

ADESÃO DE CAMADAS DE TIN EM SUPERFÍCIES DÚPLEX GERADAS POR NITRETAÇÃO SOB PLASMA E REVESTIMENTO PAPVD

*Adonias Ribeiro Franco Junior*¹
Carlos Eduardo Pinedo^{1,2}
*André Paulo Tschiptschin*¹

Resumo

Aços Ferramenta estão invariavelmente sujeitos à ação do desgaste em serviço. O aumento no desempenho de ferramentas tem sido buscado pelo uso da nitretação ou de revestimentos tribológicos. Entretanto, uma combinação ótima entre estes tratamentos superficiais continua sendo estudada. Neste trabalho apresenta-se a geração de superfícies dúplex combinando a nitretação sob plasma com o revestimento tribológico de TiN. Foram estudados os aços ferramenta tipo AISI D2 e AISI H13. Amostras foram nitretadas sob plasma e a seguir revestidas com TiN. A adesão do revestimento foi estudada pela técnica de indentação utilizando penetrador de diamante Rockwell C, observando a morfologia das trincas e a presença de regiões de deslocamento. Foi ainda determinada a carga crítica de deslocamento (L_c). Os resultados mostram que a adesão do revestimento tribológico de TiN é fortemente dependente das propriedades elasto/plásticas da superfície obtida após a nitretação sob plasma. A maior adesão do revestimento é verificada quando superfície nitretada sob plasma possui relação H/E e Recuperação elástica próximas da do TiN. Nesta situação, a ação do efeito de suporte de carga promovido pela presença da região endurecida é otimizada.

Palavras-chave: Nitretação sob plasma; Revestimento; Adesão.

59º Congresso Anual da ABM – Internacional, 19 a 22 de Julho de 2004, São Paulo/SP, Brasil.

¹ Membro da ABM. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

² Membro da ABM. Diretor Técnico, Heat Tech - Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda.

1 INTRODUÇÃO

Os aços ferramenta possuem ampla aplicação no setor metal-mecânico em operações relacionadas ao corte, conformação e injeção de metais e polímeros. As solicitações a que são submetidas as ferramentas nestes diversos processos são extremamente complexas e exigem dos materiais uma otimização de propriedades, principalmente relacionada à resistência mecânica, tenacidade e resistência ao desgaste. A resistência mecânica e tenacidade estão relacionadas primeiramente ao processo de tratamento térmico de têmpera e revenimento, que confere a dureza final ao material e controla a microestrutura. Entretanto, a otimização das propriedades tribológicas, na superfície de contato, pode ser substancialmente elevada pelo uso de diferentes tratamentos superficiais.

No uso de tratamentos superficiais, o aumento no desempenho de ferramentas tem sido buscado pelo uso da nitretação⁽¹⁻⁵⁾ ou de revestimentos tribológicos.⁽⁶⁾ Atualmente, a nitretação sob plasma pulsado já encontra aplicação industrial no Brasil para o tratamento de diversos tipos de aços ferramenta. Os revestimentos tribológicos, principalmente o TiN, também é utilizado industrialmente desde meados da década de 80, do século 20, por fabricantes de ferramenta e prestadores de serviço.

Uma combinação ótima entre estes tratamentos superficiais vem sendo buscada principalmente por universidades e institutos de pesquisa. O tratamento dúplex aqui apresentado, consiste na nitretação sob plasma seguida de revestimento por TiN. O revestimento de materiais pré-nitretados pode ser realizado (i) no mesmo reator utilizado para a nitretação, denominado processo híbrido ou (ii) em reatores diferentes, denominado processo dúplex.⁽⁷⁾ A combinação do tratamento termoquímico de nitretação com a deposição de TiN-PVD permite obter camadas com diferentes propriedades, gerando uma superfície onde o material apresenta uma combinação funcional de ambas para uma otimização de desempenho.⁽⁸⁾ Várias pesquisas sobre o uso de revestimentos em aços nitretados têm demonstrado o potencial do processo dúplex.⁽⁹⁻¹¹⁾ Com a nitretação sob plasma prévia, o aumento na dureza do substrato se traduz por uma elevação na capacidade de suportar carregamento do sistema, melhorando a aderência do revestimento TiN.⁽¹²⁻¹⁴⁾

Neste trabalho apresenta-se a geração de superfícies dúplex combinando a nitretação sob plasma com o revestimento tribológico de TiN, realizados para elevar a resistência ao desgaste e otimizar a adesão do revestimento ao substrato.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizados os aços para trabalho a quente AISI H13 e para trabalho a frio AISI D2. Estes materiais foram recebidos na forma de barras recozidas com diâmetro de 25,4 mm. A composição química de cada um destes aços encontra-se na Tabela 1. Os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento foram realizados em fornos de mufla com sistema de retorta de vácuo. As temperaturas de tratamento foram aferidas com termopar externo Tipo K e indicador digital de temperaturas Yokogawa. O aço AISI H13 foi tratado para a dureza de 44 – 46 HRC e o aço AISI D2 para 59 – 60 HRC.

Tabela 1. Composição química dos aços estudados (% em massa).

Aço	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
AISI H13	0,38	0,28	0,92	5,13	1,25	0,80
AISI D2	1,53	0,53	0,07	11,70	0,89	0,77

Amostras com 3,0 mm de espessura foram cortadas transversalmente das barras e retificadas nas duas faces para 2,5 mm. Antes dos tratamentos superficiais as amostras foram polidas até diamante de 1 μm . As amostras foram nitretadas sob plasma em misturas gasosas, $\text{N}_2:\text{H}_2$, contendo 5, 10 e 20% em volume de nitrogênio. A nitretação sob plasma foi realizada em um reator de fonte pulsada/DC com parede quente. Dois termopares foram posicionados em amostras de mesma dimensão para garantir a precisão na temperatura de processo. Os tratamentos foram realizados a 520°C por tempos de 0,7, 3, 6 e 11 horas. Estas diferentes condições de nitretação objetivaram determinar os parâmetros para a nitretação sem a presença de Camada de Compostos, avaliando assim apenas o efeito de camada suporte oferecido pela Zona de Difusão.

Os revestimentos foram realizados em reator industrial *Ion Plating Rotativo* na empresa Balzers. O processo foi realizado entre 450-500°C por tempo de 70 minutos com corrente de arco de 180A e tensão de catodo de $\pm 50\text{V}$. A pressão inicial de N_2 foi de $14 \times 10^{-4}\text{mbar}$ e a pressão no interior da câmara de $18 \times 10^{-4}\text{mbar}$. Estas condições objetivaram a geração de uma camada de TiN com espessura de $\sim 6 \mu\text{m}$.

As microestruturas foram avaliadas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas superficiais de módulo de elasticidade (E) e dureza (HV) foram determinadas por técnica de nanoindentação em um equipamento Fischerscope, modelo H100V. As análises foram realizadas utilizando o método Oliver & Pharr⁽¹⁵⁾ modificado conforme descrito em trabalho anterior.⁽¹⁶⁾

A adesão do revestimento, nas diferentes condições, foi estudada pela técnica de indentação utilizando um durômetro com penetrador Rockwell C de 0,2mm de raio, de acordo com o ensaio Daimler-Benz.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ Os ensaios foram realizados com cargas estáticas de 15, 30, 60, 100, 125, 187 e 250 kgf. A morfologia das trincas do revestimento e verificação da presença de deslocamento foi realizada por observação em MO e MEV. Os valores de carga crítica de aderência (L_c), foram determinados para a carga correspondente ao aparecimento de trincas radiais (L_c1) e para a falha de adesão com exposição do substrato (L_c2).

3 RESULTADOS

As microestruturas das superfícies nitretadas variam de acordo com o tempo e fração de nitrogênio na atmosfera nitretante. Quando se utiliza baixa fração de nitrogênio e tempos curtos de processo a superfície nitretada é composta apenas pela Zona de Difusão (ZD). O aumento na fração de nitrogênio associado a um aumento no tempo de nitretação promove a geração da camada de compostos (CC). Este comportamento está relacionado à existência de uma condição limite para a formação da camada de compostos em função da %vol. de N_2 na mistura gasosa e do tempo em temperatura constante.⁽²⁰⁻²²⁾ A Figura 1 mostra as condições de potencial limite para a formação da CC para os aços D2 e H13. Por um efeito composicional, maior teor de elemento de liga formador de nitretos

(Cr \Rightarrow CrN e Cr₂N), o potencial limite do aço AISI D2 é inferior ao do aço AISI H13. Nestas condições, o potencial de nitrogênio utilizado para os estudos de adesão foi de 5%, garantindo a presença única da Zona de difusão para os dois aços.

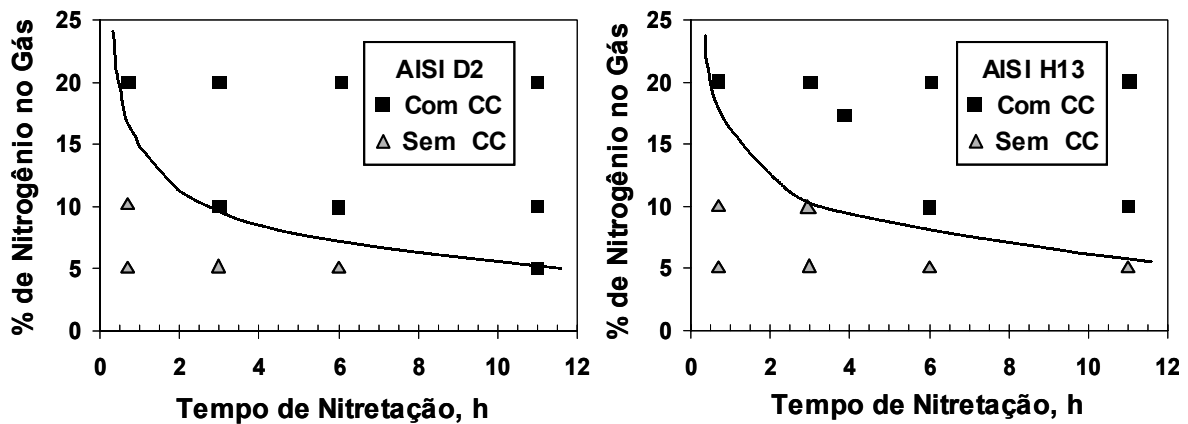


Figura 1. Curvas de potencial limite para a formação da Camada de Compostos.

A Figura 2 apresenta a capacidade de endurecimento determinada para a nitretação sob plasma com uma fração de 5% vol. N₂ na mistura gasosa nitretante. Verifica-se que a nitretação é eficiente em promover um sensível endurecimento destes aços, atingindo valores superiores a 1000 HV nos dois casos, independente dos tempos aqui estudados. Este endurecimento é fundamental para o projeto de superfícies dúplex como meio de geração da camada de suporte de carga para o revestimento de TiN. Na mesma condição de nitretação, também se observa na Figura 2 a variação da profundidade da ZD com o tempo de nitretação. Como esperado, verifica-se um aumento da profundidade com o tempo em decorrência da maior difusão de nitrogênio.⁽²³⁾

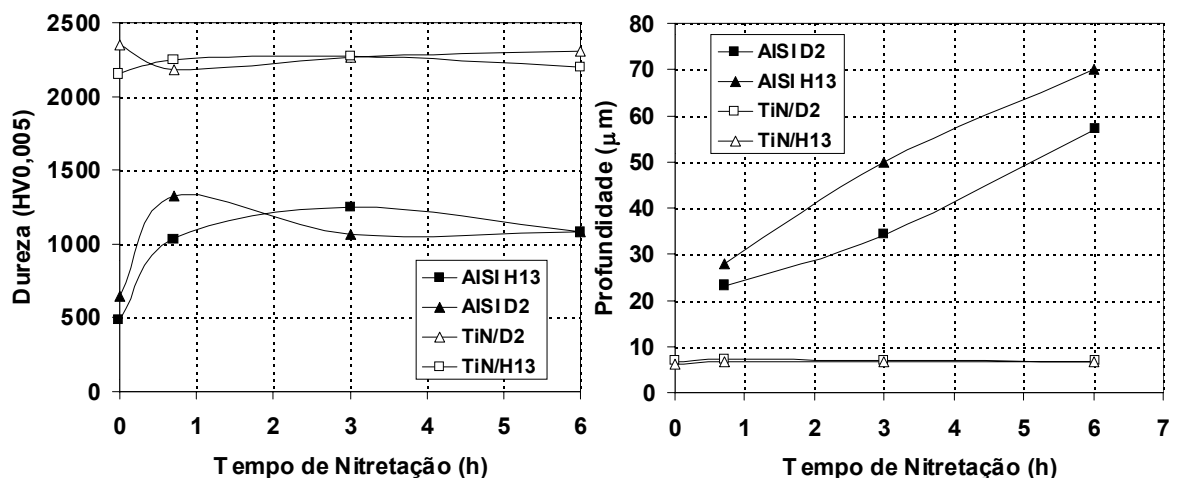


Figura 2. Variação da dureza de topo e da profundidade da ZD após a nitretação com 5% vol. N₂ e da espessura e dureza do TiN.

As propriedades obtidas nos revestimentos de TiN são também apresentadas na Figura 2 para os diferentes substratos. Verifica-se que a espessura média do revestimento de TiN foi de $6,92 \pm 0,17 \mu\text{m}$ para o aço D2 e de $6,55 \pm 0,21 \mu\text{m}$ para o

H13, uma variação inferior a 4%. A dureza média do TiN foi de $2.274,7 \pm 61,1$ HV0,003 para o aço D2 e de $2.217,5 \pm 47,4$ HV0,003 para o aço H13, neste caso com variações inferiores a 3%. Esta homogeneidade de propriedades do TiN é fundamental para permitir a comparação de desempenho nos testes de adesão nas diferentes condições superficiais.

No ensaio de adesão são observados dois tipos de falha que levam ao deslocamento do TiN. No início, ocorre a geração de trincas no revestimento, quando ultrapassada a carga crítica $Lc1$. Estas trincas são de dois tipos. Para baixas cargas as trincas se iniciam de forma circular na região correspondente ao perímetro da indentação, ficando mais visíveis com o aumento da carga de ensaio – trincas de Hertz.⁽²⁴⁾ Com o aumento progressivo da carga de ensaio, verifica-se a ocorrência de trincas radiais formadas no descarregamento.⁽²⁵⁾ No entanto, a superfície do substrato subjacente ainda não se revela. Finalmente, o substrato é exposto por uma falha do tipo lascamento ou escamação, quando aplicada uma carga maior que a carga crítica $Lc2$, sendo comumente observada em filmes depositados em substratos que possuem baixa capacidade de suportar carregamento.^(17,18) O valor de cargas crítica $Lc1$ e $Lc2$ variam de acordo com o tipo de aço e condição de nitretação sob plasma.

A Figura 3 mostra os resultados obtidos nos ensaios de adesão, em amostras nitretadas sob plasma com 5%vol.N₂, e as principais propriedades superficiais avaliadas para o revestimento e para a camada nitretada por técnica de nanoindentação. Este conjunto de resultados é fundamental para entender o comportamento das superfícies duplex e seu papel na melhoria da adesão dos revestimentos tribológicos. De uma forma geral a adesão, cargas críticas $Lc1$ e $Lc2$, aumenta com o aumento no tempo de nitretação quando a superfície nitretada é composta apenas pela ZD.

Para o aço AISI H13 os valores de $Lc1$ e $Lc2$ aumentam substancialmente com o tempo de nitretação. A carga crítica para o deslocamento $Lc2$ do revestimento TiN atinge valores superiores ao valor da carga máxima de teste após a nitretação por 3 horas. Para o aço AISI D2, os valores de $Lc1$ e $Lc2$ aumentam até um máximo para o tempo de 0,7 hora de nitretação. A carga crítica de trincamento do revestimento, $Lc1$, decresce para valores próximos da condição não nitretada para 3 e 6 horas de tratamento prévio. A carga crítica de deslocamento, $Lc2$, mantém-se superior ao valor obtido sem a nitretação prévia para tempos superiores a 0,7 hora. Os valores de $Lc1$ e $Lc2$ para o aço AISI H13 são sempre maiores que para o aço AISI D2.

Os resultados indicam que o comportamento de adesão do revestimento é dependente não apenas da dureza superficial, mas também das propriedades elásticas na interface superfície nitretada/TiN. O aumento de $Lc1$ e $Lc2$ coincidem com um aumento na relação H/E e com o aumento na recuperação elástica na zona de difusão. A maior adesão do sistema dúplex é verificada quando a relação H/E da superfície nitretada atinge o valor mais próximo ao do revestimento TiN, o mesmo ocorrendo para a % recuperação elástica.

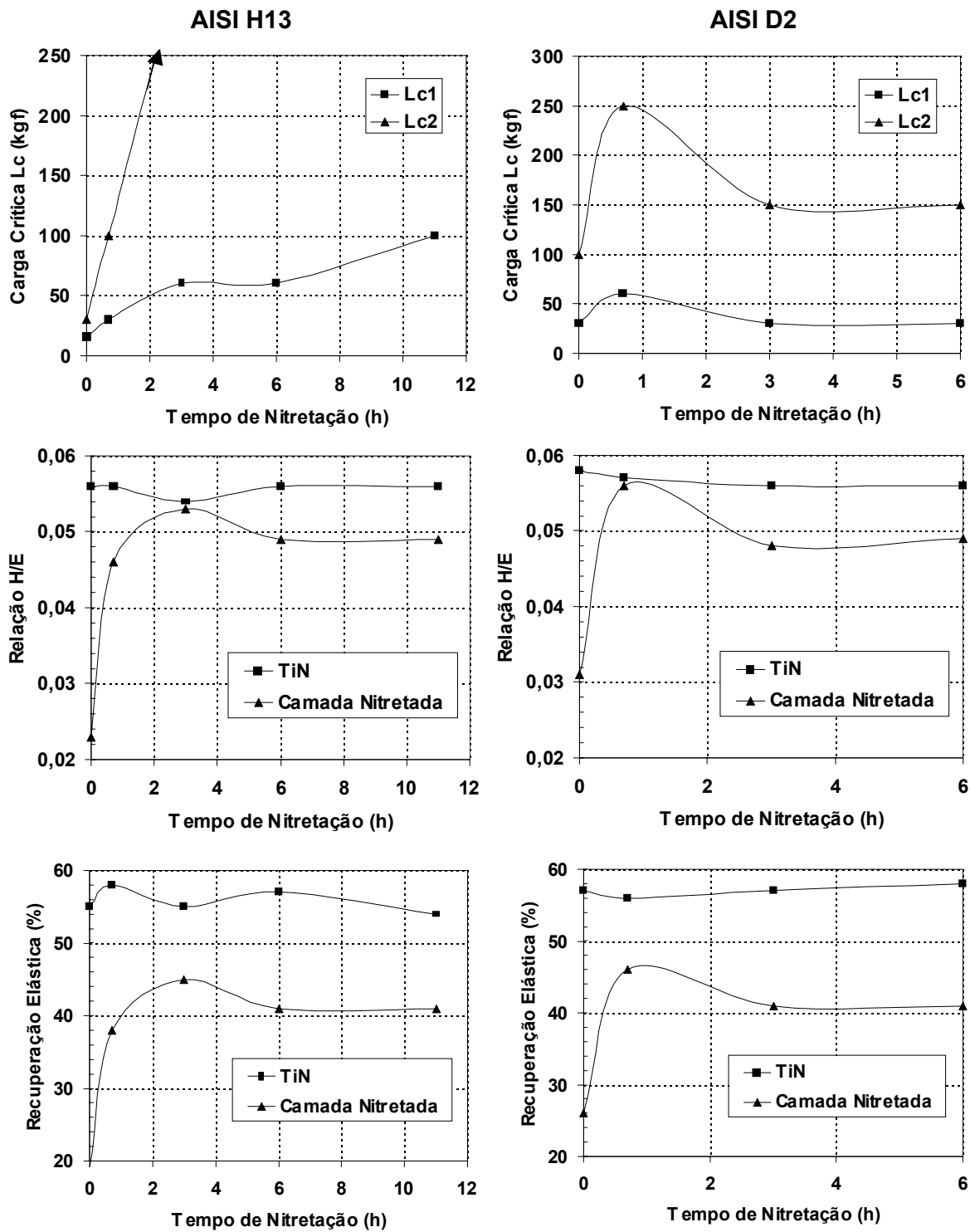


Figura 3. Resultados dos ensaios de adesão com penetrador Rockwell e de nanoindentação realizados no equipamento Fischerscope.

4 CONCLUSÕES

A microestrutura na camada nitretada sob plasma depende da fração de nitrogênio na mistura gasosa e do tempo de nitretação. As curvas de limite de potencial para a formação da camada de compostos mostram que a eliminação da camada de compostos, via de regra, deve prever o uso de baixas frações volumétricas de nitrogênio na mistura gasosa.

Para a fração de 5% em volume de nitrogênio na atmosfera nitretante, o potencial de endurecimento superficial atinge valores superiores a 1000 HV. A profundidade da camada nitretada aumenta com o aumento no tempo de nitretação.

A adesão do revestimento tribológico de TiN é fortemente dependente das propriedades elasto/plásticas do substrato. Quando a relação H/E e a % de recuperação elástica do substrato são inferiores à do revestimento a adesão do TiN é baixa. O uso da nitretação sob plasma com pré-tratamento é eficiente para elevar a adesão do revestimento para os dois aços estudados. Esta melhoria ocorre quando as propriedades elasto/plásticas do substrato nitretado se aproximam das do revestimento de TiN. A elevação de H/E e da % de recuperação elástica na região da interface promove a ação de camada suporte e eleva os valores da carga crítica $Lc1$ e $Lc2$. Desta forma, a utilização de superfícies dúplex é uma opção tecnológica viável para elevar o desempenho de ferramentas revestidas.

Agradecimentos

À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro à Adonias R. Franco Jr., bolsa de doutorado, processo 98/15757-8 e através do projeto PRONEX-Temático, processo 03/10157-2.

À empresa Balzers Balinit do Brasil Ltda pela realização dos revestimentos em TiN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Pinedo C. E. et al, Nitretação por Plasma de Aços Ferramenta, **Anais do 51º Congresso Anual da ABM**, Porto Alegre - SP, 1996.
- 2 Pinedo C. E.; Huchel, U., Utilização de Nitretação por Plasma em Ferramentas de Forjamento, **Máquinas e Metais**, n. 364, pp: 123-132, 1996.
- 3 Pinedo C. E., Nitretação por Plasma para Endurecimento Superficial de Aços Ferramenta, **Máquinas e Metais**, v. 40, pp: 122 – 133, 2004.
- 4 Pinedo C. E., Nitretação por Plasma Aumenta a Vida de Matrizes de Fundição sob Pressão, **Fundição e Serviços**, v. 15, pp: 70 – 79, 2004.
- 5 Oliveira S. D.; Tschiptschin A. P.; Pinedo C. E., Nitretação sob Plasma de Aços Ferramenta Endurecíveis por Precipitação, **Anais do 2º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes**, ABM, 21 a 23 de setembro, pp: 215 – 225, 2004.
- 6 Pinedo C. E., Tratamentos Superficiais para Aplicações Tribológicas, **Metalurgia e Materiais**, v. 60, nº 543, Caderno Técnico - Editorial, p: 162, 2004.
- 7 Leyland A.; Matthews A., Developments in hybrid and duplex plasma processing techniques for surface engineering, **In 5th International Conference on Advances in Surface Engineering**, Proc. Conf. São Paulo, Brazil, 1998.
- 8 Höck K.; Spies H-J; Larisch B.; Leonhardt G.; Bücken B., Wear resistance of prenitrided hardcoat steels for tools and machine components, **Surface and Coatings Technology**, v. 88, pp:44-49, 1996.
- 9 D’Haen J.; Quaeqhaegens C.; Stals L.M., Interface study of physical vapour deposition TiN coatings on plasma-nitrided steels, **Surface and Coatings Technology**, v. 61, pp:194-200, 1993.
- 10 Batista J. C. A., Promising duplex coatings for tribological applications at elevated temperatures, **Tese de Doutorado**, 156 p., UFMG, Belo Horizonte/MG, 2001.
- 11 Zlatanovik M.; Münz W. D., Wear resistance of plasma-nitrided and sputter-ion-plated hobs, **Surface and Coatings Technology**, v. 41, pp:17-30, 1990.
- 12 Sun T.; Bloyce A.; Bell T., Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/substrate systems under normal contact with a rigid sphere, **Thin Solid Films**, v. 271, pp: 122-131, 1995.
- 13 Perry A. J., Scratch adhesion testing of hard coatings, **Thin Solid Films**, v. 107, pp: 167-180, 1983.
- 14 Rodrigo A.; Ishimura, H., Analytical correlation of hardness and scratch adhesion for hard films, **Surface and Coatings Technology**, v. 148, pp:8-17, 2001.
- 15 Oliver W.C.; Pharr G.M., A new Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments, **Journal of Materials Research**, v. 7, pP: 2936-2944, 1998.
- 16 Franco Jr. A. R.; Pintaúde G.; Sinatora, A.; Pinedo C. E.; Tschiptschin A. P., “The use of Vickers Indenter in Depth Sensing Indentation for Measuring Elastic Modulus and Vickers Hardness”, **Materials Research**, v. 7, pp: 483-492, 2004.
- 17 Heinke W.; Leyland A.; Matthews A., Berg G.; Friedrich C.; Broszeit E., Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, **Thin Solids Films**, v. 270, pp: 431-438, 1995.
- 18 Michler T.; Grischke M.; Bewilogua K.; Dimigen H., Properties of duplex coatings prepared by plasma nitriding and PVD Ti-C:N deposition on X20Cr13 ferritic stainless steel, **Thin Solids Films**, v. 322, pp:206-212, 1998.

- 19 Vetter J.; Michler T.; Steuernagel H., Hard coatings on thermochemically pretreated soft steels: application potential for ball valves, **Surface and Coatings Technology**, v. 111, pp: 210-219, 1999.
- 20 Sun Y, Bell T., A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels, **Material Science and Engineering A**, v. 224, pp: 33-47, 1997.
- 21 Sun Y, Bell T., Computer prediction of threshold nitriding potential, **Heat Treatment of Metals**, v. 24, pp: 43-49. 1997.
- 22 Franco Jr A. R.; Ospina C. M. G.; Tschiptschin A. P., Análise numérica e experimental da cinética de nitretação a plasma de aços-ferramenta, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.1, pp: 6-11, 2004.
- 23 Pinedo, C. E.; Monteiro, W. A. – “On the Kinetics of Plasma Nitriding a Martensitic Stainless Steel Type AISI 420”, **Surface and Coatings Technology**, v. 179, pp: 119-123, 2004.
- 24 Souza R. M.; Sinatora A.; Mustoe G. G. W.; Moore J. J., Numerical and experimental study of the circular cracks observed at the contact edges of the indentation of coated systems with soft substrates, **Wear**, v. 251, pp: 1337-1346, 2001.
- 25 Hedenqvist P.; Olsson M.; Söderberg S., Failure analysis of TiN-coated high speed steel: In situ scratch testing in the scanning electron microscopy, **Surface and Coatings Technology**, v. 41, pp: 31-49, 1990.

ADHESION OF TIN ON PLASMA NITRIDED AND PAPVD COATED DUPLEX SURFACES

*Adonias Ribeiro Franco Junior*¹
Carlos Eduardo Pinedo^{1,2}
*André Paulo Tschiptschin*¹

Abstract

Improvements in the tool performance have been attained by the use of nitriding and/or tribological coatings such as TiN. However, a better combination of such processes has been studied. The aim of this paper is the study of duplex coatings obtained after plasma nitriding and PAPVD/TiN coatings onto AISI H13 and AISI D2 tool steels. The adhesion of coatings was evaluated by an indentation method (Daimler-Benz) using a Rockwell C indenter. The critical loads (L_c) were evaluated for cracking and chipping. The results showed that the coating adhesion is dependent on the mechanical properties of the nitrided layer close to the interface. The best adhesion condition was found when the relation H/E and the elastic recovery degree of the nitrided case are close to that of the TiN.

Key-words: Plasma nitriding; Coatings; Adhesion.

59^o Congresso Anual da ABM – Internacional, 19 a 22 de Julho de 2004, São Paulo/SP, Brasil.

¹ ABM Fellow. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Polytechnic School, São Paulo University.

² Technical Director: Heat Tech Ltd - Heat Treatment and Surface Engineering.