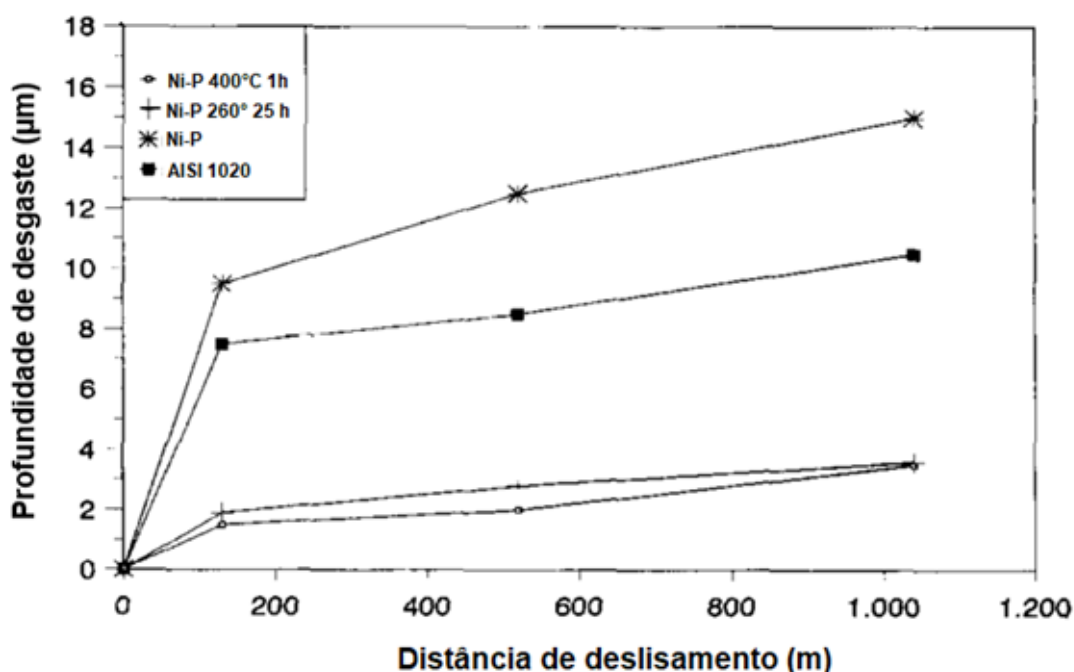


Figura 17 – Resistência ao desgaste para revestimentos de NiP tratados termicamente [13].

3.4 TRIBOLOGIA

A tribologia é a ciência que estuda os fenômenos de desgaste, atrito e lubrificação, sendo que a palavra é a combinação das palavras de origem grega “tribos” que significa roçar, friccionar, esfregar e “logos” que significa estudo [64,65].

Neste trabalho, o foco principal da parte tribológica está na avaliação do desgaste abrasivo; portanto, o enfoque maior dentro da parte de revisão de literatura será em relação a esse fenômeno. Não fazem parte do escopo deste trabalho os estudos dos mecanismos de desgaste por deslizamento e também tribo-químicos, que são mecanismos que ocorrem comumente em moldes de injeção, e são responsáveis também pela deterioração dessas ferramentas.

O desgaste causa grandes perdas de materiais e de desempenho mecânico

de componentes e sua redução pode gerar economia considerável [66], sendo que sua definição é dada pela norma ASTM G77-91: “o *dano em uma superfície sólida, geralmente, envolvendo perda progressiva de massa, devido ao movimento relativo entre a superfície e outro material ou materiais em contato*”.

Com relação à classificação do desgaste, o mesmo pode ser classificado de três modos:

- De acordo com as características dos danos, por exemplo, sulcamento, riscamento, lascamento, cavaco, polimento, fissuras ou trincas, entre outros;
- Pelos mecanismos causadores do desgaste, por exemplo, adesão, abrasão, delaminação e oxidação;

Ou pelas condições em que o desgaste ocorreu, por exemplo, desgaste lubrificado ou não lubrificado, desgaste por deslizamento, desgaste por rolamento, entre outros [67].

Já norma DIN 50320 (1979) define os mecanismos de desgaste como:

- Adesão: Formação de junções interfaciais devido às altas pressões localizadas nas asperezas, e posterior rompimento dessas junções.
- Abrasão: Remoção de material por sulcamento, corte, fadiga e trincamento.
- Fadiga: Formação de trincas subsuperficiais em regiões da superfície devido a tensões cíclicas, que resultam na separação de material.
- Reação triboquímica: Formação de produtos de reação química entre os componentes do tribossistema.

Estes mecanismos estão ilustrados na Figura 18, segundo a norma DIN 50320 (1979).

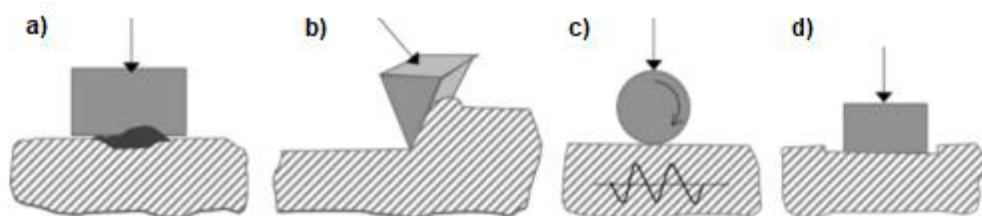


Figura 18 – Quatro principais mecanismos de desgaste: a) desgaste adesivo, b) desgaste abrasivo, c) fadiga de contato e d) reação triboquímica. Adaptado de DIN 50320, 1979.

3.4.1 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo pode ser definido como a remoção de material causado por corte ou arrancamento, devido à penetração de partículas duras presentes na interface entre superfícies de contato [64]. Essas partículas duras podem encontrar-se livres entre as superfícies ou engastadas em uma ou nas duas superfícies de contato. O desgaste também pode ocorrer sem a presença de partículas, neste caso, causado pela penetração das protuberâncias duras de uma superfície na outra [68].

Adicionalmente, segundo Hutchings e Shipway [69], o desgaste abrasivo pode ser classificado como:

- Desgaste abrasivo a 2 corpos: quando causado pelas asperezas duras ou partículas duras engastadas nas superfícies de contato;
- Desgaste abrasivo a 3 corpos: quando causado por partículas abrasivas livres entre as superfícies de contato.

A Figura 19 apresenta a classificação do desgaste abrasivo.

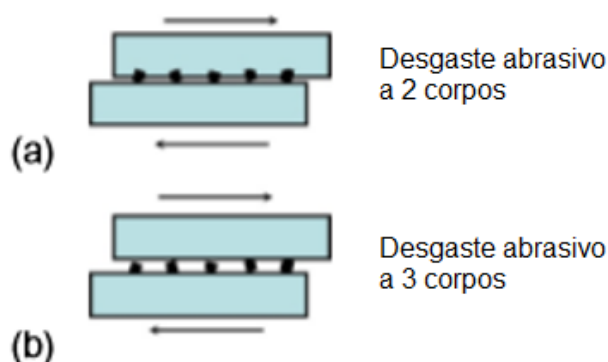


Figura 19 – Classificação do desgaste abrasivo: a) desgaste abrasivo a 2 corpos, b) desgaste abrasivo a 3 corpos, adaptado de [69].

O desgaste abrasivo pode ser ainda classificado em severo ou moderado. Essa característica do desgaste está relacionada com a razão entre as durezas do abrasivo e da superfície de desgaste [70]. A Figura 20 apresenta um gráfico com a relação entre a taxa de desgaste e a razão entre a dureza do abrasivo e a dureza do material desgastado, indicando as regiões de desgaste severo e desgaste moderado.

Outras características das partículas abrasivas que também influenciam a

taxa de desgaste, além da dureza, são: o tamanho, a forma, a tenacidade à fratura e o ângulo de ataque [71].

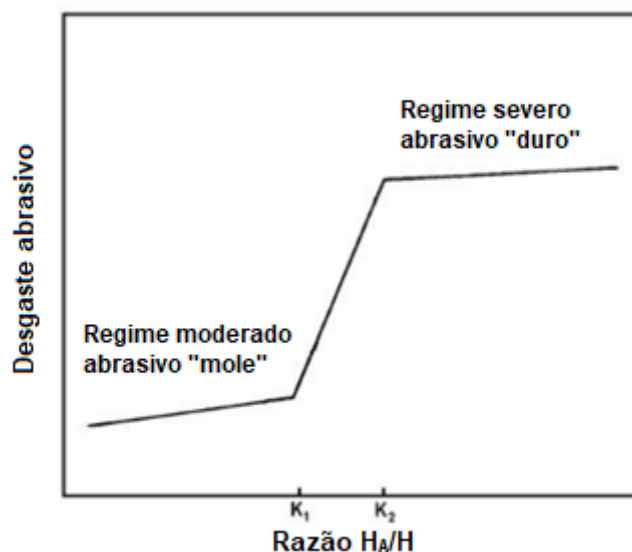


Figura 20 – Relação entre a taxa de desgaste e a razão entre a dureza do abrasivo e a dureza do material desgastado adaptado de [70].

Os mecanismos de desgaste abrasivo podem ser divididos em microsulcamento, microcorte e microtrincamento [64,68,69] e são visualizados na Figura 21.

Mais especificamente, o microsulcamento (Figura 21a) ocorre quando o material escoou abaixo da partícula abrasiva formando ondulações laterais e uma proa à frente, devido à deformação plástica, e, neste caso, não ocorre a remoção de material. Embora a ação de uma partícula abrasiva não cause remoção de material por microsulcamento, a ação de várias partículas atuando simultaneamente sobre a mesma superfície pode causar o deslocamento de material das bordas, de um lado para o outro, sucessivamente, provocando o arrancamento e a remoção de material por fadiga de baixo ciclo [64].

Já no mecanismo de microcorte (Figura 21c), o desgaste é causado pelas pontas abrasivas com grande ângulo de ataque que abrem ranhuras e causam a remoção do material na forma de resíduos descontínuos em forma de fita à frente da partícula abrasiva, semelhante a uma operação de usinagem. Este processo causa geralmente a remoção significativa de material [68].

Finalmente, o mecanismo de microtrincamento (Figura 21d) é caracterizado pela formação e propagação de trincas nas laterais das trilhas de desgaste. Nesse caso, as trincas se propagam até que ocorra a remoção de grandes fragmentos de

material, apresentando características de uma fratura frágil [64].

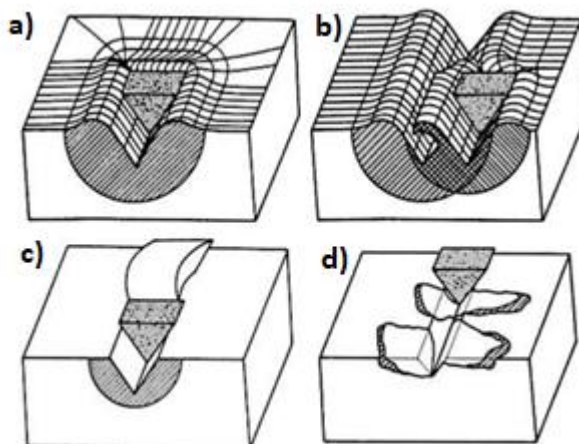


Figura 21 – Principais mecanismos de desgaste abrasivo: a) microsulcamento, b) interação de microsulcos (microfadiga), c) microcorte e d) microtrincamento [64].

É comum em situações de desgaste abrasivo que os mecanismos de desgaste atuem em conjunto, principalmente os mecanismos que envolvem deformação plástica como o microsulcamento e o microcorte. Nesses casos, ocorre a remoção de material, tanto pela formação de cavacos, como pela formação de cristas laterais. Sendo que a proporção de material que é removida por microcorte ou por microsulcamento está relacionada com o ângulo de ataque da partícula abrasiva, conforme demonstrado na Figura 22 [64].

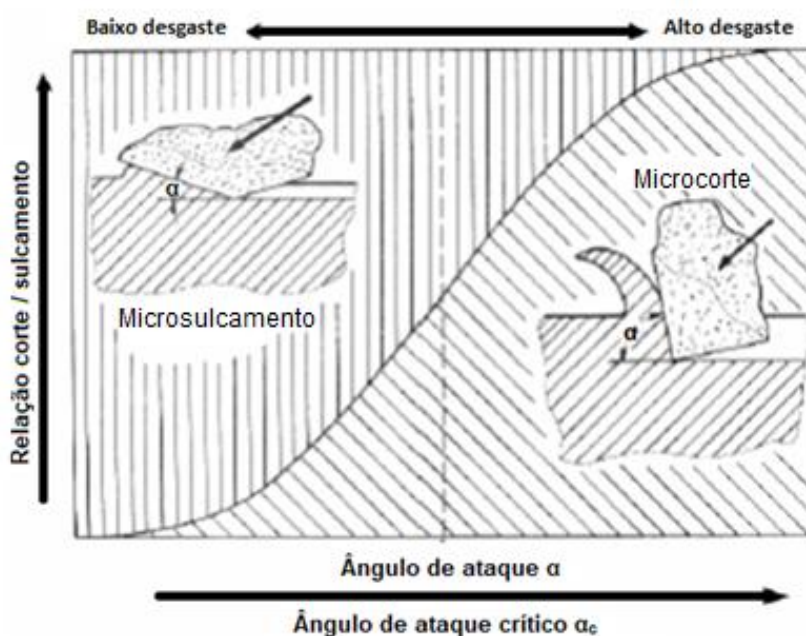


Figura 22 – Taxa de desgaste em função do ângulo de ataque. Adaptado de [64].

Os mecanismos descritos acima ocorrem quando as partículas abrasivas deslizam entre as superfícies de contato e os mesmos são característicos do desgaste abrasivo por riscamento. Porém, é comum ocorrer o desgaste abrasivo por rolamento, caracterizado quando as partículas abrasivas se encontram livres e rolam entre as superfícies de contato. A Figura 23 apresenta uma ilustração desses dois mecanismos.

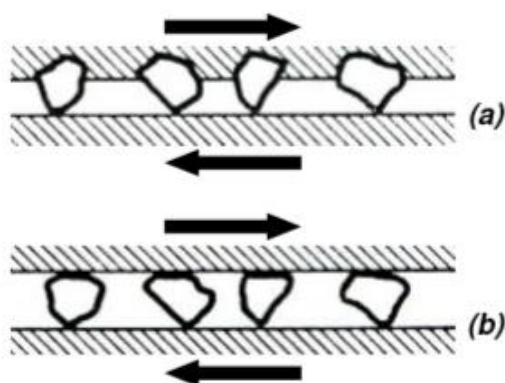


Figura 23 – Mecanismos de desgaste em função do movimento das partículas: a) desgaste abrasivo por riscamento e b) desgaste abrasivo por rolamento [69].

No mecanismo de rolamento ocorre a formação de microindentações, como pode ser visto na Figura 24, causando a deformação plástica e o deslocamento de material nas laterais da indentação. A perda de massa nesse mecanismo se dá quando ocorrem microindentações sucessivas, semelhante à perda de massa por microsulcamento.

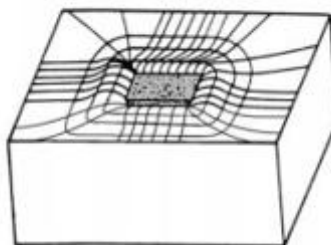


Figura 24 – Microindentação [64].

3.4.2 Microabrasão

Os desgastes microabrasivo e abrasivo podem ser diferenciados por meio de alguns parâmetros como, por exemplo, o coeficiente de desgaste e o tamanho médio das partículas abrasivas.

O coeficiente de desgaste para o desgaste microabrasivo varia entre 1×10^{-6} e $2,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ [72–74], já para o desgaste abrasivo, o coeficiente de desgaste varia entre 1×10^{-2} e $1,2 \times 10^{-1} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ [69].

Em relação ao tamanho médio das partículas abrasivas, o desgaste microabrasivo é caracterizado pela presença de partículas com tamanhos micrométricos, podendo variar de 3 a 6 μm [75]. Já o desgaste abrasivo, este é caracterizado pela presença de partículas abrasivas maiores, da ordem de 50 a 250 μm [69].

Um método muito utilizado para avaliação do desgaste microabrasivo é o ensaio por esfera rotativa, *Micro-scale abrasive wear test*, ou também conhecido como *Ball-cratering abrasion test*. Este método foi desenvolvido por Rutherford e Hutchings em 1996 e consiste, basicamente, em apoiar uma esfera rotativa sobre um corpo de prova com uma carga conhecida e velocidade de rotação controlada. Além disso, entre as superfícies da esfera e do corpo de prova, é introduzida uma suspensão com partículas abrasivas.

Existem duas configurações principais de equipamento utilizadas, uma consiste na rotação de uma esfera livre e a outra utiliza uma esfera fixa, como mostrada na Figura 25.

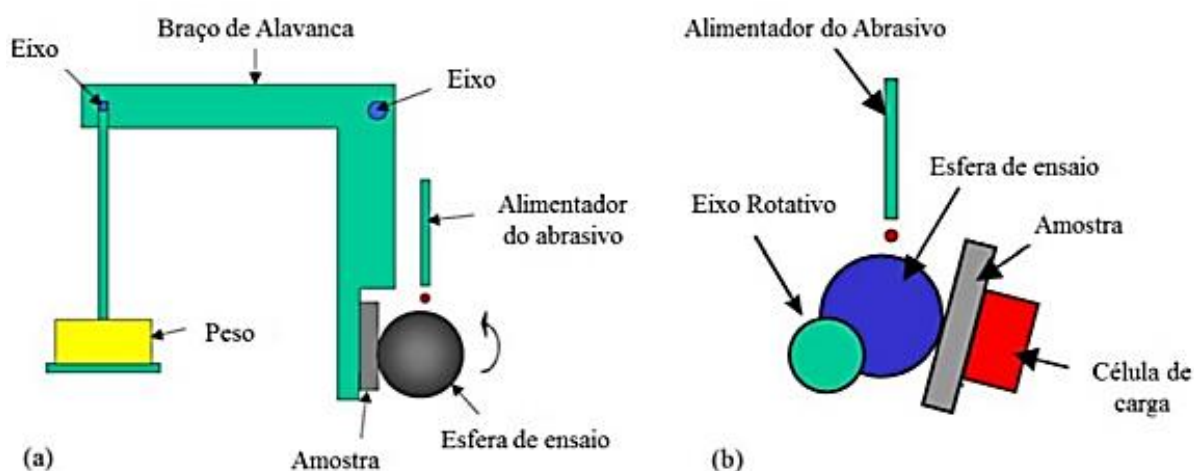


Figura 25 – Configuração dos dois tipos principais de equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa: a) esfera fixa e b) esfera livre [76].

O desgaste gerado neste ensaio cria uma concavidade no corpo de prova, também chamada de cratera, a qual pode apresentar forma circular ou elíptica. Sendo que para a realização dos cálculos para obtenção do coeficiente de desgaste é necessário considerar alguns fatores, como, por exemplo, se a amostra possui revestimento, e caso possua, é necessário avaliar se houve a perfuração do revestimento ou não [77,78].

Nesse contexto, podem ser utilizadas as seguintes grandezas geométricas para os cálculos do coeficiente de desgaste (ver Figura 26): diâmetro da cratera (d), profundidade da cratera (h) e volume de material removido (V).

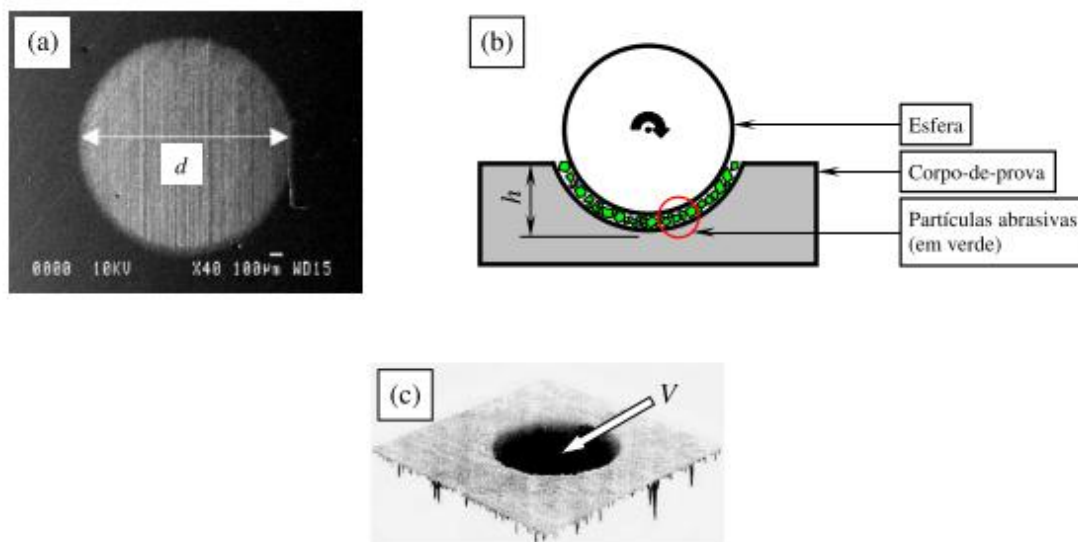


Figura 26 – Imagem de crateras de desgaste indicando as grandezas geométricas: (a) Diâmetro - d , (b) Profundidade - h e (c) Volume - V [79].

Abaixo são apresentadas as equações para o cálculo do coeficiente (k) de desgaste de materiais sem revestimento ou sem a perfuração do revestimento utilizando diversos parâmetros.

Cálculo utilizando o diâmetro da cratera [80]:

Equação 2

$$k = \frac{\pi b^4}{64RFL}$$

Onde:

k - Coeficiente de desgaste ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)

b - Diâmetro da cratera (mm)

L - Distância percorrida pela esfera sobre a amostra (mm)

R - Raio da esfera (mm)

F - Força normal atuando sobre a esfera (N)

Cálculo utilizando a profundidade da cratera [78]:

Equação 3

$$k = \frac{\pi R h^2}{FL}$$

Onde:

k - Coeficiente de desgaste ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)

R - Raio da esfera (mm)

L - Distância percorrida pela esfera sobre a amostra (mm)

h - Profundidade da cratera (mm)

F - Força normal atuando sobre a esfera (N)

Cálculo utilizando o volume de material removido [81]:

Equação 4

$$k = \frac{V}{FL}$$

Onde:

k - Coeficiente de desgaste ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)

V - Volume de material removido (mm^3)

L - Distância percorrida pela esfera sobre a amostra (mm)

F - Força normal atuando sobre a esfera (N)

Nos casos onde ocorre a perfuração do revestimento os cálculos para o coeficiente de desgaste do revestimento (k_c) podem ser realizados conforme abaixo:

Cálculo utilizando a profundidade da cratera [78]:

Equação 5

$$k_c = \frac{\pi R(h - h_c)^2}{FL}$$

Onde:

k_c - Coeficiente de desgaste do revestimento ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)

R - Raio da esfera (mm)

L - Distância percorrida pela esfera sobre a amostra (mm)

h - Profundidade da cratera (mm)

h_c - Espessura do revestimento (mm)

F - Força normal atuando sobre a esfera (N)

Finalmente, a k_c é utilizada para calcular a distância percorrida pela esfera sobre a amostra para o equipamento de esfera livre.

Equação 6

$$L = \frac{\pi R' N d}{\sqrt{\frac{d^2}{4} - \frac{R''^2}{4}}}$$

Onde:

L - Distância percorrida pela esfera sobre a amostra (mm)

R' - Raio do eixo de giro (mm)

N - Número de voltas dadas durante o ensaio pelo eixo R'

d - Diâmetro da esfera (mm)

R'' - Largura do chanfro no eixo sobre a qual a esfera fica apoiada (mm)

Com relação aos mecanismos de desgaste para o ensaio de microabrasão, existem três tipos mais comuns: por riscamento, no qual as partículas abrasivas estão fixas e riscam a amostra; por rolamento, onde as partículas estão livres e rolam sobre a amostra criando microindentações; ou misto, quando os dois primeiros mecanismos atuam simultaneamente.

A Figura 27 apresenta uma imagem típica de uma amostra com desgaste microabrasivo por riscamento [74]. Já a Figura 28, apresenta uma imagem de um corpo de prova que sofreu desgaste por rolamento durante um ensaio de desgaste

microabrasivo.

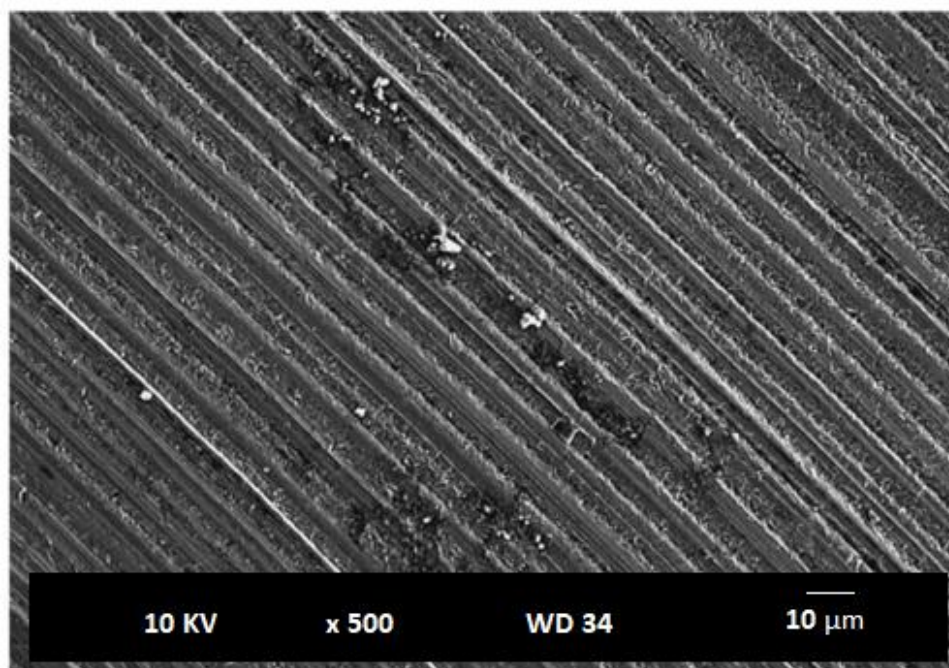


Figura 27 – Imagem de uma amostra com desgaste microabrasivo por riscamento [74].

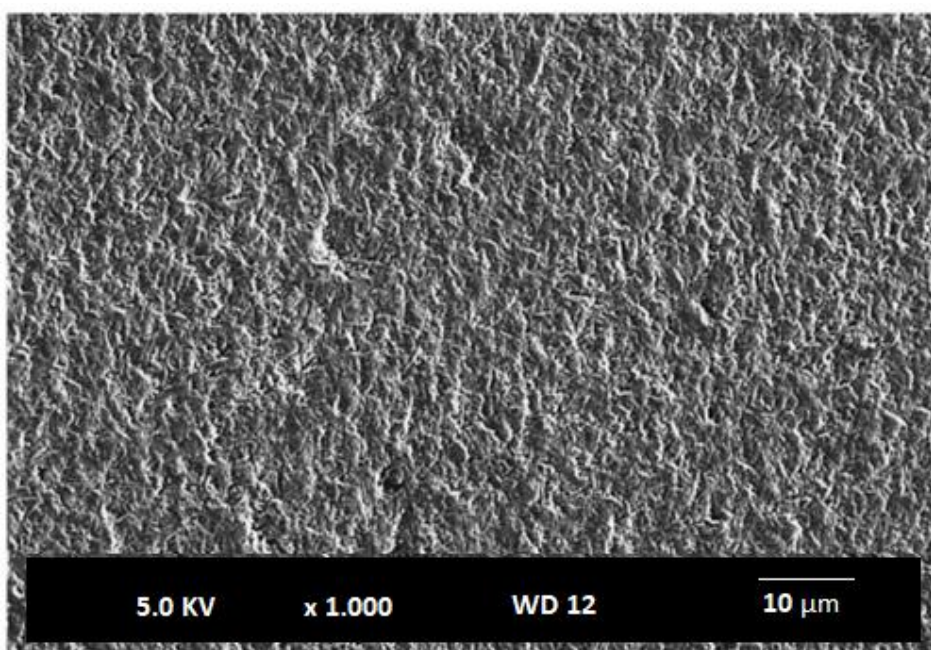


Figura 28 – Imagem de uma amostra com desgaste microabrasivo por rolamento [74].

A Figura 29 apresenta uma imagem de um caso de desgaste misto (riscamento e rolamento simultaneamente), que representa uma condição de transição onde o desgaste por rolamento começa a sobrepor os riscos.

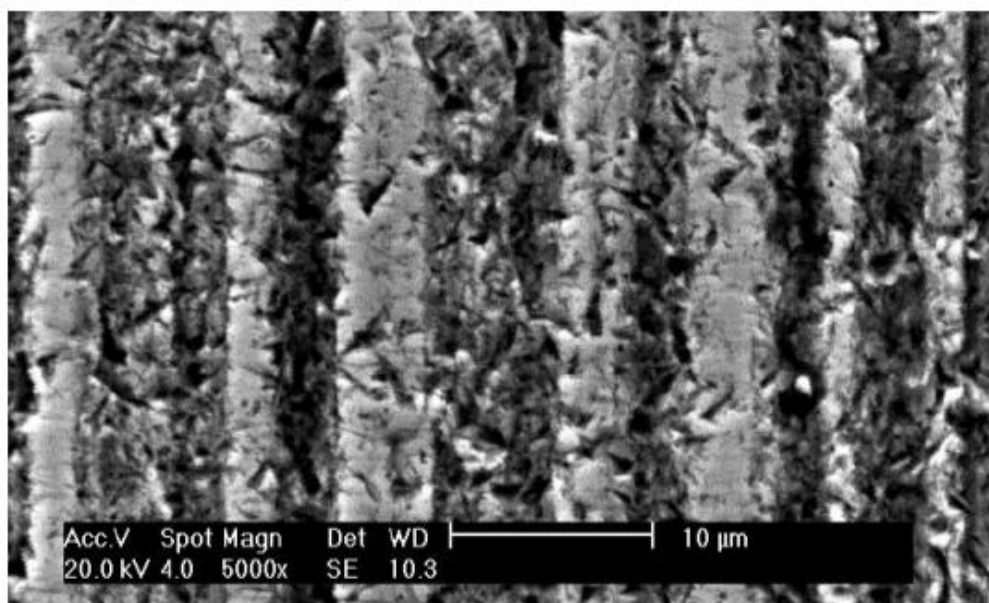


Figura 29 – Imagem de uma amostra com desgaste misto [79].

Para o ensaio de desgaste microabrasivo é importante avaliar o coeficiente de desgaste no regime permanente de desgaste (RPD). O RPD é atingido quando o coeficiente de desgaste permanece constante ao longo do tempo ou com respeito à distância de deslizamento. A Figura 30 apresenta um exemplo de resultado, onde é possível perceber o alcance do regime permanente de desgaste.

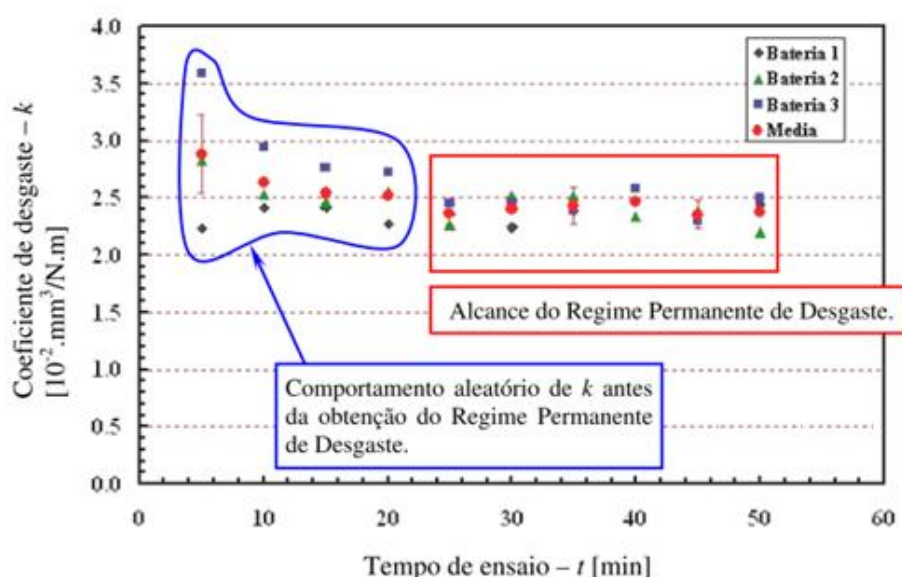


Figura 30 – Gráfico do coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio e com indicação do alcance do RPD [79].

O alcance do RPD depende de fatores como: materiais do corpo de prova e da esfera de ensaio, força normal, dureza, forma e tamanho médio das partículas abrasivas, concentração da suspensão abrasiva e sua vazão entre o corpo de prova e a esfera. Recomenda-se que as conclusões sobre o coeficiente de desgaste sejam tomadas apenas baseadas nos dados obtidos durante o RPD, visto que antes, ou após o RPD, o comportamento do coeficiente de desgaste não é previsível [79].

3.4.3 Desgaste abrasivo em moldes de injeção

A moldagem por injeção é uma das tecnologias mais comuns para o processamento de polímeros, a qual permite a produção de componentes com uma ampla gama de dimensões e mantendo uma tolerância precisa [82].

Em situações de grande volume de produção, o desgaste dos moldes é um dos grandes responsáveis pela perda de produtividade, causando dificuldades na desmoldagem dos produtos e a perda dimensional do componente, prejudicando o seu acabamento superficial, acelerando a corrosão do molde e resultando em paradas de máquinas [83].

Os mecanismos de desgaste presentes nos moldes de injeção são diversos, podendo apresentar desgaste por adesão em partes metálicas móveis, tribo-corrosão devido aos gases gerados no processo, que muitas vezes são agressivos, e desgaste por abrasão, principalmente na injeção de polímeros com cargas abrasivas [1,83].

A abrasão é um fenômeno típico no processo de moldagem por injeção de termoplásticos e se torna ainda mais importante quando o termoplástico é reforçado com fibras de vidro [84,85]. A moldagem de termoplásticos reforçados com cargas, como, por exemplo, a fibra de vidro, diminui significativamente a vida útil dos moldes, devido a danos e desgaste da superfície da cavidade. Esse processo de deterioração leva a uma menor precisão em relação à qualidade da superfície, tolerâncias dimensionais e geométricas [82]. Sendo que a intensidade do desgaste é afetada, predominantemente, pelo tipo de polímero processado, forma e complexidade dimensional do molde, além da temperatura, velocidade e pressão com que o polímero é injetado [86]. Com relação ao desgaste causado por polímeros reforçados com fibra, a deterioração da superfície do molde é causada por dois

componentes: fenômenos de desgaste induzidos pelo fluxo de polímero fundido durante o preenchimento da cavidade, e fenômenos de desgaste que ocorrem durante a fase de desmoldagem do termoplástico já solidificado [87].

Com relação ao desgaste, devido ao fluxo de polímero fundido, as principais causas são: abrasão por microcorte, microsulcamento e microindentação. Na prática, as fibras se comportam como penetradores transportados pelo fluxo de polímero fundido, que é um fluxo laminar. Esse problema é particularmente crítico na região do ponto de entrada do material na cavidade e nos canais de alimentação. Já quando o material está fluindo ao longo de superfícies planas da cavidade, as fibras não deixam rastros de indentação. Sendo que a força de indentação, esta aumenta com fibras mais longas e taxas de cisalhamento mais altas, mas é independente do raio das fibras [88,89].

Na fase de desmoldagem do polímero solidificado, o desgaste ocorre devido à fricção gerada entre a peça plástica e a superfície do molde de injeção. Neste caso, o atrito resulta da ação da força gerada pela contração térmica do polímero durante o resfriamento [90].

Os métodos de ensaio de desgaste microabrasivo de bancada, como o método de esfera rotativa são muito úteis para comparação da resistência ao desgaste microabrasivo de materiais, porém esses métodos apresentam limitações comparado com os resultados obtidos em campo para o processo de injeção [91]. Esses métodos não consideram questões como as reações tribo-químicas entre a superfície do molde e os polímeros, os fatores reológicos do processo de injeção, assim como as pressões de contato, que no caso de moldes de injeção variam em função da geometria do produto e da posição no molde. Na Figura 31 é apresentado um diagrama de Ishikawa, também conhecido como diagrama de espinha de peixe, com os principais fatores que afetam a resistência ao desgaste em moldes de injeção.

Nos estudos de Silva *et al.* [91], foi utilizado o ensaio de microabrasão por esfera rotativa para avaliar a aplicação de revestimentos de TiAlSiN via PVD em moldes de injeção de plástico reforçado com fibra de vidro. Nesse trabalho, foi realizado também um teste industrial de injeção para avaliar comparativamente os resultados.

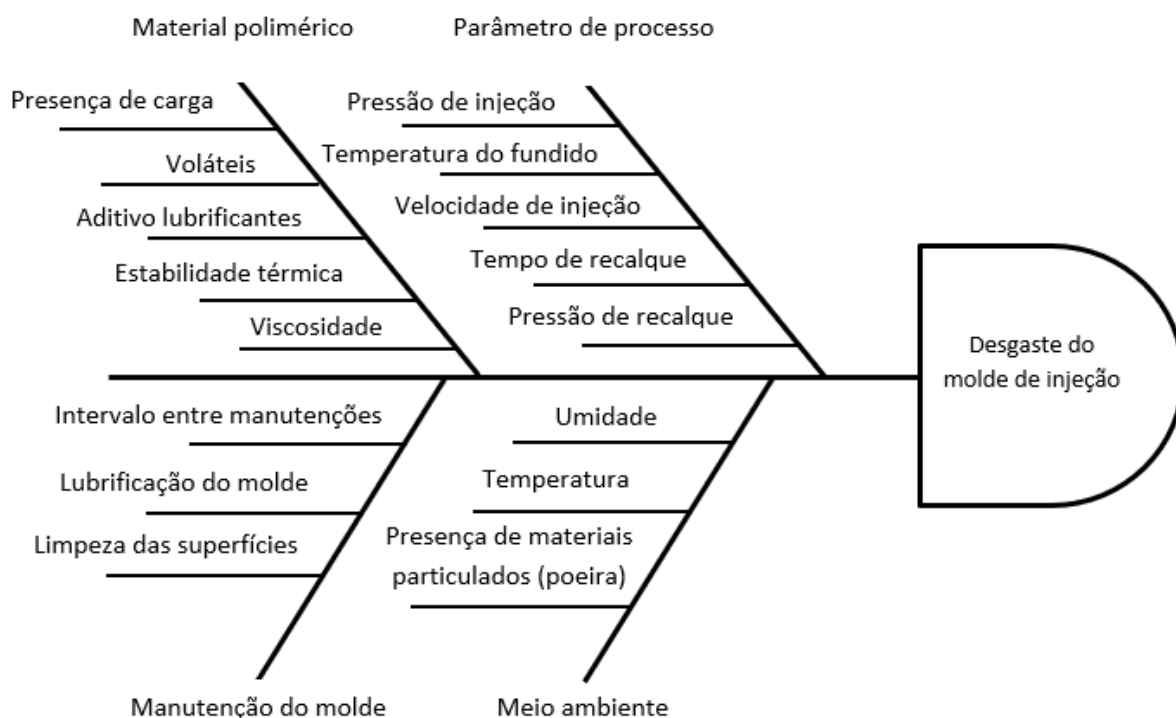


Figura 31 – Diagrama de Ishikawa com os principais fatores que afetam o desgaste em moldes de injeção.

Outro estudo foi realizado por Bergstrom *et al.* [88], no qual foi realizado um estudo experimental para avaliar o desgaste em moldes de injeção de plásticos com fibra de vidro. A Figura 32 apresenta as imagens do desgaste causado durante a injeção do polímero com fibra de vidro a diferentes distâncias do ponto de entrada do material. Nesse estudo, os autores observaram que os principais mecanismos de desgaste no processo de injeção de polímeros com fibra de vidro são o desgaste microabrasivo por microcorte e por microsulcamento.

Para os moldes de alta condutividade térmica fabricados com ligas de CuBe, não há estudos na literatura que relatam melhorias significativas na resistência ao desgaste dessas ligas sem causar alterações nas propriedades mecânicas e na microestrutura do substrato. Portanto, para se obter uma solução para esse problema são necessários estudos sobre formas de aumentar a resistência ao desgaste dessas ligas sem deteriorar as propriedades mecânicas.

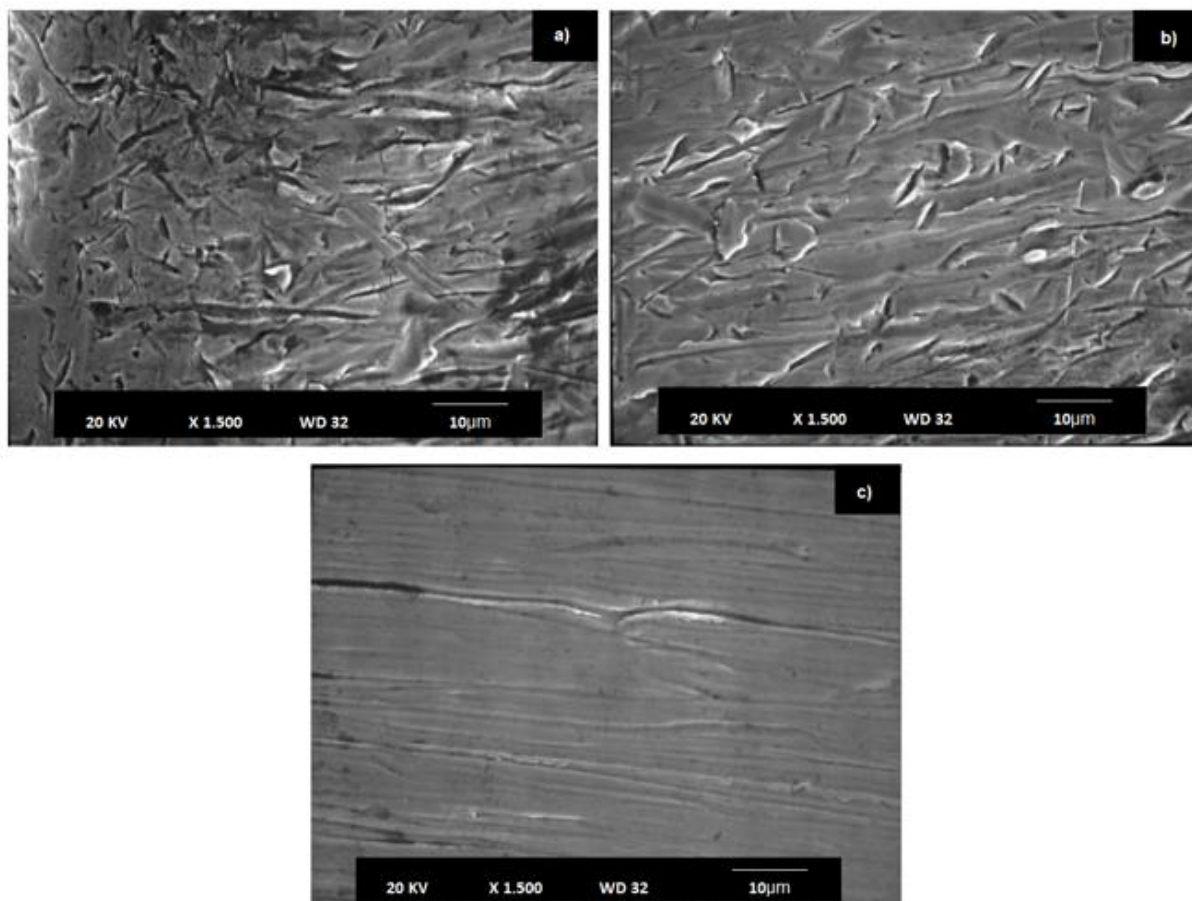


Figura 32 – Desgaste causado pela injeção de polímero com fibra de vidro: a) região de entrada, b) região a 250 μm da entrada, e c) região a 2 mm da entrada [88].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MÉTODO

Objetivando aumentar a resistência ao desgaste da liga C17200, por meio da aplicação de um revestimento de NiP, apresenta-se na Figura 33, o fluxograma da metodologia utilizada para execução deste trabalho.

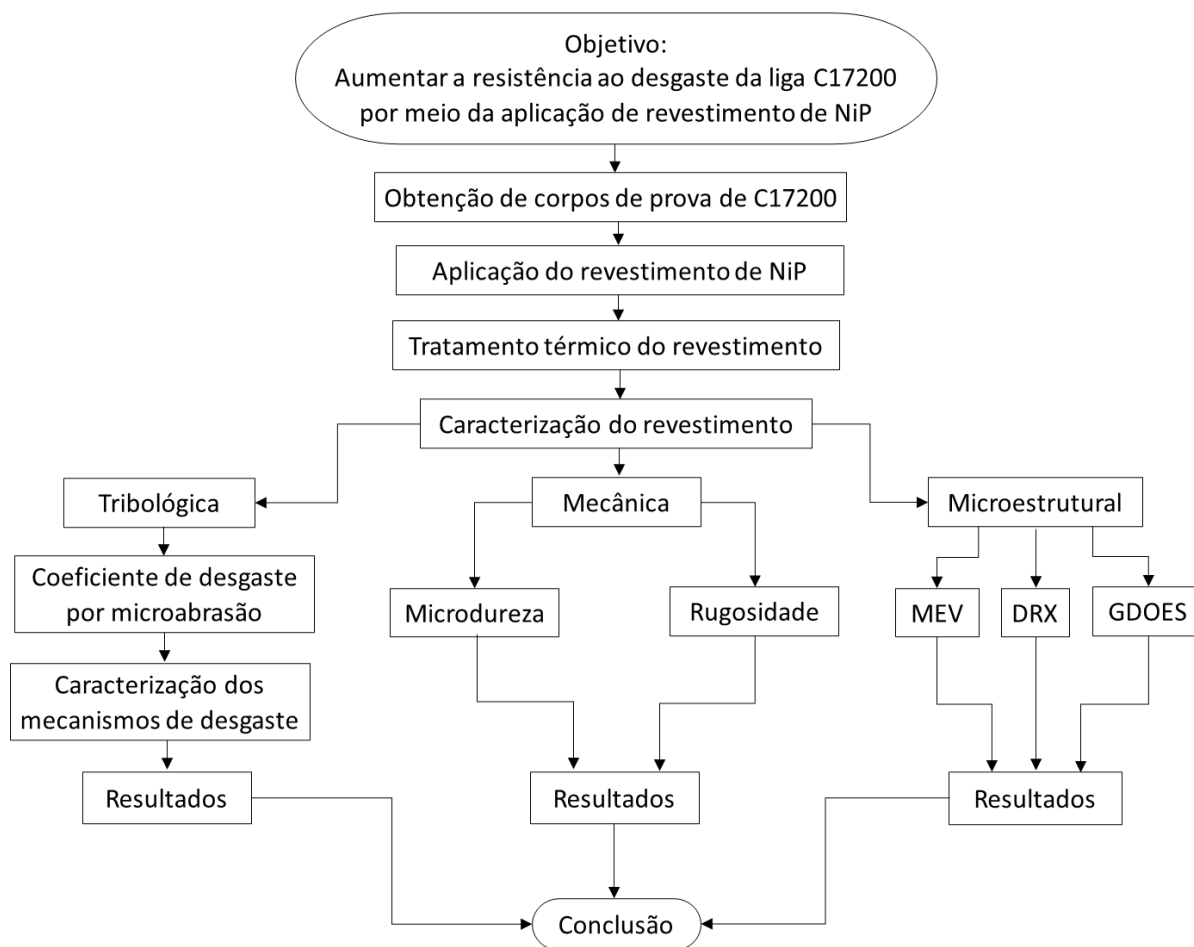


Figura 33 – Fluxograma com a metodologia utilizada para execução do trabalho.

A composição do revestimento (teor de fósforo) e a condição de tratamento térmico apresentadas neste trabalho, foram escolhidas baseadas nos dados obtidos em um experimento de triagem de resistência ao desgaste microabrasivo apresentado no Apêndice 1. Nesse experimento de triagem, o desgaste foi avaliado em apenas uma distância de deslizamento, com o objetivo de reduzir a quantidade de experimentos, e a condição que apresentou melhores resultados foi com

revestimento de alto teor de fósforo (11,5 %) e tratado termicamente por 24 h a 200°C.

4.2 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a obtenção dos corpos de prova, foram utilizadas barras extrusadas da liga de CuBe C17200, com 25 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento, com o nome comercial de Ampcoloy 83 e cuja composição química é apresentada na Tabela 4. O material foi fornecido pela empresa Ampco Metal.

Tabela 4. Composição química da liga de CuBe utilizada.

Elemento	Cu	Be	Co + Ni	Outros
Composição (%)	97,1	1,9	0,5	0,5

Os corpos de prova na forma de discos foram obtidos por meio do corte transversal dessas barras com espessura de aproximadamente 5 mm, cortadas em baixa velocidade e com refrigeração para evitar o seu aquecimento. Para o corte, foi utilizado uma cortadeira de precisão linear da marca Buehler modelo Isomet 4000 localizada no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração da UCS. Após o corte, os corpos de prova foram lixados, utilizando lixas de carbeto de silício com granulometria de 220, 320, 600, 1200, 2000 Mesh.

Além disso, também foram obtidos corpos de prova na forma de discos em aço SAE H13 temperado e revenido para uso comparativo dos resultados, sendo obtidos a partir de barras com diâmetro de 30 mm, as quais foram torneadas na empresa Sulbras Moldes e Plásticos até alcançarem um diâmetro de 25 mm e espessura de 5 mm. O material foi fornecido pela empresa Villares Metals com especificação VH13ISO e sendo equivalente à SAE H13, com composição química conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química do aço SAE H13 utilizado.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Composição (%)	0,40	1,00	0,35	5,20	1,50	0,90

Na sequência, os corpos de prova foram tratados termicamente na empresa Termoço em Caxias do Sul, cuja têmpera foi realizada em forno a vácuo, com resfriamento a uma pressão de 4 bar de nitrogênio. A Figura 34 mostra a curva de aquecimento e resfriamento durante o processo de têmpera, onde a curva em azul é a temperatura programada, enquanto a curva em vermelho é a temperatura real do forno. Sendo que o primeiro revenimento foi realizado a 590 °C por 120 min e o segundo foi realizado a 600 °C por 120 min. Os corpos de prova apresentaram uma dureza de aproximadamente 50 HRC após o tratamento térmico.

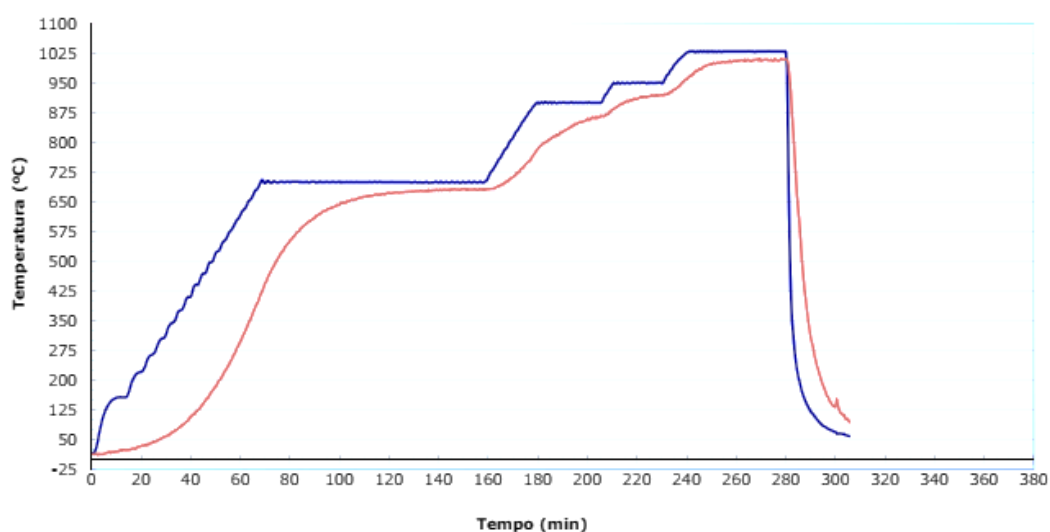


Figura 34 - Curva de aquecimento e resfriamento na têmpera dos corpos de prova de aço SAE H13.

Após o tratamento térmico, os corpos de prova foram retificados e lixados, seguindo a mesma sequência de lixamento dos corpos de prova de CuBe. A Figura 35 apresenta a imagem de um corpo de prova de CuBe sem revestimento, um com revestimento e um corpo de prova de aço SAE H13.

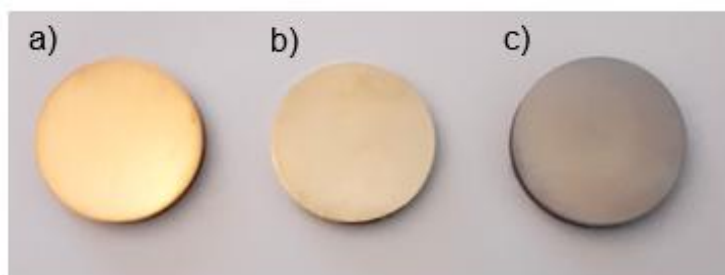


Figura 35 – Imagem a) corpo de prova de CuBe sem revestimento, b) corpo de prova de CuBe com revestimento de níquel e c) Corpo de prova de aço SAE H13.

4.2.1 Revestimento de NiP

Para a deposição do revestimento de NiP, foi utilizado o revestimento com nome comercial de Níquel AF. O revestimento de níquel foi aplicado na empresa Celvi Revestimentos Galvanotécnicos Ltda de Caxias do Sul. Todas as amostras foram produzidas na mesma batelada para garantir o mesmo teor de fósforo e a mesma espessura de camada. As etapas de processo para o revestimento das amostras estão listadas na Tabela 6, e os parâmetros do banho utilizados para o revestimento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 6. Etapas do processo de revestimento das amostras.

Etapas	Produto	Tempo (min)
Desengraxe químico	Alphaclean 166	10
Desengraxe eletrolítico	Endox 281	3 a 5
Ativação superficial	H ₂ SO ₄ 5%	1
Deposição de Níquel	Banho	120 a 150

Tabela 7. Parâmetros do banho utilizados para revestimento das amostras.

Parâmetro	Valor
Teor de Níquel	5,5 g/L
pH	4,6 – 4,8
Temperatura	88 °C

Carga do tanque	2,1 dm ² /L
Velocidade de depósito	8 – 10 µm/h
Teor de fósforo esperado	10 a 13 %
Espessura do revestimento esperada	20 µm

4.2.2 Tratamento térmico do revestimento de NiP

As amostras foram tratadas termicamente na empresa Sulbras Moldes e Plásticos Ltda utilizando um forno elétrico tipo mufla sem atmosfera controlada da marca Splabor Equipamentos para Laboratórios, modelo SP-1200. Com objetivo de obter maior precisão na temperatura das amostras, foi instrumentada uma amostra idêntica às analisadas com um termopar tipo J, conforme a Figura 36. A temperatura do forno foi controlada a partir da temperatura medida na amostra instrumentada.



Figura 36 –Amostra instrumentada para maior precisão na medição de temperatura do tratamento térmico.

A temperatura e o tempo de tratamento térmico foram escolhidos, como mencionado anteriormente, baseados nos resultados da resistência ao desgaste microabrasivo obtidos no experimento de triagem apresentado no Apêndice 1. O tempo escolhido foi de 24 h e a temperatura foi de 200°C.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da secção transversal das amostras revestidas foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FESEM, MIRA3, Tescan), localizado no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS. Para isso, as amostras foram cortadas em secção transversal, embutidas, polidas e atacadas. Para o polimento foi utilizado uma sequência de lixas de carbeto de silício com granulometria de 220, 320, 600, 1200 Mesh, após as amostras foram polidas com a utilização de uma suspensão de diamante com granulometria de 9 μm . Para examinar a microestrutura do substrato, uma solução de 2 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8 mL de H_2SO_4 e 4 mL de HCl em 100 mL de água foi usada como reagente de ataque [26,29,92]. Uma solução de 25 mL de água, 25 mL de ácido acético e 50 mL de ácido nítrico foi utilizada para observar a microestrutura do revestimento.

Para a caracterização do revestimento, quatro amostras foram analisadas, sendo duas com revestimento e sem tratamento térmico, e duas com revestimento e com tratamento térmico.

A medição da espessura dos revestimentos foi realizada por meio das imagens da secção transversal, sendo obtidas quatro medições em cada amostra. O valor de espessura utilizado foi a média calculada a partir desses valores.

4.3.2 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES)

GD-OES é uma técnica utilizada para avaliar a composição elementar em função da profundidade. Nessa técnica, a amostra é colocada em uma câmara de vácuo e é utilizada como o cátodo na qual é aplicada uma tensão que forma a abertura de um arco elétrico na superfície da amostra, gerando a evaporação do material da superfície. O material evaporado, sob a forma iônica, emite fótons característicos e um detector identifica de qual elemento o fóton emitido é proveniente, resultando num perfil de composição química em função do tempo.

O objetivo da técnica de GD-OES é avaliar o comportamento de difusão dos

elementos do revestimento e do substrato com o tratamento térmico das amostras, e isso é obtido por meio dos perfis qualitativos de concentração dos elementos em função da profundidade a partir da superfície da amostra.

Para esta análise, foi utilizado um equipamento da marca Horiba modelo GD-Profilier 2 do Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS. A pressão de operação utilizada foi de 650 Pa e a potência da fonte RF foi de 60 W.

4.3.3 Difração de raios X (DRX)

O objetivo da análise de difração de raios X é avaliar as alterações no tipo e na quantidade de fases nos revestimentos, antes e após o tratamento térmico, assim como avaliar a característica amorfa dos revestimentos e a ocorrência de cristalização após o tratamento térmico. Para esta análise, foi utilizado um difratômetro Philips Panalytical PW 1830 do LCMic da UCS, utilizando uma radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), geometria Bragg-Bretano, intervalo 2θ de 30° a 60° [93–95], passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de integração 5 s por ponto, operando em 40 kV e 30 mA.

4.3.4 Microdureza

Essa análise foi realizada por meio da obtenção do perfil de microdureza da seção transversal, a partir da superfície da amostra até uma profundidade de estabilização da microdureza do substrato. Foi utilizada a escala Vickers, conforme norma ASTM E384 e foram medidas três amostras de cada condição (revestida e tratada termicamente, somente revestida e do substrato de CuBe sem revestimento), totalizando nove medições para cada condição (três medições em cada amostra).

Na análise foi utilizado um microdurômetro Shimadzu HMV-2, com penetrador Vickers, localizado no laboratório de ensaios mecânicos LAMEC da UCS. Foi aplicada uma carga de 10 g por 10 s e foram realizadas medições nas seguintes distâncias a partir da superfície: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 120 e 150 μm [5,7,96,97] .

4.3.5 Rugosidade

Com o objetivo de avaliar alterações na rugosidade superficial com a aplicação do revestimento, foram medidas a rugosidade das amostras com o revestimento e com tratamento térmico, apenas revestida, e do substrato de CuBe sem revestimento.

Para a medição da rugosidade, foi utilizado um rugosímetro de bancada, da marca Mahr modelo Perthometer S2, localizado na empresa Sulbras Moldes e Plásticos Ltda. As medições foram realizadas utilizando um comprimento de medição de 5 mm. Foram realizadas 3 medições em cada corpo de prova e foram medidos 3 corpos de prova de cada condição, totalizando nove medições para cada condição. As medições foram realizadas com uma condição aleatória de orientação dos corpos de prova.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

4.4.1 Ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa

A resistência ao desgaste das amostras revestidas com e sem tratamento térmico, das amostras do substrato de CuBe sem revestimento e das amostras de aço SAE H13, foram avaliadas por testes de desgaste microabrasivo. Foi utilizado um aparelho Calotest, CSEM Instruments, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UCS, com uma configuração de 'esfera livre', adaptado para medir o coeficiente de desgaste microabrasivo, conforme descrito em [98]. A Figura 37 apresenta uma imagem do equipamento utilizado para o ensaio de microabrasão.

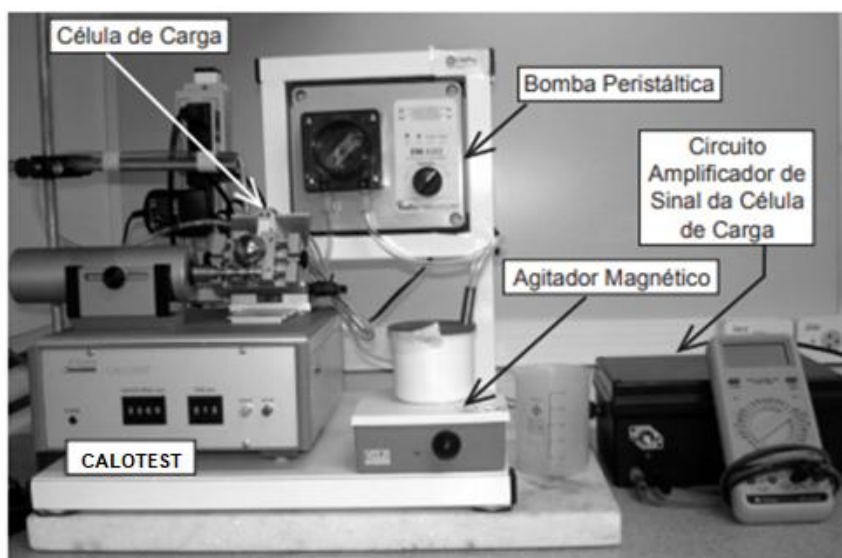


Figura 37 – Equipamento Calotest CSEM Instrument, utilizado para avaliação do desgaste por microabrasão [98].

Para os ensaios, foi utilizada uma esfera de aço AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm como contra corpo [99], numa velocidade de 80 rpm (velocidade relativa de $0,105 \text{ m s}^{-1}$) e com uma carga normal de 0,25 N da esfera contra a amostra. A esfera foi atacada com 10 % de Nital por 20 s para aumentar a rugosidade da superfície e assim melhorar o transporte de partículas abrasivas para a zona de desgaste [81,91]. A rugosidade da esfera após ataque foi de $(2,74 \pm 0,02) \mu\text{m Ra}$. Finalmente, uma suspensão abrasiva de partículas de SiC em água destilada na concentração de $0,35 \text{ g cm}^{-3}$ foi utilizada. A suspensão foi alimentada na esfera por uma bomba peristáltica para manter a superfície de contato molhada e durante os testes, a suspensão foi agitada continuamente usando um agitador magnético VELP para evitar a sedimentação de partículas abrasivas. A distribuição do tamanho das partículas abrasivas foi determinada usando um analisador de tamanhos de partículas Horiba LA-950 do Laboratório de Saneamento (LASAN) da UCS. O diâmetro médio das partículas de SiC foi de $10,85 \mu\text{m}$, com desvio padrão de $3,75 \mu\text{m}$ e distribuição de tamanho de partículas conforme mostrado na Figura 38.

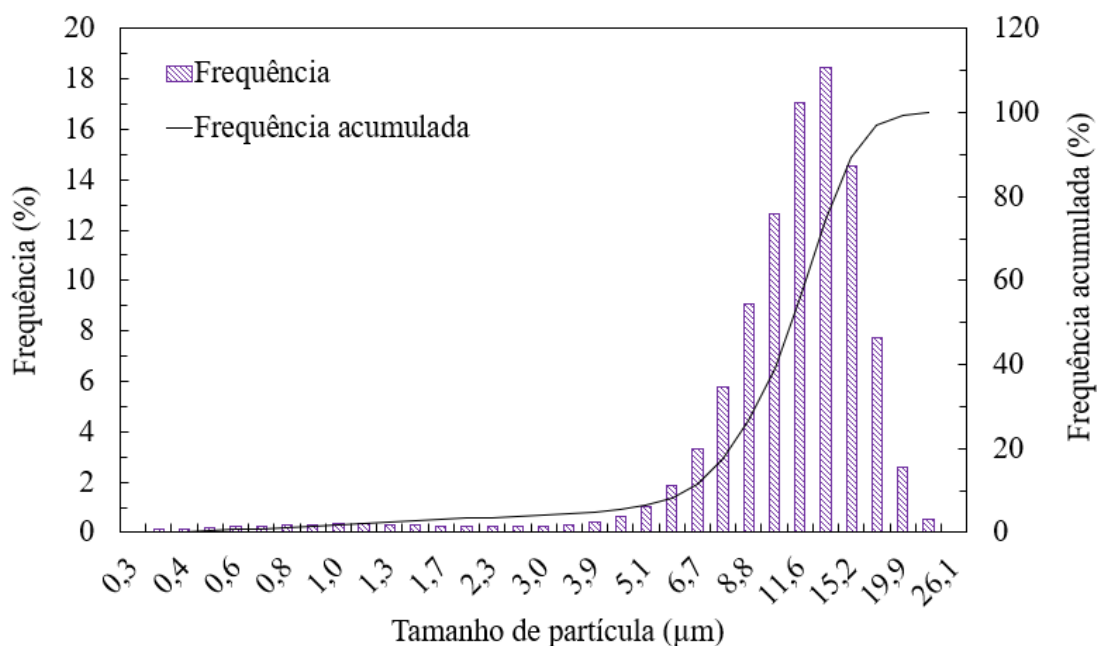


Figura 38 – Distribuição do tamanho de partículas do abrasivo de SiC utilizado.

Para o teste, três amostras de cada condição (revestidas sem tratamento térmico, revestidas e tratadas termicamente, do substrato de CuBe sem revestimento e de aço SAE H13) foram medidas para garantir a reprodutibilidade. Em cada amostra, seis crateras foram produzidas em distâncias de deslizamento (S) de $S_1 = 4$, $S_2 = 6$, $S_3 = 10$, $S_4 = 16$, $S_5 = 25$ e $S_6 = 40$ m. Esses valores foram baseados na Série R20/4 de Renard. O coeficiente de desgaste (ou taxa de desgaste específica) k para as amostras que não apresentaram perfuração do revestimento foi calculado a partir da [81]. Para as amostras que apresentaram perfuração do revestimento, o coeficiente de desgaste do revestimento foi calculado a partir da .

Assumiu-se que o material é homogêneo e as crateras de desgaste apresentaram forma de esfera (ou seja, a forma da cratera está de acordo com a forma da esfera). Assim, a relação do volume de desgaste com a distância de deslizamento e a carga normal pode ser usado, o que simplifica um modelo de desgaste abrasivo para material homogêneo [100] e é equivalente ao modelo de Archard para desgaste deslizante [78].

A distância percorrida pela esfera sobre a amostra foi calculada a partir da e os valores para R' , N , d , R'' são, respectivamente, 6,35 mm, 80 rpm, 25,4 mm e 8 mm.

As profundidades das crateras do material removido por desgaste foram medidas utilizando um microscópio óptico 3D Bruker modelo ContourGT-K 3D. Já os mecanismos de desgaste microabrasivo foram determinados por análise morfológica de imagens FESEM das crateras de desgaste.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Morfologia dos revestimentos

A morfologia dos revestimentos das amostras revestidas (com e sem tratamento térmico) é apresentada na micrografia da secção transversal (Figura 39). A espessura do revestimento foi medida em duas amostras de cada condição, quatro posições diferentes, e o valor da espessura do revestimento foi obtido pela média dessas medições.

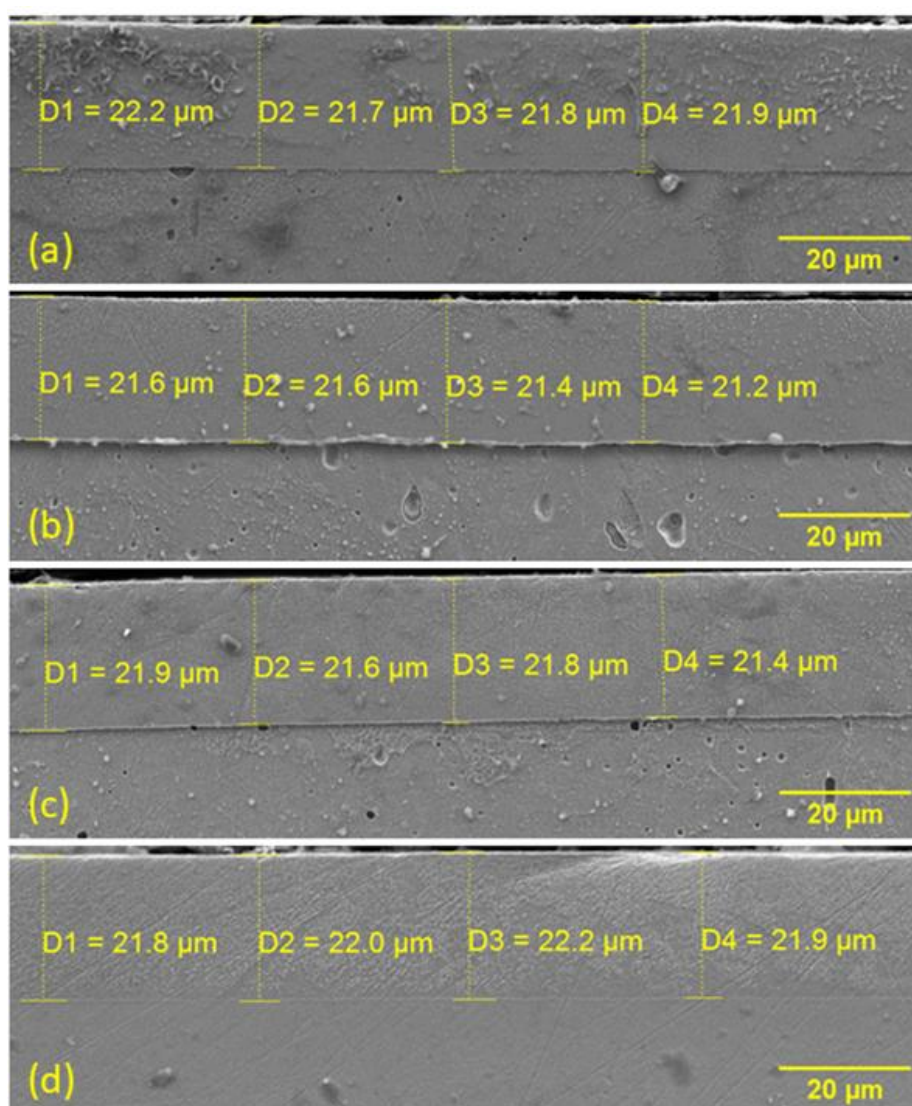


Figura 39 – Morfologia da seção transversal do revestimento, micrografias obtidas por MEV, onde (a) e (b) são as amostras revestidas sem tratamento térmico e (c) e (d) as amostras tratadas termicamente.

A espessura média do revestimento para amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente foi de $21,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e $21,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$, respectivamente. É possível observar alguns poros no substrato, tanto nas amostras somente revestidas, quanto nas tratadas termicamente. O revestimento aparece como uma ampla região não atacada, e essa estrutura inexpressiva concorda com o que foi observado por outros autores [101,102]. Não foram observadas alterações na morfologia do revestimento com a aplicação do tratamento térmico [103].

5.1.2 Composição química dos revestimentos

A Figura 40 mostra a distribuição da composição química da amostra a) sem tratamento térmico e b) amostra tratada termicamente obtida por GD-OES.

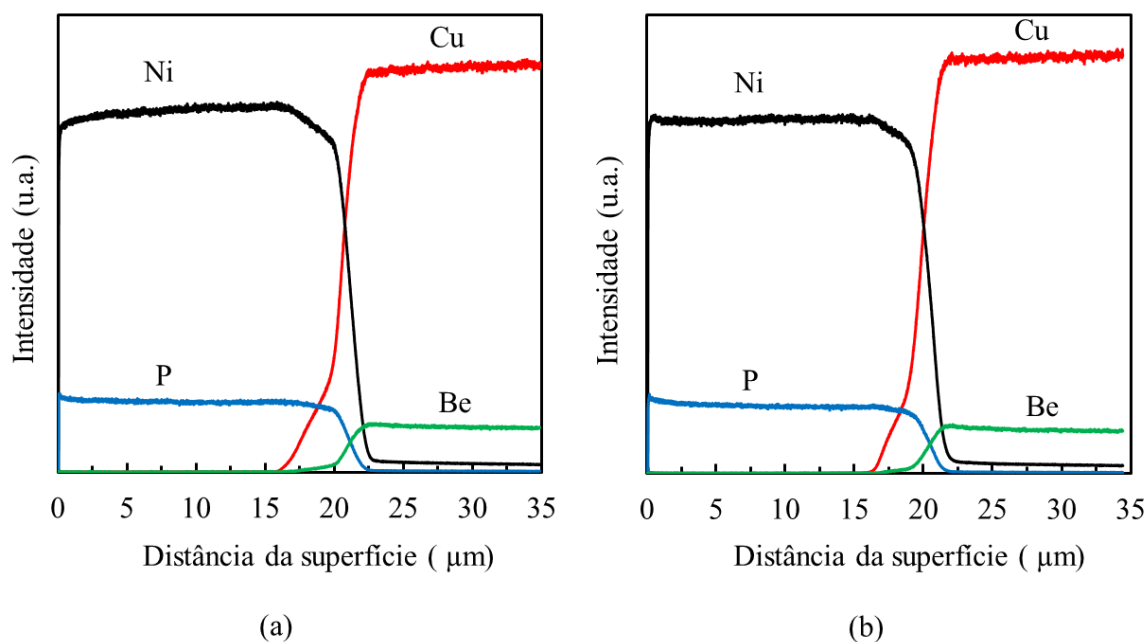


Figura 40 – Distribuição dos elementos no revestimento de NiP. a) amostra sem tratamento térmico e b) da amostra tratada termicamente (Autor 2022).

É possível observar na Figura 40, que ambas as amostras são constituídas por uma camada de Ni e P, com aproximadamente 20 a 22 μm, sobre um substrato de Cu e Be. Comparando os resultados das amostras com e sem tratamento

térmico, é possível observar que não houve alteração significativa na composição química em função da distância da superfície. A distância foi obtida via MEV observando o perfil da seção transversal da cratera gerada na análise GD-OES. A inclinação da curva de intensidade de concentração do elemento na região de interface filme/substrato está relacionada ao volume e taxa de pulverização característicos da técnica GD-OES e não necessariamente com um gradiente de concentração do componente. De fato, não foram observadas alterações no comportamento de difusão dos elementos de acordo com os resultados de GD-OES (Figura 40 a e b). Como observado por Boeira *et al.* [104], a técnica GD-OES não é capaz de detectar a fronteira exata entre os materiais devido à pulverização e mistura, que aumentam a rugosidade da superfície, tirando a resolução espacial da interface.

5.1.3 Microestrutura dos revestimentos

O padrão de difração de raios X para a amostra sem tratamento térmico e tratada termicamente é apresentado na Figura 41.

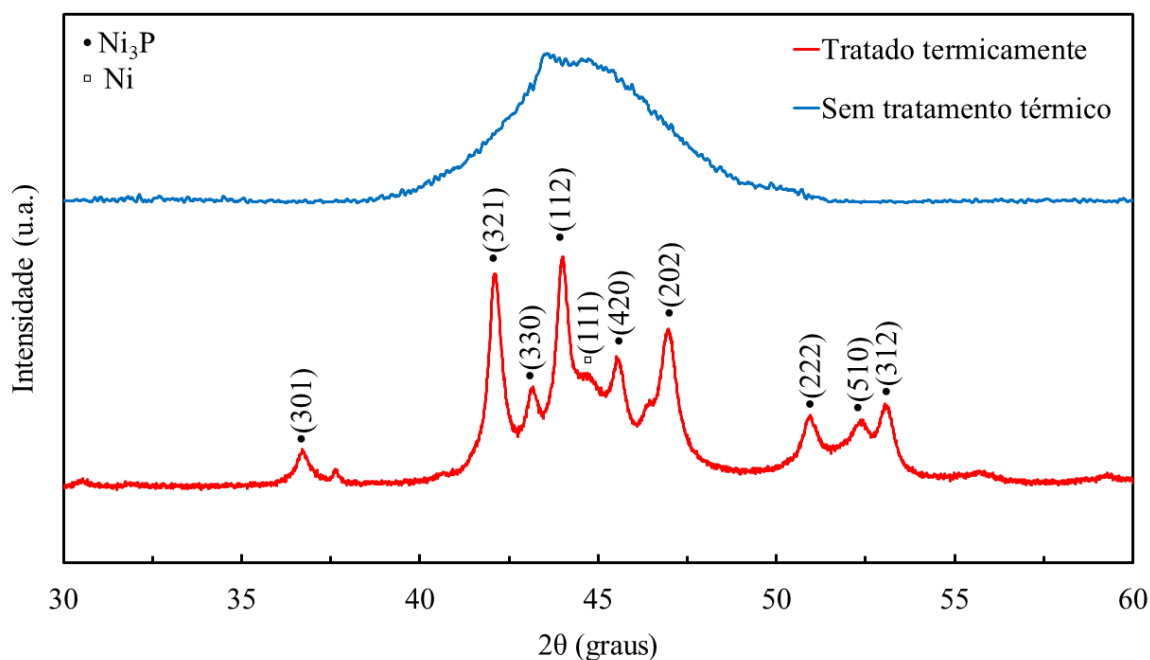


Figura 41 – Padrões de difração de raios X das amostras sem tratamento térmico e tratada termicamente.

É possível observar no espectro de difração para a amostra sem tratamento térmico, a característica amorfa do revestimento: há a presença de um único pico amplo com faixa angular de 2θ de cerca de 37° – 55° que corresponde ao plano do níquel [1 1 1]. Revestimentos de níquel com alto teor de fósforo apresentam uma estrutura amorfa devido à baixa difusividade dos átomos de fósforo na matriz de níquel, o que dificulta a nucleação da fase cúbica de face centrada no níquel [105–107]. De acordo com Dhakal *et al.* [108], a cristalização do revestimento de níquel-fósforo tratado termicamente por 1 h começa a 200°C , enquanto a formação da fase Ni_3P ocorre a 300°C . Alguns estudos apontaram que a transição de fase dos revestimentos NiP não é detectada abaixo de 300°C , pois a transformação ocorre em algum lugar entre 325°C e 375°C [109,110]. No entanto, esses estudos foram realizados com tempos de tratamento térmico curtos, no máximo 2 h, ou com aquecimento constante em equipamentos DSC. No entanto, Biswas *et al.* [111] observaram a formação de picos de fosfetos metaestáveis precipitados de Ni_2P para amostras de revestimentos de NiP tratadas termicamente a 200°C por 4 h. Isso indica que a cristalinidade é iniciada no revestimento amorfo com aumento da duração do tratamento térmico, mesmo abaixo da temperatura de 300°C . Amostras tratadas termicamente a 200°C por 24 h mostraram transformação de uma estrutura amorfa para uma estrutura cristalina com a presença de fase cúbica de face centrada de Ni e fase tetragonal de corpo centrado de Ni_3P , como pode ser visto pela formação dos vários picos no padrão de difração [112,113]. Este resultado demonstra que o tempo de tratamento térmico tem grande influência na cristalização do revestimento, conforme observado por Biswas *et al.* [111].

5.1.4 Perfil de microdureza

A Figura 42 apresenta o perfil dos valores de microdureza da seção transversal das amostras: liga de cobre-berílio com revestimento e sem tratamento térmico; com revestimento e tratadas termicamente; e não revestidas.

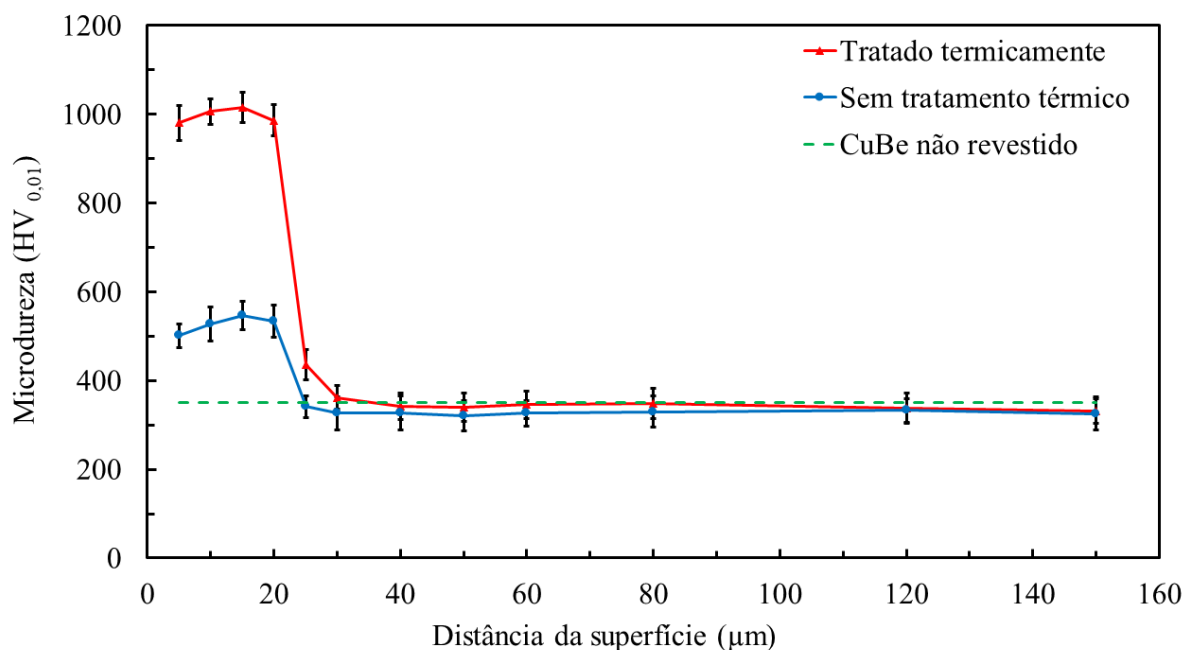


Figura 42 – Perfil de microdureza da seção transversal das amostras sem tratamento térmico, tratadas termicamente e do substrato (CuBe).

Ambas as amostras revestidas apresentaram um aumento na dureza superficial, sendo que a amostra tratada termicamente apresentou um aumento mais pronunciado na dureza, com uma dureza média no revestimento de 998 ± 33 HV. Já a amostra sem tratamento térmico, apresentou uma dureza média no revestimento de 527 ± 34 HV. Finalmente, as durezas médias no substrato foram de 341 ± 13 HV e 327 ± 13 HV para as amostras tratadas termicamente e sem tratamento térmico, respectivamente; esses valores estão de acordo com os encontrados na literatura [37,108,113]. É possível observar que para ambas as amostras, a dureza do substrato não foi alterada em relação à dureza da liga cobre-berílio não revestida. O aumento da dureza do revestimento, após a aplicação do tratamento térmico, está relacionado a uma mudança na estrutura cristalina. Isto pode ser visto no padrão de difração de raios X na Figura 41, com a precipitação de compostos intermetálicos de Ni_3P , que é uma fase muito dura distribuída na matriz de níquel dúctil [13,108]. Adicionalmente, a Figura 42 mostra para a amostra tratada termicamente, na faixa de profundidade de 25-30 μm , um aumento de dureza entre a camada de revestimento e o substrato, podendo indicar uma pequena difusão entre o revestimento e o substrato causada pelo tratamento térmico [114].

5.1.5 Rugosidade

A rugosidade superficial das amostras revestidas sem tratamento térmico, tratadas termicamente e das amostras sem revestimento é apresentada na Figura 43.

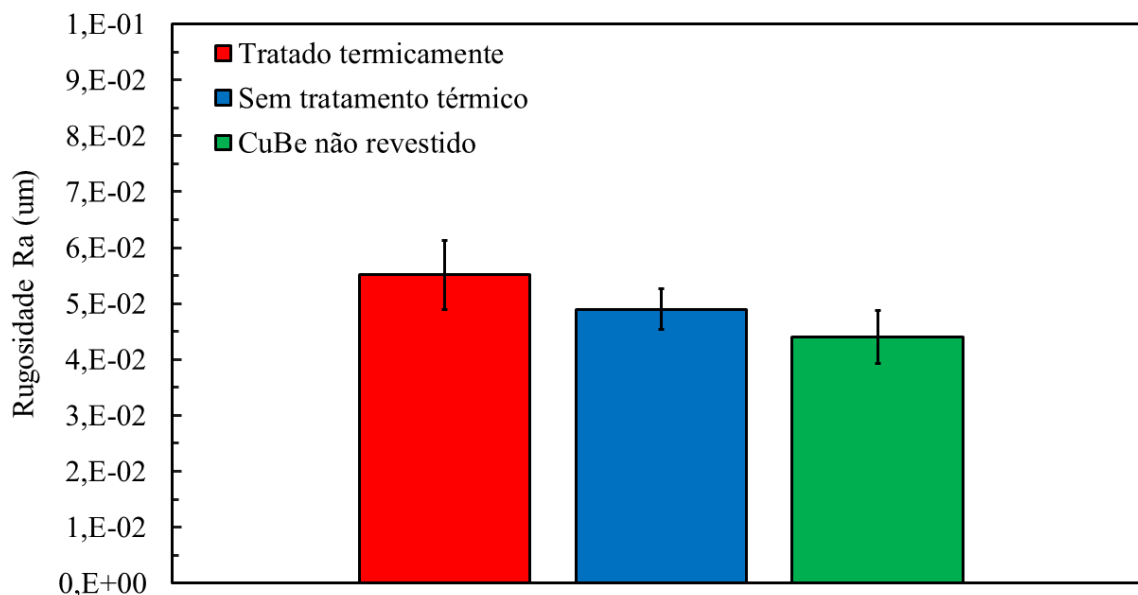


Figura 43 –Rugosidade superficial das amostras sem tratamento térmico, tratadas termicamente e do substrato (CuBe).

De acordo com a Figura 43, pode ser observado que a aplicação do revestimento não causou alterações significativas na rugosidade Ra superficial, pois as amostras de CuBe não revestidas e as revestidas sem tratamento térmico, apresentaram uma rugosidade média de $0,044 \pm 0,005 \mu\text{m}$ e $0,049 \pm 0,004 \mu\text{m}$ respectivamente. Já as amostras com aplicação do revestimento e tratadas termicamente apresentaram uma rugosidade média de $0,055 \pm 0,006 \mu\text{m}$. Comparado com as amostras de CuBe não revestidas, as amostras tratadas termicamente apresentaram, em média, uma alteração maior que as amostras apenas revestidas. Porém, ao se aplicar um teste t de comparação de médias, com 95% de confiabilidade, essa diferença não se apresenta significativa. Então, pode-se afirmar apenas que as médias apresentam uma tendência de aumento da rugosidade Ra com a aplicação dos revestimentos. Taheri *et al.* [115] observaram que para superfícies de aço 1018 com rugosidade Ra inferiores a $0,19 \mu\text{m}$, a

aplicação de revestimentos de NiP tende a aumentar a rugosidade superficial, enquanto a aplicação desse revestimento nos mesmos substratos com rugosidade R_a superiores a $0,19 \mu\text{m}$, tende a reduzir a rugosidade.

5.1.6 Comportamento de desgaste microabrasivo

A Tabela 8 mostra as profundidades máximas das crateras h obtidas por perfilometria óptica, em todas as distâncias de deslizamento testadas, para as amostras sem tratamento térmico, tratadas termicamente, CuBe não revestidas e de aço SAE H13. Os resultados marcados na Tabela 8 indicam quais são as amostras com profundidade máxima de cratera maior que a espessura do revestimento, ou seja, amostras com perfuração do revestimento.

A Tabela 8 demonstra que as amostras revestidas apresentaram profundidade de cratera menores que as amostras de CuBe não revestidas para todas as distâncias de deslizamento. Já as amostras revestidas e tratadas termicamente, estas apresentaram menores profundidades de crateras que as amostras de CuBe não revestidas e as revestidas e sem tratamento térmico. Porém, as profundidades para as amostras tratadas termicamente apresentaram-se maiores que as das amostras de aço SAE H13. A diferença entre as profundidades das crateras das amostras testadas aumentou com o aumento da distância de deslizamento, como pode ser observado na Figura 44.

Tabela 8. Profundidade máxima das crateras (h).

Distância de deslizamento (m)	Profundidade máxima das crateras (μm)			
	Sem tratamento térmico	Com tratamento térmico	Não revestida	Aço SAE H13
4	$7,3 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,9$	$4,7 \pm 0,1$
6	$9,7 \pm 1,0$	$9,1 \pm 0,0$	$10,1 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,1$
10	$11,7 \pm 0,2$	$11,1 \pm 0,3$	$13,6 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,2$
16	$15,5 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$	$18,1 \pm 0,1$	$10,9 \pm 0,1$
25	$19,6 \pm 0,8$	$18,3 \pm 0,6$	$21,3 \pm 0,4$	$14,0 \pm 0,1$
40	$26,5 \pm 1,7^*$	$23,0 \pm 0,0^*$	$27,6 \pm 0,6$	$17,8 \pm 0,3$

* Amostras com perfuração do revestimento

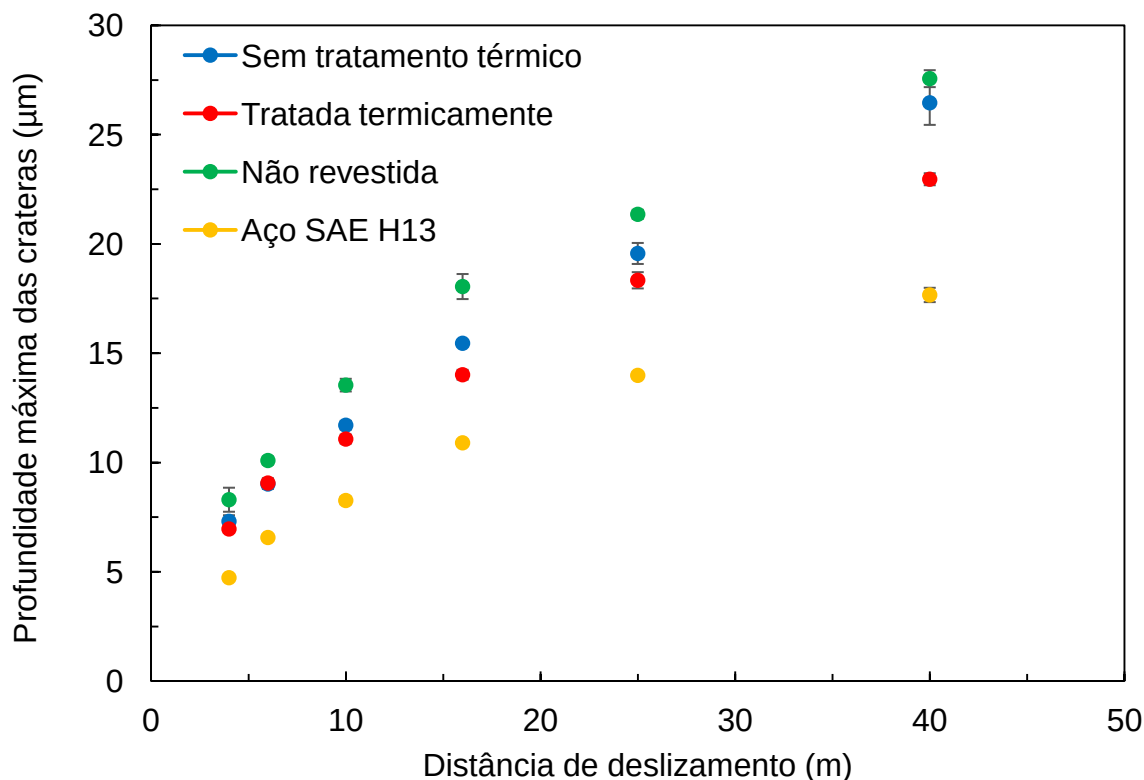


Figura 44 – Profundidade das crateras em função da distância de deslizamento.

A Figura 45 mostra o coeficiente de desgaste k das amostras revestidas, da liga de cobre-berílio sem revestimento e das amostras de aço SAE H13, em função da distância de deslizamento, sendo que os valores do coeficiente de desgaste k foram calculados a partir da média de quatro pontos de distâncias superiores a 10 m.

Em relação ao comportamento tribológico dos materiais, afirma-se que o processo de desgaste atingiu um estado estacionário de desgaste quando o coeficiente de desgaste k se torna aproximadamente constante ao longo do tempo ou da distância de deslizamento [79,116–118]. Os valores médios para todas as distâncias foram incluídos no intervalo de confiança obtido com um alfa de 0,05, indicando que não foi observada mudança estatisticamente significativa no valor de k com a distância [119]. Este resultado indica que o coeficiente de desgaste para todas as distâncias analisadas está dentro do estado estacionário de desgaste.

Para a distância de 40 m, os valores das amostras sem tratamento térmico e CuBe não revestidas foram os mesmos dentro do erro experimental. Esse fato ocorreu devido às propriedades inerentes dos revestimentos de níquel, como ductilidade e baixa dureza [13] e esse resultado corrobora o que é observado na

literatura [3,13]. A análise dos resultados do coeficiente de desgaste (Figura 45) e microdureza (Figura 42) indica que as amostras com maior dureza apresentaram menor coeficiente de desgaste. A zona de transição observada no perfil de microdureza (Figura 42) contribuiu para melhorar a resistência ao desgaste e a aderência entre o revestimento e o substrato [114,120].

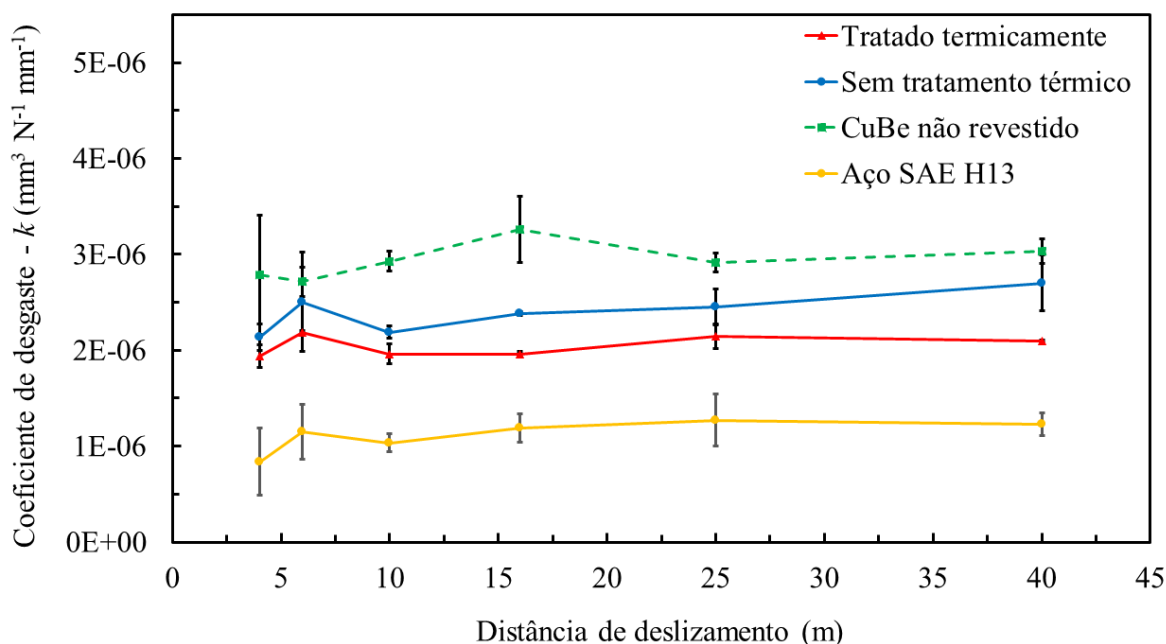


Figura 45 – Coeficiente de desgaste em função da distância de deslizamento para amostras tratadas termicamente, sem tratamento térmico, não revestidas e de aço SAE H13.

Os coeficientes de desgaste (k) das amostras foram iguais a: $2,04 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{mm}^{-1}$ (revestidas e tratadas termicamente), $2,43 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{mm}^{-1}$ (revestidas e sem tratamento térmico), $3,03 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{mm}^{-1}$ (de CuBe não revestidas) e $1,18 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{mm}^{-1}$ (aço SAE H13). Esses valores de coeficiente de desgaste são significativamente menores nas amostras revestidas em relação ao substrato (CuBe). Já as amostras tratadas termicamente, apresentaram um coeficiente de desgaste menor do que as amostras revestidas sem tratamento térmico, confirmando que o tratamento térmico aumentou a resistência ao desgaste. Este resultado está de acordo com o encontrado em outros trabalhos [13,111]. Finalmente, a aplicação do revestimento de NiP tratado termicamente aumentou a resistência ao desgaste da liga de CuBe; porém, ainda apresenta uma resistência ao desgaste inferior ao aço SAE H13.

A Figura 46 apresenta os resultados da perfilometria óptica 3D e a Figura 47 apresenta os resultados do perfil 2D das crateras após o teste de desgaste microabrasivo para distâncias de deslizamento de 40 m, para as amostras revestidas e tratadas termicamente, revestidas e sem tratamento térmico, de CuBe não revestidas e de aço SAE H13.

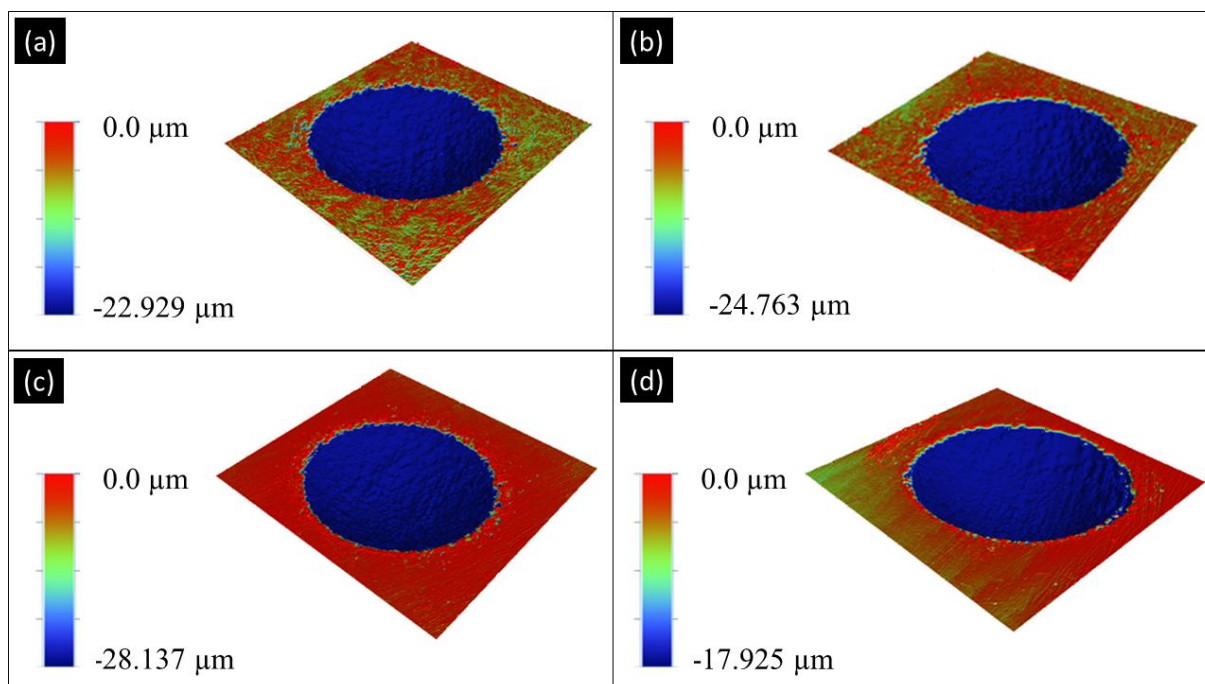


Figura 46 – Perfilometria óptica 3D das crateras de desgaste após uma distância de deslizamento de 40 m para as amostras: (a) tratada termicamente, (b) sem tratamento térmico, (c) amostra de CuBe não revestida e (d) amostra de aço SAE H13.

As crateras para todas as condições avaliadas apresentaram uma característica esférica, como observado na Figura 46. Uma característica esférica indica que a forma da cratera está de acordo com a forma da esfera utilizada no teste. Essa consideração é importante para o cálculo do coeficiente de desgaste, pois, assim, a relação do volume de desgaste com a distância de deslizamento e a carga normal pode ser utilizada, o que simplifica um modelo de desgaste abrasivo para material homogêneo [100].

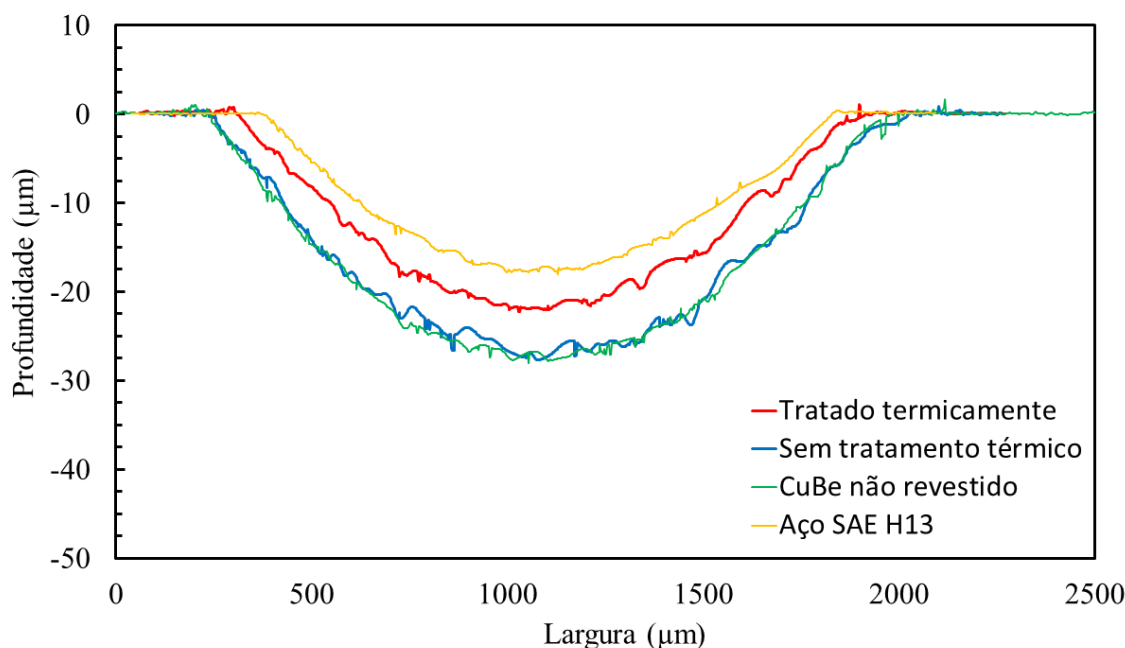


Figura 47 – Perfil das crateras para uma amostra de cada condição para distância de deslizamento de 40 m.

De acordo com as crateras mostradas na Figura 47, as amostras tratadas termicamente possuem crateras menores que as amostras sem revestimento e com revestimento e sem tratamento térmico. Porém, a condição revestida e tratada termicamente apresenta uma cratera maior que a amostra de aço SAE H13. Este resultado corrobora os valores do coeficiente de desgaste mostrados na Figura 45.

A Figura 48 mostra as características da superfície desgastada para as amostras: (a) revestida e tratada termicamente, (b) revestida sem tratamento térmico, (c) CuBe não revestida e (d) aço SAE H13. Essas imagens são das crateras para distância de deslizamento de 25 m, com ampliação de 150 vezes. Já a Figura 49 apresenta as características de desgaste dessas amostras em maior ampliação (5.000 vezes) para as amostras: (a) revestida e tratada termicamente, (b) revestida sem tratamento térmico, (c) CuBe não revestida e (d) aço SAE H13.

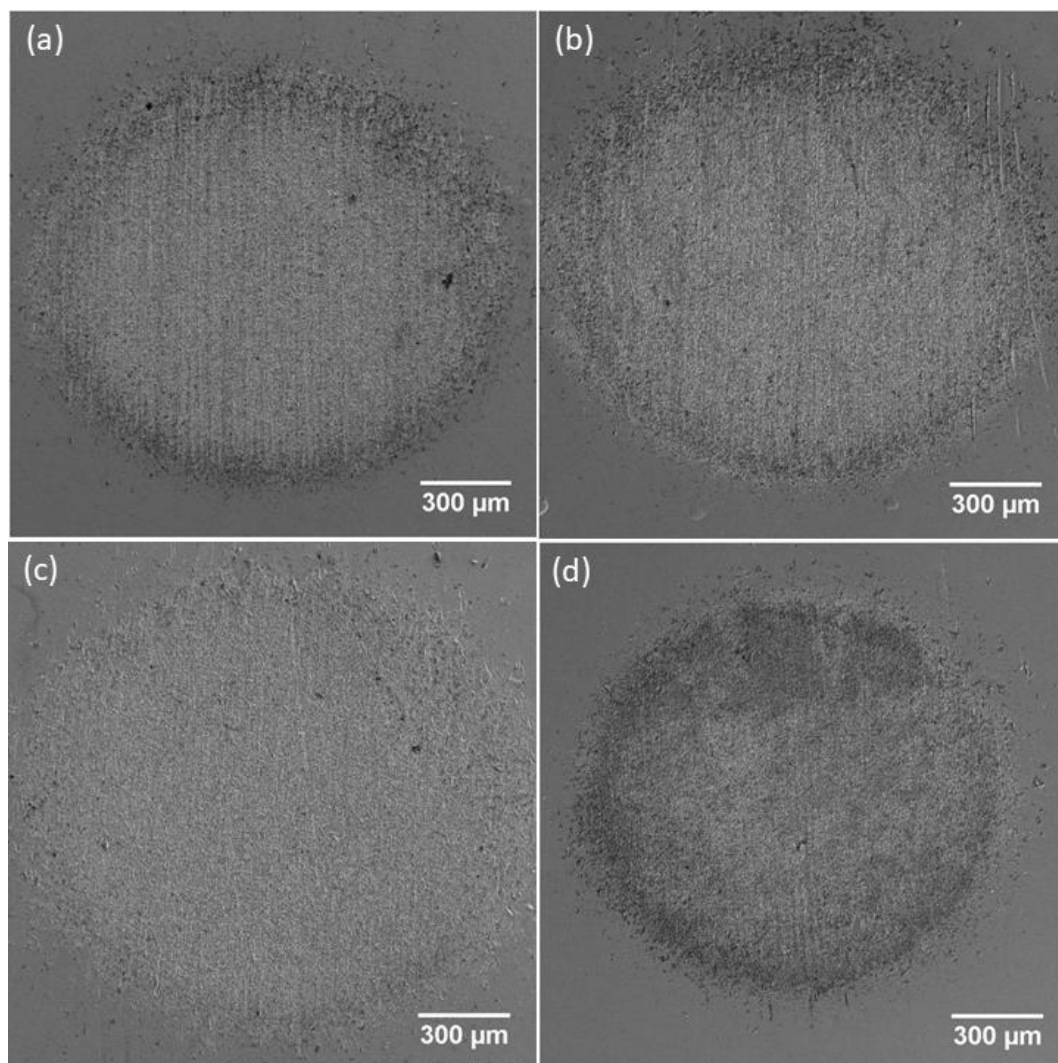


Figura 48 – MEV das crateras de desgaste com ampliação de 150x para as amostras: (a) revestida e tratada termicamente, (b) revestida sem tratamento térmico, (c) CuBe não revestida e (d) aço SAE H13.

É possível perceber visualmente na Figura 48, que a amostra revestida e tratada termicamente (a) apresenta dimensões da cratera menores que as amostras revestidas e sem tratamento térmico (b) e de CuBe não revestidas (c). Entretanto, a amostra com menor cratera foi a amostra de aço H13 (d). Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados anteriormente de coeficiente de desgaste e profundidade das crateras.

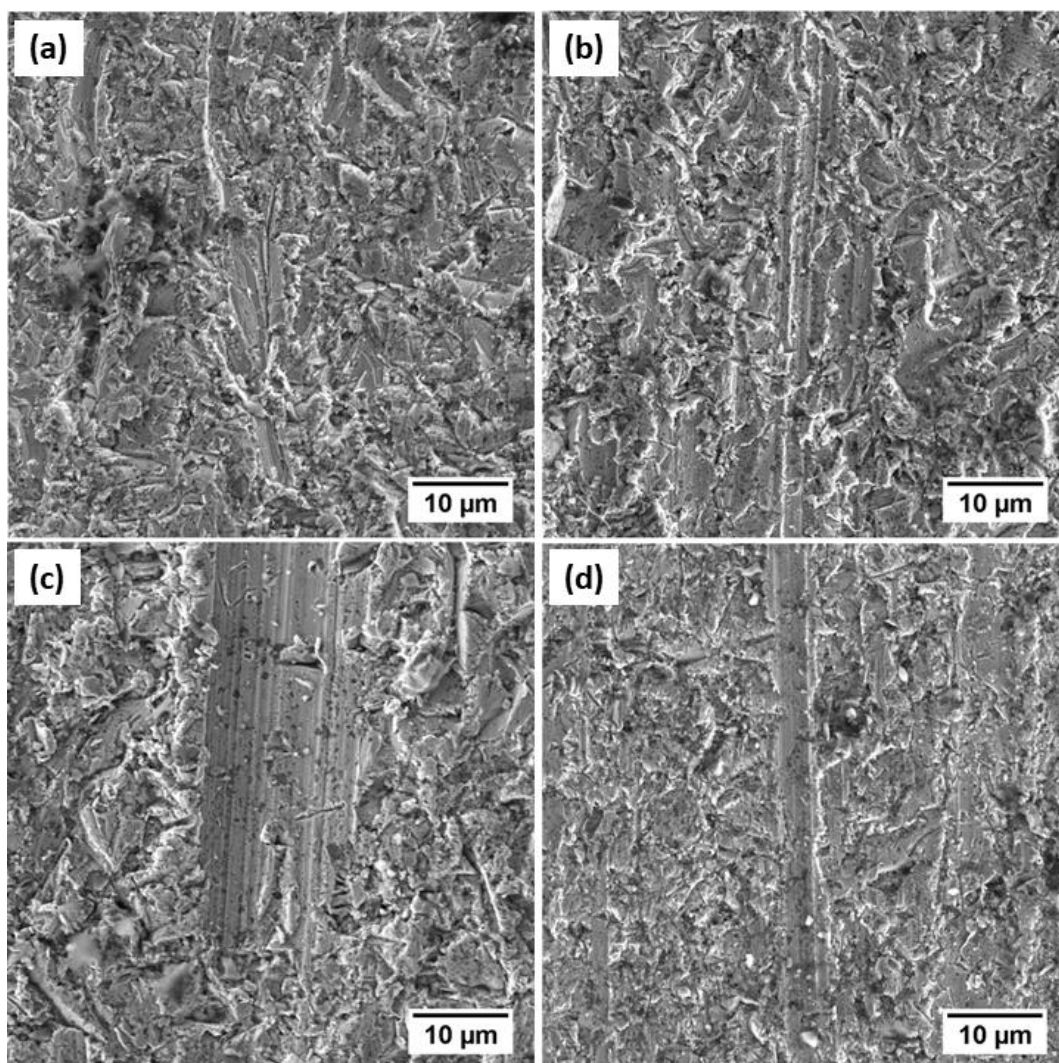


Figura 49 – MEV das crateras de desgaste com ampliação de 5000x para as amostras: (a) revestida e tratada termicamente, (b) revestida sem tratamento térmico, (c) CuBe não revestida e (d) aço SAE H13.

É possível perceber na Figura 49 alguns sulcos, no sentido vertical, na região central das imagens e que a amostra não revestida possui esses sulcos com larguras maiores, enquanto a amostra revestida e tratada termicamente possui sulcos com larguras menores. Este resultado está relacionado ao aumento da microdureza, o qual causa maior resistência à penetração de partículas duras da suspensão abrasiva na superfície da amostra e, portanto, causa menor arrancamento do material [121]. Observam-se, também, regiões com microindentações que parecem ser predominantes. Usualmente, microindentações podem ser vistas em regiões de crateras que são características de desgaste abrasivo por rolamento. Já os sulcos observados são característicos de desgaste abrasivo por riscamento. Isso indica a ocorrência de mecanismos de desgaste

mistos, associados à abrasão de três corpos (rolamento) e abrasão de dois corpos (ranhuras). Na abrasão por rolamento, as partículas abrasivas são livres para rolar entre as duas superfícies, produzindo uma superfície desgastada altamente deformada e multi indentada, sem direcionalidade aparente da superfície. O desgaste por riscamento é causado por partículas embutidas na superfície da esfera que atuam como penetradores fixos, produzindo ranhuras paralelas à direção de deslizamento na superfície do corpo de prova [74,75,81]. Estas características confirmam a existência de um mecanismo misto de desgaste abrasivo de riscamento e rolamento para todas as amostras analisadas [122].

6 CONCLUSÕES

Este estudo avaliou o efeito do revestimento químico de níquel-fósforo com tratamento térmico a 200°C por 24 h no comportamento de desgaste microabrasivo de um substrato de liga de cobre-berílio C17200. O tratamento térmico provocou alterações na microestrutura do revestimento, como formação de precipitados de Ni_3P e cristalização do revestimento. Essas mudanças microestruturais proporcionaram um aumento na dureza e uma redução no coeficiente de desgaste de $3,03 \times 10^{-6} \text{ (mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{)}$ para $2,04 \times 10^{-6} \text{ (mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{)}$, entre o substrato não revestido e o substrato revestido e tratado termicamente, respectivamente. Além disso, esta condição de tratamento térmico não alterou a dureza dos substratos de cobre e berílio, e assim, o fenômeno de envelhecimento da liga e a consequente redução da dureza de 340 HV para valores abaixo de 200 HV podem ser evitados. Em relação aos mecanismos de desgaste microabrasivo, pode-se concluir que este tribossistema apresenta um mecanismo de desgaste misto com características de desgaste por rolamento e riscamento. Conclui-se, também, que nas condições descritas, a deposição do revestimento NiP na superfície de componentes de ligas de cobre-berílio pode melhorar a dureza superficial e a resistência ao desgaste sem afetar as propriedades mecânicas da liga. Portanto, em comparação com outros métodos de deposição que elevam a temperatura do substrato, e assim causando superenvelhecimento da liga de cobre-berílio, a deposição do revestimento NiP também pode ser uma alternativa econômica em termos de instalação e custo operacional, aplicável à indústria de transformação de termoplásticos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Avaliar a aplicação sobre a liga C17200 de outros tipos de revestimentos de NiP, como, por exemplo, com partículas autolubrificante (WS_2 , MoS_2), antiaderente (PTFE) ou de alta dureza (ZrO_2 , SiC).

2 – Estudar o comportamento tribológico microabrasivo desse tipo de revestimento de forma mais ampla, considerando diferentes cargas, velocidades e tipos de partículas abrasivas.

3 – Estudar o comportamento tribológico desse tipo de revestimento utilizando outros métodos de ensaio como, por exemplo, ensaio por deslizamento.

4 – Estudar a aplicação prática desse revestimento em moldes para injeção de material com cargas abrasivas.

5 – Estudar os efeitos tribo-químicos da injeção de polímeros sobre o revestimento de Ni-P.

6 – Estudar os efeitos das propriedades reológicas dos polímeros no processo de injeção sobre a resistência ao desgaste da liga de CuBe revestida com NiP.

7 – Estudar a aderência do revestimento de NiP sobre a liga de CuBe por meio do ensaio de scratch test.

8 – Avaliar a influência do revestimento em outros parâmetros de rugosidade além do Ra.

9 – Estudar a cinética de transformação dos revestimentos de NiP, tratados termicamente.

10 – Estudar o efeito do hidrogênio sobre as propriedades do revestimento de NiP.

8 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS

Artigos publicados

T.M. Reis, C.D. Boeira, F.L. Serafini, M.C.M. Farias, C.A. Figueroa, A.F. Michels. Micro-abrasive wear resistance of heat-treated electroless nickel-phosphorus coatings deposited on copper-beryllium alloy C17200. Surface & Coatings Technology, v. 438, 128374, 2022.

REIS, T. M.; DOTTA, A. L. B.; FARIAS, M. C. M.; GASPARIN, A. L. Tribological evaluation of duplex treatment of plasma nitriding/ oxidation applied to injection mold extraction system. TECNOLOGIA EM METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, v. 17, p. e2119, 2020.

9 REFERÊNCIAS

- [1] R. Herbert, *Mold Engineering*, Hanser Publication, München Vienna New York, 1995.
- [2] G. Menges, W. Michaeli, P. Mohren, *How to Make Injection Molds*, 3rd Edition, Hanser Publishers, Munich, 2001. <https://doi.org/10.3139/9783446401808.fm>.
- [3] P. Engelmann, K. Hayden, P. Guichelaar, M. Monfore, R. Dealey, Comparison of various hard coatings to protect copper mold components from erosive wear, in: *Proc. ANTEC*, 2001: pp. 986–990.
- [4] L. Yang, F.Y. Zhang, M.F. Yan, M.L. Zhang, Microstructure and mechanical properties of multiphase layer formed during thermo-diffusing of titanium into the surface of C17200 copper–beryllium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.121>.
- [5] M.F. Yan, Y.D. Zhu, C.S. Zhang, Y.X. Zhang, Y.X. Wang, L. Yang, Microstructure and mechanical properties of copper–titanium–nitrogen multiphase layers produced by a duplex treatment on C17200 copper–beryllium alloy, *Mater. Des.* 84 (2015) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.130>.
- [6] L. Liu, H.H. Shen, X.Z. Liu, Q. Guo, T.X. Meng, Z.X. Wang, H.J. Yang, X.P. Liu, Wear resistance of TiN(Ti₂N)/Ti composite layer formed on C17200 alloy by plasma surface Ti-alloying and nitriding, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.059>.
- [7] Y.D. Zhu, J.W. Yao, M.F. Yan, Y.X. Zhang, Y.X. Wang, Y. Yang, L. Yang, High temperature plasma nitriding to modify Ti coated C17200 Cu surface: Microstructure and tribological properties, *Vacuum*. 147 (2018) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.10.011>.
- [8] Y.D. Zhu, M.F. Yan, Y.X. Zhang, C.S. Zhang, Surface Modification of C17200 Copper-Beryllium Alloy by Plasma Nitriding of Cu-Ti Gradient Film, *J. Mater. Eng. Perform.* 27 (2018) 961–969. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3190-4>.
- [9] J.C. Avelar-Batista, E. Spain, M. Letch, J. Housden, R. Beechey, Improvements on the wear resistance of high thermal conductivity Cu alloys using an electroless Ni–P coating prior to PVD deposition, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 4052–4057. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.038>.

- [10] J.C. Avelar-Batista Wilson, S. Banfield, J. Eichler, A. Leyland, A. Matthews, J. Housden, An investigation into the tribological performance of Physical Vapour Deposition (PVD) coatings on high thermal conductivity Cu-alloy substrates and the effect of an intermediate electroless Ni–P layer prior to PVD treatment, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 2922–2931. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.11.034>.
- [11] I. Apachitei, F.D. Tichelaar, J. Duszczek, L. Katgerman, The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings, *Surf. Coatings Technol.* 149 (2002) 263–278. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01492-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01492-X).
- [12] P. Sahoo, S.K. Das, Tribology of electroless nickel coatings - A review, *Mater. Des.* 32 (2011) 1760–1775. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.013>.
- [13] M.H. Staia, E.J. Castillo, E.S. Puchi, B. Lewis, H.E. Hintermann, Wear performance and mechanism of electroless Ni–P coating, *Surf. Coatings Technol.* 86–87 (1996) 598–602. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03086-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03086-1).
- [14] J. Harada, M.M. Ueki, Injeção de termoplásticos: produtividade com qualidade, Artliber Editora, São Paulo, 2012.
- [15] R. Nunes, J.H. Adams, J.C. Bean, B. Laboratories, • B J Beaudry, • David, F. Berry, *ASM Metals Handbook, Vol 02 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 10th ed., ASM International, 1990.
- [16] J.R. Davis, *ASM Specialty Handbook ® Copper and Copper Alloys*, ASM International, 2001. www.asminternational.org.
- [17] P. V. Engelmann, K. Hayden, R. Dealey, How copper alloys can improve plastics injection molded parts productivity and quality Antimicrobial copper alloy surfaces to prevent hospital-acquired infections View project Pitting of Copper in potable water View project, in: G.E. Lagos, M. Sahoo, CamusJ. (Eds.), *Cobre 2003 Int. Conf.*, Santiago, 2003: pp. 503–516. <https://www.researchgate.net/publication/259592699>.
- [18] K. Prashanth Reddy, B. Panitapu, High thermal conductivity mould insert materials for cooling time reduction in thermoplastic injection moulds, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.052>.
- [19] J. Shoemaker, P. Engelmann, E. Dawkins, C. Kietzman, Cooling Prediction of Non-Watered Copper and Steel Mold Cores, in: *Annu. Tech. Conf. Plast. Eng.*

- Incorporated, Plastics engineers INC, Brookfield, 1998: pp. 841–845.
<http://www.copper.org/applications/industrial/CuMolds/cooling.html>.
- [20] P. Engelmann, E. Dawkins, Copper vs. Steel Cores: Process Performance, Temperature Profiles and Warpage, in: Technical Pap. Annu. Tech. Conf. Plast. Eng. Inc., Society of plastics engineers INC, Brookfield, 1997: pp. 972–976.
 - [21] P. Engelmann, E. Dawkins, J. Shoemaker, M. Monfore, Improved product quality and cycle times using copper alloy mold cores, J. Inject. Molding Technol. 1 (1997) 18–24.
 - [22] P. Engelmann, E. Dawkins, J. Shoemaker, M. Monfore, Applying copper alloys using new mold cooling software, in: Tech. Pap. Annu. Tech. Conf. Plast. Eng. Inc., Society of Plastics Engineers, Brookfield, 1996: pp. 1000–1005.
 - [23] P. Engelmann, E. Dawkins, J. Shoemaker, M. Monfore, Predicting the performance of copper-alloy mold cores, Plast. Eng. 52 (1996) 35–37.
 - [24] G. Gohn, G. Herbert, J. Kuhn, The influence of composition, strain hardening, and precipitation heat treatment on the mechanical properties and stress corrosion resistance of copper-beryllium alloy strip, in: Mech. Prop. Copper-Beryllium Alloy Strip, ASTM International, 1964.
 - [25] K.P. Jen, L. Xu, S. Hylinski, N. Gildersleeve, Over-aging effect on fracture toughness of beryllium copper alloy C17200, J. Mater. Eng. Perform. 17 (2008) 714–724. <https://doi.org/10.1007/s11665-007-9193-1>.
 - [26] P. Behjati, H. Vahid Dastjerdi, R. Mahdavi, Influence of ageing process on sound velocity in C17200 copper–beryllium alloy, J. Alloys Compd. 505 (2010) 739–742. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.128>.
 - [27] K.I. Shimizu, Y. Mikami, H. Mitani, K. Otsuka, Electron Microscopy Study of the Precipitation Processes in Cu-2 wt% Be Alloy, Trans. Japan Inst. Met. 12 (1971) 206–213. <https://doi.org/https://doi.org/10.2320/matertrans1960.12.206>.
 - [28] I. Lomakin, M. Castillo-Rodríguez, X. Sauvage, Microstructure, mechanical properties and aging behaviour of nanocrystalline copper–beryllium alloy, Mater. Sci. Eng. A. 744 (2019) 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.011>.
 - [29] J.C. Harkness, W.D. Spiegelberg, W.R. Cribb, Beryllium-Copper and other Beryllium-Containing Alloys, in: ASM Met. Handb. Vol. 2 Prop. Sel. Nonferrous Alloy. Spec. Mater., ASM international, Materials Park, Cleveland, 1990: pp.

403–427.

- [30] M.A. Asadabad, R. Mahdavi, Simulation of the Kinetics of Precipitation in a Cu – 2% Be Alloy, *Met. Sci. Heat Treat.* 62 (2020) 349–354. <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00567-4>.
- [31] A. Varschavsky, E. Donoso, A differential scanning calorimetric study of precipitation in Cu₂Be, *Thermochim. Acta.* 266 (1995) 257–275. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02338-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02338-0).
- [32] J.H. DuBois, W.I. Pribble, *Plastics Mold Engineering Handbook*, Van Nostrand Reinhold Company Inc, New York, 1987.
- [33] O. Wänstrand, M. Larsson, Å. Kassman-Rudolphi, An experimental method for evaluation of the load-carrying capacity of coated aluminium: The influence of coating stiffness, hardness and thickness, *Surf. Coatings Technol.* 127 (2000) 107–113. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00568-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00568-5).
- [34] A. Brenner, G.E. Riddel, *Nickel Plating by Chemical Reduction*, 2,532,283, 1950.
- [35] C.R. Shipley, Historical Highlights of Electroless Plating, *Plat. Surf. Finish.* 71 (1984) 24–27. <http://short.pfonline.com/NASF18Jun2>.
- [36] G. Gutzeit, E.T. Mapp, Chemical Nickel Plating, *Corros. Technol.* 3 (1956) 331–336. <https://doi.org/10.1002/anie.197506141>.
- [37] R.C. Agarwala, V. Agarwala, Electroless alloy/composite coatings: A review, *Sadhana.* 28 (2003) 475–493. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02706445>.
- [38] G.O. Mallory, J.B. Hajdu, *Electroless plating: fundamentals and applications*, 4th ed., American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, 1990.
- [39] A. Ahmadi Ashtiani, S. Faraji, S. Amjad Iranagh, A.H. Faraji, The study of electroless Ni–P alloys with different complexing agents on Ck45 steel substrate, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1541–S1545. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.015>.
- [40] R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair, Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni-P) coating, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 709–712. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.021>.
- [41] M. Palaniappa, S.K. Seshadri, Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings, *Wear.* 265 (2008) 735–740. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.002>.

- [42] P. Deshmukh, M. Lovell, A.J. Mobley, Friction and wear performance of surface coatings in brake applications, in: *World Tribol. Congr.*, 2005: pp. 455–456.
- [43] K.N. Srinivasan, R. Meenakshi, A. Santhi, P.R. Thangavelu, S. John, Studies on development of electroless Ni-B bath for corrosion resistance and wear resistance applications, *Surf. Eng.* 26 (2010) 153–158. <https://doi.org/10.1179/174329409X409468>.
- [44] Y.W. Riddle, T.O. Bailer, Friction and wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys, *Jom.* 57 (2005) 40–45. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0080-7>.
- [45] J.N. Balaraju, S.K. Seshadri, Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorus coatings, *Met. Finish.* 97 (1999) 8–13. [https://doi.org/10.1016/s0026-0576\(00\)80593-0](https://doi.org/10.1016/s0026-0576(00)80593-0).
- [46] K.H. Krishnan, J. Praveen, M. Ganesan, P.M. Kavimani, S. John, K.N. Srinivasan, Electroless Ni-P-based composite coatings, *Mater. Perform.* 45 (2006) 36–39.
- [47] J.N. Balaraju, K.S. Rajam, Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys, *Surf. Coatings Technol.* 195 (2005) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.068>.
- [48] S.Z. He, X.M. Huang, H.M. Zheng, P. Li, Z.P. Lin, C.L. Shan, Research on Wear Behavior of Ni-Cu-P Coating in Different Mediums, *Tribology.* 4 (2009) 362–367.
- [49] S.J. Shaffer, M.J. Rogers, Tribological performance of various coatings in unlubricated sliding for use in small arms action components-A case study, *Wear.* 263 (2007) 1281–1290. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.115>.
- [50] M.L. Klingenberg, E.W. Brooman, T.A. Naguy, Nano-particle composite plating as an alternative to hard chromium and nickel coatings, *Plat. Surf. Finish.* 92 (2005) 42–48.
- [51] Y. Zou, Y.H. Cheng, L. Cheng, W. Liu, Effect of tin addition on the properties of electroless Ni-P-Sn ternary deposits, *Mater. Trans.* 51 (2010) 277–281. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MC200917>.
- [52] I. Sivandipoor, F. Ashrafizadeh, Synthesis and tribological behaviour of electroless Ni – P-WS₂ composite coatings, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.051>.
- [53] T.Z. Zou, J.P. Tu, S.C. Zhang, L.M. Chen, Q. Wang, L.L. Zhang, D.N. He,

- Friction and wear properties of electroless Ni-P- (IF-MoS₂) composite coatings in humid air and vacuum, *Mater. Sci. Eng. A.* 426 (2006) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.068>.
- [54] K.N. Srinivasan, S. John, Studies on electroless nickel-PTFE composite coatings, *Surf. Eng.* 21 (2005) 156–160. <https://doi.org/10.1179/174329405X40902>.
- [55] P.A. Gay, J.M. Limat, P.A. Steinmann, J. Pagetti, Characterisation and mechanical properties of electroless NiP-ZrO₂ coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 1167–1171. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.081>.
- [56] Y. Wu, L. Liu, B. Shen, W. Hu, Study of self-lubricant Ni-P-PTFE-SiC composite coating, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5057–5059. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1807-0>.
- [57] A.W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, G. Gutzeit, Structure of Chemically Deposited Nickel, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 104. <https://doi.org/10.1149/1.2428503>.
- [58] H.G. Schenzel, H. Kreye, Improved corrosion resistance of electroless nickel-phosphorus coatings, *Plat. Surf. Finish.* 63 (1990) 50–54.
- [59] B.R.N. Duncan, The Metallurgical Structure of Electroless Nickel Deposits : Effect on Coating Properties, *Plat. Surf. Finish.* 83 (1996) 65–69.
- [60] K. Parker, Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits, *Plat. Surf. Finish.* 68 (1981) 7173.
- [61] H. Ashassi-Sorkhabi, S.H. Rafizadeh, Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, *Surf. Coatings Technol.* 176 (2004) 318–326. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00746-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00746-1).
- [62] Y. Cheng, H. Chen, Z. Zhu, Y. Zou, Y. Peng, Tribological behavior of Ni-P deposits on dry condition, *Rare Met. Mater. Eng.* 43 (2014) 11–16. [https://doi.org/10.1016/s1875-5372\(14\)60043-6](https://doi.org/10.1016/s1875-5372(14)60043-6).
- [63] R. DUNCAN, Corrosion resistance of electroless nickel for petroleum applications, in: EUGEN G LEUGE VERLAG (Ed.), *Galvanotechnik*, Saulgau/Wurttemberg, 1981: pp. 738–738.
- [64] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*, Elsevier Science Ltd, 1987.

- [65] H.P. Jost, Tribology - Origin and future, *Wear.* 136 (1990) 1–17. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(90\)90068-L](https://doi.org/10.1016/0043-1648(90)90068-L).
- [66] A. ERDEMIR, Innovative Design Concepts for the Development of Superhard and Low-friction Nano-composite Coatings, in: Plenary Lect. 64 Congr. Annu. Da ABM, Belo Horizonte, 2009.
- [67] R.G. BAYER, Mechanical wear prediction and prevention, Marcel Dekker, Inc, Monticello, 1994.
- [68] B. BHUSHAN, Introduction to tribology, Second edi, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2013.
- [69] I. Hutchings, P. Shipway, Tribology: friction and wear of engineering materials, 2nd Editio, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [70] M.M. Khrushchov, Resistance of metals to wear by abrasion, as related to hardness, in: Proc. Conf. Lubr. Wear, 1957.
- [71] K.H.Z. Gahr, Wear by hard particles, *Tribol. Int.* 31 (1998) 587–596. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00079-6).
- [72] T.Z. Kattamis, M. Chen, S. Skolianos, B. V Chambers, Effect of residual stresses on the strength, adhesion and wear resistance of SiC coatings obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition on low alloy steel, *Surf. Coatings Technol.* 70 (1994) 43–48. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)90073-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)90073-6).
- [73] P.H. Shipway, L. Howell, Microscale abrasion - Corrosion behaviour of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings, in: *Wear*, 2005: pp. 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.04.003>.
- [74] R.I. Trezona, D.N. Allsopp, I.M. Hutchings, Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test, *Wear.* 225–229 (1999) 205–214. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00358-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00358-5).
- [75] K. Adachi, I.M. Hutchings, Wear-mode mapping for th micro-scale abrasion test, *Wear.* 255 (2003) 23–29. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00073-5).
- [76] M.G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, Progress towards standardisation of ball cratering, *Wear.* 255 (2003) 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00091-7).
- [77] M.G. Gee, A.J. Gant, I.M. Hutchings, Y. Kusano, K. Schiffman, K. Van Acker,

- S. Poulat, Y. Gachon, J. Von Stebut, P. Hatto, G. Plint, Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test, in: *Wear*, 2005: pp. 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.092>.
- [78] Y. Kusano, K. Van Acker, I.M. Hutchings, Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates, *Surf. Coatings Technol.* 183 (2004) 312–327. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.010>.
- [79] R.C. Cozza, Estudo do desgaste e atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa fixa em condições de força normal constante e pressão constante, Escola politécnica, USP, 2011.
- [80] K.L. Rutherford, I.M. Hutchings, A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems, 1996. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02461-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02461-1).
- [81] D.N. Allsopp, R.I. Trezona, I.M. Hutchings, The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test, *Tribol. Lett.* 5 (1998) 259–264. <https://doi.org/https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1019178716408>.
- [82] I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M.D. Bermúdez, Surface damage of mold steel and its influence on surface roughness of injection molded plastic parts, *Wear*. 271 (2011) 2512–2516. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.054>.
- [83] J. Harada, Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos, Artliber, São paulo, 2004.
- [84] R.P. Martinho, F.J.G. Silva, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista, TiB 2 nanostructured coating for GFRP injection moulds, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 5374–5382. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3772>.
- [85] K. Bobzin, T. Brögelmann, G. Grundmeier, T. de los Arcos, M. Wiesing, N.C. Kruppe, (Cr,Al)N/(Cr,Al)ON Oxy-nitride Coatings deposited by Hybrid dcMS/HPPMS for Plastics Processing Applications, *Surf. Coatings Technol.* 308 (2016) 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.093>.
- [86] P.C. Michael, E. Rabinowicz, Y. Iwasa, Friction and wear of polymeric materials at 293, 77 and 4.2 K, *Cryogenics (Guildf)*. 31 (1991) 695–704. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(91\)90230-T](https://doi.org/10.1016/0011-2275(91)90230-T).
- [87] L. Crema, G. Lucchetta, A study of mold friction and wear in injection molding of plasticbonded hard ferrite, *Key Eng. Mater.* 611–612 (2014) 460–472. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.460>.

- [88] J. Bergstrom, F. Thuvander, P. Devos, C. Boher, Wear of die materials in full scale plastic injection moulding of glass fibre reinforced polycarbonate, *Wear*. 251 (2001) 1511–1521. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00787-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00787-6).
- [89] C. Alessandro, Injection molding of lgf-reinforced thermoplastics: numerical and experimental investigations of fibers breakage, Università degli Studi di Padova, 2009.
- [90] L.C. Martins, S.C. Ferreira, C.I. Martins, A.J. Pontes, Study of ejection forces in injection moulding of thin-walled tubular mouldings, *Molde*. (2014) 34–40.
- [91] F.J.G. Silva, R.P. Martinho, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista, Wear Resistance of TiAlSiN Thin Coatings, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 9094–9101. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6760>.
- [92] ASTM Standard, E407-99 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, 1999.
- [93] M.A. Erming, L. Shoufu, L.I. Pengxing, A transmission electron microscopy study on the crystallization of amorphous Ni-P electroless deposited coatings, *Thin Solid Films*. 166 (1988) 273–280. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90388-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90388-4).
- [94] Q.X. Mai, R.D. Daniels, H.B. Harpalani, Structural changes induced by heating in electroless nickel-phosphorus alloys, 1988. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90384-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90384-7).
- [95] Z. Guo, K.G. Keong, W. Sha, Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating, *J. Alloys Compd.* 358 (2003) 112–119. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00069-0).
- [96] G.R. Gordani, R. ShojaRazavi, S.H. Hashemi, A.R.N. Isfahani, Laser surface alloying of an electroless Ni-P coating with Al-356 substrate, *Opt. Lasers Eng.* 46 (2008) 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.02.002>.
- [97] R.S. Razavi, M. Salehi, M. Monirvaghefi, G.R. Gordani, Laser surface treatment of electroless Ni-P coatings on Al356 alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 195 (2008) 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.04.122>.
- [98] R.D.L. Lorenzi, C.A. Perottoni, J.E. Zorzi, Adaptação de um equipamento para ensaios de desgaste de materiais cerâmicos, *Cerâmica*. 56 (2010) 315–319.

- [99] A. Günen, E. Kanca, H. Çakir, M.S. Karakaş, M.S. Gök, Y. Küçük, M. Demir, Effect of borotitanizing on microstructure and wear behavior of Inconel 625, *Surf. Coatings Technol.* 311 (2017) 374–382. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.097>.
- [100] E. Rabinowicz, L.A. Dunn, P.G. Russell, A study of abrasive wear under three-body conditions, *Wear.* 4 (1961) 345–355. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(61\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(61)90002-3).
- [101] W. Sha, X. Wu, W. Sarililah, Scanning electron microscopy study of microstructural evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with heat treatment, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 168 (2010) 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.036>.
- [102] E. Georgiza, J. Novakovic, P. Vassiliou, Characterization and corrosion resistance of duplex electroless Ni-P composite coatings on magnesium alloy, *Surf. Coatings Technol.* 232 (2013) 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.047>.
- [103] V. Vitry, L. Bonin, L. Malet, Chemical, morphological and structural characterisation of electroless duplex NiP/NiB coatings on steel, *Surf. Eng.* 34 (2018) 475–484. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1320032>.
- [104] C.D. Boeira, L.M. Leidens, Â.E. Crespi, M.E.. M. Da Costa, C.A. Figueroa, A.F. Michels, Adhesion of Hydrogenated Amorphous Carbon Films on Ferrous Alloy by Intermediate Nitrogen Plasma Treatment in Silicon-containing Interlayers, *Vacuum.* 167 (2019) 21–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsanm.1c04429>.
- [105] J.N. Balaraju, Kalavati, K.S. Rajam, Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3933–3941. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.007>.
- [106] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content, *J. Alloys Compd.* 334 (2002) 192–199. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01798-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01798-4).
- [107] H.-S. Yu, S.-F. Luo, Y.-R. Wang, A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits, *Surf. Coatings Technol.* 148 (2001) 143–148. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01345-](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01345-)

7.

- [108] D.R. Dhakal, Y.K. Kshetri, G. Gyawali, T.H. Kim, J.H. Choi, S.W. Lee, Understanding the effect of Si₃N₄ nanoparticles on wear resistance behavior of electroless Nickel-Phosphorus coating through structural investigation, *Appl. Surf. Sci.* 541 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148403>.
- [109] P.S. Kumar, P. Kesavan Nair, Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits, *J. Mater. Process. Technol.* 56 (1996) 511–520. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0924-0136\(96\)85110-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0924-0136(96)85110-7).
- [110] L.K. Yang, Y.F. Jiang, F.Z. Yang, D.Y. Wu, Z.Q. Tian, Phase transformation sequence of mixed-structural electroless Ni-19.7at.% P deposit, *Surf. Coatings Technol.* 235 (2013) 277–282. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.049>.
- [111] A. Biswas, S.K. Das, P. Sahoo, Correlating tribological performance with phase transformation behavior for electroless Ni-(high)P coating, *Surf. Coatings Technol.* 328 (2017) 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.043>.
- [112] M. Czagány, P. Baumli, G. Kaptay, The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel, *Appl. Surf. Sci.* 423 (2017) 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.168>.
- [113] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review, *J. Alloys Compd.* 571 (2013) 183–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>.
- [114] F.E. Mariani, G.C. Rêgo, P.G. Bonella, A.L. Neto, G.E. Totten, L.C. Casteletti, Wear Resistance of Niobium Carbide Layers Produced on Gray Cast Iron by Thermoreactive Treatments, *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (2020) 3516–3522. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04645-9>.
- [115] R. Taheri, I.N.A. Oguocha, S. Yannacopoulos, The tribological characteristics of electroless NiP coatings, *Wear.* 249 (2001) 389–396. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00539-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00539-7).
- [116] W.M. Da Silva, R. Binder, J.D.B. De Mello, Abrasive wear of steam-treated sintered iron, *Wear.* 258 (2005) 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.042>.
- [117] R.C. Cozza, A study on friction coefficient and wear coefficient of coated systems submitted to micro-scale abrasion tests, *Surf. Coatings Technol.* 215 (2013) 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.088>.

- [118] P.J. Blau, How common is the steady-state? The implications of wear transitions for materials selection and design, *Wear*. 332–333 (2015) 1120–1128. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.11.018>.
- [119] O.A. Zambrano, E.C. Muñoz, S.A. Rodríguez, J.J. Coronado, Running-in period for the abrasive wear of austenitic steels, *Wear*. 452–453 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203298>.
- [120] J. Zhang, S. Li, C. Lu, C. Sun, S. Pu, Q. Xue, Y. Lin, M. Huang, Anti-wear titanium carbide coating on low-carbon steel by thermo-reactive diffusion, *Surf. Coatings Technol.* 364 (2019) 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.085>.
- [121] A. Günen, E. Kanca, M. Demir, Y. Er, G. Sağlam, M.S. Gök, Microabrasion Wear Behavior of Fast-Borided Steel Tooth Drill Bits, *Tribol. Trans.* 60 (2017) 267–275. <https://doi.org/10.1080/10402004.2016.1159359>.
- [122] K.L. Rutherford, I.M. Hutchings, Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test, *J. Test. Eval.* 25 (1997) 250–260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1520/JTE11487J>.

10 APÊNDICE 1

Para a escolha da condição de revestimento que foi avaliada nesse trabalho, envolvendo o teor de fósforo, o tempo e temperatura de tratamento térmico, foi realizado um experimento inicial para avaliar a influência desses fatores na resistência ao desgaste microabrasivo. Nesse Apêndice 1 é descrito a metodologia utilizada nesse experimento inicial, assim como os principais resultados obtidos.

10.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

10.1.1 Identificação dos corpos de prova

Os corpos de prova para esse experimento inicial foram identificados da seguinte forma: os corpos de prova sem revestimento foram identificados pela sigla da liga (CuBe), e os revestidos e tratados termicamente foram identificados conforme esquema apresentado na Figura 50.

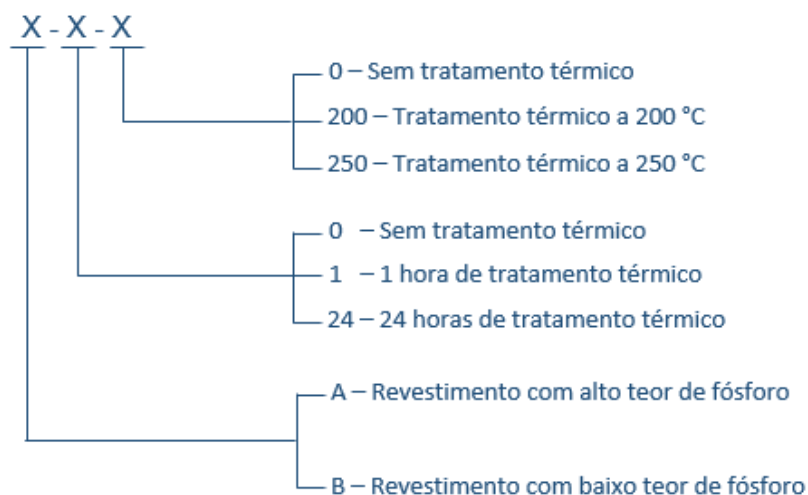


Figura 50 – Esquema de identificação das amostras de CuBe revestidas.

10.1.2 Revestimento de NiP

Para a deposição dos revestimentos de NiP, foram utilizados os revestimentos com nomes comerciais de Níquel BF para as mostras com baixo teor

de fósforo, e Níquel AF para as amostras com alto teor de fósforo. Os revestimentos de níquel foram aplicados na empresa Celvi Revestimentos Galvanotécnicos Ltda de Caxias do Sul. Todas as amostras de cada revestimento foram produzidas na mesma batelada para garantir o mesmo teor de fósforo e a mesma espessura de camada. As etapas de processo para o revestimento das amostras estão listadas na Tabela 9, e os parâmetros do banho utilizados para o revestimento estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 9. Etapas do processo de revestimento das amostras.

Etapa	Níquel BF		Níquel AF	
	Produto	Tempo (min)	Produto	Tempo (min)
Desengraxe químico	Alphaclean 166	10	Alphaclean 166	10
Desengraxe eletrolítico	Endox 281	3 a 5	Endox 281	3 a 5
Ativação superficial	H ₂ SO ₄ 5%	1	H ₂ SO ₄ 5%	1
Deposição de Níquel	Banho	80 a 90	Banho	120 a 150

Tabela 10. Parâmetros do banho utilizados para revestimento das amostras.

Parâmetro	Níquel BF	Níquel AF
Teor de Níquel	5,8 g/L	5,5 g/L
pH	5,5 – 6,0	4,6 – 4,8
Temperatura	85 °C	88 °C
Carga do tanque	1,88 dm ² /L	2,1 dm ² /L
Velocidade de depósito	13 - 15 µm/h	8 – 10 µm/h
Teor de fósforo esperado	3 a 4 %	10 a 13 %
Espessura do revestimento esperada	20 µm	20 µm

10.1.3 Tratamento térmico do revestimento de NiP

As amostras foram tratadas termicamente na empresa Sulbras Moldes e Plásticos Ltda e esse tratamento foi realizado conforme descrito na página 61.

A temperatura máxima de tratamento foi estabelecida em 250 °C com base na recomendação do fornecedor da liga de CuBe, uma vez que há a possibilidade de ocorrer o crescimento dos precipitados e alterações em suas distribuições, o que pode ocasionar perda de propriedades mecânicas no substrato. Já para a temperatura e o tempo mínimo de tratamento (200°C e 1 h), foram estabelecidos com base na literatura [45,60], na situação para a qual não observaram-se alterações significativas nas propriedades do revestimento de NiP. Finalmente, o tempo máximo de tratamento (24 h), este foi também definido com base na literatura [60] e foi observado para tempos acima de 24 h bons resultados, com uma estabilização das propriedades do revestimento de NiP.

10.2 EXPERIMENTOS

10.2.1 Delineamento de experimentos

O planejamento experimental fatorial de dois níveis (2^k) é uma técnica estatística que permite avaliar a influência de determinadas variáveis (fatores, k) e suas interações sobre uma variável resposta. No planejamento experimental, é importante identificar as faixas de variação dos fatores que se deseja estudar, as quais também são chamadas de níveis. O planejamento experimental é uma técnica muito utilizada para experimentos iniciais, onde o número de variáveis que se deseja estudar é muito elevado. E a partir dos resultados do planejamento experimental, é possível descobrir quais variáveis influenciam na resposta, e desses resultados, seguir os estudos analisando apenas as variáveis significativas. Para este trabalho, os cálculos utilizados no planejamento experimental foram realizados empregando o *software Statistica*.

Para avaliação da melhor condição de revestimento e de tratamento térmico em relação à resistência ao desgaste, foi realizado um estudo aplicando o planejamento fatorial completo de dois níveis, 2^k , com três fatores ($k = 3$), ou seja, 2^3 . Foram avaliados os fatores: teor de fósforo no revestimento, tempo de tratamento térmico e temperatura de tratamento térmico do revestimento e cada fator foi avaliado em dois níveis (alto e baixo). Os valores máximos e mínimos para cada fator foram escolhidos com base em informações do fornecedor da liga de CuBe, do

fornecedor dos revestimentos e da literatura. Cada experimento (combinação dos níveis dos três fatores) foi realizado em duplicata. A Tabela 11 apresenta a matriz do planejamento experimental com os níveis reais e codificados de cada fator.

Tabela 11. Matriz de combinações do planejamento experimental (Autor, 2022)

Ordem padrão	Ordem de corrida	Codificado			Real		
		Teor de P	Tempo	Temperatura	Teor de P	Tempo	Temperatura
1	3	-1	-1	-1	3,5	1	200
2	1	1	-1	-1	11,5	1	200
3	16	-1	1	-1	3,5	24	200
4	2	1	1	-1	11,5	24	200
5	4	-1	-1	1	3,5	1	250
6	9	1	-1	1	11,5	1	250
7	13	-1	1	1	3,5	24	250
8	11	1	1	1	11,5	24	250
9	14	-1	-1	-1	3,5	1	200
10	10	1	-1	-1	11,5	1	200
11	15	-1	1	-1	3,5	24	200
12	12	1	1	-1	11,5	24	200
13	5	-1	-1	1	3,5	1	250
14	6	1	-1	1	11,5	1	250
15	8	-1	1	1	3,5	24	250
16	7	1	1	1	11,5	24	250

10.2.2 Teste de comparação de médias

Para melhor avaliação de alguns resultados, foi realizado um teste t de comparação de médias, onde a variância foi calculada a partir da , e o valor da estatística t foi calculado a partir da . Para o teste t foi utilizado um nível de confiança de 95 % ($p = 0,05$)

Equação 7

$$s^2 = \frac{(n1 - 1)s1^2 + (n2 - 1)s2^2}{n1 + n2 - 2}$$

Onde:

s^2 = variância

n_1 = número de observações para amostra 1

n_2 = número de observações para amostra 2

s_1 = desvio padrão da amostra 1

s_2 = desvio padrão da amostra 2

Equação 8

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$$

Onde:

t = t calculado

$\bar{x}_1$ = média 1

$\bar{x}_2$ = média 2

s^2 = variância

n_1 = número de observações para amostra 1

n_2 = número de observações para amostra 2

10.2.3 Ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa

Para esse experimento inicial, foi realizado um ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa, utilizando uma distância fixa de deslocamento da esfera em todas as amostras, com o objetivo de reduzir a quantidade de experimentos realizados.

Esse ensaio foi realizado conforme descrito na página 64, exceto pela distância de deslizamento, que nesse caso foi de 3,6 m. Foram realizadas três repetições em cada amostra,

Depois da realização dos ensaios de desgaste, as crateras foram medidas por microscopia óptica, utilizando um microscópio Aigo Digital Microscope modelo GE-5 do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul. Para a análise das imagens, foi utilizado o próprio software do microscópio e o coeficiente de desgaste foi calculado a partir da .

10.3 RESULTADOS

10.3.1 Definição da melhor condição de revestimento

Para análise da influência dos fatores de teor de fósforo, tempo e temperatura de tratamento térmico dos revestimentos na resistência ao desgaste microabrasivo, foi realizado um experimento fatorial 2^3 em duplicata. A Figura 51 apresenta o gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t para cada efeito. A linha vermelha representa o valor p para um grau de confiabilidade de 95 %.

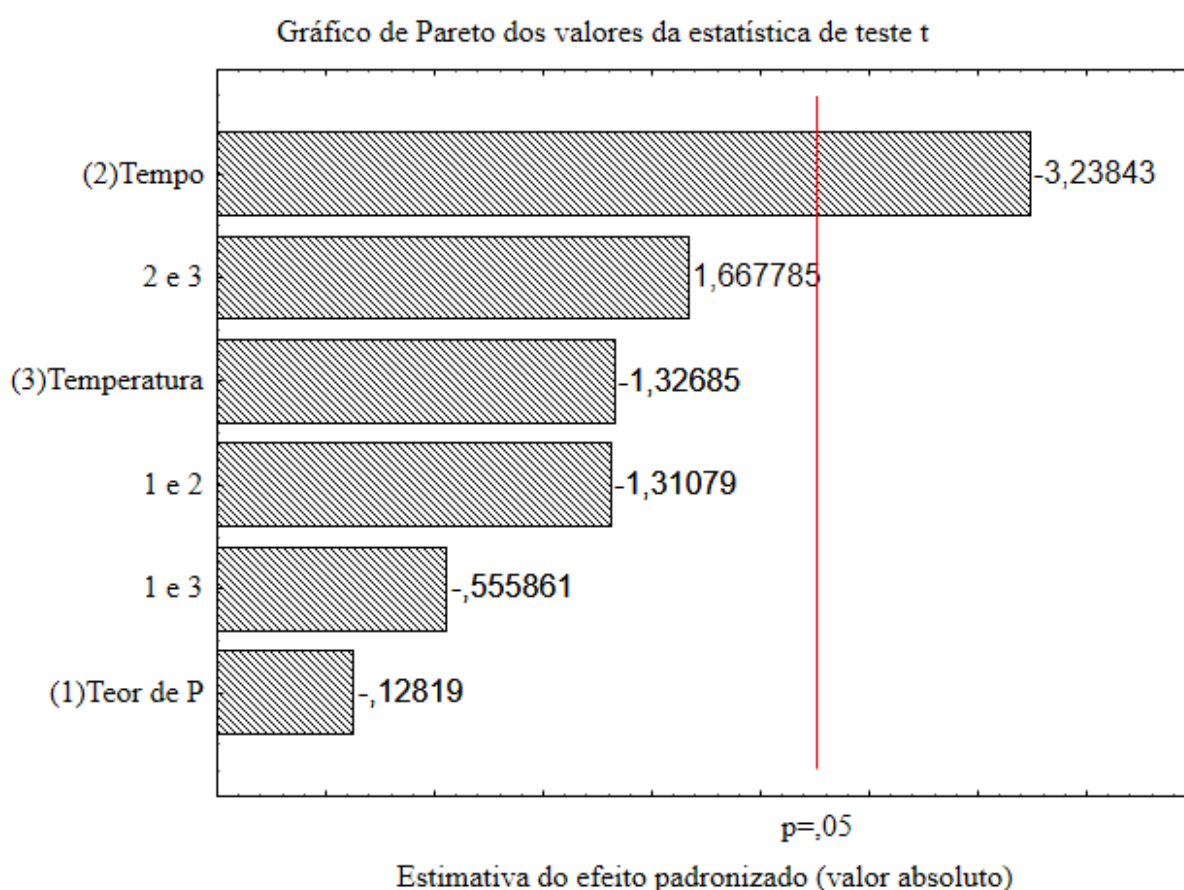


Figura 51 – Gráfico de Pareto dos valores da estatística de teste t.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 51, pode ser observado que o único fator que apresentou influência significativa na resistência ao desgaste microabrasivo dentro dos limites estudados, com 95 % de confiança, foi o tempo de tratamento térmico. O Apêndice 2 apresenta as tabelas das estimativas

dos efeitos e a tabela ANOVA do experimento, e o Apêndice 3 apresenta os gráficos de análise dos resíduos.

A Figura 52 apresenta o gráfico das médias para o coeficiente de desgaste em função dos fatores analisados.

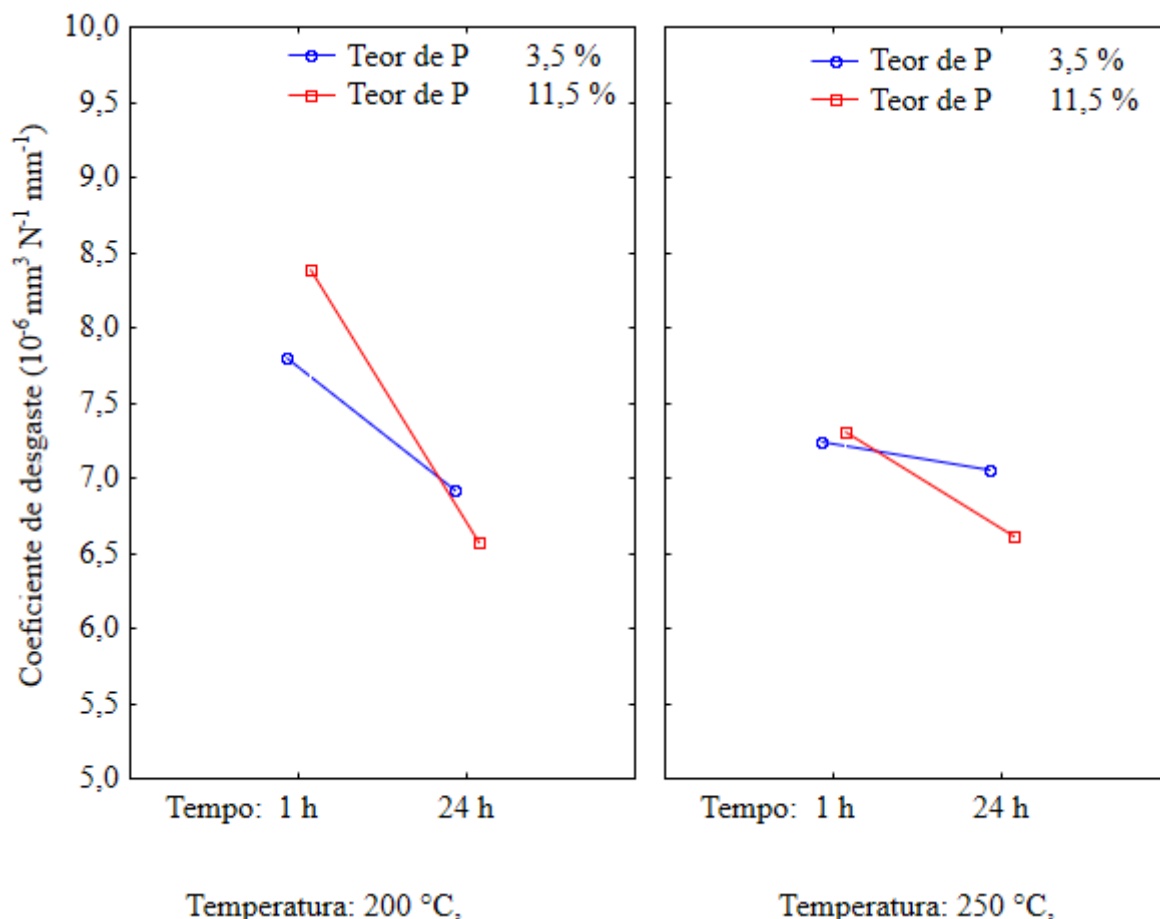


Figura 52 – Gráfico das médias para o coeficiente de desgaste em função dos fatores analisados.

Os resultados da Figura 52 demonstram que houve uma pequena interação entre os fatores; porém, como observado na Figura 51, essa interação não foi estatisticamente significativa. Independente da temperatura e do teor de fósforo, os melhores resultados para a resistência ao desgaste foram sempre obtidos com o tempo de 24 h (menor valor do coeficiente de desgaste). Pode ser observado, também, que o efeito do tempo de tratamento térmico foi maior para a temperatura de 200°C e para o teor de fósforo de 11,5 %.

A Tabela 12 e a Figura 53 apresentam os resultados obtidos para o coeficiente de desgaste microabrasivo para todas as amostras analisadas.

Tabela 12. Resultados do ensaio de desgaste microabrasivo.

Experimento	Coeficiente de desgaste ($10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ mm}^{-1}$)	
	Repetição 1	Repetição 2
B-1-200	7,36	8,24
A-1-200	8,15	8,62
B-24-200	7,19	6,65
A-24-200	6,37	6,77
B-1-250	6,87	7,6
A-1-250	8,11	6,5
B-24-250	7,31	6,81
A-24-250	6,67	6,97
B-0-0	7,66	9,13
A-0-0	9,45	10,2
CuBe	9,95	9,13

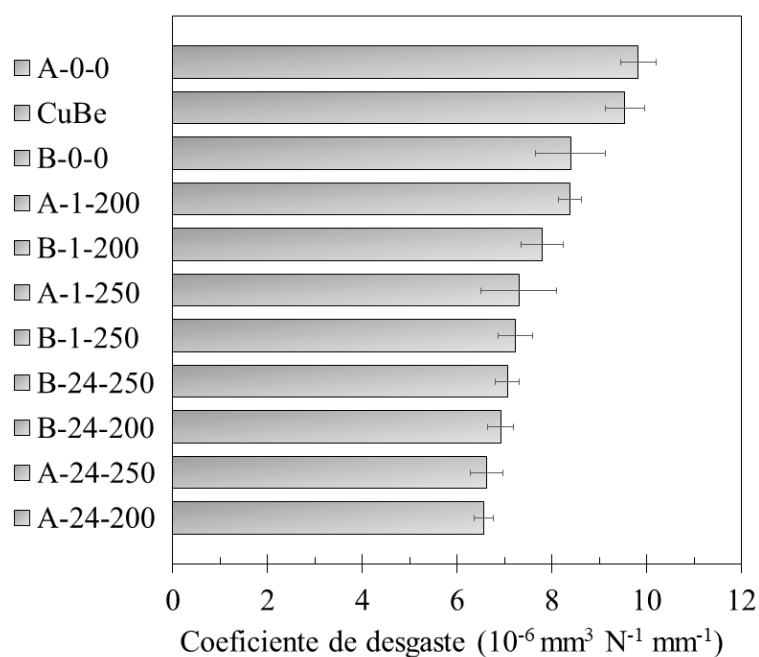


Figura 53 – Resultado do ensaio de desgaste microabrasivo para todas as amostras analisadas.

Para uma melhor elucidação do resultado do ensaio de desgaste microabrasivo, a Tabela 13 apresenta um comparativo da média entre as amostras revestidas em relação às amostras de CuBe sem revestimento,

Tabela 13. Teste t para o coeficiente de desgaste entre as amostras de CuBe sem revestimento e as demais amostras.

Amostra	Variância	t calculado	t tabelado
B-1-200	3,608E-13	-2,900	4,303
B-1-250	2,980E-13	-4,219	4,303
B-24-200	2,405E-13	-5,344	4,303
B-24-250	2,281E-13	-5,198	4,303
A-1-200	2,218E-13	-2,456	4,303
A-1-250	8,145E-13	-2,481	4,303
A-24-200	2,064E-13	-6,540	4,303
A-24-250	2,883E-13	-5,442	4,303
B-0-0	7,068E-13	-1,359	4,303
A-0-0	3,043E-13	0,516	4,303

gl = 2 α = 0,05

Em azul estão destacadas as amostras que apresentaram redução significativa no coeficiente de desgaste em comparação com as amostras de CuBe sem revestimento. É possível perceber que todas as amostras tratadas termicamente com 24 h, independente do teor de fósforo e da temperatura de tratamento, apresentaram melhora significativa na resistência ao desgaste. Esse resultado corrobora com a avaliação do planejamento de experimento fatorial, que indicou o tempo de tratamento térmico como o único fator com efeito significativo na resistência ao desgaste. Pode-se observar ainda, que nenhuma das amostras apresentou resultado significativamente inferior de resistência ao desgaste que as amostras de CuBe sem revestimento.

Conforme os resultados apresentados, foi possível definir como a melhor condição de revestimento a amostra A-24-200, que apresentou o menor coeficiente de desgaste entre as amostras analisadas.

11 APÊNDICE 2

Tabela 14. Tabela das estimativas dos efeitos.

Fator	Efeito calculado	Erro padrão	Distribuição Student	Probabilidade p	- 95%	+95%
Média global	7,2365	0,1373	52,7191	0,0000	6,9261	7,5471
Teor de P	-0,0351	0,2745	-0,1282	0,9008	-0,6562	0,5858
Tempo	-0,8891	0,2745	-3,2384	0,0102	-1,5101	-0,2680
Temperatura	-0,3643	0,2745	-1,3268	0,2172	-0,9853	0,2568
Teor de P x Tempo	-0,3599	0,2745	-1,3108	0,2224	-0,9809	0,2612
Teor de P x Temperatura	-0,1526	0,2745	-0,5559	0,5919	-0,7736	0,4684
Tempo x Temperatura	0,4579	0,2745	1,6678	0,1297	-0,1632	1,0789
$R^2 = 0,6548$ $R^2_{\text{ajust.}} = 0,4247$						

Tabela 15. Tabela ANOVA.

 $R^2 = 0,6548$ $R^2_{\text{ajust.}} = 0,4247$

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
Teor de P	0,0049	1	0,0049	0,0164	0,9008
Tempo	3,1616	1	3,1616	10,4874	0,0101
Temperatura	0,5307	1	0,5307	1,7605	0,2172
Teor de P x Tempo	0,5179	1	0,5179	1,7181	0,2223
Teor de P x Temperatura	0,0931	1	0,0931	0,3089	0,5918
Tempo x Temperatura	0,8385	1	0,8385	2,7815	0,1297
Erro	2,7132	9	0,3014		
Total	7,8603	15			

12 APÊNDICE 3

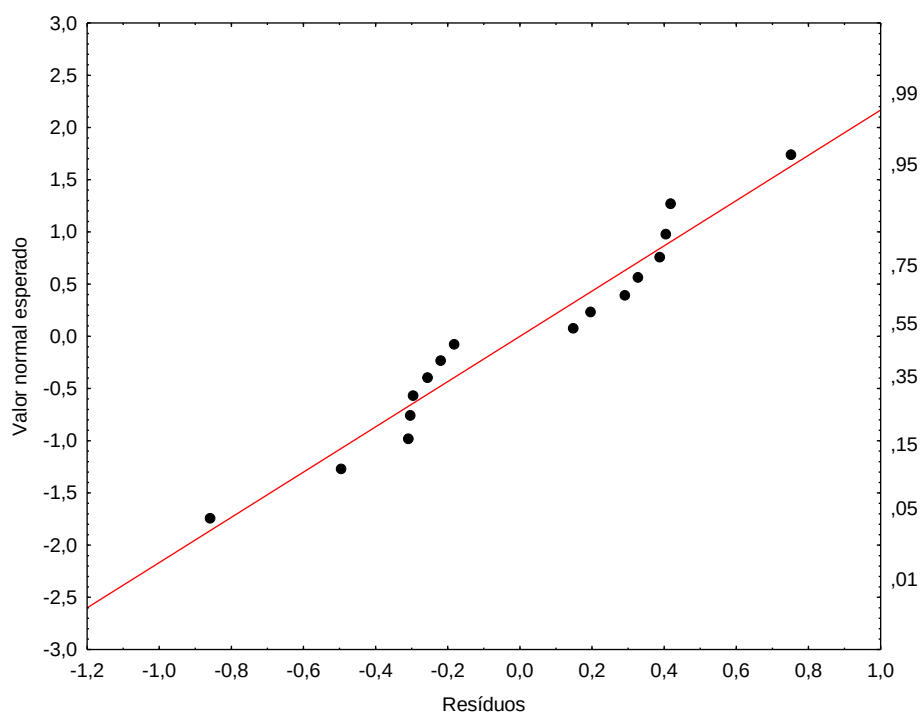


Figura 54 – Análise dos resíduos, valor normal esperado.

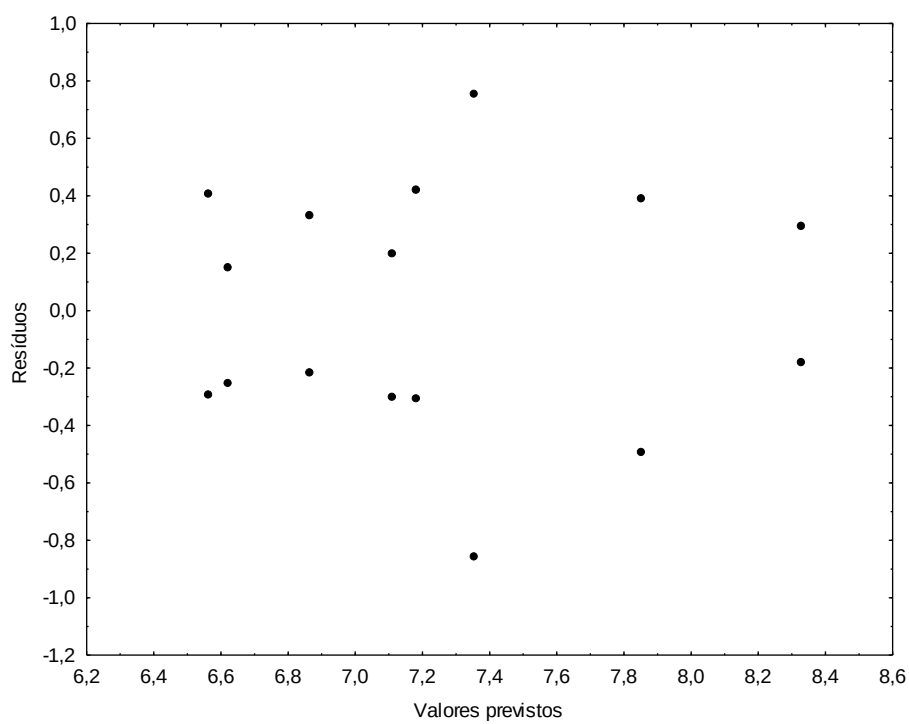


Figura 55 – Análise dos resíduos, valor previsto.