

DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTOS DUPLEX PARA AÇOS¹

J.R.T. Branco², I.F. da Silva³, V. B. Scheid⁴, K.S. Al-Rubaie⁵

RESUMO

Para aumentar a vida de ferramentas é necessário aumentar sua resistência ao desgaste, para o que se tem buscado um bom compromisso entre dureza e tenacidade dos materiais de que elas são feitas. Neste sentido, esse trabalho investiga a engenharia de superfícies de um dos grupos de recobrimentos híbridos, os recobrimentos duplex, e racionaliza a contribuição da nitretação e de sua combinação com recobrimentos extra-duros. O processo de nitretação iônica em configuração diodo e triodo foram investigados. O desempenho de superfícies de filmes de TiN sobre camadas nitretadas foi avaliado por ensaios de riscamento, micro-abrasão tipo caloteste e furação acelerada. A contribuição da nitretacao de substratos de aço foi verificada com o aumento da resistência ao desgaste e da vida de brocas durante o corte a seco de aços ferramenta. O trabalho identificou uma relação entre a resistência ao riscamento retilinio e a resistência ao desgaste. A nitretação promove ganho de desempenho de camadas extra-duras e aumenta as opções de substratos úteis para ferramentas de auto desempenho. Os parâmetros utilizados promoveram a formação da camada ϵ , a qual não apresentou efeito deletério sobre o desempenho tribologico dos recobrimentos e ferramentas. No intervalo de temperatura de deposição de TiN, as temperaturas mais elevadas, de 430C, apresentaram melhor resultado tribologico.

Palavras chave: recobrimentos duplex, recobrimentos híbrido, ferramentas, deposição de vapores

¹ Encontro da Cadeia Produtiva de Moldes e Ferramentas. São Paulo, Novembro 2004

² Engo. Metalurgista, Ph.D. Nucleo de Materiais Solares CEMIG-CETEC. Fundação CentroTecnológico de Minas Gerais - CETEC - Av. José Cândido da Silveira, 2000, Cidade Nova, Belo Horizonte, MG, Brasil. - jbranco@cetec.br

³ Engo. Mecanico, M.Sc. Consultor. ifdsilva@cetec.br

⁴ Bch. Física. Dr. Centro Tecnológico da Aeronautica – CTA São Jose dos Campos. SP

⁵ Engo. Mecanico. Dr. EMBRAER. São Jose dos Campos. SP

1. Introdução

Ferramentas e alguns componentes de máquinas submetidos a condições severas de trabalho normalmente sofrem desgaste e uma análise tribológica simples, devida a Holm e Archard, (1980) leva à equação 1, sugerindo que um aumento da dureza promoverá a vida de ferramentas.:

$$Q = KP/H \quad (1)$$

onde Q é a taxa de desgaste, medida em volume de material removido por unidade de distância percorrida; P é a carga que comprime as superfícies deslizantes entre si; H é a dureza do material desgastado e K um coeficiente de proporcionalidade.

No entanto, a engenharia disponibiliza outros materiais com até 10000 HV. Contudo, o aumento da dureza implica em redução da tenacidade. Para contornar a dificuldade entre manter simultaneamente a alta resistência ao desgaste e a alta tenacidade, faz-se uso da Engenharia de Superfícies, disciplina organizada na década de 70, tendo no Prof. Tom Bell um importante protagonista (1988), No entanto, seu uso é milenar com exemplos algumas vezes pitorescos, por exemplo no desenvolvimento de processos de trefilação, no século 16 (SCHEY, 1893).

Recobrimentos extra-duros que hoje são explorados comercialmente surgiram comercialmente na década de 70 (HOLMBERG, 1994). Estes processos podem ser realizados em temperaturas de até 200C, sem então alterar significativamente as propriedades dos substratos. No entanto, a baixas temperaturas tem-se encontrado baixo desempenho tribológico.

Recobrimentos falham por motivos diversos. Um bom revestimento para ferramentas deve, de modo geral, ter no mínimo boa aderência e dureza adequada, e sob condições severas de carregamento serão geradas apenas trincas coesivas. Eventualmente, sua tenacidade é baixa, ou seu suporte mecânico é insuficiente, e ocorrem falhas coesivas. O suporte do substrato não pode ser subestimado. Para o compósito recobrimento/substrato ter bom desempenho, é necessário então que o substrato tenha dureza suficiente para dar suporte ao recobrimento, uma vez que as espessuras micrométricas destes limita sua capacidade de resistir a cargas elevadas. Ademais, a natureza cerâmica dos recobrimentos limita sua resistência a tensões de tração. A deformação plástica do substrato poderá permitir dobramento das camadas duras e isto resultar em esforços de tração que por sua vez poderão levar à sua falha prematura. Existe uma relação linear monotônica, bem conhecida, entre a dureza do substrato e a carga crítica para falhas adesivas, (OLSSON, 1996; BARROS, 1996). O teste para medir a carga crítica, de simples realização e interpretação, consiste em deslocar um penetrador Rockwell C através da superfície de interesse, com cargas variadas ou com carregamento crescente, até que uma carga L_c seja alcançada, sob a qual falhas adesivas possam ser observadas (Silva, 2003).

O comportamento elástico do substrato, também, tem uma influência significativa no comportamento da penetração de filmes extra-duros (Moura, 2004) e

conseqüentemente no seu desempenho tribológico. A resistência ao desgaste de recobrimentos finos é reconhecidamente maior, somente quando o recobrimento puder manter sua integridade com o substrato durante o serviço. Isto limita o tipo de material do substrato desejável para aplicações de alta resistência ao desgaste aos aços altamente ligados e de alta resistência.

O aumento da Resistência Mecânica do substrato, que se dá aumentando-se a dificuldade para o movimento de deslocamentos, impõe a redução da tenacidade. Em aços para ferramentas esta relação inversa é bem conhecida e documentada. Na Figura 1, referente a aço carbono, aço AISI 4340 e aço AISI H13, tal relação é mostrada e nela se destaca o efeito de precipitados responsáveis por endurecimento. Desta forma, freqüentemente demandam-se aço com dureza entre 500 e 700 HV, valores estes necessários para altas tenacidades relativamente baixos para aplicações tribológicas.

1.1. Nitretação

Na busca de boa combinação de tenacidade e desempenho tribológico o engenheiro de superfícies deverá produzir superfícies com gradiente da função de interesse (SASAKI, 1990). No âmbito dos tratamentos para ferramentas, tratamentos termoquímicos de nitretação tem sido bem sucedidos, visto que as temperatura de processo são relativamente baixa, reduzindo os problemas de distorção de peças, e obtém-se propriedades mecânicas adequadas para aplicações tribológicas e de fadiga térmica. Este processo, a nível de história do homem, é recente, com registros bibliográficos a partir de 1920 (SPALVINS, 1990). Seu uso comercial no entanto foi iniciado na década de 50.

Do lado do consumidor de ferramentas, seu custo final é freqüentemente fator decisivo, o que faz pressão para usar-se aços de baixa liga. As ferramentarias, que enfrentam os problemas da usinabilidade, promovem também os aços de menor teor de liga. O conhecimento e disponibilidade de tecnologias de tratamentos de superfícies permite a conformação de ferramentas em materiais disponíveis, conhecidos e de boa usinabilidade e acabamento, ficando para uma próxima etapa a engenharia da superfície final, que poderá prover o suporte mecânico adequado para o bom desempenho de recobrimentos extra-duros. Também neste sentido, os tratamentos termoquímicos oferecem importantes opções para a engenharia de ferramentas.

As baixas temperaturas da nitretação são importantes para se evitar a austenitização e/ou revenimento indesejado. Aquela ocorre a partir da temperatura eutetóide. A ocorrência de revenimento indesejado vai depender da composição do aço e de eventuais tratamentos de revenimentos já realizados. Durante o processo de nitretação de aços temperados ocorrerá a introdução de átomos de nitrogênio em uma rede ferrítica. O diagrama de equilíbrio de fases permite racionalizar algumas observações da nitretação, quais sejam o baixo teor de nitrogênio que pode ser mantido dissolvido na ferrita α e a formação de camadas de nitretos em superfície nitretadas (CIMINELLI, 1999). Informações termodinâmicas sobre a estabilidade de nitretos e carbonetos permitem racionalizar outra observação relevante do processo de nitretação qual seja a de que ela promove transformações de precipitados. Por exemplo, nitretos de metais de transição são mais estáveis que os respectivos carbonetos (HONEYCOMBE, 1981), e assim sendo, durante uma nitretação

carbonetos poderão ser dissolvidos dando lugar a nitretos. Três dos grupos de processos usados comercialmente são abordados a seguir.

A Nitretação líquida (nitretação em banho de sais fundidos) é feita na faixa de temperatura de 510 a 580°C, que permite a estabilidade dimensional de aços. Um banho comercial típico para nitretação líquida é composto de uma mistura de banhos de sódio e potássio (GRUN, 1989). Um ciclo médio de nitretação é em torno de 24h, embora o tempo de um ciclo total possa variar entre 4 e 72h.

Para a Nitretação Gasosa a fonte de nitrogênio é um gás nitrogenado (GRUN, 1989), usualmente amônia. A temperatura de nitretação para todos os aços está entre 500 e 565°C, que reduz chance de distorções e deformação. Algum crescimento ocorre como resultado da nitretação, mas mudanças volumétricas são relativamente pequenas. Aços carbono sem elemento de liga não são muito apropriados para nitretação gasosa porque formam uma camada extremamente frágil que lasca facilmente e o aumento de dureza na zona de difusão é pequeno.

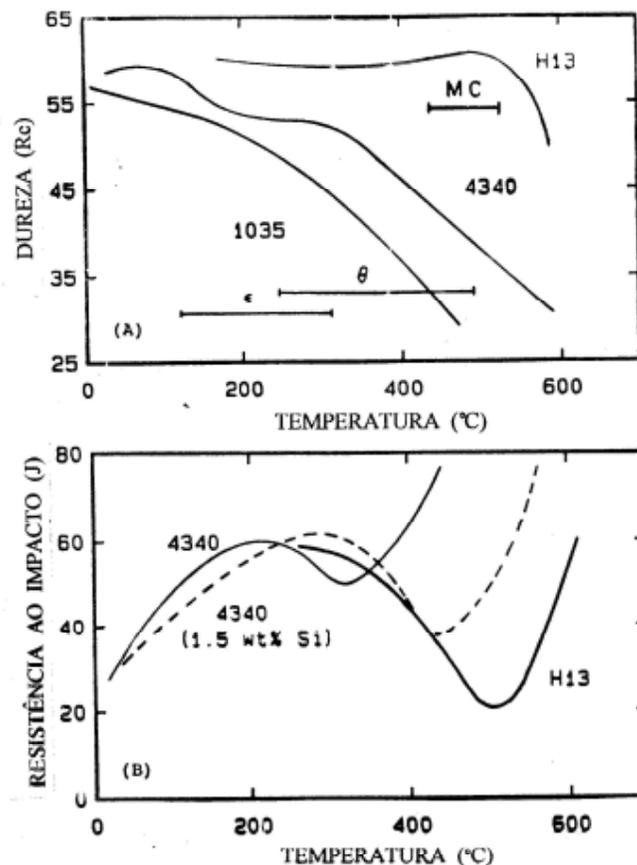


Figura 1. Relação entre dureza e tenacidade para aços (BRANCO, 1989).

Os processos de Nitretação lônica são realizados em um plasma, rico em nitrogênio. O plasma consiste em gás ionizado, total ou parcialmente. As espécies do plasma, eletricamente carregadas, permitem uma variedade de reações úteis para a

nitretação bem como ganho de flexibilidade ao processo, visto que íons e elétrons podem ser manipulados por campos elétricos e magnéticos. Estes são benéficos, não apenas para controle de sentido de movimento como também de velocidade dessas partículas.

Espécies metaestáveis e produtos de dissociação, possíveis com assistência de plasma, são mais reativos que seus parentes neutros. Este aumento de atividade pode ser usado de propósito, para acelerar a nitretação. No caso de dissociação de moléculas, elas podem ter uma vida longa no plasma, visto que estas não se recombinam em colisões gasosas de dois corpos e tendem a reagir e se recombinarem em superfícies de trabalho (KAUFMAN, 1969). Estas espécies tornam possíveis caminhos de reação com menor energia de ativação. De fato, com a assistência de plasma, é possível reduzir a temperatura de reações químicas em até uma ordem de grandeza, como também mudar o equilíbrio termodinâmico (GRUN, 1989). Os resultados experimentais publicados indicam que processos de retro-pulverização podem participar da nitretação (DRESSLER, 1989), mas eles não são necessários, (MICHEL, 1995; CZERWIEC, 1998). A espécie ativa é o nitrogênio atômico e sua produção é promovida pelo bombardeio iônico no plasma. Após adsorver na superfície a ser nitretada o nitrogênio pode formar nitretos e difundir pelo substrato a dentro (CZERWIEC, 1998).

1.2. Recobrimento Duplex

A partir do momento em que as tecnologias de deposição física de vapor conquistaram um mercado, elas foram vistas como concorrentes naturais dos tratamentos termoquímicos, especialmente da nitretação. Materiais de altíssima dureza, acima de 2000 HV, tais como o nitreto de titânio, têm sido largamente utilizados pela indústria, na tentativa de melhorar o desempenho de ferramentas e componentes de máquinas sob situações de desgaste. No entanto, o tempo mostrou que a combinação das duas técnicas traria resultados superiores à aplicação delas separadamente.

O nitreto de titânio é um material de elevada dureza. Até mesmo um aço muito duro como M2, apresenta uma dureza muito menor que aquela obtida por recobrimentos cerâmicos e, portanto, de acordo com os argumentos apresentados anteriormente, fica evidente as vantagens de uma superfície nitretada entre o material base e o recobrimento cerâmico. Com o tratamento termoquímico o suporte mecânico oferecido pelo substrato pode ser aumentado, de forma gradual, resultando ainda em um menor nível de tensão devida à transição do material base para o recobrimento. A este material conjugado, camada-nitretada-recobrimento-duro, denominou-se recobrimento duplex. Com ele é possível melhorar a resistência ao desgaste, desde que não se comprometa a aderência do filme extra-duro.

No início da década de 80, relataram-se os primeiros resultados que abriram as portas para o tratamento duplex, mostrando-se ser possível realizar a nitretação a plasma e a deposição de filmes cerâmicos em um mesmo equipamento, em baixa pressão (KORHONEN, 1982), tendo relatado boa aderência do recobrimento de nitreto de titânio sobre a superfície nitretada. Embora alguns autores tenham encontrado resultados satisfatórios em relação ao desempenho das camadas duplex, muitos outros têm relatado um desempenho do recobrimento duplex abaixo

do esperado, devido a problemas de aderência entre o filme de TiN e a camada nitretada.

Os primeiros resultados com o duplex indicaram uma boa aderência do TiN sobre a camada nitretada, obtida evitando-se a formação do nitreto de ferro por um lado e promovendo uma etapa de resfriamento entre as etapas de nitretação e de recobrimento por outro (KORHONEN, 1982). Anjing et al. observaram tanto resultados positivos quanto negativos na aderência do filme depositado sobre uma superfície nitretada. De acordo com os autores, uma pré-nitretação adequada aumenta o valor da carga crítica, devido ao suporte mecânico dado pela camada nitretada. Os autores atribuíram o aumento da carga crítica à melhor ligação atômica entre a camada de nitreto de titânio e a fase γ' , as quais possuem estrutura cristalográfica similar. Este último ponto levou-os a postular menor tensão residual. Nos testes de desgaste, as camadas com tratamento duplex considerados adequados, obtiveram melhores resultados que as camadas não tratadas (ANJING, 1989). Os tratamentos não adequados levaram a redução de aderência. Sun e Bell publicaram o primeiro registro da desestabilização dos nitretos de ferro presentes na camada nitretada a qual deram o nome de "**Black Layer**", camada preta (CIMINELLI, 1999). Através de experiências, constataram que o motivo principal da formação da camada preta é a instabilidade dos nitretos de ferro, presentes na superfície da amostra após a nitretação, também denominada camada branca. Seu postulado supunha que a temperatura do processo de deposição de TiN era de fundamental importância no controle da decomposição dos nitretos de ferro presentes na superfície. De fato eles mostraram que reduzindo a temperatura do processo era possível evitar a formação da camada preta entre o recobrimento e o substrato nitretado. Dingremont et al. deixaram bem claro o problema da formação de uma fase ferrítica na interface entre as camadas γ e ϵ e o filme cerâmico de TiN depositado, relacionando a compatibilidade dos dois tratamentos com a seqüência térmica do tratamento de recobrimento e também com o bombardeamento por íons durante a etapa de ataque no processo de recobrimento (DINGREMONT, 1993).

Nesse trabalho investigou-se o desempenho de camadas duplex com duas configurações: processamento em corrida única, com camada nitretada limitada a zona de difusão e processamento em duas etapas, onde a camada nitretada apresenta uma camada de nitretos ϵ .

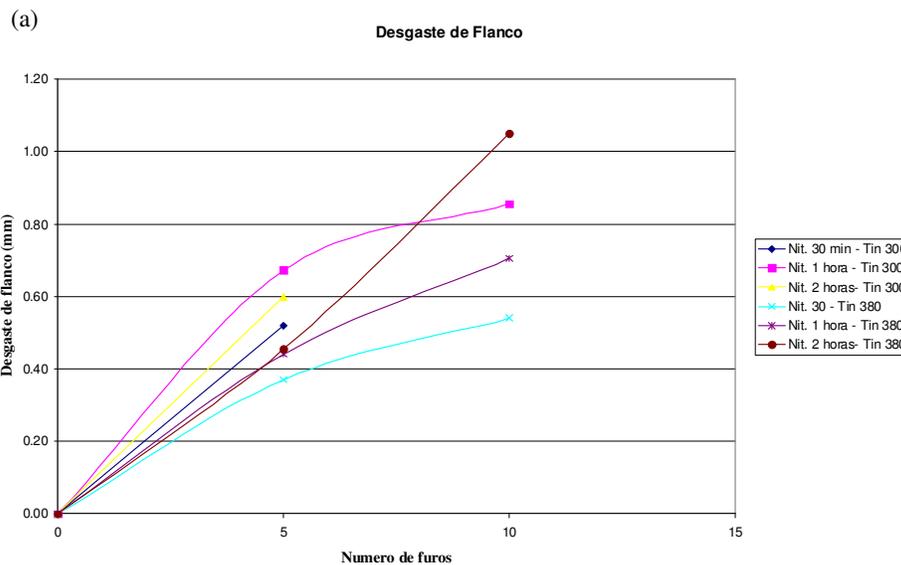
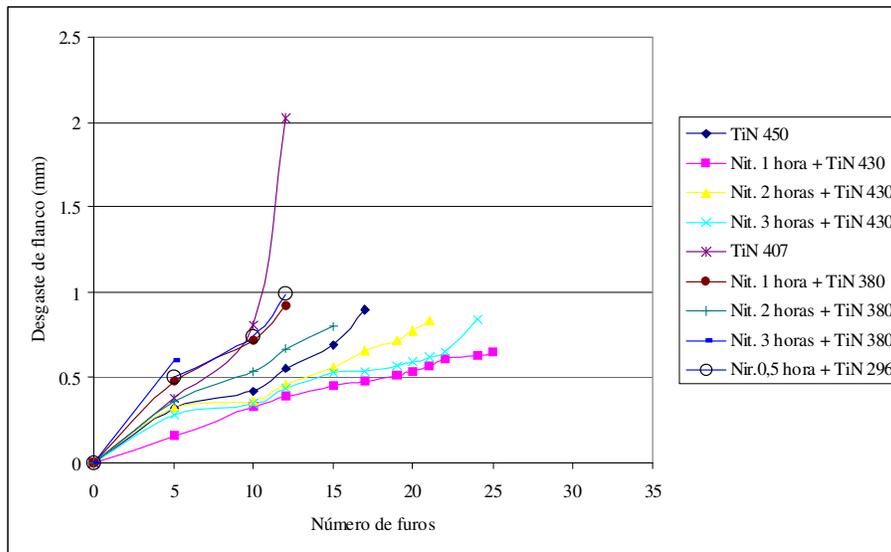
2. Metodologia

As amostras para o processamento em uma única etapa foram produzidas em um processamento triodo a baixa pressão (CIMINELLI, 1999). Para o processamento de camadas duplex em duas etapas amostras foram nitretadas em atmosfera de H₂-50% N₂ a 400°C, por tempos entre 1 e 3h, em um reator com configuração diodo, usando-se uma descarga DC pulsada, com uma relação $\tau_{\text{pulse}}/\tau_{\text{pause}} = 5$, sobre as quais camadas de TiN foram depositadas por " Ion plating, em atmosfera de Ar/N₂, fluído a 42 e 140 sccm respectivamente, a 2×10^{-3} mbar, com amostras a -200 V (bias). Os ensaios de furacao produziram furos cegos com 15 mm em aco ferramenta AISI D3 recozido (220 HB), a 1700 rpm, com avanço 0,13mm/volta, a seco. A aderencia dos recobrimentos foi medida com um riscador Revetest TM. Cinco riscos foram feitos perpendicularmente aos riscos de usinagem. A carga critica foi determinada como a menor carga para a exposição uniforme do substrato. Para a medida da resistência ao desgaste microabrasivo, um aparelho similar ao teste

abrasivo em micro escada (Micro-Scale Abrasion Tester, TE 66, Plint Tribology). A espessura e volume de desgaste foram determinados usando-se uma bola de aço com 25.40 mm de diâmetro (AL-RUBAIE, 2001).

3. Resultados

A dureza da camada nitretada com fase ϵ alcançou 1400 HV. A figura 2 apresenta a síntese dos principais resultados de furacao. Na figura 3 apresenta-se a síntese da caracterização tribologica dos recobrimentos duplex realizados em uma batelada.



(b) Figura 2. Desgaste máximo de flanco em função do número de furos realizados. (a) e (b) primeira e segunda batelada de testes, respectivamente.

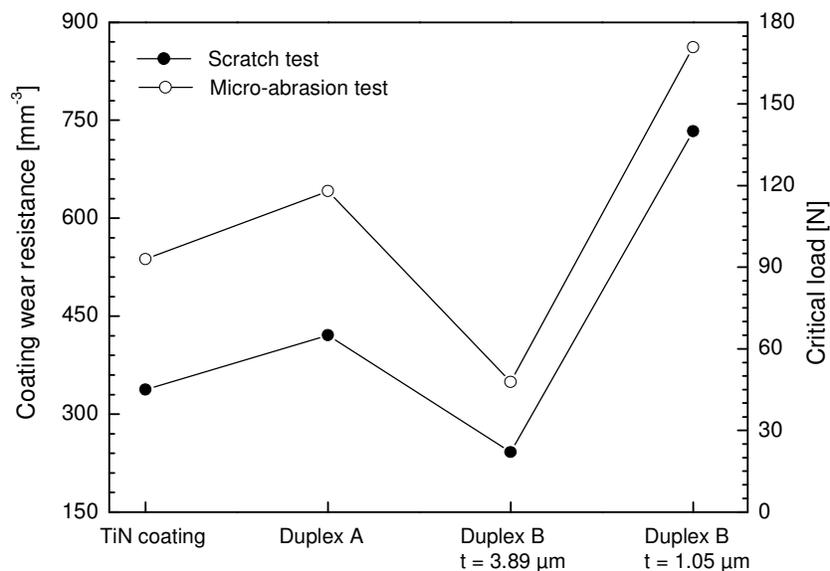


Figura 4. Comparação entre a carga crítica de riscamento e a resistência ao desgaste microabrasivo

4. Discussão

Os recobrimentos duplex investigados apresentaram maior resistência ao desgaste em relação aos recobrimentos extra-duros. Para o processamento em uma etapa, o maior desempenho deve-se ao endurecimento do substrato, de acordo com trabalhos anteriores, que demonstraram que substratos com maior dureza apresentam maiores valores de carga crítica (BARROS, 1996). Para os recobrimentos duplex processados em duas etapas, o maior desempenho está relacionado com a camada ϵ . A camada branca, freqüentemente apontada como problemática em camadas duplex, não teve qualquer papel pois sua formação foi evitada [CIMINELLI, 1999].

A aplicação de ensaios tribológicos depende de parâmetros do sistema, o que reduz a validade de simulações em bancada. No entanto, o alto custo de ensaios em planta ainda motiva a busca de correlações entre estes e resultados de laboratório. Em resultados recentes foram examinadas ferramentas com recobrimentos duplex e obteve-se correlação linear entre coeficiente de desgaste em testes de micro-abrasão e carga crítica de riscamento (RUTHERFORD, 1997). Relação equivalente foi obtida por estes autores, Figura 4. Rutherford et al. demonstraram ainda uma correlação linear entre o coeficiente de desgaste e o desgaste de flanco em frezas, o que aumenta o valor dos resultados desse trabalho (1997).

5. Conclusão

A nitretação promove ganho de desempenho de camadas extra-duras e aumenta as opções de substratos úteis para ferramentas de auto desempenho. Os parâmetros utilizados promoveram a formação da camada ϵ , a qual não apresentou efeito deletério sobre o desempenho tribológico dos recobrimentos e ferramentas. No intervalo de temperatura de deposição de TiN, as temperaturas mais elevadas, de 430C, apresentaram melhor resultado tribológico.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido da FAPEMIG e FIEMG, através de bolsas para dois dos autores e à FINEP pelo custeio de parte dos trabalhos experimentais.

Referências

- ARCHARD, J.F. em PETERSON, M.B. e WINER, W.O. eds: Wear Control Handbook (ASM, New York, 1980) 35
- BELL, T., BLOYCE, A., LANAGAN, J.. Proc. Heat Treatment and Surface Engineering. (ASM International, Ohio, 1988) 1
- SCHEY, John A. Tribology in Metalworking. (ASM, Ohio, 1983) 3
- HOLMBERG, K., MATTHEWS, A., Coatings Tribology, Elsevier - Tribology Series 28, 1994, 442p.
- SILVA, I.F. da. Dissertacao de Mestrado. REDEMAT (CETEC, Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade do Estado de Minas Gerais). 2003.
- MOURA, C.W. de. Proposta de Dissertacao de Mestrado. REDEMAT (CETEC, Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade do Estado de Minas Gerais). 2004.
- OLSSON, M. Comprehensive summaries of Uppsala Dissertation from Faculty of Science 200. Upsala. ISBN 91-554-2391-4. 1996
- BARROS, Jason de. Relatório de Bolsa RHAÉ-1996. CETEC/SDT
- BRANCO, J.R.T.: Development of Nb modified AISI H13 type tool steel. Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, 1989
- SASAKI, M. e HIRAI, T.. Proc. 1st. International Symposium on FGMs, Tokio (1990) 83
- SPALVINS, T. e W.L. Kovacs, eds. Ion Nitriding and ion carburizing. (ASM International, Ohio, 1989) vi
- CIMINELLI, M. Dissertacao de Mestrado. REDEMAT (CETEC, Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade do Estado de Minas Gerais). 1999.
- HONEYCOMBE, R.W.K.. Steels: Microstructure and Properties (Edward Arnold, London, 1981) 60.
- KAUFMAN, F., Adv. Chem. Ser. **80** (1969) 29
- GRUN, R., ASM 2nd International Conference Ion Nitriding and Ion Carburizing (1989) 157.
- DRESSLER, S., ASM 2nd International Conference Ion Nitriding and Ion Carburizing (1989) 183.
- MICHEL, H., CZERWIEC, T., GANTOIS, M., ABLITZER, D., RICARD, A.. Surface and Coat. Technology, 72 (1995)103.
- CZERWIEC, T., MICHEL, H., BERGMANN, E.. Surf. and Coat. Technology 108-109 (1998) 182-190.
- KORHONEN, A.S., SIRVIO, E.H., Thin Solid Films 96 (1982) 103

ANJING, Y., YUFEI, L., XIANG, G., PENGXING, L., Proc. Conf. Heat Treatment and Surface Engineering (ASM Internatinal, Ohio, 1989) 43
AL-RUBAIE, K.S. Relatorio Final de Pesquisador Visitante. CETEC. 2001.
DINGREMONT, A. PIANELLI, E. BERGMANN, H. MICHEL, Surf. Coating. Technol. 61 (1993) 187
RUTHERFORD, K.L., I.M. Hutchings, Theory and application of a micro-scale abrasive wear test, J. of Testing and Evaluation, Vol. 25, No. 2, March 1997, 250-260.

DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTOS DUPLEX PARA AÇOS⁶

J.R.T. Branco⁷, I.F. da Silva⁸, V. B. Scheid⁹, K.S. Al-Rubaie¹⁰, M. Ciminelli¹¹

RESUMO

To increase tool life, it is necessary to increase materials wear resistance, what is being pursued by improving the compromise between hardness increase and the maintainance of toughness. In this regard, this work investigates the surface engineering of tools by duplex coating processing. Two nitriting processes were used with a TiN top coating. Performance was evaluated by scratching, microabrasion and accelerated drilling of tool steel. The results indicated that nitriting improved materials performance and therefore can be used to increase options of tool steel as a substrate material for high performance tools. The work identified a relationship between critical scratching load and the wear resistance of duplex coatings. The duplex processing parameters either inhibited the nitrite formation or promoted ϵ formation. In either case the processing did not compromise the adherence of TiN. In the temperature interval of 300 through 430C the highest end presented the best tribological behavior.

Key words: duplex coating, hibrid coating, tool, vapor deposition

⁶ Encontro da Cadeia Produtiva de Moldes e Ferramentas. São Paulo, Novembro 2004

⁷ Engo. Metalurgista, Ph.D. Nucleo de Materiais Solares CEMIG-CETEC. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC - Av. José Cândido da Silveira, 2000, Cidade Nova, Belo Horizonte, MG, Brasil. - jbranco@cetec.br

⁸ Engo. Mecanico, M.Sc. Consultor. ifdsilva@cetec.br

⁹ Bch. Física. Dr. Centro Tecnológico da Aeronautica – CTA São Jose dos Campos. SP

¹⁰ Engo. Mecanico. Dr. EMBRAER. São Jose dos Campos. SP

¹¹ Engo. Metalurgista. M.Sc. TRI, Belo Horizonte, MG