

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À EROÇÃO CAVITACIONAL DO SISTEMA CONJUGADO “AÇO 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x”¹

Sandra Goulart Santos²

Cristina Godoy³

Marília Mendonça de Lima⁴

Rafael Drumond Mancosu⁵

Paulo José Modenesi⁶

Maria das Mercês Reis de Castro⁷

Resumo

Objetivando melhorar a resistência a erosão cavitacional do aço ABNT 1045 foram utilizados dois tipos de tratamento de superfície: a nitretação a plasma e a deposição de filme utilizando-se a técnica PAPVD (*Plasma Assisted Vapour Deposition*). As resistências à erosão cavitacional dos sistemas conjugados “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex foram investigadas em comparação com as resistências a erosão cavitacional dos sistemas: aço ABNT 1045 não recoberto, aço ABNT 1045 nitretado e conjugados “aço 1045/CrN” Mono e Dúplex, previamente descritos na literatura. Os testes de cavitação foram feitos de acordo com a norma ASTM G32-85. A perda de massa foi obtida em função do tempo e análises estatísticas (regressão linear segmentada) foram realizadas de modo a determinar as taxas de desgaste por erosão cavitacional. Os sistemas também foram caracterizados por meio de testes de adesão Rockwell C, microdureza Vickers, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microanálise. O sistema “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono apresentou três regimes de desgaste, sendo, tempo de incubação, um estágio intermediário seguido de cavitação acelerada. Para o sistema Dúplex, foi identificado um regime adicional de desgaste, relativo a camada nitretada. Os sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex apresentaram desempenho similar aos sistemas Cr-N Mono e Dúplex descritos na literatura. As técnicas de nitretação a plasma e aplicação de recobrimentos por PAPVD, isoladamente ou em conjunto, mostraram-se efetivas para aumentar a resistência à erosão cavitacional, diminuindo a perda de massa para tempo de exposição maior quando comparado com o aço não protegido.

Palavras-chave: Erosão cavitacional; Nitretação a plasma; (Cr,Al)N; Regressão linear segmentada.

STUDY OF THE CAVITATION EROSION RESISTANCE OF THE COMPOSITE SYSTEM “AISI 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x”

Abstract

Attempting to improve the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 carbon steel two surface treatments was applied: plasma nitriding and plasma-assisted physical vapor deposition (PAPVD) coating. The cavitation erosion resistance for the “AISI 1045 steel/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono and Duplex systems was investigated in comparison with the following systems: AISI 1045 steel, plasma nitriding AISI 1045 steel and “AISI 1045 steel/CrN” Mono and Duplex, described in literature. Cavitation erosion tests were performed according to the ASTM G 32-85 standard. Mass loss plots were obtained as a function of time and statistical analyses (piecewise linear regressions) were performed in order to evaluate the cavitation erosion wear rates. The systems were also characterized by Rockwell C adhesion test, Vickers micro-hardness, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The “AISI 1045 steel/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono system exhibited three distinctive wear regimes: incubation period, an intermediate stage and accelerated stage of cavitation. For the duplex system, an additional wear regime was detected; this regime is related to the wear of the nitrided layer. The “AISI 1045 steel/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono and Duplex systems performance were similar to those described in literature for Cr-N systems. The plasma nitriding treatment and PAPVD coating, whether or not combined, significantly increased the incubation period and was able to provide lower cavitation erosion rates for longer times.

Key words: Cavitation erosion; Plasma nitriding; (Cr,Al)N; Piecewise linear regression.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Bolsista de doutorado CNPq CPGEM/UFMG

³ Profª. Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais UFMG

⁴ Bolsista pós-doutor CNPq DEMET/UFMG

⁵ Bolsista recém-doutor FAPEMIG DEMET/UFMG

⁶ Prof. Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais UFMG

⁷ Profª. Departamento de Engenharia Química UFMG

1 INTRODUÇÃO

A erosão cavitacional é uma degradação mecânica causada pela cavitação em um meio líquido onde o carregamento mecânico da superfície é provocado pelo colapso assimétrico de cavidades próximas a superfície. Normalmente, a taxa de erosão em função do tempo de exposição à cavitação não é uma função linear.^[1,2] Os principais critérios usados na seleção de materiais para componentes sujeitos a erosão cavitacional são, normalmente, baseados em propriedades que garantam alta resistência mecânica, boa tenacidade e resiliência. Filmes cerâmicos depositados por PAPVD podem ser projetados para alcançar essas características.^[3]

A adição de um segundo metal em nitretos binários tem gerado nitretos ternários, tais como (Ti,Al)N, (Ti,Zr)N e (Cr,Al)N, com maior dureza e melhor resistência à corrosão, ao desgaste e à oxidação. Recentemente, os efeitos do teor de um segundo metal na dureza, estrutura cristalina, parâmetro de rede e microestrutura de vários nitretos ternários têm sido investigados. Em particular, o alumínio tem sido um metal promissor melhorando a resistência ao desgaste e a corrosão.^[4] Estudos recentes confirmaram que o aumento do teor de Al em filmes Ti-N e Cr-N aumenta a resistência à oxidação do filme, devido à formação de uma camada de óxido de alumínio na superfície, o que dificulta a difusão do oxigênio.^[5,6] De acordo com Scheerer *et al.*,^[7] filmes de (Cr,Al)N, com diferentes percentuais de Al, apresentaram coeficientes de fricção menores em comparação ao metal duro, evidenciando o bom desempenho tribológico desses filmes. Segundo Uchida *et al.*,^[8] o filme de (Cr,Al)N apresentou melhor desempenho no teste de indentação Rockwell A (carga normal de 588 N), sendo mais aderente e menos frágil quando comparado ao Cr-N. Estudos realizados por Hasegawa *et al.*^[9] evidenciaram que o aumento do teor de Al aumenta a dureza Vickers dos filmes (Cr,Al)N até o teor de 60 %at Al.

A estrutura cristalina dos filmes (Cr,Al)N sofre modificações de acordo com o teor de Al do recobrimento. Para teores de alumínio variando de 0 a 60 %at a estrutura é cúbica, protótipo B1-NaCl. Entre 70 e 80 %at. Al, ocorre a mudança da estrutura cristalina cúbica para a estrutura hexagonal denominada B4-wurtzita, protótipo ZnS. O parâmetro de rede dos filmes (Cr,Al)N apresenta um decréscimo de 0,416 nm para 0,413 nm entre 0 e 60 %at Al, devido à substituição de átomos de Cr por átomos de Al de menor raio atômico. A partir do ponto de solubilidade máxima do alumínio na rede cúbica ocorre o aparecimento da fase hexagonal.^[9,10]

O objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à erosão cavitacional dos sistemas conjugados “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex, em comparação com as resistências a erosão cavitacional dos sistemas: aço ABNT 1045 não recoberto, aço ABNT 1045 nitretado e conjugados “aço 1045/CrN” Mono e Dúplex, previamente descritos na literatura.^[11] Além de determinar os estágios de cavitação do conjugado “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x”, por meio da técnica estatística de regressão linear segmentada contínua.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os corpos de prova utilizados para caracterização dos sistemas e testes de erosão cavitacional vibratória foram obtidos através da usinagem de barras de aço ABNT 1045, de acordo com a norma ASTM G32-85,^[12] da preparação das superfícies com lixamento e polimento, e do recobrimento com filme de (Cr,Al)_{1-x}N_x, sendo que a deposição foi realizada na TECVAC utilizando-se a técnica de PAPVD (*Plasma Assisted Vapour Deposition*). Dois tipos de sistemas foram produzidos:

(i) monocamada, constituído de substrato de aço recoberto com filme de $(Cr,Al)_{1-x}N_x$, e (ii) dúplex, constituído de substrato de aço submetido a nitretação iônica recoberto com filme de $(Cr,Al)_{1-x}N_x$. Todos os equipamentos utilizados nos ensaios deste trabalho pertencem a Escola de Engenharia da UFMG.

A dureza Vickers dos recobrimentos foi avaliada utilizando o microdurômetro TESTER da FUTURE-TECH com carga de 9,8 N e tempo de penetração de 15 segundos. O durômetro Zwick-Z 302, com penetrador esférico-cônico de diamante, foi utilizado nos testes comparativos de adesão Rockwell-C, sendo aplicadas todas as cargas disponíveis no equipamento a fim de avaliar as trincas ou delaminações causadas pela penetração.

Para identificação das fases cristalinas dos sistemas foi utilizado o difratômetro de raios-X PW1710. Os parâmetros de varredura utilizados foram: radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), velocidade de $0,02^\circ/\text{segundo}$ e ângulo (2θ) variando de $10,01^\circ$ a $109,99^\circ$. O microscópio eletrônico de varredura JEOL 6360LV foi utilizado para monitorar as características iniciais e a evolução dos danos cavitacionais da superfície dos corpos de prova. Foram obtidas (i) imagens de todos os sistemas com aumento fixo de 75X para comparação e (ii) análises de EDS para avaliar a mudança na composição química da superfície no decorrer dos ensaios de cavitação.

O desempenho dos corpos de prova frente à erosão cavitacional foi determinado utilizando-se o equipamento TELSONIC em 20kHz de frequência em meio de água destilada à $22^\circ C$.^[12] A perda de massa foi monitorada periodicamente durante os ensaios.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra as fases identificadas por difração de raios-X (DRX) dos sistemas analisados neste trabalho e os da literatura.^[11] A fase relativa ao substrato de aço (α -Fe) foi identificada em todos os sistemas estudados, sendo que os sistemas nitretados apresentam um ligeiro aumento do parâmetro de rede devido à presença de átomos de N em solução sólida na rede CCC do ferro. Os sistemas que sofreram nitretação, aço nitretado e conjugados dúplex, apresentaram fases de nitreto de ferro formadas durante o processo de nitretação. As duas fases predominantes para os recobrimentos Cr-N e $(Cr,Al)_{1-x}N_x$ foram CrN (B1-NaCl) e β -Cr₂N (hexagonal compacta). Deve-se notar que a estrutura cúbica do (Cr, Al)N possui estrutura cristalina similar a da fase cúbica CrN, sendo que o mesmo ocorre para as fases β -(Cr,Al)₂N e β -Cr₂N.^[6]

Tabela 1. Fases observadas nas análises de difração de raios-X dos conjugados.

Conjugado	Fases
Aço*	α -Fe
Aço Nitretado*	α -Fe, ϵ -Fe ₂ N _{1-z} , γ' -Fe ₄ N _{1-z}
Cr-N Mono*	α -Fe, α -Cr, γ -Cr _{1-z} N _z , β -Cr ₂ N _{1-z} ,
Cr-N Dúplex*	α -Fe, ϵ -Fe ₂ N _{1-z} , γ' -Fe ₄ N _{1-z} , α -Cr, γ -Cr _{1-z} N _z , β -Cr ₂ N _{1-z} ,
(Cr,Al)N Mono	α -Fe, α -Cr, γ -(Cr, Al) _{1-z} N _z , β -(Cr,Al) ₂ N _{1-z} ,
(Cr,Al)N Dúplex	α -Fe, ϵ -Fe ₂ N _{1-z} , γ' -Fe ₄ N _{1-z} , α -Cr, γ -(Cr,Al) _{1-z} N _z , β -(Cr,Al) ₂ N _{1-z} ,

*[11]

A microdureza dos sistemas, medida com carga de 9,8 N, é mostrada na Figura 1. A carga utilizada possibilitou a obtenção de um valor de dureza que incorpora a dureza do filme e do substrato simultaneamente. De acordo com a literatura, a dureza de topo pode ser aumentada com a nitretação a plasma do aço ou com a deposição de um filme. No entanto, um ganho de dureza maior é obtido com aplicação sucessiva dessas técnicas (conjugado dúplex). Nos sistemas conjugados estudados neste trabalho, “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex, o mesmo comportamento foi observado. A adição do alumínio no Cr-N tem como objetivo principal aumento da dureza. No conjugado “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono, a adição de Al foi eficiente no aumento da dureza e na diminuição da dispersão, mostrando um valor mais confiável. Para o conjugado “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Dúplex, esse comportamento não foi observado, devido, provavelmente, a uma nitretação iônica não tão efetiva quanto a do conjugado Cr-N Dúplex. Os melhores resultados foram obtidos com a aplicação conjunta de nitretação e deposição de filmes.

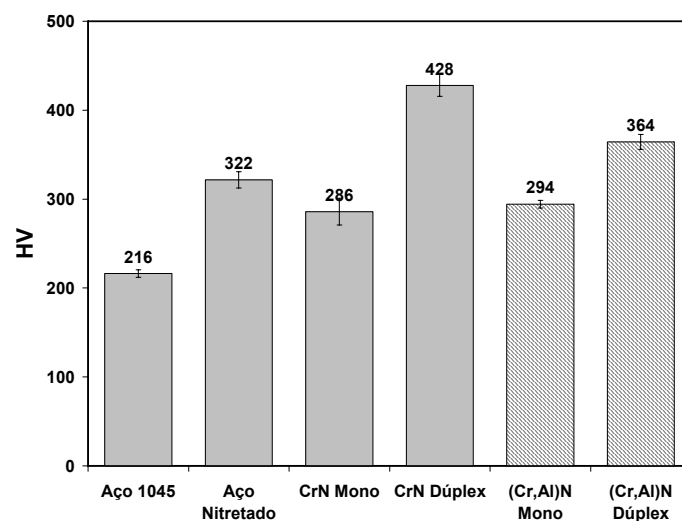


Figura 1. Microdureza Vickers de topo.

Para a determinação da adesão dos filmes ao substrato foi utilizada a metodologia comparativa desenvolvida por Heinke *et al.*^[13] Esta metodologia indica morfologias que são atribuídas à boa ou a má adesão, de acordo com padrões de trincas produzidas pelas penetrações. Nos sistemas estudados ocorreu somente a formação de trincas, não sendo identificadas, por microscopia ótica, nenhuma delaminação, o que indica uma adesão satisfatória segundo a referência utilizada. A Figura 2 mostra as trincas circulares formadas durante o teste de adesão nos sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex. Pode-se observar que para o sistema Mono as trilhas formadas durante a usinagem dos corpos de prova funcionaram como um caminho preferencial para a propagação das trincas, o que não ocorreu no sistema Dúplex, uma vez que a nitretação iônica amenizou as marcas de usinagem da superfície.

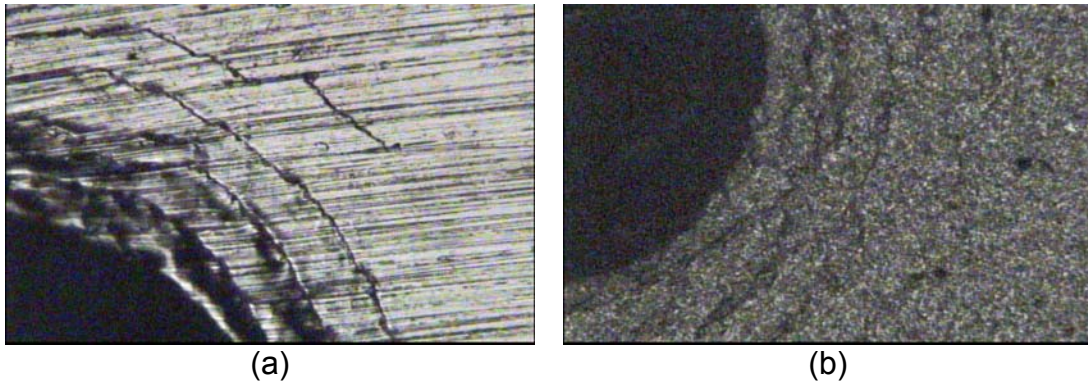


Figura 2. Imagens de microscopia ótica das trincas circulares formadas no teste de adesão Rockwell C para “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” (a) Mono, (b) Dúplex.

A Figura 3 mostra os gráficos de perda de massa acumulada dos sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex e a curva ajustada pela regressão linear segmentada, que foi utilizada para definir os regimes de cavitação. As taxas de erosão cavitacional obtidas para cada regime são mostradas na Tabela 2. Para o sistema Mono, foram determinados três regimes, sendo o primeiro relacionado ao tempo de incubação, o segundo um estágio intermediário ligado à erosão do filme, e o terceiro relativo ao estágio de erosão acelerada do substrato de aço. Para o sistema Dúplex, foram identificados quatro regimes distintos, o que pode ser atribuído a uma estrutura mais complexa compreendendo a camada nitretada e o filme. O primeiro regime se refere ao tempo de incubação, o segundo ao filme de (Cr,Al)N, o terceiro a camada nitretada e o quarto ao substrato de aço modificado devido a nitretação.^[11]

O sistema “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Dúplex apresentou melhor desempenho, mostrando uma perda de massa menor para um tempo de exposição maior. Esse resultado é similar ao encontrado por Mancosu (2005) para os sistemas conjugados Cr-N. O sistema “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono apresentou desempenho ligeiramente inferior ao do aço nitretado descrito na literatura,^[11] indicando que a nitretação leva a um aumento na resistência a cavitação mais efetivo, uma vez que a presença de nitretos e nitrogênio em solução sólida aumenta a resistência mecânica dos sistemas. No entanto, os melhores resultados de melhoria de resistência foram obtidos com a utilização conjunta de nitretação e recobrimento, que proporciona um gradiente de dureza ao longo do substrato e um maior endurecimento superficial.

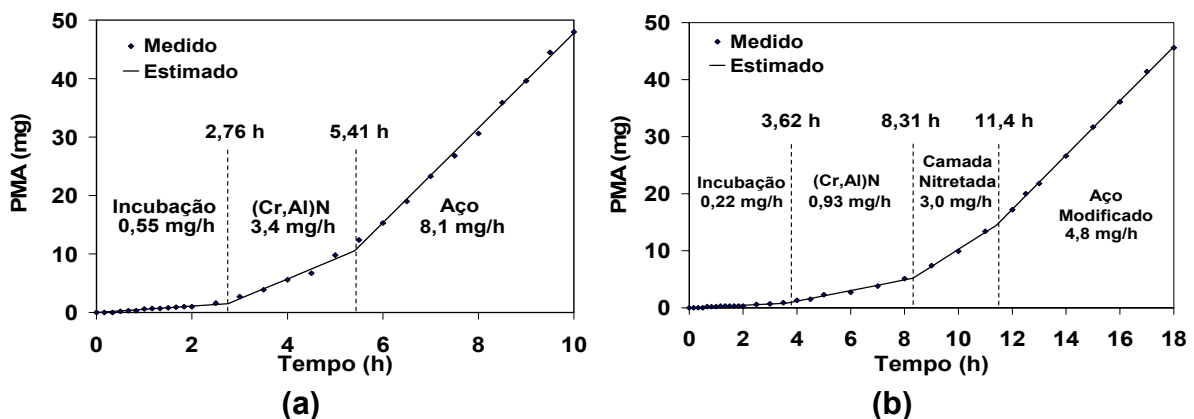


Figura 3. Perda de massa acumulada e regressão linear segmentada contínua para “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” (a) Mono e (b) Dúplex.

Tabela 2. Taxas de erosão cavitacional e intervalos de tempo para os sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex.

Sistema		(Cr,Al)N Mono	(Cr,Al)N Dúplex
1° Regime	Taxa (mg/h)	0,55	0,22
	Intervalo (h)	0 a 2,76	0 a 3,62
2° Regime	Taxa (mg/h)	3,4	0,93
	Intervalo (h)	2,76 a 5,41	3,62 a 8,31
3° Regime	Taxa (mg/h)	8,1	3,0
	Intervalo (h)	5,41 a 10	8,31 a 11,40
4° Regime	Taxa (mg/h)	-	4,8
	Intervalo (h)	-	11,40 a 18

A Figura 4 mostra as imagens de raios-X dos sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex antes da cavitação, no primeiro e segundo regimes, respectivamente, tempo de incubação e cavitação do filme. Para o sistema Mono, a erosão cavitacional se deu preferencialmente nas trilhas de usinagem presentes na superfície, o que pode ser evidenciado pela coloração mais clara nas imagens de raios-X para o ferro. Para o sistema Dúplex, a cavitação foi mais uniforme no primeiro regime, no entanto, podem-se observar regiões de cavitação localizada em alguns defeitos da superfície no segundo regime. Desta forma, o acabamento superficial dos corpos de prova contribuiu para a erosão cavitacional localizada observada neste estudo. Acredita-se que o desempenho final dos sistemas, principalmente o Mono, tenha sido prejudicado pelo desgaste localizado nos defeitos superficiais.

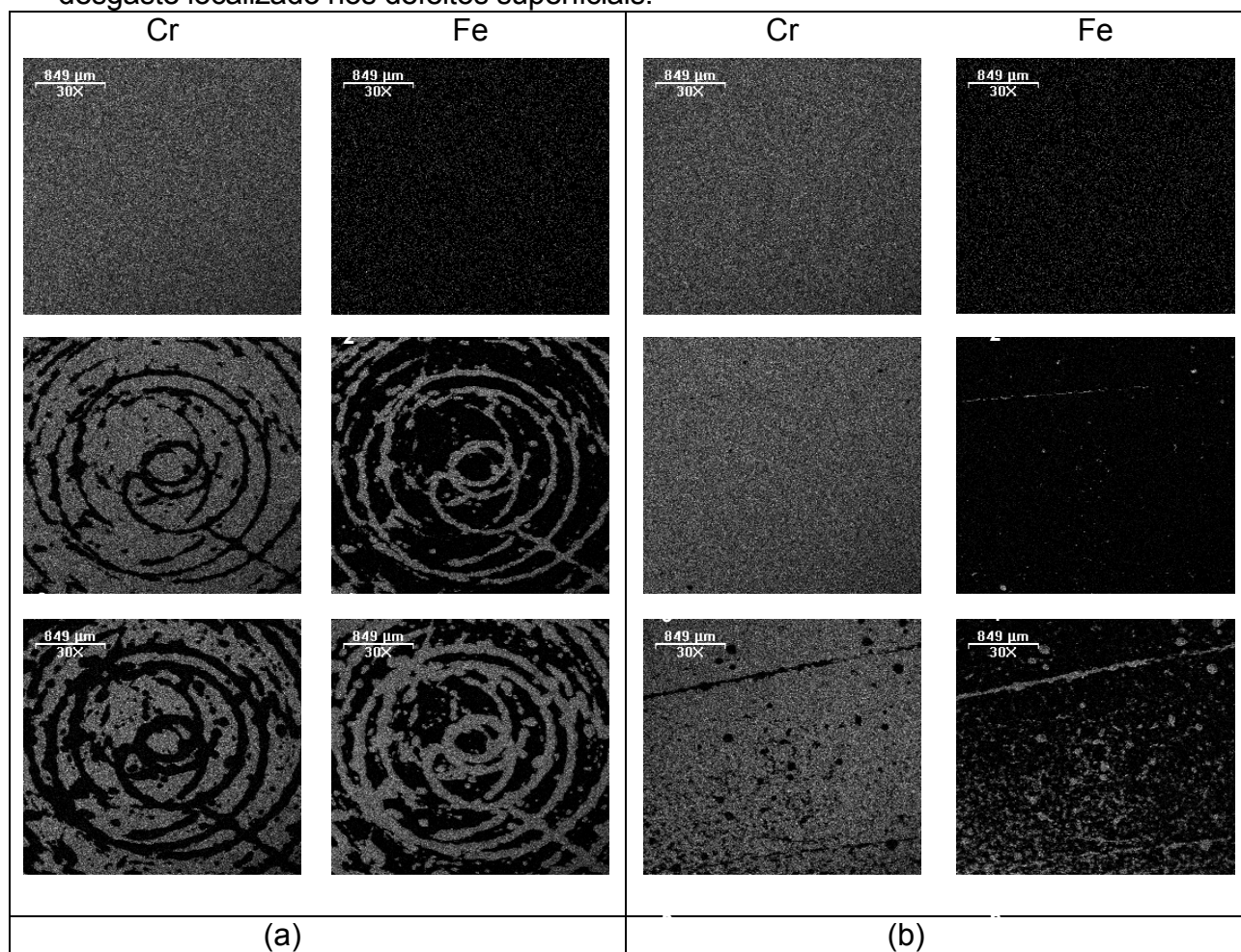


Figura 4. Imagens de raios-X para “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” (a) Mono nos tempos de cavitação de 0, 150 e 240 minutos e (b) Dúplex nos tempos de cavitação de 0, 150 e 480 minutos.

4 CONCLUSÃO

- A investigação sobre os sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex, quando submetidos à erosão cavitacional, mostrou que utilização das técnicas de nitretação a plasma e aplicação de recobrimentos por PAPVD, isoladamente ou em conjunto, são efetivas para aumentar a resistência à erosão cavitacional, diminuindo a perda de massa e possibilitando um tempo de exposição maior quando comparado com o aço não protegido.
- Os sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex apresentaram desempenho similar aos sistemas Cr-N Mono e Dúplex descritos na literatura [11], no entanto, apresentam características de acabamento superficial distintas o que torna necessário a realização de novos ensaios para uma comparação mais apurada.
- O acabamento superficial dos sistemas “aço 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x” Mono e Dúplex favoreceram o aparecimento de regiões de cavitação preferencial, devido à presença de defeitos causados durante a usinagem das peças. A presença desses defeitos provavelmente contribuiu para um desempenho aquém do esperado para os filmes (Cr,Al)N.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 HEYMANN, F. J. Liquid impingement erosion; Friction, Lubrification and Wear Technology, **ASM Handbook**, v. 18, p. 221-232, 1992.
- 2 HANSSON, C. M.; HANSSON, I. L. H. Cavitation erosion; Friction, Lubrification and Wear Technology, **ASM Handbook**, v. 18, p. 214-220, 1992.
- 3 GODOY, C.; MANCOSU, R. D.; LIMA, M. M.; BRANDÃO, D.; HOUSDEN, J.; AVELAR-BATISTA, J. C. Influence of plasma nitriding and PAPVD Cr_{1-x}N_x coating on the cavitation erosion resistance of AISI 1045 steel. **Surface and Coating Technology**, 2005, *in press*.
- 4 KIMURA, A.; KAWATE, M.; HASEGAWA, H.; SUZUKI, T. Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films. **Surface and Coating Technology**, v. 169-170, p. 367-370, 2003.
- 5 SPAIN, E.; AVELAR-BATISTA, J. C.; LETCH, M.; HOUSDEN, J.; LERGA, B. Characterisation and application of Cr-Al-N coatings. **Surface and Coating Technology**, 2005, *in press*.
- 6 WUHER, R; YEUNG, W. Y. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 1461-1466, 2004.
- 7 SCHEERER, H.; HOCHÉ, H.; BROSZEIT, E.; SCHRAMM, B.; ABELE, E.; BERGER, C. Effects of the chromium to aluminum content on the tribology in dry machining using (Cr, Al)N coated tools, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 203-207, 2005.
- 8 UCHIDA, M.; NIHIRA, N.; MITSUO, A.; TOYODA K.; KUBOTA K.; AIZAWA T. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method, **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 627-630, 2004.
- 9 HASEGAWA, H.; KAWATE, M.; TETSUYA, S. Effects of Al contents on microstructures of Cr_{1-x}Al_xN and Zr_{1-x}Al_xN films synthesized by cathodic Arc Method, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2409-2413, 2005.
- 10 MAKINO, Y.; NOGI, K. Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1 structure by rf-assisted magnetron sputtering method, **Surface and Coatings Technology**, v. 98, p. 1008-1012, 1998.
- 11 MANCOSU, R. D. **Recobrimento tribológico Cr-N e nitretação a plasma para a melhoria da resistência a erosão cavitacional de um aço carbono ABNT 1045: Uma abordagem topográfica**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2005, 305 p. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 12 ASTM Standard G 32-85, Standard method of vibratory cavitation erosion test, **American Society for Testing Materials**, 1985.
- 13 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 Solid Films**. v. 270, p. 431-438, 1995.