

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE PERFILOMETRIA TRIDIMENSIONAL NO ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE NITRETO DE CROMO DEPOSITADOS EM FERRAMENTAS DE METAL DURO ¹

Sandra Goulart Santos ²

Rachel Myrrha ³

Maria das Mercês Reis de Castro ⁴

Geralda Cristina Durães de Godoy ⁵

Vanessa de Freitas Cunha Lins ⁴

Resumo

As características e o comportamento dos recobrimentos de nitreto de cromo (Cr-N) frente à oxidação vêm sendo estudados com diferentes enfoques, uma vez que esses filmes são freqüentemente usados para proteger ferramentas submetidas a condições severas de trabalho, tais como, altas temperaturas e ambientes oxidantes. Esse trabalho tem como objetivo estudar a oxidação do sistema compósito constituído de substrato de metal duro (WC-Co) recoberto industrialmente com filme de Cr-N, pela técnica de deposição física de vapor assistida por plasma, relacionando a resposta à oxidação com a modificação dos parâmetros topográficos da superfície; e monitorar a influência da temperatura e do tempo de oxidação nos parâmetros perfilométricos do sistema. A oxidação do sistema compósito, metal duro/Cr-N, foi investigada através da avaliação do ganho de massa com o tempo e das alterações da textura superficial do filme, quando esse sistema foi submetido ao aquecimento isotérmico, nas temperaturas de 830 e 900°C, em atmosfera de ar. A utilização da técnica de perfilometria tridimensional possibilitou o monitoramento das mudanças ocorridas na superfície do material durante o processo oxidativo. Para o sistema em estudo, o aumento na temperatura e no tempo de oxidação levou a uma modificação da textura superficial, tornando a superfície mais rugosa.

Palavras-chave: Oxidação; Nitreto de cromo; Topografia superficial; Perfilometria.

¹ 60º Congresso da ABM

² Bolsista CAPES CPPEQ/UFMG

³ Bolsista de Iniciação Científica/CNPq

⁴ Profa.Adj. Departamento de Engenharia Química da UFMG

⁵ Profa. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG

1 INTRODUÇÃO

Um grande número de ferramentas industriais opera em condições severas, tais como, altas temperaturas e ambientes oxidantes. A deposição de recobrimentos duros tem sido considerada um excelente meio de aumentar a vida útil e otimizar o desempenho das ferramentas, melhorando a resistência à oxidação, à corrosão e ao desgaste. No entanto, condições severas de trabalho são indutoras da oxidação no recobrimento, o que pode causar a modificação das características protetoras do filme [1]. Os filmes de nitretos de cromo (Cr-N) são freqüentemente usados para proteger ferramentas, pois possuem alto ponto de fusão, baixa resistividade elétrica, alta microdureza e excelentes características de resistência ao desgaste, à corrosão e à oxidação [2]. As características e o comportamento dos recobrimentos Cr-N frente à oxidação, em diversas condições de temperatura e atmosfera (ar, argônio, oxigênio, vácuo, etc.), vêm sendo estudados com diferentes enfoques.

Neste estudo, têm-se como objetivo a avaliação do processo de oxidação do sistema compósito constituído de substrato de metal duro (WC-Co) recoberto industrialmente com Cr-N. Para tal, pretende-se monitorar o processo de oxidação do sistema por meio da avaliação do ganho de massa com o tempo e das alterações da textura superficial do filme utilizando-se a técnica de perfilometria tridimensional.

A oxidação por oxigênio gasoso é um processo eletroquímico e consiste na oxidação do metal e na redução do oxigênio, que concorrem para a formação do óxido metálico na interface metal/óxido ou óxido/gás. Geralmente, os produtos de oxidação permanecem aderidos na superfície do metal, esse fato permite que a taxa de oxidação seja medida e expressa em termos de ganho de massa por unidade de área [3]. As curvas de ganho de massa por tempo podem, em sua maioria, ser descritas por uma equação do tipo linear, parabólica, logarítmica, logarítmica inversa ou cúbica, no entanto, o tipo de relação depende de vários fatores, de modo que é possível a transição de uma lei para outra em um mesmo processo de oxidação [4].

As fases presentes nos filmes de Cr-N depositados pela técnica de deposição física de vapor podem variar de α -Cr (cúbico de face centrada), passando por Cr_2N (hexagonal) e CrN (cúbico de face centrada) dependendo da concentração de nitrogênio durante o processo de deposição [1,5]. As reações gerais de oxidação para os recobrimentos de Cr-N contendo as fases CrN e/ou Cr_2N podem ser:



Em temperaturas elevadas, a oxidação dos nitretos acontece pela substituição progressiva do nitrogênio pelo oxigênio [6]. Alguns pesquisadores sugerem que a cinética de oxidação de recobrimentos de Cr-N seja dominada pela difusão catiônica do seio para a superfície do filme. No entanto, para Lee et al. [7] também ocorre a difusão de nitrogênio e de elementos do substrato em direção a superfície e, em algum grau, a difusão de oxigênio atmosférico em direção a interface recobrimento/substrato. O comportamento dos recobrimentos de Cr-N durante a oxidação não é influenciado apenas pela composição química dos filmes, mas também pela morfologia e pelas propriedades físicas dos recobrimentos. Os processos de adsorção, nucleação, crescimento de cristal, desintegração, incorporação de reagentes ao filme de óxido, dentre outros, também podem constituir etapas limitantes da taxa nas reações que acontecem nos limites de fase, desta forma influenciam na cinética de oxidação [8]. A oxidação intensiva do carbeto de tungstênio (WC) começa a partir de 500°C. Os produtos de oxidação, formados

por WO_3 ou óxidos mais complexos, tornam-se porosos acima 600°C , e com o aumento da temperatura são observados o trincamento e a delaminação da camada de óxidos. A cinética de oxidação do metal duro apresenta um comportamento complexo, como resultado da formação de produtos de oxidação sólidos e gasosos [9].

A textura superficial pode ser definida como o desvio do perfil de uma superfície real em relação ao perfil de uma superfície nominal, incluindo ondulação e rugosidade [10]. O ponto no qual acontece a separação entre os perfis de rugosidade e ondulação é arbitrário, e está relacionado com o processo de produção e a função da superfície, isto quer dizer que não existe uma definição absoluta do que seja rugosidade. A separação dos perfis de rugosidade e ondulação é possível através da utilização de um filtro. Os parâmetros perfilométricos são utilizados para definir as características de uma superfície [10,11].

2 MATERIAL E MÉTODOS

O sistema compósito de estudo constitui-se de pastilhas de metal duro (WC-Co) recobertas industrialmente com filme de nitreto de cromo (Cr-N). Foram utilizadas pastilhas de metal duro do tipo SNUN K10, sem orifício central. As amostras foram recobertas na Balzers Balinit do Brasil Ltda., de acordo com os parâmetros de processo normalmente utilizados pela empresa para a técnica de deposição física de vapor assistida por plasma. Para este trabalho foi utilizado um total de 8 amostras, sendo 1 amostra de metal duro sem recobrimento e 7 amostras de metal duro recobertas com Cr-N.

Os ensaios de oxidação foram realizados em temperatura constante e em atmosfera de ar. As temperaturas de oxidação utilizadas foram 900°C e 830°C , a seleção das temperaturas objetivou a obtenção de uma condição de oxidação mais e uma menos agressiva, respectivamente. O ganho de massa foi monitorado durante o processo de oxidação por meio de pesagens periódicas, realizadas no início e após cada período de oxidação. As pesagens foram realizadas após um período de resfriamento de 30 minutos e as análises perfilométricas foram realizadas após um período de resfriamento de no mínimo 90 minutos. Os tempos de oxidação para ambas as temperaturas foram de: 0, 15, 45, 105, 195, 315 e 465 minutos.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas nos tempos de oxidação de 0, 105 e 465 minutos, para as duas temperaturas estudadas, com o objetivo de monitorar o aparecimento de óxidos durante o processo de oxidação. Os parâmetros de varredura utilizados foram: radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), velocidade de $0,02^\circ/\text{segundo}$ e ângulo (2θ) variando de $10,01^\circ$ a $109,99^\circ$.

A técnica de perfilometria foi utilizada na obtenção de imagens topográficas das texturas superficiais. As análises perfilométricas foram realizadas no perfilômetro T4000 da HOMMELWERK, utilizando-se o apalpador TKU-600, com amplitude de $600 \mu\text{m}$, ângulo de ponta de 90° e com raio de $5 \mu\text{m}$. A área de varredura foi de 15 mm^2 ; o espaçamento entre as medições de $200 \mu\text{m}$, sendo realizado um total de 76 medições. A velocidade de varredura utilizada foi de $0,5 \text{ mm/s}$. Para a obtenção e análise das imagens topográficas e parâmetros de perfilometria, foram utilizados os programas computacionais Turbo Roughness e Hommelmap Expert 3.0 (*Mountains*). As amostras foram analisadas nos tempos de oxidação de 0, 15, 45, 105, 195, 315 e 465 minutos, para ambas as temperaturas. A metodologia de obtenção das imagens e dos parâmetros pode ser descrita pelas seguintes etapas: 1) obtenção do perfil tridimensional a partir das varreduras

bidimensionais; 2) aplicação do recurso de remoção de forma com polinômio de grau 2 no perfil tridimensional original; 3) geração do perfil de rugosidade superficial utilizando o filtro de 2,5 mm; 4) obtenção dos parâmetros de rugosidade a partir do perfil de rugosidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cinética de oxidação pôde ser determinada a partir do formato da curva de ganho de massa por área, por tempo de oxidação. As curvas de ganho de massa obtidas para o sistema WC-Co/Cr-N apresentaram um formato exponencial, para os tempos estudados, como mostrado na Figura 1. Para a temperatura de 900°C, o ganho de massa relativo à formação dos produtos de oxidação foi mais pronunciado a partir dos 105 minutos de oxidação. Para a temperatura de 830°C, o comportamento qualitativo do ganho de massa foi semelhante ao da temperatura mais elevada, apresentando um aumento mais pronunciado também a partir de 105 minutos de oxidação. No entanto, quantitativamente o ganho de massa foi menor considerando-se os mesmos tempos de oxidação. O comparativo entre as curvas de ganho de massa específico, para as temperaturas de oxidação de 900 e 830°C mostrou que o formato das curvas é similar e que a inclinação da curva aumentou com o aumento da temperatura. Este fato era esperado, uma vez que a inclinação da curva representa a taxa de ganho de massa, ou seja, a velocidade da reação, que tende a ser maior para temperaturas mais elevadas.

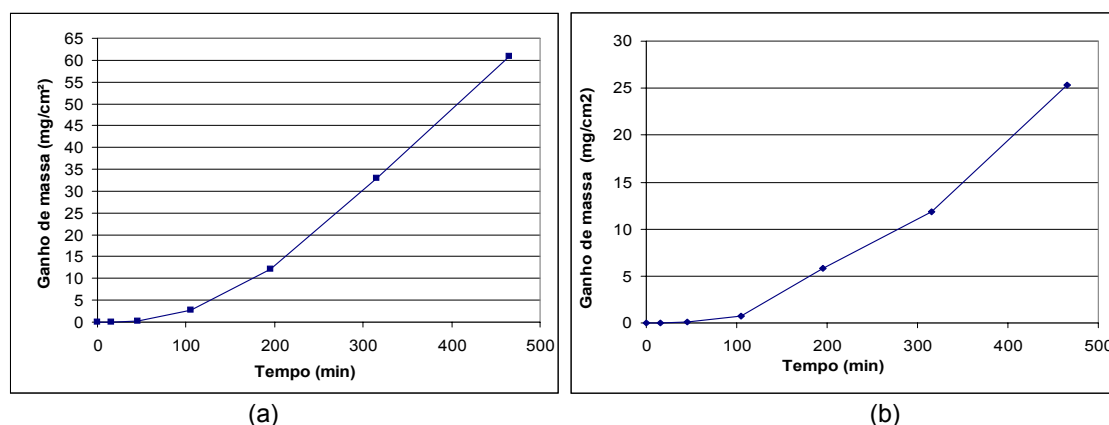
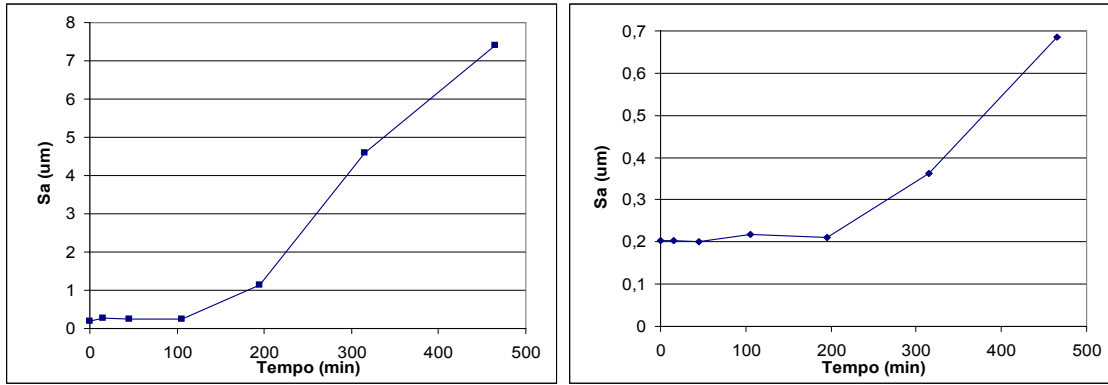


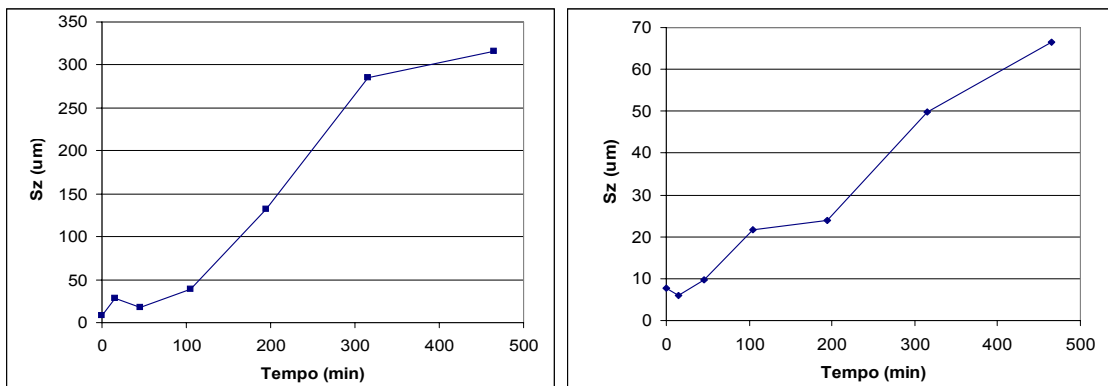
Figura 1. Ganho de massa específico em (a) 900°C e (b) 830°C.

Com relação aos parâmetros de rugosidade 3D obtidos em perfilometria para o sistema WC-Co/Cr-N tem-se que a rugosidade média da superfície, denotada pelo parâmetro S_a , aumentou com o aumento do tempo de oxidação, sendo que o aumento foi mais pronunciado para a oxidação a 900°C como mostrado na Figura 2. O valor de S_a variou menos intensamente para a temperatura de 830°C, provavelmente devido ao fato de a cinética de oxidação ser mais lenta a essa temperatura. No entanto observa-se que para ambas as temperaturas, a rugosidade média tridimensional sofre maiores variações em torno de 200 min, tempo este maior que o tempo de 105 minutos observado para a variação significativa de massa.



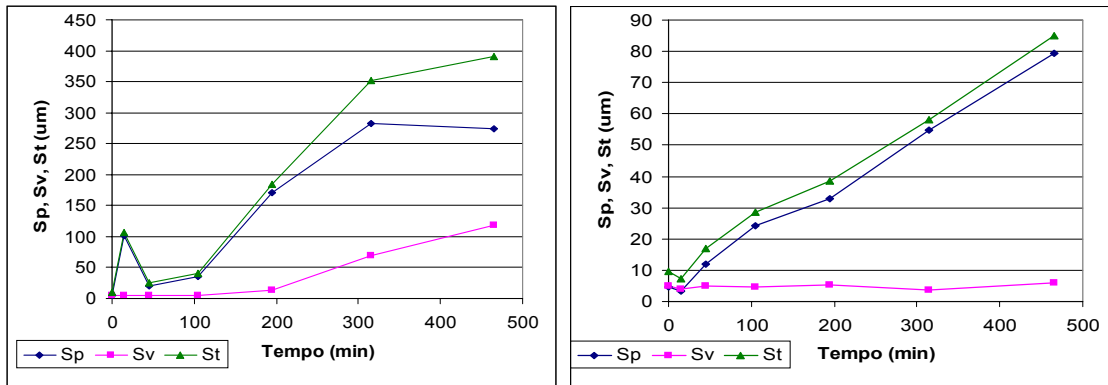
(a) (b)
Figura 2. Evolução do parâmetro S_a em (a) 900°C e (b) 830°C.

O parâmetro S_z corresponde à média das alturas entre os cinco picos mais altos e os cinco vales mais profundos do perfil de rugosidade da superfície [11]. De acordo com os resultados mostrados na Figura 3, com a evolução do processo de oxidação, para ambas as temperaturas estudadas, houve um aumento na amplitude dos perfis de rugosidade, com maior variação para a temperatura de 900°C. No entanto, para este parâmetro observa-se que já em tempos iniciais têm-se variações significativas nos valores obtidos, para ambas as temperaturas estudadas. Ou seja, embora a rugosidade média permaneceu constante até tempos de 200 min, picos isolados apareceram e foram detectados pela perfilometria, anteriormente à detecção de variação de massa.



(a) (b)
Figura 3. Evolução do parâmetro S_z em (a) 900°C e (b) 830°C.

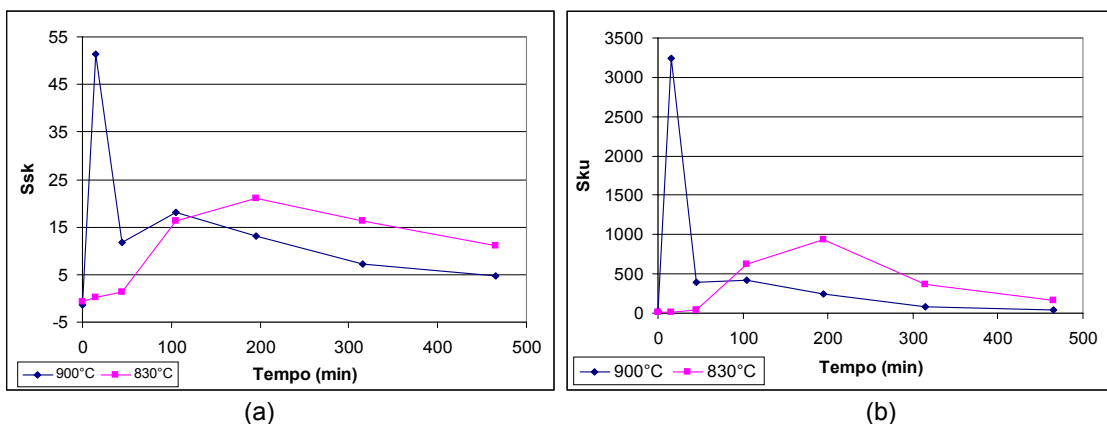
Os parâmetros S_p e S_v são, respectivamente, a altura máxima dos picos e a profundidade máxima dos vales da superfície. O parâmetro S_t equivale à amplitude máxima do perfil, sendo definido como a distância entre o pico mais elevado e o vale mais profundo da superfície amostrada, e corresponde ao somatório dos parâmetros S_p e S_v [10,11]. Como mostrado na Figura 4, a evolução do processo de oxidação levou ao crescimento mais acentuado dos picos da superfície (S_p), devido provavelmente à formação dos produtos de oxidação. E este crescimento se faz em tempos muito curtos, ou seja desde os tempos iniciais utilizados neste estudo. Novamente, a perfilometria detectou mudanças na textura superficial, anteriormente à detecção de variação de massa.



(a) (b)
Figura 4. Evolução dos parâmetros S_p , S_v e S_t em (a) 900°C e (b) 830°C.

O valor parâmetro S_{sk} (*skewness*) para as amostras antes da oxidação se encontra na região próxima a zero, o que indica uma distribuição gaussiana de alturas. Após o início da oxidação, para a temperatura de 900°C, observa-se um ponto anômalo, de valor muito alto para S_{sk} . Imagens topográficas obtidas indicou a presença de alguns picos isolados, que juntamente com a análise difratométrica realizada indicou uma provável oxidação do substrato WC-Co, sugerindo a presença de uma região com falha no recobrimento, correspondendo assim a uma oxidação preferencial do substrato. Este fato implicou um valor de S_{sk} muito alto. Para o mesmo tempo de oxidação e temperatura tem-se um alto valor da curtose (S_{ku}), confirmando a análise deste ponto anômalo (Figura 5 (a)).

Para tempos maiores de oxidação, o parâmetro S_{sk} mostrou-se sempre superior a zero, implicando em alta frequência de asperezas com amplitudes de valores altos, muito superiores à média. Isto representa um formato de perfil característico de perfil com presença de picos. O parâmetro S_{ku} (*kurtosis*), antes da oxidação, apresentou valores positivos próximos d valor 3, que junta,mente com S_{sk} próximo de zero, indica superfícies com distribuição de alturas gaussianas. Com o início da oxidação os valores de S_{ku} sofreram aumentos com ligeiro decréscimo ao longo da oxidação (Figura 5 (b)). Este resultado, juntamente com valores de S_{sk} superior a zero, confirma um perfil de picos (Figura 6).



(a) (b)
Figura 5. Evolução do parâmetro (a) S_{sk} e (b) S_{ku} para 900°C e 830°C.

As fases identificadas para a ferramenta de metal duro (WC-Co), utilizada como substrato, foram WC (hexagonal), TiC (cúbica de face centrada) e Co (cúbica

de face centrada), estas fases já foram identificadas em materiais similares [12]. As fases identificadas para o sistema composto WC-Co/Cr-N foram γ -CrN (cúbica de face centrada) e as fases referentes ao substrato. De acordo com este resultado, o filme depositado é monofásico, uma vez que não foram identificadas as fases α -Cr e Cr_2N , freqüentes em filmes de Cr-N, o que indica a um alto teor de nitrogênio no filme. O parâmetro de rede calculado para fase γ -CrN é igual a 4,1460 Å, similar ao registrado na Ficha JCPDS 11-0065 que é de 4,140 Å. Essa pequena diferença verificada entre os valores do parâmetro de rede pode ser atribuída à presença de defeitos no filme ou à influência dos parâmetros de deposição, que modificam as tensões residuais presentes no recobrimento.

Com o aumento do tempo de oxidação, os picos referentes às fases do substrato e do recobrimento diminuem de intensidade relativa, o que indica a presença de uma quantidade menor desses compostos no sistema. Isto se deve, provavelmente, ao consumo dos elementos formadores dessas fases nas reações de oxidação. No decorrer do processo de oxidação também é observado um aumento na intensidade relativa dos picos de óxidos, provavelmente, devido à formação de uma maior quantidade desses compostos. O mesmo comportamento é observado para as duas temperaturas de oxidação estudadas. Observa-se a presença de óxidos não provenientes só de elementos de liga pertencentes ao filme de Cr-N. Isto significa que o ganho de massa registrado corresponde a uma oxidação do conjugado e não somente do filme. Assim, qualquer análise de cinética deverá levar em consideração este resultado.

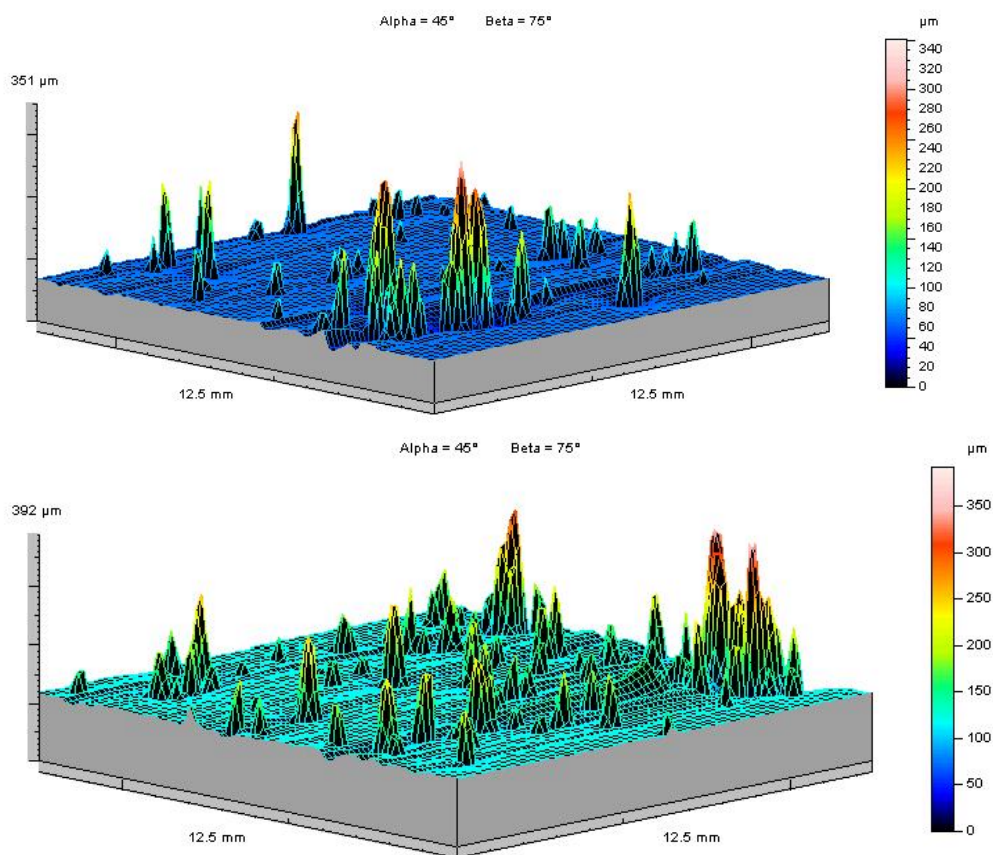
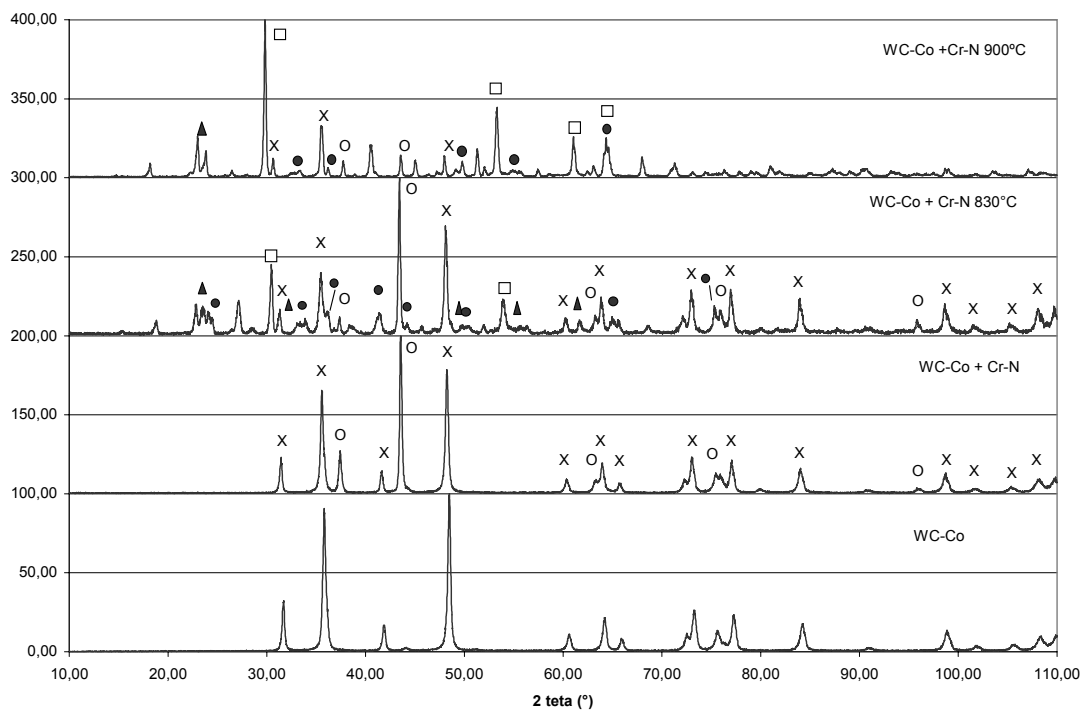
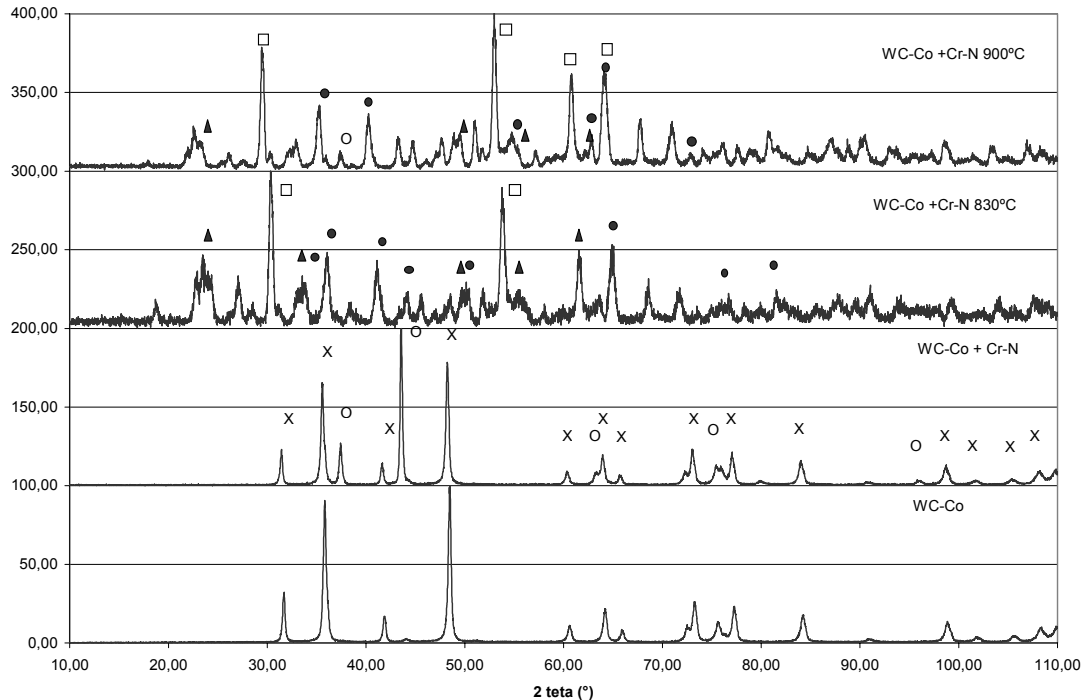


Figura 6. Imagens topográficas do perfil de rugosidade após oxidação a 900°C, em tempos de 120 e 150 min.

A difração de raios X foi utilizada também para monitorar o aparecimento de óxidos durante o processo de oxidação. A Figura 7 (a) apresenta os difratogramas para as temperaturas de oxidação de 830 e 900°C, para o tempo de 105 minutos, em comparação com o sistema antes da oxidação e o substrato não recoberto. A Figura 7 (b) apresenta a mesma comparação para o tempo de 465 minutos. Por meio da difração de raios-X, também foi possível monitorar o efeito da temperatura no processo de oxidação, fixando o tempo de oxidação em 105 e 465 minutos e avaliando a formação de produtos de oxidação e tendo como referência o sistema antes da oxidação e o substrato não recoberto. Para o tempo de oxidação de 105 minutos, o aumento da temperatura de oxidação tem maior influência na formação dos produtos de oxidação (Figura 6). Os picos referentes às fases do substrato e à fase γ -CrN apresentam intensidades relativas maiores na temperatura mais baixa, isto é um indicativo de que a cinética de oxidação a 830° é mais lenta que a 900°C. Para o tempo de oxidação de 465 minutos, o aumento da temperatura não ocasionou uma mudança muito significativa na distribuição e na intensidade relativa dos picos. Os produtos de oxidação apresentam as mesmas características qualitativas. Isto resultado indica que provavelmente, após este tempo de oxidação, o processo se encontra plenamente desenvolvido. Ou seja, os elementos disponíveis para formação de óxidos já foram consumidos e grande parte dos óxidos já foram formados.



(a)



(b)

Figura 7. Difratogramas do sistema composto WC-Co/Cr-N após 105 (a) e 465 minutos (b) de oxidação. (X) fases do substrato (WC, TiC, Co); (O) fase γ -CrN; (●) fase Cr_2O_3 , romboédrica, produto da oxidação; (▲) fase WO_3 , monoclinica, produto de oxidação; (□) fase $(\text{Ti,Zr})\text{O}_2$, ortorrômbica, produto de oxidação.

4 CONCLUSÕES

- A investigação sobre a oxidação do sistema composto WC-Co/Cr-N, quando submetido a um aquecimento isotérmico, em atmosfera de ar, mostrou que a curva de ganho de massa específico por tempo apresenta uma tendência de crescimento exponencial para os tempos e as temperaturas estudadas. Os resultados de difratometria de raios-X indicaram que esta cinética envolve oxidação do filme Cr-N e do substrato WC-Co.
- A perfilometria, através da caracterização tridimensional da textura superficial, pode através de alguns parâmetros de caracterização do perfil de rugosidade, detectar o processo de oxidação anterior à detecção de variação de massa. Procedimento este utilizado, convencionalmente, para estudos de cinética de oxidação.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG pelo apoio técnico e ao CNPq e a FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARATA, A.; CUNHA, L.; MOURA, C. Characterization of chromium nitride films produced by PVD techniques. **Thin Solid Films**, v. 398-399, p. 501-506, 2001
- [2] LU, F-H; CHEN, H-Y. Phase changes of CrN films annealed at high temperature under controlled atmosphere. **Thin Solid Films**, v. 398-399, p. 368-373, 2001.

- [3] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986.
- [4] LINS, V. F. C. **Cinética de oxidação e caracterização dos óxidos produzidos por termogravimetria em ligas Fe-Mn-Al-Si-C**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1997, 334 p. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- [5] REBHOLZ, C.; ZIEGELE, H., LEYLAND, A.; MATTEWS, A. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 115, p. 222 – 229, 1999.
- [6] MILOSEV, I.; STREHLOW, H.-H.; NAVINSEK, B. XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings. **Surface and Coating Technology**, v. 74-75, p. 897-902, 1995.
- [7] LEE, D. B.; LEE, Y. C.; KWON, S. C. High temperature oxidation of a CrN coating deposited on a steel substrate by ion plating. **Surface and Coating Technology**, v. 141, p. 227-231, 2001.
- [8] MAYRHOFER, P. H.; WILLMANN, H.; MITTERER, C. Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings. **Surface and Coating Technology**, v. 146-147, p. 222-228, 2001.
- [9] VOITOVICH, V. B.; SVERDEL, V. V.; VOITOVICH, R. F.; GOLOVKO, E. I. Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in temperature range 500-800°C. **Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 14, p. 289-295, 1996.
- [10] MUMMERY, L. Y. **Surface Texture Analysis – The Handbook**. 1st ed. West Germany: Hommelwerke GmbH, 105 p., 1992.
- [11] STOUT, K. J. **Development of methods for the characterization of roughness in three dimensions**. London: Penton Press, 358 p., 1993.
- [12] ÁVILA, R. F. **Desempenho de ferramentas de metal duro revestidas com Ti-N, Ti-C-N e Ti-Al-N (PAPVD) no torneamento de aço ABNT 4340 temperado e revenido**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2003, 213 p. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

USE OF TRIDIMENSIONAL PROFILOMETRY TO STUDY THE OXIDATION OF CHROMIUM NITRIDE COATINGS DEPOSITED IN HARD METAL TOOLS

*Sandra Goulart Santos*²

*Rachel Myrrha*³

*Maria das Mercês Reis de Castro*⁴

*Geralda Cristina Durães de Godoy*⁵

*Vanessa de Freitas Cunha Lins*⁴

Abstract

The oxidation of Cr-N coatings has been studied in different ways. These films are frequently used to protect tools that work under severe conditions such as high temperature and oxidant atmospheres. The purpose of the present investigation were to study the oxidation of a composite system built with hard metal substrate coated with industrial Cr-N film by plasma assisted physical vapor deposition (PAPVD) technique, relating the oxidation behavior to the changes on the surface topographic parameters, and also to study the influence of oxidation temperature and time in the profilometric parameters. The investigation of “hard metal/Cr-N” system oxidation was carried out by weight gain versus time measurements and the changes on the superficial texture, during the isothermal oxidation at 830°C and 900°C, in air. The 3D profilometric technique was able to identify the changes on the material surface during the oxidation process. The increase of oxidation temperature and time, for the “hard metal/Cr-N” system, produced an elevation on the roughness of the material surface.

Key-words: Oxidation; Chromium nitride; Surface topography; Profilometry.