

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO PRÉVIO DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA NO DESEMPENHO DE SUPERFÍCIES DÚPLEX REVESTIDAS COM TiN PARTE 2 – INFLUÊNCIA NA ADESÃO

Adonias Ribeiro Franco Junior¹
Carlos Eduardo Pinedo^{1,2}
André Paulo Tschiptschin¹

Resumo

A adesão de revestimentos de TiN foi estudada no aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13. O material foi estudado na condição temperada e revenida para a dureza média de 45 HRC. Amostras foram nitretadas sob plasma em diferentes condições de potencial de nitrogênio e a seguir revestidas com TiN, em camadas de ~ 6 μm . A adesão do revestimento, nas diferentes condições, foi estudada pela técnica de indentação utilizando penetrador de diamante Rockwell C e observando a morfologia das trincas e a presença de regiões de deslocamento. Foi ainda determinada a carga crítica de deslocamento (L_c) para cada condição estudada. Os resultados mostram que a adesão do revestimento tribológico de TiN é fortemente dependente da microestrutura da superfície obtida após a nitretação sob plasma. A maior adesão do revestimento é verificada quando superfície nitretada sob plasma é composta predominantemente pela Zona de Difusão (ZD). Este comportamento está relacionado ao efeito de suporte de carga promovido pela presença da região endurecida (ZD), mais intenso com o aumento de sua profundidade. Por outro lado, a adesão é prejudicada quando a nitretação é realizada de modo a obter a camada de compostos (CC). Este comportamento decorre de transformações de fase que ocorrem na CC durante a etapa de revestimento PAPVD, promovendo uma diminuição localizada de dureza e uma conseqüente diminuição de L_c .

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

³ Encontro da Cadeia de Ferramentas Moldes e Matrizes, 10 a 12 de agosto de 2005, Sede da ABM, São Paulo/SP.

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 [1-3] ou de revestimentos tribológicos [4-6]. 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. 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 [7]. Várias pesquisas sobre o uso de revestimentos em aços nitretados têm demonstrado o potencial do processo dúplex [8-10]. 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 resistência ao desgaste de superfícies dúplex [11-13].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foi utilizado o aço para trabalho a quente AISI H13, recebido na forma de barras recozidas com diâmetro de 25,4 mm. A composição química do material encontra-se na Tabela 1. Os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento foram realizados em forno 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.

Tabela 1. Composição química do aço AISI H13 (% em massa).

Aço	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
AISI H13	0,38	0,28	0,92	5,13	1,25	0,80

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 mistura gasosa, $\text{N}_2:\text{H}_2$, contendo 5% em volume de nitrogênio a 520°C por tempos de 0,7, 3, 6 e 11 horas. Um tratamento adicional a 520°C por 6 horas em atmosfera com 20% N_2 foi realizado. 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 revestimentos foram realizados em reator industrial *Ion Plating Rotativo* na empresa Balzers. O processo foi realizado entre $450\text{-}500^\circ\text{C}$ 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 [14] modificado conforme descrito em trabalho anterior [15].

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 [16-18]. 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 [19-21].

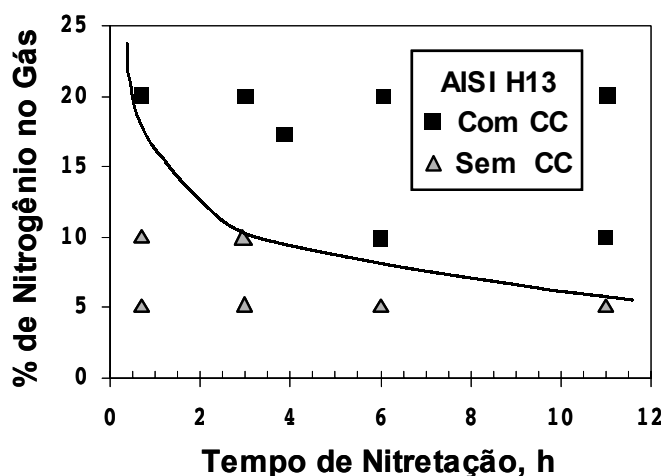


Figura 1. Curvas de potencial limite para a formação da Camada de Compostos.

A Figura 1 mostra as condições de potencial limite para a formação da CC para o aço H13.

A Figura 2 apresenta a capacidade de endurecimento determinada para a nitretação sob plasma com uma

fração de 5%vol. N_2 na mistura gasosa. 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 [22].

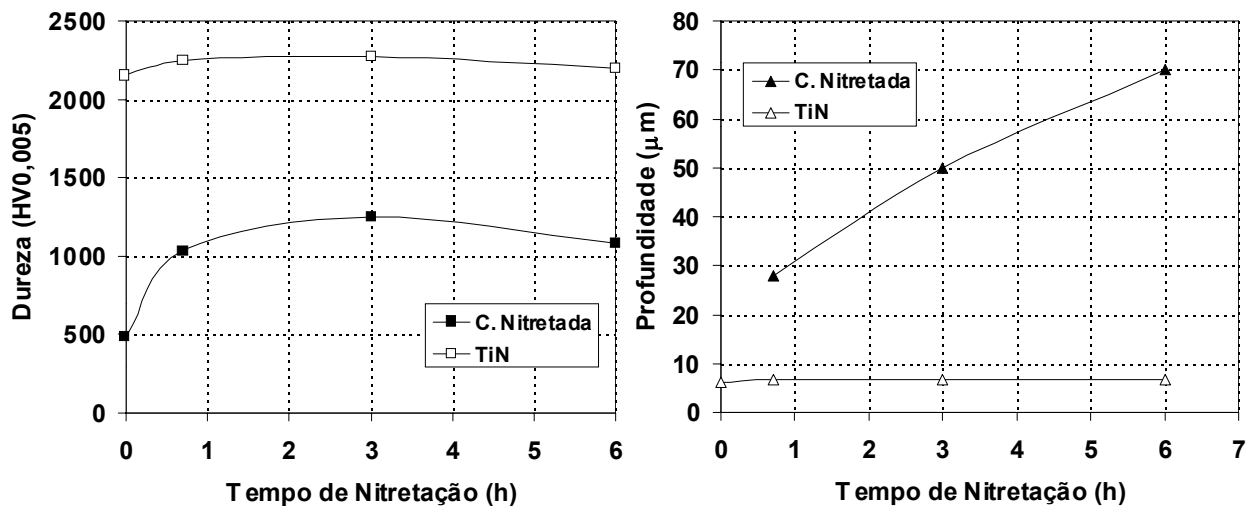


Figura 2. Variação da dureza de topo e da profundidade da ZD após a Nitretação, 520°C -5% N_2 e da espessura e dureza do TiN.

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 $6,55 \pm 0,21 \mu m$ uma variação inferior a 4%. A dureza média do TiN foi de $2.217,5 \pm 47,4 HV0,003$, 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 [23]. Com o aumento progressivo da carga de ensaio, verifica-se a ocorrência de trincas radiais formadas no descarregamento [24]. 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 [16,17]. 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. N_2 , 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.

No aço AISI H13, Figura 3 (a) 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. 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.

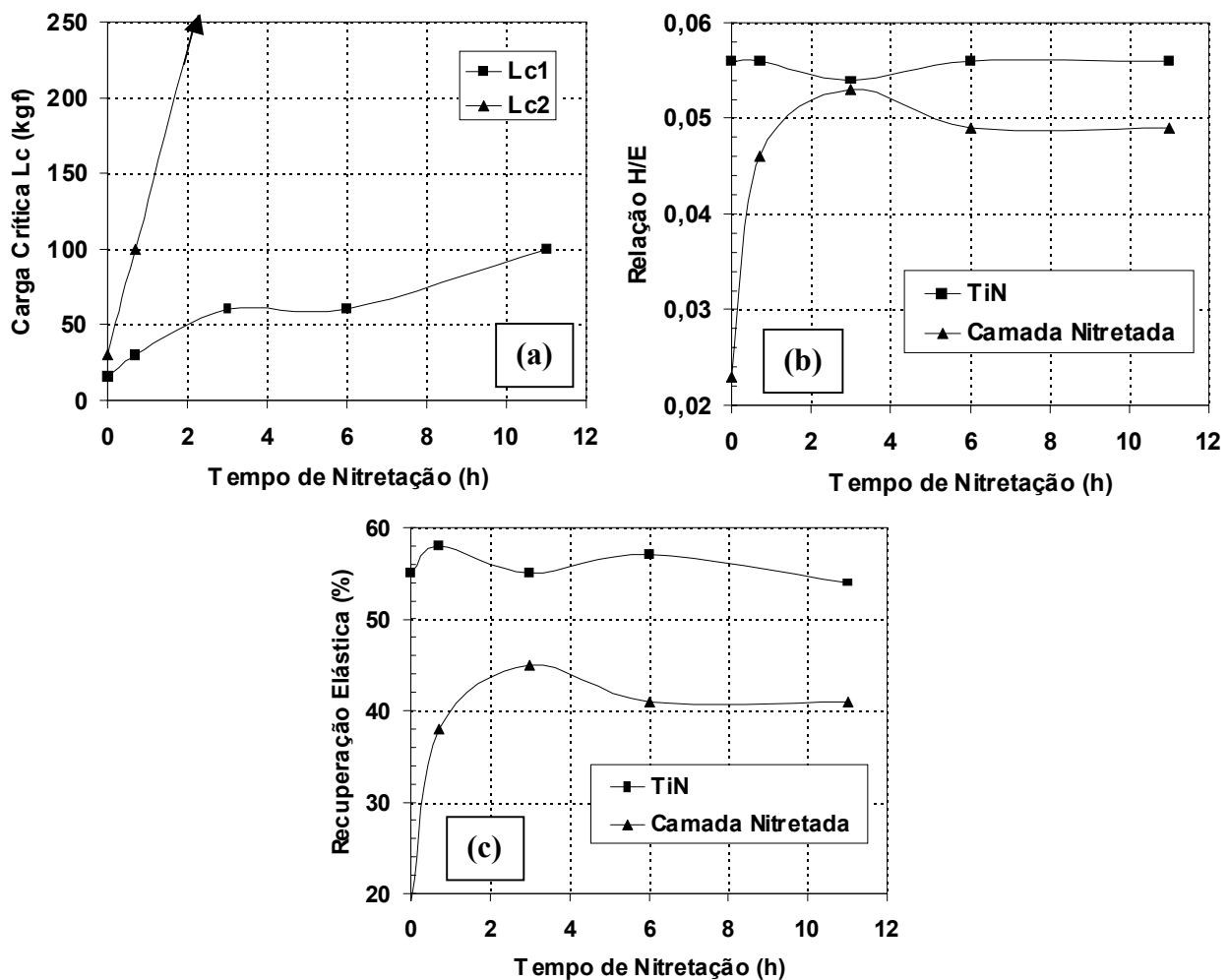


Figura 3. Resultados dos ensaios de adesão com penetrador Rockwell e de nanoindentação realizados no equipamento Fischerscope.

Quando a nitretação sob plasma é realizada em potenciais de nitrogênio acima do potencial crítico ocorre a formação da camada de compostos, camada branca. Verifica-se que a carga crítica de aderência em uma amostra nitretada a

520°C por 6 horas com 20%N₂ na mistura gasosa apresenta valores de $Lc1 = 125$ kgf e $Lc2 = 100$ kgf. Comparando-se com a condição de nitretação com 5% N₂ a carga máxima de deslocamento $Lc2$ é substancialmente inferior. A Figura 4 apresenta a diferença de comportamento nas interfaces das superfícies dúplex nas duas condições de nitretação.

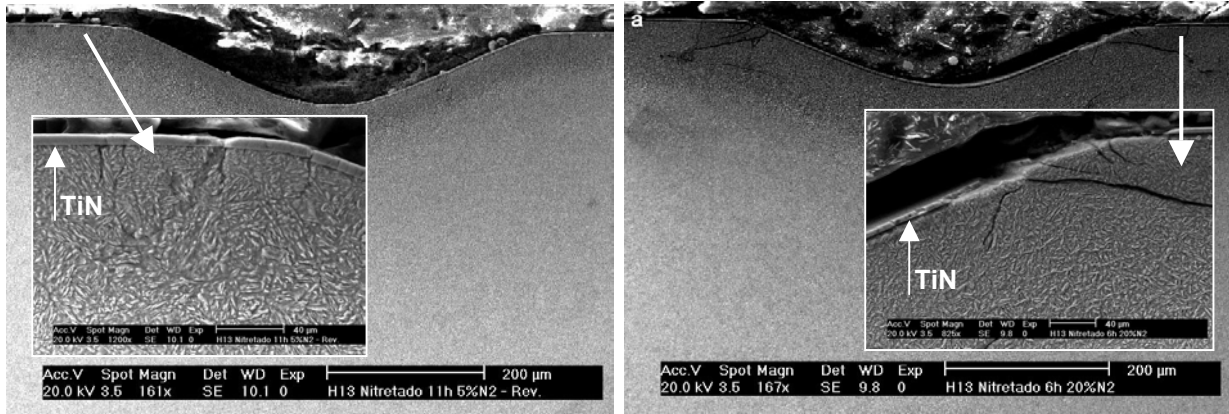


Figura 4. Interface da superfície dúplex TiN/aço H13 após ensaio de indentação estático Rockwell com carga de 150kgf. (a) Nitretação: 520°C/11h/5%N₂ e (b) Nitretação: 520°C/6h/20%N₂

Este comportamento é creditado a presença da camada de compostos. Uma observação da microestrutura nas superfícies antes e após a deposição do revestimento, Figura 5, revela que a camada de compostos sofre uma transformação de fase dando origem a uma intercamada escura. Sun e Bell [25] e Dingremont [26] sugerem que esta intercamada é constituída de ferrita, produto de decomposição da camada branca durante a etapa de limpeza física por bombardeamento iônico.

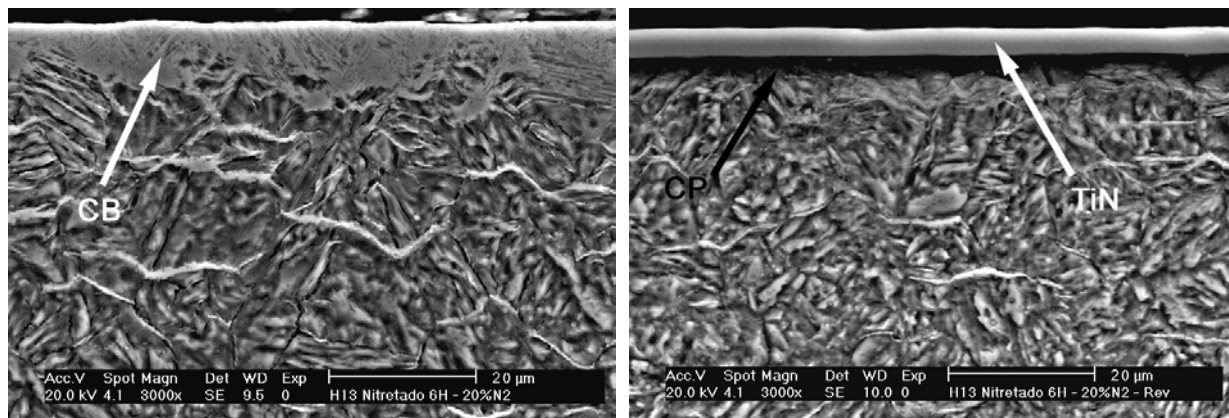


Figura 5. Detalhes da camada nitretada da superfície dúplex TiN/H13 nitretado sob plasma por 6 horas, 520°C - 20%N₂, (a) antes e (b) após da deposição da camada de TiN.

Antes da deposição PVD, a dureza medida a 10 µm de profundidade na amostra nitretada por 6h-20%N₂ foi 1050 HV_{0,005}. Após o processo de revestimento PVD-TiN esta dureza sofre uma diminuição para cerca de 900 HV_{0,005}. Ensaio adicionais de nanoindentação, realizados a 5 µm abaixo do revestimento, mostram um valor de 750 HV_{0,005}, demonstrando uma queda mais intensa na dureza junto a interface. A presença desta camada preta leva a queda de dureza observada. Com isto, o efeito de suporte de carga na interface é deteriorado e a adesão do revestimento TiN na superfície dúplex diminui.

4 CONCLUSÕES

O uso da nitretação sob plasma como pré-tratamento é eficiente para elevar a adesão do revestimento para o aço AISI H13. 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.

A microestrutura da camada nitretada influencia na adesão do revestimento TiN. O melhor desempenho do revestimento é atingido quando o processo de nitretação sob plasma é projetado de forma a evitar a formação da camada de compostos. Quando a nitretação é realizada em potencial de nitrogênio elevado, a presença da camada de compostos, camada branca, diminui a adesão do revestimento. Esta queda de adesão é consequência da transformação de fase na camada de compostos durante o processo de revestimento PVD-TiN.

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., Nitretação por Plasma para Endurecimento Superficial de Aços Ferramenta, **Máquinas e Metais**, v. 40, p: 122 – 133, 2004.
- 2 Pinedo C. E., Nitretação por Plasma Aumenta a Vida de Matrizes de Fundição sob Pressão, **Fundição e Serviços**, v. 15, p: 70 – 79, 2004.
- 3 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.
- 4 Pinedo C. E., Tratamentos Superficiais para Aplicações Tribológicas, **Metalurgia e Materiais**, v. 60, nº 543, Caderno Técnico - Editorial, p: 162, 2004.
- 5 Sinatora A.; Tschiptschin A., Propriedades de Superfícies de Filmes e Camadas, **Metalurgia e Materiais**, v. 60, nº 543, Caderno Técnico, p: 164-166, 2004.
- 6 Tschiptschin A., Relação Estrutura-Propriedade em Revestimentos Duros, **Metalurgia e Materiais**, v. 60, nº 543, Caderno Técnico, p: 167-169, 2004.
- 7 Höck K.; Spies H-J; Larisch B.; Leonhardt G.; Bücken B., Wear Resistance of Pre-nitrided Hardcoat Steels for Tools and Machine Components, **Surface and Coatings Technology**, v. 88, p:44-49, 1996.
- 8 D’Haen J.; Quaeyhaegens C.; Stals L.M., Interface Study of Physical Vapour Deposition TiN Coatings on Plasma-nitrided Steels, **Surface and Coatings Technology**, v. 61, p:194-200, 1993.
- 9 Batista J. C. A., Promising Duplex Coatings for Tribological Applications at Elevated Temperatures, **Tese de Doutorado**, 156 p., UFMG, 2001.

- 10 Franco Jr A., Obtenção de Revestimento Dúplex por Nitretação sob Plasma e PVD-TiN em Aços Ferramenta AISI D2 e AISI H13, **Tese de Doutorado**, 178 p., EPUSP, São Paulo/SP, 2003.
- 11 Ma S.; Li Y.; Xu K., The Composite of Nitrided Steel of H13 and TiN Coatings by Plasma Duplex Treatment and the Effect of Pre-nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p: 116-121, 2001.
- 12 Batista J.C.A.; Joseph M.C., Micro-abrasion Wear Testing of PVD TiN Coatings on Unnitrided and Plasma Nitrided AISI H13 Steel, **Wear**, v. 249, p: 971-979, 2002.
- 13 Yilbas B.S.; Nizam S.M., Wear Behavior of TiN Coated AISI H11 and AISI M7 Twist Drills Prior to Plasma Nitriding, **Materials Processing Technology**, v. 105, p: 352-258, 2000.
- 14 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, p: 2936-2944, 1998.
- 15 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.
- 16 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.
- 17 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.
- 18 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.
- 19 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.
- 20 Sun Y, Bell T., Computer prediction of threshold nitriding potential, **Heat Treatment of Metals**, v. 24, pp: 43-49. 1997.
- 21 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.
- 22 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.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 Sun Y.; Bell T., Plasma Surface Engineering of Alloy Steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 240, p: 419-434, 1991.
- 26 Dingremont N.; Pianelli A.; Bergmann E.; Michel H., Analysis of the Compatibility of Plasma-Nitrided Steels with Ceramic Coatings Deposited by ion-Plating Technique, **Surface and Coatings Technology**, v. 61, p: 187-193, 1993.

INFLUENCE OF PRIOR PLASMA NITRIDING TREATMENT ON PVD-TiN COATED DUPLEX SURFACES PART 2 – INFLUENCE ON COATING ADHESION

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

Abstract

Adhesion of PVD-TiN coating was studied on hot work tool steel AISI H13 before and after plasma nitriding treatment. Samples were quenched and tempered before the surface treatments for 45 HRC. Plasma nitriding treatments were carried out at 520°C under different nitrogen content on gas mixture; 5%N₂ and 20%N₂ for times ranging from 0,7 to 11 hours. After plasma nitriding the samples were coated by PVD-TiN with thickness ~ 6 µm. 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 adhesion condition was found to increase when the relation H/E and the elastic recovery degree of the nitrided case are close to that of the TiN. The best results were obtained for plasma nitriding treatments carried out with 5%N₂ on the gas mixture, avoiding the presence of the compound layer. For 20%N₂ content the compound layer is formed and its transformation during the coating process lowers the adhesion of the TiN coating.

Key-words: Plasma nitriding; Coatings; Adhesion.

3º Encontro da Cadeia de Ferramentas Moldes e Matrizes, 10 a 12 de agosto de 2005, Sede da ABM, São Paulo/SP.

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.*