

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE SUPERFÍCIES**  
**RESISTENTES AO DESGASTE PARA APLICAÇÃO EM FERRAMENTAS DE**  
**CONFORMAÇÃO A FRIO**

**GUILHERME BRANDES BOTH**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

**PORTO ALEGRE, 2011**

GUILHERME BRANDES BOTH

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE SUPERFÍCIES  
RESISTENTES AO DESGASTE PARA APLICAÇÃO EM FERRAMENTAS DE  
CONFORMAÇÃO A FRIO

Dissertação submetida ao Curso de Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
dos Materiais – PPGEM, da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Alexandre da  
Silva Rocha

PORTO ALEGRE, 2011

BANCA EXAMINADORA

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

BANCA EXAMINADORA:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Annelise Kopp Alves

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Marcos A. Zen Vasconcellos

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

*“Eles (pessoas que nunca trabalharam com aço) associam metal com dadas formas... tubos, bielas, vigas, ferramentas, componentes... todas elas fixas e invioláveis, e pensam nelas primeiramente como entidades físicas. Mas uma pessoa que lida com usinagem, fundição, forjamento ou solda enxerga o aço como tendo absolutamente nenhuma forma. O aço pode ter a forma que você quiser se for habilidoso o bastante, e qualquer forma menos a que você quiser se não for. Formas são onde você chega, o que você dá ao aço. O aço em si não tem mais forma que uma pilha de sujeira em um motor. As formas todas saíram da mente de alguém. Isto é importante perceber. O aço? Droga, até o aço é produto da mente de uma pessoa.”*

Adaptado de Robert M. Pirsig, em *Zen and the Art of Motorcycle Maintenance*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meus pais, Mário César Both e Ana Lúcia Brandes Both pelo amor e apoio incondicionais.

Quanto à realização deste trabalho, agradeço a todos que de alguma forma colaboraram para a sua realização, mesmo que não diretamente em suas atividades. Muito obrigado às seguintes pessoas e instituições:

- Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha, pela oportunidade e confiança na realização desta pesquisa, pela orientação e pela oportunidade de intercâmbio.
- Prof. Dr. Thomas Karl Hirsch, pela colaboração, auxílio, oportunidade de intercâmbio e acolhida em Bremen.
- Grupo de Engenharia de Superfícies do Laboratório de Transformação Mecânica – UFRGS, onde foi desenvolvido este trabalho, e todos os doutorandos, mestrados e bolsistas de iniciação científica que fizeram ou fazem parte da sua equipe.
- Institut für Werkstofftechnik (IWT) – Uni Bremen, e toda sua equipe.
- Laboratório de Metalurgia Física – UFRGS.
- Instituto de Física, Laboratório de Conformação Nanométrica e equipe – UFRGS.
- Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) e equipe - UFRGS
- Oerlikon Balzers Revestimentos Metálicos Ltda., na pessoa do MSc. Eng. Giovanni Rocha dos Santos.
- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa de mestrado e financiamento do trabalho.
- Screw Indústria Metalúrgica Ltda, na pessoa do Eng. Arthur Valentim.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IV
SUMÁRIO.....	V
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XIII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XVI
1. INTRODUÇÃO .....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
2.1. TRIBOLOGIA .....	20
2.1.1. Definição de tribologia .....	20
2.1.2. Desgaste e seus mecanismos.....	21
2.1.2.1. Desgaste abrasivo .....	22
2.1.2.2. Desgaste erosivo.....	24
2.1.2.3. Desgaste adesivo .....	25
2.1.2.4. Desgaste por fadiga .....	28
2.1.2.5. Desgaste por deslizamento .....	29
2.1.3. A equação do desgaste de Archad .....	31
2.1.3.1. Equação no desgaste por deslizamento:.....	31
2.1.3.2. Equação no desgaste abrasivo.....	33
2.2. MODOS DE FALHA DE MATRIZES .....	34
2.2.1. Fadiga mecânica .....	36
2.2.2. Fadiga térmica.....	36
2.2.3. Deformação plástica .....	37
2.2.4. Desgaste abrasivo .....	37
2.2.5. Desgaste adesivo .....	38

2.2.6.	<i>Localização e incidência dos modos de falha</i> .....	38
2.3.	<b>ESTRATÉGIA PARA INCREMENTO DA VIDA ÚTIL DE MATRIZES</b> .....	40
2.3.1.	<i>Materiais para matrizes</i> .....	41
2.3.1.1.	Grupo H – Aços para trabalho a quente.....	42
2.3.1.2.	Grupo A – Aços temperáveis ao ar para trabalho a frio .....	43
2.3.1.3.	Grupo D: aços-ferramenta de alto carbono e alto cromo .....	43
2.3.1.4.	O aço DIN X100CrMoV8-1-1 .....	44
2.3.2.	<i>Engenharia de Superfícies</i> .....	44
2.3.2.1.	Engenharia de superfícies duplex .....	45
2.3.2.1.1.	Requisitos para resistência ao desgaste em um sistema duplex.....	45
2.3.2.1.2.	O sistema duplex aço nitretado – revestimento .....	48
2.4.	<b>NITRETAÇÃO A PLASMA</b> .....	49
2.4.1.	<i>Descarga elétrica e fenômenos no plasma</i> .....	49
2.4.2.	<i>Camada nitretada: processos e formação</i> .....	52
2.4.2.1.	Reações do plasma com a superfície .....	52
2.4.2.2.	Camada nitretada .....	54
2.4.2.3.	Formação da camada nitretada.....	55
2.4.2.4.	Influência das variáveis de processo na camada nitretada .....	56
2.5.	<b>DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR</b> .....	57
2.5.1.	<i>Processo PVD</i> .....	57
2.5.2.	<i>Arco catódico</i> .....	58
2.5.3.	<i>Revestimentos produzidos por Deposição Física de Vapor</i> .....	59
2.5.3.1.	TiCN.....	59
2.5.3.2.	AlCrN.....	61
3.	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	64
3.1.	Metodologia.....	64
3.2.	Preparação das amostras.....	64
3.2.1.	<i>Nitretação a plasma</i> .....	65
3.2.2.	<i>Deposição física de vapor</i> .....	67
3.3.	Caracterização.....	68

3.3.1.	<i>Rugosidade superficial</i> .....	68
3.3.2.	<i>Perfis de microdureza</i> .....	69
3.3.3.	<i>Ultramicrodureza: dureza e módulo de elasticidade</i> .....	70
3.3.4.	<i>GDOES (Glow Discharge Optical Spectroscopy)</i> .....	72
3.3.4.1.	Perfis de composição química .....	72
3.3.4.2.	Espessura.....	73
3.3.4.3.	Determinação do parâmetro de rede e coeficiente de Poisson do TiCN .....	73
3.3.5.	<i>Microscopia ótica</i> .....	74
3.3.6.	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	74
3.3.7.	<i>Difração de raios X</i> .....	75
3.3.7.1.	Análise de fases .....	75
3.3.7.2.	Tensões residuais.....	76
3.3.7.2.1.	Método $\text{sen}^2\psi$ .....	76
3.3.7.2.2.	Método do baixo ângulo de incidência ( <i>grazing incidence</i> ).....	77
3.4.	Comportamento das superfícies .....	78
3.4.1.	<i>Ensaio de desgaste</i> .....	78
3.4.2.	<i>Ensaio de indentação Vickers</i> .....	79
3.4.3.	<i>Ensaio de indentação Rockwell</i> .....	79
3.5.	Teste industrial.....	80
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	82
4.1.	Alterações em características dos aços provocadas pela nitretação a plasma .....	82
4.2.	Revestimentos.....	87
4.2.1.	<i>TiCN</i> .....	87
4.2.1.1.	GDOES: Composição química, espessura, parâmetro de rede e coeficiente de Poisson .....	87
4.2.1.2.	Análise de fases .....	89
4.2.1.3.	Ultramicrodureza.....	90
4.2.1.4.	Tensões residuais.....	90
4.2.1.5.	Rugosidade .....	91
4.2.1.6.	Microscopia.....	91
4.2.2.	<i>AlCrN</i> .....	92



4.2.2.1.	GDOES: composição química e espessura.....	92
4.2.2.2.	Análise de fases .....	93
4.2.2.3.	Ultramicrodureza.....	95
4.2.2.4.	Tensões residuais.....	95
4.2.2.5.	Rugosidade.....	96
4.2.2.6.	Microscopia.....	96
4.3.	Comportamento das superfícies.....	97
4.3.1.	<i>Ensaio de indentação Rockwell</i> .....	97
4.3.2.	<i>Ensaio de indentação Vickers</i> .....	100
4.3.3.	<i>Ensaio de desgaste</i> .....	102
4.3.3.1.	Coefficiente de atrito .....	102
4.3.3.2.	Taxa de desgaste.....	104
4.4.	Teste Industrial .....	108
5.	CONCLUSÕES .....	113
5.1.	Nitretação a plasma.....	113
5.2.	Revestimentos.....	113
5.3.	Comportamento das superfícies.....	114
5.4.	Teste industrial.....	115
5.5.	Considerações finais.....	115
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	117
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	118

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos modos de desgaste e suas subdivisões.....	22
Figura 2: Mapa de desgaste para contato deslizante sem lubrificação de aço em aço....	30
Figura 3: Sequência de eventos no contato deslizante.....	32
Figura 4: Geometria assumida no cálculo da equação de Archad para o desgaste abrasivo .....	33
Figura 5: Interações complexas dos parâmetros de forjamento envolvidos no desgaste e falha de matrizes .....	35
Figura 6: Curvas SN para um aço M2.....	36
Figura 7: Pontos suscetíveis a falhas em uma matriz de forjamento .....	39
Figura 8: Incidência dos modos de falha em matrizes de forjamento.....	39
Figura 9: Fatores que afetam a vida útil de matrizes e ferramentas .....	40
Figura 10: Diagrama para inovação no projeto e confecção de ferramentas de conformação .....	41
Figura 11: Esquema da influência do gradiente de dureza entre o substrato e a camada na adesão da mesma.....	47
Figura 12: Defeitos superficiais na presença de tensões .....	47
Figura 13: Falha do revestimento .....	48
Figura 14: Curva tensão-corrente para diferentes regimes de descarga.....	50
Figura 15: Fenômenos que ocorrem quando um íon acelerada choca-se com a superfície .....	53
Figura 16: Diagrama de fases do sistema Fe-N .....	55
Figura 17: Evolução da camada nitretada .....	56
Figura 18: Desenho esquemático de uma câmara de deposição física de vapor .....	58
Figura 19: Esquema de um evaporador de arco catódico .....	59
Figura 20: Etapas no desenvolvimento da pesquisa .....	64
Figura 21: (a) Visão em corte do posicionamento das peças na câmara (b) Câmara utilizada nas nitretações a plasma.....	66
Figura 22: Tensão e temperatura monitoradas durante um dos processos de nitretação a plasma .....	67
Figura 23: Cálculo dos parâmetros de rugosidade Ra e Rz.....	69
Figura 24: (a) Gráfico da aplicação da carga em função do tempo (b) Gráfico da penetração da ponteira em função da carga.....	70

Figura 25: Contato entre indentador e superfície. ....	71
Figura 26: Desenho esquemático de um equipamento de GDOES .....	73
Figura 27: Curva da concentração de alumínio pela profundidade utilizada na determinação da espessura de um revestimento de AlCrN .....	73
Figura 28: Interpolação e equações dos parâmetros do TiN e TiC (a) parâmetro de rede (b) Coeficiente de Poisson.....	74
Figura 29: Incidência de um feixe de raios X em uma estrutura cristalina .....	75
Figura 30: (a) Geometria Bragg-Brentano (b) Geometria da difração de raios X de baixo ângulo .....	78
Figura 31: Desenho esquemático do ensaio pino-disco .....	79
Figura 32: Padrão de comparação da norma VDI 3198. ....	80
Figura 33: dimensões e desenho esquemático do punção .....	81
Figura 34: punções durante o processo de nitretação a plasma .....	81
Figura 35: Metalografias dos aços .....	82
Figura 36: Perfis de microdureza.....	83
Figura 37: Análise de fases dos aços .....	84
Figura 38: Imagem de topo de uma amostra de AISI H13 nitretado a plasma .....	84
Figura 39: Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por GDOES .....	85
Figura 40: Medições da rugosidade nos aços .....	87
Figura 41: Perfis de concentração do TiCN pela profundidade nos diferentes substratos .....	88
Figura 42: Espessura do filme de TiCN em diferentes substratos.....	88
Figura 43: Difração do filme de TiCN em uma amostra de AISI H13.....	89
Figura 44: Rugosidade do TiCN em diferentes substratos.....	91
Figura 45: Imagens do filme de TiCN (a) transversal, (b) topo .....	92
Figura 46: Perfis de concentração do AlCrN pela profundidade nos diferentes substratos .....	93
Figura 47: Espessura do filme de AlCrN em diferentes substratos .....	93
Figura 48: Difração do filme de AlCrN em uma amostra de DIN X100CrMoV8-1-1 ..	94
Figura 49: Faixa característica para identificação de fases do AlCrN.....	94
Figura 50: Rugosidade do AlCrN em diferentes substratos .....	96
Figura 51: Imagens do filme de AlCrN (a) transversal (b) topo .....	97
Figura 52: Indentações nos aços .....	98
Figura 53: Teste de adesão do TiCN em diferentes substratos .....	99

Figura 54: Teste de adesão do AlCrN em diferentes substratos.....	100
Figura 55: Gráfico com os resultados do ensaio comparativo de tenacidade .....	101
Figura 56: Trincas observadas no ensaio de indentação Vickers .....	101
Figura 57: Coeficiente de atrito nos aços .....	103
Figura 58: Coeficiente de atrito do AlCrN.....	103
Figura 59: Coeficiente de atrito do TiCN.....	104
Figura 60: Perfil ilustrativo da magnitude do desgaste em diferentes superfícies .....	104
Figura 61: Gráficos com as taxas de desgaste em ordem decrescente.....	106
Figura 62: Falhas nos revestimentos de AlCrN.....	106
Figura 63: Trilhas de desgaste nos aços.....	107
Figura 64: Trilhas de desgaste dos revestimentos .....	108
Figura 65: Pontos observados na avaliação do desgaste.....	109
Figura 66: Visão de topo dos cantos dos punções .....	110
Figura 67: Punções após uso .....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Eventos em função dos fatores de influência no desgaste em contato deslizante.....	30
Tabela 2: Famílias de aços-ferramenta .....	42
Tabela 3: Composição química do aço AISI H13 .....	43
Tabela 4: Faixa de composição química dos elementos de liga na família A .....	43
Tabela 5: Faixa de composição química dos elementos de liga na família D .....	44
Tabela 6: Composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1.....	44
Tabela 7: Parâmetros de deposição.....	68
Tabela 8: composição química do aço K360.....	80
Tabela 9: Composições químicas obtidas por GDOES .....	82
Tabela 10: Tensões residuais.....	86
Tabela 11: Parâmetros do TiCN obtidos por GDOES .....	89
Tabela 12: Dureza e módulo de elasticidade do TiCN .....	90
Tabela 13: Tensões residuais superficiais no TiCN.....	90
Tabela 14: Dureza e módulo de elasticidade do AlCrN.....	95
Tabela 15: Tensões residuais superficiais no AlCrN.....	95
Tabela 16: Taxas de desgaste k nas amostras de aço DIN X100CrMoV8-1-1 .....	105
Tabela 17: Taxas de desgaste k nas amostras de aço AISI H13.....	105
Tabela 18: Síntese dos resultados do teste industrial.....	112

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

E	módulo de Young
H	dureza à indentação
W	carga normal
P	pressão necessária para o escoamento
V	volume
Q	volume desgastado por unidade de distância de deslizamento
K	coeficiente de desgaste
k	coeficiente dimensional de desgaste ou taxa de desgaste
$\eta$	fração do volume de material destacado em relação ao total deslocado por uma partícula abrasiva
F	força
HV	dureza Vickers
$G^0$	átomo ou molécula no estado fundamental
$G^+$	átomo ou molécula ionizada
V	Volt
A	ampere
$\varepsilon$	nitreto de ferro na composição $Fe_{2-3}N$
$\gamma'$	nitreto de ferro na composição $Fe_4N$
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
eV	eletrovolt
MPa	mega pascal
GPa	giga pascal
AlCrN	nitreto de cromo-alumínio
TiCN	carbonitreto de titânio
GDOES	<i>glow discharge optical spectroscopy</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
Ra	rugosidade média
Rz	rugosidade de profundidade média
S	rigidez da superfície
$\nu$	coeficiente de Poisson
$\lambda$	comprimento de onda
NP	nitretado a plasma

## RESUMO

O desgaste é o fator que causa a maior parte das falhas e a redução na vida útil de ferramentas de conformação, além de resultar em produtos com condições superficiais intoleráveis. A crescente demanda da indústria por menores custos, maior produtividade e melhor qualidade estão entre as justificativas para que se busquem maneiras de incrementar o desempenho de matrizes. Neste contexto, o trabalho teve como objetivo avaliar superfícies projetadas para resistência ao desgaste, observando características necessárias para seu uso em ferramentas de conformação a frio. O foco na resistência ao desgaste se deve ao fato que o desgaste é o principal fator nas falhas e redução da vida útil de matrizes. Para isso, fez-se um estudo comparativo de caracterização e comportamento tribológico de diferentes combinações de aço, tratamento superficial e deposição de revestimentos.

O estudo abrange os aços AISI H13 e DIN X100CrMoV8-1-1. O tratamento superficial consistiu de nitretação a plasma com microestrutura alvo de camada difusão sem camada de compostos. Foram depositados revestimentos de TiCN e AlCrN pela técnica de deposição física de vapor assistida por plasma. A avaliação foi feita em aços sem tratamento, somente nitretados, somente com deposição de um dos revestimentos ou com tratamento duplex (nitretação a plasma seguida da deposição de revestimento).

A avaliação das camadas nitretadas e revestimentos envolveu perfis de microdureza, ultramicrodureza, análise de fases e tensões residuais por difração de raios X, metalografias, obtenção da composição química, perfis de concentração e espessura dos filmes por GDOES e caracterização da rugosidade. O objetivo da nitretação a plasma de conseguir um perfil de alta dureza no topo com diminuição gradual a partir da superfície foi atingido, bem como o de não formar a camada de compostos. O tratamento superficial também causou altas tensões residuais compressivas na superfície, o que é interessante para a proposta deste estudo. A condição do substrato anterior à deposição não teve influência na rugosidade, dureza, módulo de elasticidade e tensões residuais dos revestimentos. Os revestimentos de TiCN apresentaram valores de dureza e tensões residuais compressivas mais elevados que o AlCrN.

O comportamento tribológico das superfícies foi avaliado com teste de indentação Rockwell, teste de indentação Vickers e ensaio de desgaste, que também fornece o coeficiente de atrito. Foi buscada a relação entre estes resultados e os obtidos anteriormente na caracterização. A nitretação a plasma foi eficiente em diminuir a taxa de

desgaste, e observou-se a resistência ao desgaste muito alta dos revestimentos. O revestimento de TiCN teve o melhor desempenho geral, apresentando as menores taxas de desgaste, integridade física e menor coeficiente de atrito. A utilização de substratos nitretados a plasma é recomendada para fornecer suporte mecânico ao revestimento e por apresentar um menor gradiente de propriedades em relação aos revestimentos.

Como verificação dos resultados obtidos em laboratório, foi escolhido o revestimento de melhor desempenho para um teste industrial. O teste consistiu na observação do desgaste de punções de corte sem tratamento, somente nitretados a plasma, somente revestido com TiCN ou com tratamento duplex. O resultado foi de encontro ao que fora observado anteriormente.



## ABSTRACT

Wear is the main cause of die failure and reduction in tool life, and it also results in products with intolerable surface conditions. The industry's growing demand for lower costs, higher productivity and better quality are among the reasons for researching and developing ways to increase tool's performance. In this context, the work had the purpose of evaluating surfaces designed for wear resistance, regarding required features for their usage as cold forming tools. The focus on wear resistance was because wear is the main factor in failure and reduction of tool's life. In order to do that, a comparative study of characterization and tribological behavior was made in several combinations of steel, surface treatment and coatings.

The study covers the steels AISI H13 and DIN X100CrMoV8-1-1. The surface treatment consisted of plasma nitriding, the goal was to achieve a diffusion layer without any compound layer. The TiCN and AlCrN coatings were deposited by plasma assisted physical vapour deposition. The evaluation was performed in steels without treatment, only nitrided, only coated with one of the coatings or with duplex treatment (plasma nitriding followed by coating deposition).

The nitrided layers and coatings evaluation involved microhardness profiles, ultramicrohardness, phase analysis and residual stresses by x-ray diffraction, metallographies, chemical composition, composition profiles and film thickness by GDOES and roughness characterization. The goal in plasma nitriding of obtaining a profile of high hardness in the surface which decays gradually in the core direction was achieved, as well as the goal of no compound layer formation. The surface treatment also caused high residual compressive stresses in the surface, what is interesting in the scope of this work. In the coatings, no relevant influence of the substrate conditions prior to deposition was observed. The TiCN coatings had higher values of hardness and compressive residual stresses than the AlCrN coatings.

The surfaces tribological behavior was evaluated by Rockwell and Vickers indentation tests and wear test, the last one also giving the friction coefficient. The relationship between these results and the ones previously obtained in the characterization was searched. Plasma nitriding was found efficient in decreasing the wear rate, and the superior wear resistance of coatings was observed. The TiCN coating had the best general performance, having the lowest wear rates, physical integrity and the lowest friction coefficient. The use of plasma nitride substrates is recommended to give mechanical

support to the coating and for having a smaller properties gradient from the coated surface to the steel core.

To verify laboratory results, the best performance coating was chosen for an industrial test. The test consisted of wear observation in cutting punches with no treatment, only plasma nitride, only TiCN coated or duplex treated. The results corroborated what was previously observed.

# 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho se propõe a estudar a nitretação a plasma e a sua combinação com a aplicação de revestimentos protetores, o que se denomina tratamento duplex, visando sua aplicação em ferramentas de conformação, principalmente forjamento a frio. A principal propriedade que se espera incrementar é a resistência ao desgaste, com o objetivo de aumentar a vida útil de matrizes e punções utilizadas em forjamento. O foco deste trabalho na resistência ao desgaste se deve ao fato que o desgaste é o fator que causa a maior parte das falhas e redução da vida útil em matrizes. O desgaste de matrizes e outras ferramentas de conformação é um efeito tribológico que pode ser definido como a perda ou remoção progressiva de material da superfície atuante da ferramenta. Pela mudança na topografia da matriz, o desgaste pode causar danos severos que levam a defeitos nos produtos e também acabam provocando a falha da matriz. Desta maneira, o desgaste e as falhas das matrizes de forjamento não apenas reduzem a vida útil das ferramentas, mas também podem resultar em produtos com condições superficiais intoleráveis. A crescente demanda da indústria por menores custos, maior produtividade e melhor qualidade estão entre as justificativas para que se busquem maneiras de incrementar o desempenho do ferramental.

O estudo procurou relacionar as propriedades e características mecânico-metalúrgicas obtidas na caracterização das diferentes combinações de substrato, tratamento superficial e revestimentos com o comportamento em desgaste observado nos ensaios tribológicos.

Quanto aos substratos utilizados nesta pesquisa, a escolha de dois diferentes tipos teve por objetivo verificar como as características do aço influenciariam no resultado da nitretação a plasma e na deposição dos revestimentos. Dois aços ferramenta de características distintas foram escolhidos: o aço AISI H13, de uso consagrado em ferramentas para trabalho a quente, e o aço DINX100CrMoV8-1-1, recentemente desenvolvido, de nome comercial Thyrodur 2990, e indicado para operações a frio.

O tratamento superficial de nitretação a plasma possui excelente controle de variáveis de processo e permite obter microestruturas-alvo previamente planejadas e com propriedades pertinentes ao processo de conformação em que a superfície atuará. Além de ser um método conhecido de incremento da resistência ao desgaste nos aços, ela também é utilizada como preparação de superfícies para deposição posterior de revestimentos, por

proporcionar uma superfície com melhor suporte mecânico e menor gradiente de propriedades na interface, o que resulta em um melhor desempenho do sistema.

Os revestimentos empregados fazem parte de uma nova geração de revestimentos bifásicos, os quais são superiores, de uma forma geral, frente à geração anterior de revestimentos, normalmente compostos por nitretos simples. Os revestimentos de TiCN e AlCrN foram aplicados pela técnica de PAPVD (*Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*) ou Deposição Física de Vapores Assistida por Plasma, e o método de evaporação dos alvos foi o arco catódico. Todos os revestimentos produzidos em amostras deste trabalho foram gentilmente realizados pela empresa Oerlikon Balzers Revestimentos Metálicos Ltda.

A revisão bibliográfica buscou primeiramente estabelecer e estudar o problema, nos capítulos sobre Tribologia (2.1) e Modos de Falha de Matrizes (2.2). Isto bem estabelecido, a próxima etapa foi o estudo do capítulo seguinte, Estratégia para Incremento da Vida Útil de Matrizes (2.3). Compreendidos os seus conceitos, foram abordados mais detalhadamente os aços selecionados, a técnica de nitretação a plasma, a técnica de deposição física de vapor e os revestimentos TiCN e AlCrN.

Na parte experimental, verificou-se como as propriedades dos substratos (dureza, microestrutura, rugosidade, tensões residuais) foram modificadas com a nitretação a plasma e como isso influenciou em aspectos do comportamento dos revestimentos posteriormente depositados quando submetidos à carga e desgaste. Uma caracterização completa das superfícies em todas as combinações de tratamento superficial e revestimentos foi realizada. Estes dados foram então utilizados na compreensão do comportamento observado nos ensaios tribológicos. Como última etapa, foi realizado um teste industrial com aplicação da nitretação a plasma e o revestimento de melhor desempenho em ferramentas reais de conformação. Com isto, construiu-se conhecimento sobre a resposta destes sistemas duplex, com base nos vértices da pirâmide da Ciência dos Materiais: estrutura, processo e propriedades.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. TRIBOLOGIA

#### 2.1.1. Definição de tribologia

De acordo com a *Enciclopedia of Tribology* (Kajdas, 1990), a tribologia é definida como a ciência e a tecnologia da interação entre superfícies com movimento relativo entre si e dos fenômenos que disso decorrem. A tribologia engloba as ciências do atrito, desgaste e lubrificação, e lida com os aspectos físicos, mecânicos, metalúrgicos e químicos do movimento relativo.

A origem do termo vem da palavra grega τριβος (Blau, 2009), que significa fricção ou atrito. Porém, a aplicação moderna do termo é mais recente e remonta a 1965, quando foi publicado o relatório Jost. Este relatório fez um levantamento das perdas financeiras no Reino Unido devido ao atrito, desgaste e corrosão, e foi o ponto de partida para a criação de diversos centros de estudos e para o desenvolvimento desta ciência.

A tribologia é uma ciência multidisciplinar, e atualmente há quatro divisões principais, o que se pode verificar nas instituições acadêmicas, nos livros e artigos publicados sobre o assunto (Ludema, 1996). São elas:

- a. Mecânica dos sólidos: foco na matemática das tensões e temperaturas de contato, frequentemente aborda modelos de atrito e desgaste em componentes mecânicos específicos.
- b. Mecânica dos fluidos: estuda a matemática e os fenômenos envolvidos no comportamento de lubrificantes líquidos entre superfícies em movimento relativo.
- c. Ciência dos Materiais: esta disciplina se detém mais aos mecanismos atômicos e de microescala que provocam o desgaste ou degradação das superfícies.
- d. Química: ênfase na reatividade entre lubrificantes e superfícies sólidas.

Apesar da maioria dos materiais, em todos os seus estados, já terem sido estudados, ainda há bastante divergência nos resultados. Uma das causas disto é o limite no conhecimento sobre tribologia no que tange aos materiais. A outra causa é que os cientistas de materiais não possuem uma perspectiva prática da tribologia, e normalmente especializam-se mais nos mecanismos de desgaste. Na verdade, todas as áreas possuem as suas limitações ao lidar com o assunto: para lidar com problemas

práticos, o mais indicado é a formação de equipes interdisciplinares com especialistas de diferentes áreas.

### **2.1.2. Desgaste e seus mecanismos**

O desgaste pode ser definido como o dano a uma superfície sólida causado pela remoção ou alteração do material pela ação mecânica de um sólido, líquido ou gás em contato. Apesar de o fenômeno ser muito mais pronunciado na superfície, geralmente há deterioração gradual que deve ser levada em conta na análise de problemas e falhas por desgaste. Também deve se assumir com cautela que o desgaste é um fenômeno totalmente mecânico, já que a corrosão química pode estar associada com outros fatores de desgaste.

O maior desafio ao se lidar com desgaste é antecipar a qual tipo de desgaste os componentes serão submetidos (ASM International, 1992).

Há várias classificações distintas para os modos de desgaste, baseadas nos mecanismos fundamentais operantes. Elas diferem entre si por que os esquemas de classificação provêm de autores com diferentes experiências e abordagens do desgaste. Outro complicador para este tipo de classificação é que pode haver (e normalmente há) mais de um mecanismo atuando ao mesmo tempo (ASM International, 2001).

Uma classificação bastante utilizada e difundida é a de Budinski (ASM International, 2001). O desgaste é dividido em quatro categorias: abrasão, erosão, adesão e fadiga superficial. A Figura 1 apresenta as subdivisões destes grupos. Outra abordagem é o tipo de contato entre os sólidos, o que divide o desgaste entre o provocado por deslizamento entre superfícies e o provocado por partículas duras. As duas classificações são complementares, já que abordam o mesmo assunto sob perspectivas diferentes, embora também possuam muitos pontos em comum. Nos itens abaixo, será dada uma perspectiva dos modos de desgaste propostos por Budinski e também sobre desgaste por deslizamento, que é o modo de contato predominante em ferramentas de conformação. A abordagem do deslizamento é necessária por que os modelos de Budinski interpretam diversos fenômenos presentes no deslizamento separadamente.

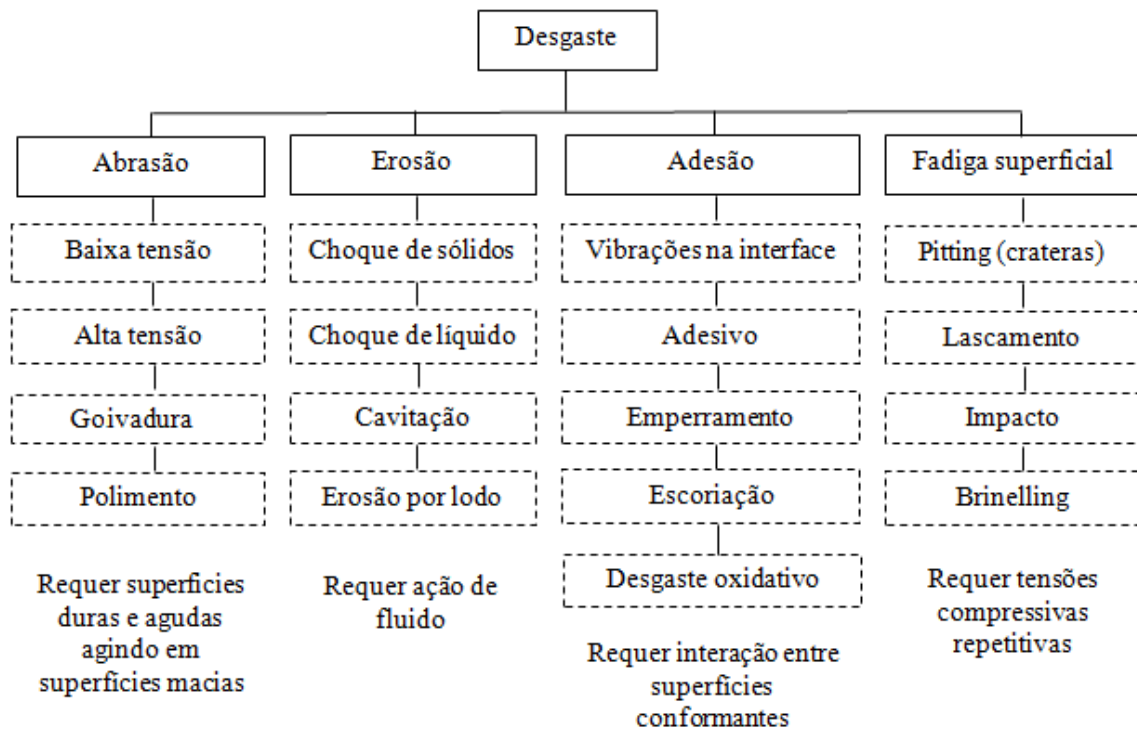


Figura 1: Classificação dos modos de desgaste e suas subdivisões (Budinski, 1988)

### 2.1.2.1. Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo é provocado por partículas ou protuberâncias duras que se movimentam enquanto são forçadas contra uma superfície (ASM International, 1992). Este tipo de desgaste em metais é mais frequentemente causado por materiais não-metálicos, mas partículas metálicas também podem desencadear o processo. Porém, de modo geral, um material só é severamente danificado ou arranhado por outro material de maior dureza. A taxa que superfícies em contato sofrem abrasão depende das características de cada superfície, da presença de abrasivos entre elas, da velocidade de contato, da pressão exercida e de outras condições ambientais (Hutchings, 1992). Desta forma, é importante ressaltar que as taxas de desgaste não são inerentes ao material (ASM International, 2001).

Como mostra a Figura 1, o desgaste abrasivo é classificado em de baixa tensão, de alta tensão, goivadura e polimento.

A abrasão em baixa tensão é definida pelas baixas cargas presentes, e o critério para que ela seja caracterizada é que não ocorra a trituração do abrasivo. As marcas de desgaste normalmente apresentam a forma de ranhuras superficiais, e a deformação subsuperficial é muito baixa ou inexistente, não ocorrendo encruamento do material. É

verificado em buchas, selos mecânicos, e outros sistemas de deslizamento que atuam na presença de abrasivos.

Quando as tensões presentes são elevadas a ponto de triturar o abrasivo, tem-se o desgaste abrasivo a alta tensão. Também ocorre maior deformação subsuperficial e conseqüentemente também há maior endurecimento dinâmico. Há a ocorrência de ranhuras profundas, deformação plástica e formação de crateras pela impressão de partículas duras. Pode ocorrer em sistemas de deslizamento metal-metal em presença de partículas, rolamentos, engrenagens e eixos.

O desgaste abrasivo do tipo *gouging* ou gouivadura é um desgaste que ocorre em alta tensão, mas com deformação e formação de ranhuras e marcas mais acentuada. Há características de fadiga presente, pois o arrancamento de cavacos ocorre com a repetição dos carregamentos. Há superposição de goivas (crateras na superfície). Ocorre em componentes com forte solicitação mecânica e impactos, como martelos de pulverizadores e moinhos de rolos.

O polimento é uma forma bastante suave de desgaste, que normalmente tem características abrasivas, mas também de corrosão e outros mecanismos. Não há evidências visuais de ranhuras, fratura ou deformação plástica superficial.

Há diferentes modos de o material ser removido da superfície por abrasão. *Plowing* ou aragem é quando há a formação de cristas ao lado de um arranhão, o que ocorre em baixas tensões. Não há remoção de material instantaneamente, embora as cristas possam ser removidas por novos arranhões. Quando a relação tensão de cisalhamento na interface/tensão de cisalhamento do material desgastado aumenta para 0,5 até 1 pode ocorrer a formação de uma cunha a frente do elemento que está provocando o desgaste. Uma forma mais severa de desgaste em materiais dúcteis é o corte, que ocorre quando à frente do elemento desgastante há a formação e remoção de um cavaco, que ocorre sem deformação do material ao longo do risco. Em materiais frágeis também pode ocorrer desgaste por microtrincamento e microfadiga, se as forças excederem o limite de fadiga. Microfadiga é o modo predominante de falha em cerâmicos e também ocorre em ferros fundidos brancos.

Outra abordagem sobre a remoção de material no desgaste abrasivo é a divisão entre mecanismos que envolvem escoamento plástico e os que envolvem fratura frágil. Embora o comum seja a ocorrência dos dois em conjunto, a compreensão de cada um desses modelos é útil para explicar o comportamento dos materiais de engenharia. Quando o mecanismo dominante é o escoamento do material, a dureza é um fator importante na



resistência ao desgaste. Se há a ocorrência de fratura frágil, a tenacidade à fratura é mais importante, embora a dureza ainda seja relevante (Hutchings, 1992)

Quando a fratura não é relevante, é encontrada uma relação proporcional entre a dureza e a resistência ao desgaste abrasivo em um mesmo grupo de materiais. No entanto, esta relação não é válida entre grupos distintos: cerâmicas e ferros fundidos, por exemplo, possuem durezas semelhantes e comportamentos diferentes frente à abrasão (cerâmicos possuem pior desempenho). Isto ocorre por que a quantidade de material removida como partículas de desgaste é inversamente proporcional à relação E/H: um baixo valor do módulo de elasticidade dividido pela dureza favorece a remoção por corte em detrimento da aragem ou *plouwing*.

Nos aços tratados termicamente, onde o módulo de elasticidade não varia de forma significativa com a microestrutura e composição, um aumento na dureza resulta em um menor valor de E/H, e logo, maior resistência. No entanto, o endurecimento por trabalho a frio não possui nenhum efeito na resistência ao desgaste abrasivo, já que o processo de abrasão por si só introduz ainda mais deformação superficial. Por outro lado, um aumento na quantidade de carbono, mesmo sem aumento na dureza, aumenta a resistência à abrasão. Para materiais como aços ferramentas, tanto a tenacidade como a dureza desempenham papéis importantes, e o modo de atingir melhor desempenho é balanceando estas duas propriedades.

#### **2.1.2.2. Desgaste erosivo**

O desgaste erosivo por partículas sólidas é a perda de material da superfície causada pelos impactos repetidos de pequenas partículas sólidas. Sua ocorrência é esperada quando partículas duras contidas em um gás, líquido ou fluido incidem em um sólido a uma velocidade significativa (maior que 1m/s). As formas que este desgaste se manifesta são pela redução ou afinamento dos componentes, marcas macroscópicas que seguem a linha de fluxo do fluido atuante, aumento na rugosidade da superfície, ausência de ranhuras direcionadas como na abrasão, e em alguns casos, surgimento de um padrão ondulatório na superfície (ASM International, 1992). A extensão do desgaste depende do número e da massa das partículas incidentes, e também da sua velocidade de impacto (Hutchings, 1992).

A principal diferença entre os mecanismos de erosão e abrasão é o modo de incidência entre as partículas. A erosão por partícula sólida se refere a uma série de partículas incidindo e rebatendo em uma superfície, com a força sendo provocada pela

desaceleração das partículas, enquanto a abrasão surge do deslizamento de partículas sob ação de uma força externa. A principal dificuldade de distinção ocorre quando há incidência de um fluido muito denso em particulados, que acaba deslizando sobre a superfície e provocando desgaste da mesma forma que na abrasão.

Há três classes principais de variáveis que afetam a erosão: variáveis que descrevem o impacto e o fluxo das partículas, que descrevem as partículas propriamente ditas e variáveis do material. Na primeira classe, são relevantes a velocidade das partículas, o ângulo de incidência (ângulo entre a direção de impacto e a superfície atingida) e o fluxo (concentração de partículas). Há uma diferença fundamental em como materiais dúcteis e frágeis reagem quanto ao ângulo de incidência. Para materiais dúcteis, a condição de máximo desgaste é a incidência em ângulos rasos, e para materiais frágeis é a incidência em ângulos normais. Características das partículas incluem o formato, tamanho, dureza e friabilidade (facilidade em fraturar). Quanto ao material, são relevantes as suas propriedades, como dureza, comportamento frente à deformação e microestrutura.

As soluções para minimizar o desgaste erosivo mais utilizadas propõem alterar as características da incidência do fluxo, das partículas e do material. Pode-se citar a alteração no projeto de tubulações de modo a alterar o ângulo de incidência das partículas, o uso de filtros ou de materiais com boa resistência à corrosão para diminuir a concentração de partículas no meio, e alterações nas superfícies como tratamentos e revestimentos.

### **2.1.2.3. Desgaste adesivo**

O desgaste adesivo é definido como a transferência de material de uma superfície para outra sob carga e movimento relativo causada por soldagem no estado sólido. O surgimento e subsequente fratura deste ponto soldado fazem com que partículas de uma superfície fiquem aderidas na outra de maneira temporária ou permanente (ASM International, 2001).

A severidade do desgaste adesivo é determinada pela presença ou ausência de filmes, como óxidos ou lubrificantes. Sob cargas baixas, a remoção do filme de óxidos pode ser equilibrada pela formação de novos óxidos, e haverá baixa taxa de desgaste. No entanto, se a carga for elevada o suficiente para romper ou remover a camada de óxidos mais rápida do que ela pode se recuperar haverá contato íntimo entre duas superfícies metálicas e ocorrerá o fenômeno da adesão. O rompimento de outros filmes protetores e lubrificantes pode ser compreendido de forma análoga.

Superfícies sólidas, quando observadas microscopicamente, são constituídas de asperezas e irregularidades de diversas escalas. Ao serem colocadas em contato, as asperezas de duas superfícies podem experimentar cargas intensas entre si, podendo se deformar plástica ou elasticamente até que a área de contato seja suficiente para suportar o carregamento. Neste processo, pode ocorrer uma ligação com maior resistência que o mais fraco dos materiais do par. Se houver esta ligação, quando as superfícies se movimentarem haverá a falha do material mais fraco, e uma porção dele ficará aderida a outra superfície. Na seqüência, o material pode se desprender como uma partícula de desgaste ou ser retransferido para a superfície original em uma posição diferente. Como o desgaste pode evoluir para desgaste abrasivo com o surgimento de partículas livres, a aplicação do termo desgaste adesivo é limitada, e pode ser mais apropriado o termo desgaste metal-metal.

Como o desgaste adesivo é um fenômeno que depende da interação e ligação entre átomos, ele ocorre em materiais similares e/ou que possuam afinidade entre si. Portanto, o uso de materiais dissimilares quando possível é uma forma de tentar contornar o problema. O controle da dureza dos materiais também pode ser considerado: se não há esforços cíclicos causando fadiga, alta dureza é um fator positivo; porém, em materiais polifásicos, deve se considerar que a presença de fases ou partículas muito duras em uma matriz mais macia pode provocar o desgaste da outra superfície em contato. Lubrificação sempre é eficiente para reduzir o desgaste adesivo, por isolar as superfícies e diminuir o contato entre elas ou por fomentar a formação de óxidos que reduzem o atrito (ASM International, 2001).

A adesão como mecanismo de dano superficial pode ser dividida em desgaste por *fretting* (vibrações na interface), desgaste adesivo (mecanismo já explicado anteriormente), emperramento ou *seizure*, escoriação ou *galling* (Budinski, 1988).

O *galling* é uma forma severa de desgaste adesivo, caracterizada por transferência de massa e danos macroscópicos, como pultrusões ou excrescências em uma ou ambas as superfícies em contato. Sua ocorrência é facilitada sob cargas elevadas e ausência de lubrificação. Materiais dúcteis são mais propensos a este mecanismo, já que há grande deformação plástica das asperidades antes que haja a fratura do fragmento deformado. A prevenção pode ser feita utilizando folgas adequadas, que reduzam as cargas de contato entre componentes, pelo uso de lubrificação, de revestimentos duros e pelo controle da rugosidade. Superfícies altamente polidas são incapazes de armazenar os resíduos de desgaste, proporcionando alta interação das partículas com a superfície, e

superfícies muito rugosas possuem rugosidades que travam entre si (ASM International, 2001).

O emperramento ou *seizure* é a interrupção do movimento relativo entre as superfícies provocado pelo atrito e soldagem local na superfície, pelos mecanismos anteriormente explicados. As causas mais comuns são o erro de projeto (folga menor que a esperada por dilatação de componentes) e pelo surgimento de partículas de desgaste que acabam promovendo a solda. A prevenção pode ser feita pelo uso de folgas adequadas e de lubrificação (ASM International, 1992).

O desgaste por *fretting* é verificado em superfícies em contato projetadas para serem estáticas, mas que realizam movimentos oscilatórios e de baixa amplitude, normalmente produzidos por vibração. Mecanismos de oxidação também estão frequentemente associados. As partículas que surgem no processo de desgaste adesivo são então retidas entre as superfícies, criando uma massa de óxidos e outros resíduos. O *fretting* também pode estar associado à falha por fadiga, em um mecanismo chamado *fretting-fatigue*. Há uma redução na resistência a fadiga quando o processo de *fretting* e tensões cíclicas ocorrem em conjunto: o movimento cíclico causador do dano por *fretting* normalmente está associado às cargas cíclicas que provocam as trincas de fadiga (ASM International, 2001).

O modo de falha conhecido por desgaste oxidativo ocorre quando superfícies em deslizamento reagem com o oxigênio presente no meio, gerando filmes de óxidos. Caso estes óxidos sejam efetivos em isolar uma superfície da outra, a taxa de desgaste será baixa, já que os mecanismos de adesão serão evitados, e o desgaste se dará pela remoção de partículas como *debris* da camada. Sua ocorrência é comum em deslizamento sem lubrificação de metais, e é associada à alta temperatura local que se atinge em pontos de contato e asperidades na superfície. Mesmo em sistemas que o contato ocorre em temperatura ambiente, o desgaste oxidativo pode ocorrer pelo aumento de temperatura causado pelo deslizamento, já que velocidades moderadas já são capazes de provocar a elevação desta a níveis suficientes. Pode ocorrer a seguinte seqüência de eventos: o óxido se forma em um ponto do metal exposto por um contato com a outra superfície, é removido por um contato posterior, ocorre nova formação de óxido, e assim sucessivamente, gerando partículas de *debris*. Outro modelo sugere que ilhas de óxidos se formam até atingirem um tamanho crítico onde se desprendem da superfície. O surgimento de camadas de óxidos geralmente é benéfico, pois a proteção dos filmes diminui as taxas de desgaste. No entanto,

caso haja acúmulo de partículas de desgaste, o mecanismo pode evoluir para desgaste abrasivo, acelerando o dano superficial (Hutchings, 1992).

#### **2.1.2.4. Desgaste por fadiga**

A definição dada pela *Enciclopedia of Tribology* (Kajdas, 1990) para este tipo de desgaste é: a remoção de partículas destacadas por fadiga causada por variações cíclicas de tensões. Os esforços cíclicos provocam a iniciação e propagação de trincas no material, que no caso do desgaste por fadiga, ocorrem na superfície ou logo abaixo dela, ocasionando fratura e desprendimento de partículas. A classificação do desgaste por fadiga separa os modos de ocorrência de acordo pelo modo como os esforços agem e como o material é removido.

*Pitting* se refere à formação de cavidades na superfície. Isto ocorre pela formação de trincas subsuperficiais causadas por deslizamento ou rolamento repetitivo; o crescimento destas trincas em direção à superfície produz uma fratura localizada. Concentradores de tensão no material, como carbonetos, aumentam a susceptibilidade ao problema (Budinski, 1988).

O *spalling* ou lascamento é a fratura e remoção de material da superfície na forma de escamas. O mecanismo causador é o mesmo que no *pitting*, porém a forma como ele se manifesta é mais intensa. É comum em peças revestidas ou com tratamento superficial (Budinski, 1988).

O desgaste causado por impacto em uma superfície é mais associado à deformação plástica, mas esforços repetitivos podem provocar falha superficial por fadiga. Neste caso, os repetidos choques entre superfícies ocasionam os mecanismos de surgimento e propagação de trincas, que desencadeiam os dois processos já abordados de *pitting* e *spalling*. Ocorre em ferramentas como martelos e furadeiras pneumáticas (Budinski, 1988).

O *brinelling* é o dano superficial que surge por carga excessiva em um elemento estacionário. O dano consiste em deformação plástica, e ocorre em um único evento. Embora a ocorrência em um único evento descaracterize a fadiga, este modo de falha é classificado neste grupo por que ele ocorre em componentes que são submetidos a esforços cíclicos, como rolamentos e trilhos, quando eles são submetidos a cargas que ultrapassem a sua tensão de escoamento (Budinski, 1988).

### **2.1.2.5. Desgaste por deslizamento**

Esta classificação abrange o desgaste entre duas superfícies sólidas que deslizam entre si na ausência de partículas abrasivas. Embora essa condição seja de rara ocorrência prática, já que o deslizamento pode liberar partículas que provocam o desgaste abrasivo (ASM International, 1992), é um modo de contato atuante e a sua compreensão se faz necessária. Além disso, os limites entre os diferentes modos de desgaste não são rígidos e o entendimento de sistemas reais, onde vários modos atuam, passa pelo conhecimento desses modos individualmente.

O desgaste por deslizamento é dividido entre lubrificado e a seco (com e sem lubrificação). Ele é normalmente associado e até mesmo descrito como o desgaste adesivo abordado anteriormente; mas embora o desgaste adesivo tenha papel fundamental, ele não é o único mecanismo atuante (Hutchings, 1992).

No desgaste a seco as principais variáveis envolvidas são as tensões e cargas aplicadas, as temperaturas e os fenômenos oxidativos. A complexidade deste sistema se deve ao fato destas três variáveis se influenciarem mutuamente e também sofrerem influência da carga e da velocidade de deslizamento. Uma carga maior leva a maiores tensões, o que resulta em maior dano superficial. A carga e a velocidade de deslizamento influenciam a temperatura, já que ambos controlam a energia dissipada na interface. A velocidade de deslizamento também regula a troca de calor: em baixas velocidades o calor é conduzido para fora do sistema rapidamente e conseqüentemente a temperatura se manterá baixa, e em altas velocidades somente haverá condução limitada e a temperatura irá subir, causando maior reatividade da superfície e reduzindo a resistência mecânica de asperidades e pontos de contato (Hutchings, 1992).

A influência destas variáveis pode ser descrita pelos mapas de regime de desgaste. Nestes mapas é plotado no eixo das ordenadas a pressão normalizada (carga aplicada dividida pela área, multiplicada pela dureza do material mais macio do par) e no eixo das abscissas a velocidade normalizada (velocidade de deslizamento dividida pela velocidade do fluxo de calor). O exemplo apresentado na Figura 2 é um gráfico construído para aços em contato.

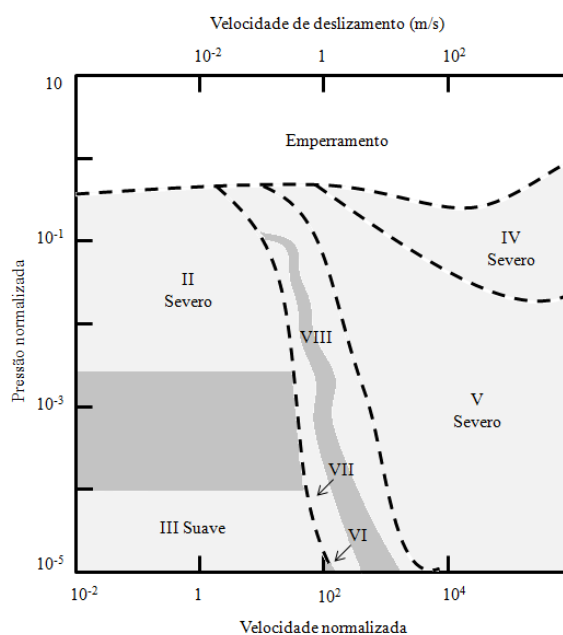


Figura 2: Mapa de desgaste para contato deslizante sem lubrificação de aço em aço (Hutchings, 1992)

Tabela 1: Eventos em função dos fatores de influência no desgaste em contato deslizante (Hutchings, 1992)

Regime	Desgaste	Carga	Vel.	Fenômenos
I	Emperramento ( <i>seizure</i> )	Muito alta	Baixa	Tensão muito alta causa travamento entre as asperidades
II	Severo	Alta	Baixa	Pontos de contato rompem o filme de óxidos, superfície fortemente solicitada, formação de <i>debris</i>
III	Suave	Baixa	Baixa	Não há rompimento do filme de óxidos; <i>debris</i> somente proveniente do filme
IV	Severo	Alta	Alta	Alta energia dissipada pelo atrito e condução térmica ineficiente provocam fusão e remoção de gotas na superfície.
V	Suave	Baixa	Alta	Alta temperatura provoca formação rápida de óxidos; partículas são removidas somente do filme.
VI	Suave	Baixa	Média	Efeito térmico se manifesta por aquecimento localizado nos pontos de contato; <i>debris</i> somente de óxidos.
VII	Severo	Alta	Média	Contato metálico entre asperidades devido à alta carga; <i>debris</i> metálico
VIII	Suave	Alta	Alta	Formação de martensita por causa da alta T; martensita dá suporte ao filme de óxidos; <i>debris</i> somente de óxidos.

Deve-se levar em conta que este é um modelo simplificado para exemplificar o comportamento em deslizamento, que não leva em conta fatores como transições de regime que ocorrem em diferentes distâncias ou tempos, e que diferentes composições e microestruturas terão outro comportamento.

O desgaste lubrificado em deslizamento não será abordado neste trabalho: a presença de filmes lubrificantes inclui outras variáveis na análise do desgaste que não estão no escopo desta dissertação. Além disso, como o trabalho trata de falhas e desgaste, os eventos analisados e os tratamentos e revestimentos estudados se referem à ausência ou ocorrência de lubrificação fora do regime elasto-hidrodinâmico, ou seja, onde há contato efetivo entre superfícies.

### **2.1.3. A equação do desgaste de Archad**

O modelo do desgaste proposto por Holm e Archad é bastante simples, e nele se destacam as principais variáveis envolvidas no desgaste por deslizamento e abrasivo. A equação de Archad fornece um meio valioso de descrever a severidade do desgaste, e é importante por que permite a comparação entre a severidade de diferentes sistemas de desgaste. Abaixo é descrito o desenvolvimento da equação para os dois modos de desgaste.

#### **2.1.3.1. Equação no desgaste por deslizamento:**

O ponto inicial do modelo é a premissa de que o contato entre duas superfícies ocorre quando duas asperidades se tocam, e que a área real de contato é igual à soma das áreas individuais de cada asperidade. Assume-se que a deformação é plástica, logo, a pressão que atua em uma asperidade é igual a sua resistência ao escoamento. Também se assume que a área de contato é circular e possui um diâmetro  $2a$  (Figura 3). Assim, a carga normal  $\delta W$  é dada por

$$\delta W = P\pi a^2 \quad (1)$$

onde  $P$  é pressão necessária para o escoamento, que pode ser considerada igual à dureza à indentação  $H$ .



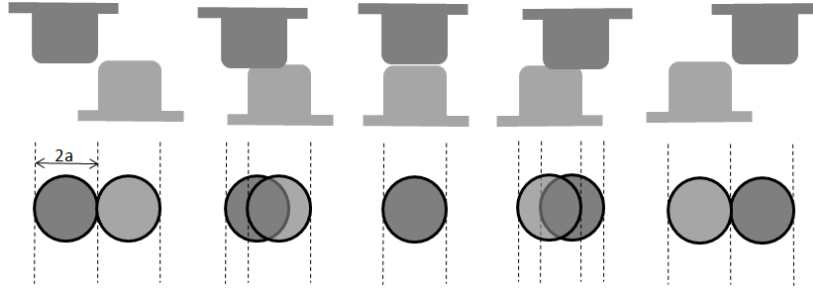


Figura 3: Sequência de eventos no contato deslizante (Hutchings, 1992)

O deslizamento contínuo irá destacar algumas asperidades na forma de partículas de desgaste. Para fins de cálculo, é considerado que a partícula possui o formato de meia esfera, e o seu volume é

$$\delta V = 2\pi a^3/3 \quad (2)$$

Como nem todas as asperidades em contato geram partículas de desgaste é inserida uma constante  $\kappa$ , que indica a proporção de pontos em contato que se desprendem. Então, o volume de material  $\delta Q$  desgastado por unidade de distância de deslizamento devido ao deslizamento entre dois pontos de contato por um percurso  $2a$  (diâmetro da asperidade) é

$$\delta Q = k\delta V/2a = k\pi a^2/3 \quad (3)$$

O volume total por unidade de distância será dado pela soma entre todas as asperidades em contato:

$$Q = \sum \delta Q = k/3 \cdot \sum \pi a^2 \quad (4)$$

A carga total também será dada pelo somatório dos carregamentos individuais em cada contato:

$$W = \sum \delta W = P \sum \pi a^2 \quad (5)$$

Substituindo a equação (5) na (4) chega-se em

$$Q = kW/3P \quad (6)$$

É conveniente multiplicar a constante  $\kappa$  por  $1/3$ , transformando-a na nova constante  $K = \kappa/3$ , e assumir  $P = H$ :

$$Q = KW/H \quad (7)$$

A equação (7) é conhecida como a Equação de Archad, e relaciona o volume desgastado por unidade de deslizamento  $Q$  com as variáveis macroscópicas carga normal  $W$  e dureza do material mais macio do par  $H$ . A constante  $K$  é chamada de coeficiente de desgaste, e fornece uma maneira de comparar a severidade de processos de desgaste em diferentes sistemas. Porém, para aplicações de engenharia é mais utilizado o coeficiente dimensional de desgaste  $k$ , que corresponde a  $K/H$ . Este coeficiente é dado em  $\text{mm}^3/\text{Nm}$ , e

representa o volume de material removido por unidade de comprimento e por unidade de força normal. É particularmente interessante por permitir a comparação entre diferentes sistemas e diferentes classes de materiais. Assim, o coeficiente  $k$  fornece um valor para avaliar e mensurar a resistência ao desgaste, já que ele pode ser calculado através da variação de massa provocada pela ação de determinada carga em determinado comprimento (Hutchings, 1992).

$$k = \frac{Q\left(\frac{mm^3}{m}\right)}{W(N)} = \frac{\Delta V(mm^3)}{W(N)L(m)} \quad (8)$$

### 2.1.3.2. Equação no desgaste abrasivo

No modelo para desgaste abrasivo, assume-se que o desgaste é provocado pelo movimento sobre a superfície de uma partícula na forma de um cone de semi-ângulo  $\alpha$ , que este movimento promove uma ranhura e que o desgaste é a remoção de parte do material deslocado da ranhura. As dimensões da partícula são mostradas na Figura 4.

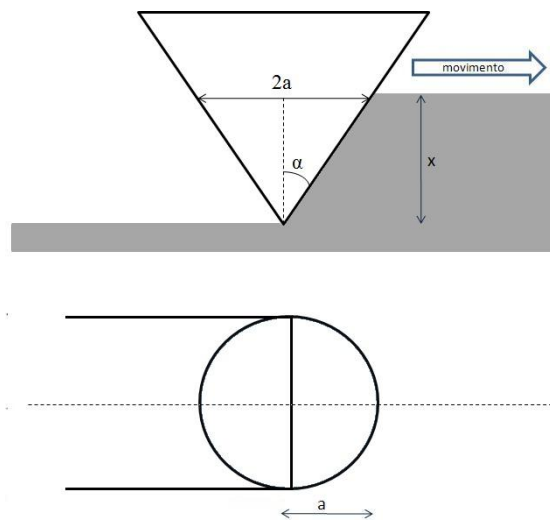


Figura 4: Geometria assumida no cálculo da equação de Archad para o desgaste abrasivo (Hutchings, 1992)

Assume-se que a carga normal  $w$  provoca o escoamento do material; isto causa uma pressão  $P$  atuante na área de contato. Como a área de contato se localiza apenas na superfície frontal do cone, a relação entre  $w$  e  $P$  é:

$$w = P\pi a^2/2 = P\pi x^2 \tan^2 \alpha \quad (9)$$

O volume de material deslocado da marca equivale ao deslizar por uma distância  $l$  é  $l \cdot a \cdot x$  (ver Figura 4), ou  $l \cdot x^2 \cdot \tan \alpha$ . Apenas uma parte do material é destacada, e esta

fração é dada pela constante  $\eta$ . Então, por unidade de distância de movimento relativo entre a partícula e a superfície há um volume  $q$  removido dado por

$$q = \eta x^2 \tan \alpha \quad (10)$$

Substituindo o valor de  $x^2$  da equação (9) em (10) relacionamos o valor de  $q$  também com a carga normal  $w$  e com a pressão  $P$ :

$$q = 2\eta w / \pi P \tan \alpha \quad (11)$$

Da mesma forma que no desenvolvimento da equação para o desgaste por deslizamento, é introduzido o coeficiente de desgaste  $K$ , que depende da fração de material removido e da geometria das partículas, ou seja, do semi-ângulo  $\alpha$ .

$$K = 2\eta / \pi \tan \alpha \quad (12)$$

Então, considerando  $P$  equivalente a dureza  $H$  do material mais macio, o volume total desgastado  $Q$  por unidade de distância de deslizamento é

$$Q = \sum q = \frac{K \sum w}{H} = KW / H \quad (13)$$

Onde  $W$  é a carga total atuante. Dessa forma, a equação de Archad assume a mesma forma que a equação (7), demonstrada para sistemas de desgaste por deslizamento. Da mesma maneira, em aplicações de engenharia é mais útil utilizar o coeficiente de desgaste dimensional  $k$ , equivalente a  $K/H$ , com a unidade dada em  $\text{mm}^3/\text{Nm}$  (Hutchings, 1992).

## 2.2. MODOS DE FALHA DE MATRIZES

O desgaste de matrizes é um efeito tribológico que pode ser definido como a perda ou remoção progressiva de material da superfície atuante da ferramenta. Pela mudança na topografia da matriz, o desgaste pode causar danos severos que levam a defeitos nos produtos e acabam provocando a falha da matriz (Mohamed Kchaou, 2010). Logo, o desgaste e as falhas das matrizes de forjamento não apenas reduzem a vida útil das ferramentas, mas também podem resultar em produtos com condições superficiais intoleráveis. A crescente demanda da indústria por menores custos, maior produtividade e melhor qualidade estão entre as justificativas para que se busquem maneiras de incrementar o desempenho de matrizes (Klimek, Gebauer-Teichmann, Kaestner, & Rie, 2007). Desgaste e fadiga são os dois principais fatores limitantes da vida útil de matrizes de forjamento a frio (Geiger & Falk, 2001). As falhas podem estar associadas à inadequação de variáveis como material, projeto e manufatura das matrizes, e aspectos da operação de forjamento (Ebara, Takeda, Ishibashi, Ogura, Kondo, & Hamaia, 2009). Há

muitos fatores que impactam nos fenômenos físicos por trás das falhas em matrizes: pressões, velocidades de deslizamento, dureza e mais uma variedade de propriedades físicas e mecânicas. De uma perspectiva do processo, há diversas variáveis que influenciam na falha da ferramenta. Isto inclui a temperatura de forjamento, número de ciclos, lubrificação, forças utilizadas, entre outros. A forma como estes fatores interagem determina a magnitude do desgaste encontrados em processos de forjamento, o que se dá de forma bastante complexa (Babu, 2004). A Figura 5 mostra as interações envolvidas no forjamento e na falha de matrizes.

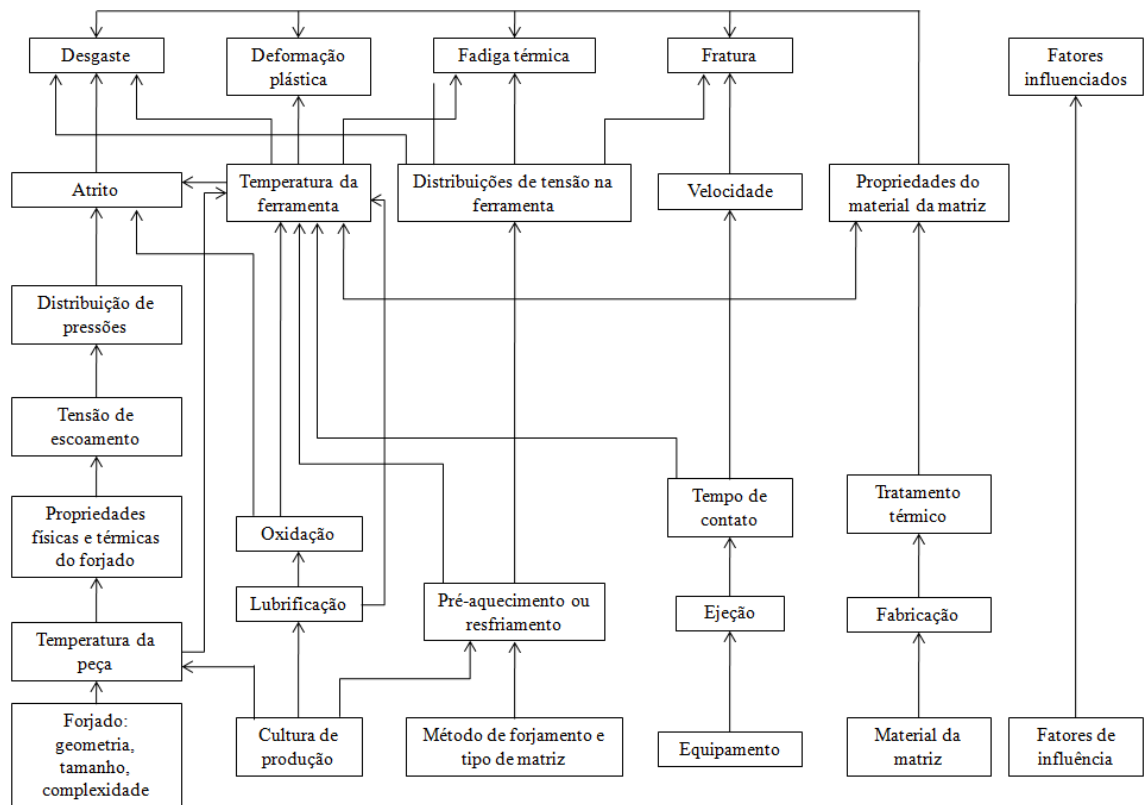


Figura 5: Interações complexas dos parâmetros de forjamento envolvidos no desgaste e falha de matrizes (ASM International, 2005)

Falando de matrizes em geral, as principais causas de falha são: desgaste adesivo, desgaste abrasivo, fadiga térmica, fadiga mecânica, deformação plástica e trincamento grosseiro. O desgaste adesivo é o mecanismo predominante na conformação a frio, e o desgaste abrasivo é mais relevante na conformação a quente. Ambos os mecanismos já foram abordados em mais detalhes no capítulo Tribologia. A fadiga térmica também é mais relevante nos processos a quente, devido aos ciclos de temperatura que a matriz é exposta.

### 2.2.1. Fadiga mecânica

A fadiga mecânica é causada pela iniciação e crescimento de trincas na matriz devido à flutuação nas pressões e tensões da matriz em determinadas regiões. A repetição do carregamento e descarregamento resulta na propagação de trincas. Um modo de prever o comportamento em fadiga de um material é a utilização de curvas probabilísticas SN (*stress – number of cycles*). Quando a amplitude da tensão é conhecida, é possível localizar no gráfico o ponto correspondente ao número de ciclos que o material suporta sem que haja formação e propagação de trincas. No caso de materiais com limite de fadiga (parte horizontal das curvas) não haverá falha por fadiga abaixo de certa tensão. Em matrizes, o processo é mais comum em processos a quente: a alta temperatura combinada com altas tensões provoca o que se chama de fadiga de baixo ciclo, quando a falha ocorre abaixo de mil ciclos (Babu, 2004). O processo também pode ocorrer em ferramentas de forjamento a frio, já que há altas tensões envolvidas no processo, que ocorrem de forma cíclica.

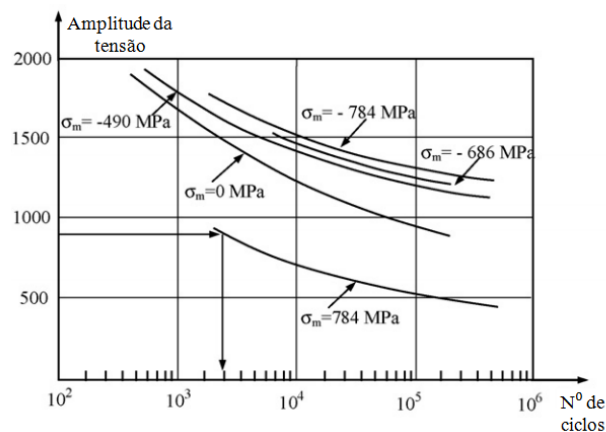


Figura 6: Curvas SN para um aço M2 (Fu, Lu, & Chan, 2009)

### 2.2.2. Fadiga térmica

A aparência típica de uma matriz que apresenta falha por fadiga térmica é a de uma fina rede de trincas. Este fenômeno é conhecido como *heat checking*. Estas trincas surgem devido ao ciclo dos processos de forjamento de aumento brusco e queda de temperatura em um ciclo de forja. O aumento da temperatura na matriz quando ocorre compressão do tarugo causa expansão da superfície, ao mesmo tempo em que o bloco em temperatura menor restringe esta expansão, o que gera tensões compressivas. A lubrificação por *spray* que geralmente é feita após ejeção da peça causa resfriamento brusco, que provoca a seqüência reversa de eventos e tensões trativas. A repetição deste

ciclo provoca o surgimento das trincas, o que caracteriza a fadiga térmica (Budinski, 1988).

A fadiga térmica é causada pela distribuição não-uniforme de temperatura entre a superfície da matriz e o seu interior. Quaisquer diferenças de temperatura entre a superfície e o interior resultam em campos de tensões devido à diferente expansão térmica nestes locais. Quando a tensão resultante na superfície exceder a resistência do material teremos a deformação das camadas superficiais. Em um número elevado de ciclos poderá ocorrer a iniciação de trincas e subsequente crescimento das trincas térmicas (ASM International, 2005).

### **2.2.3. Deformação plástica**

A deformação plástica da superfície da matriz acontece em regiões que são submetidas a pressões por um longo tempo de contato. A alta temperatura é um agravante do problema. Ela ocorre quando a tensão em um dado ponto da matriz ultrapassa a tensão de escoamento do material. Pontos como cantos vivos e protuberâncias são especialmente suscetíveis por serem concentradores de tensão e por aprisionarem uma grande quantidade de calor (ASM International, 2005).

Como pressões e temperaturas mais altas causam este modo de falha, tensões de forjamento mais altas irão aumentar a chance de deformação plástica. Logo, todos os critérios de projeto e processo que influenciam na tensão e temperatura da matriz possuem influência na deformação plástica das matrizes. Dentre eles, a temperatura de forjamento, o tamanho e a geometria do forjado, lubrificante utilizado, tempo do ciclo de forjamento, tipo de equipamento, e tipo de forjamento são os mais importantes. Estes parâmetros aumentam a tensão local ou reduzem a resistência da matriz por amolecimento térmico, ou ambos simultaneamente (Babu, 2004).

Um critério que pode ser adotado para evitar a deformação plástica de matrizes é o controle da força de contato. Este critério estabelece que a tensão normal máxima não deve ultrapassar 0,75 vezes a dureza Brinell da matriz (Babu, 2004).

### **2.2.4. Desgaste abrasivo**

No forjamento, é típico o desgaste abrasivo de três corpos, quando há a presença de partículas duras na interface de duas superfícies. Estas partículas podem ser óxidos duros, carepa, contaminantes externos ou outros carbonetos duros removidas das

superfícies envolvidas. A dureza da partícula que causa a marca inicial deve ser igual ou maior que a dureza da matriz (Babu, 2004).

O resultado do desgaste abrasivo é a remoção de material da superfície da matriz. Este fenômeno de falha provoca a perda da definição geométrica da matriz em certo período de tempo sob constante ação abrasiva de material deslizando em altas pressões (ASM International, 2005). Uma forma particular de desgaste que pode ser desencadeada pelo desgaste abrasivo é o desgaste adesivo (Hutchings, 1992).

### **2.2.5. Desgaste adesivo**

Em processos como extrusão e recalque a frio (as duas principais operações de forjamento a frio) as principais causas de falha de matrizes são apontadas como quebra e desgaste adesivo do tipo *galling* (goivadura) ou *scoring* (escoriação). O emperramento de peças no interior do ferramental também é um problema que pode ser causado pelo desgaste, já que ele ocorre em ferramentas que previamente sofreram desgaste adesivo. Este desgaste expõe a superfície metálica e adiciona pontos de contato entre a ferramenta e a matéria prima, proporcionando as condições para que ocorra adesão (ASM International, 2005).

### **2.2.6. Localização e incidência dos modos de falha**

A Figura 7 ilustra o corte de uma matriz onde se destacam os pontos mais suscetíveis a ocorrência de cada tipo de falha. Nota-se a relação entre a geometria no local do ponto e o tipo de contato que ocorre com o modo de falha encontrado. Os pontos mais suscetíveis ao desgaste são onde há movimento e deslizamento do material forjado de forma mais acentuada. A deformação plástica ocorre nos pontos onde há a maior tensão na ferramenta. Os pontos onde há uma maior relação área/volume são onde pode haver fadiga térmica: estas regiões da ferramenta estão expostas a faixas maiores de variação de temperatura, já que possuem mais facilidade em ganhar temperatura quando entram em contato com a peça, e em perder, quando a peça é ejetada. A fadiga mecânica ocorre onde há repetição cíclica da tensão concentrada em uma pequena área superficial (ASM International, 2005).

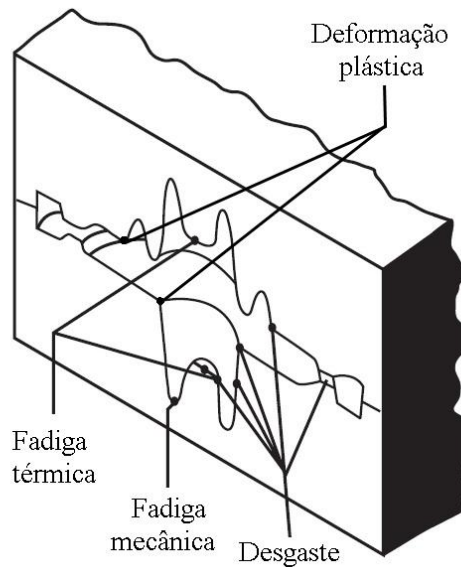


Figura 7: Pontos suscetíveis a falhas em uma matriz de forjamento (ASM International, 2005)

O foco deste trabalho na resistência ao desgaste se deve ao fato que o desgaste é o fator que causa a maior parte das falhas e redução da vida útil em matrizes. Em processos a frio, o desgaste é ainda especialmente relevante por causa da tolerância dimensional reduzida. No caso de produtos onde não há esta exigência, ou que seriam usinados após a conformação, uma pequena alteração na geometria da matriz não é problema, já que o resultado disto no produto ficaria dentro da faixa dimensional desejada ou seria eliminado em uma operação posterior. No entanto, quando se espera que o produto já saia com suas dimensões finais com alto grau de precisão, este pequeno desgaste passa a ser importante. A Figura 8 ilustra a contribuição porcentual de cada mecanismo no modo de falha de matrizes.

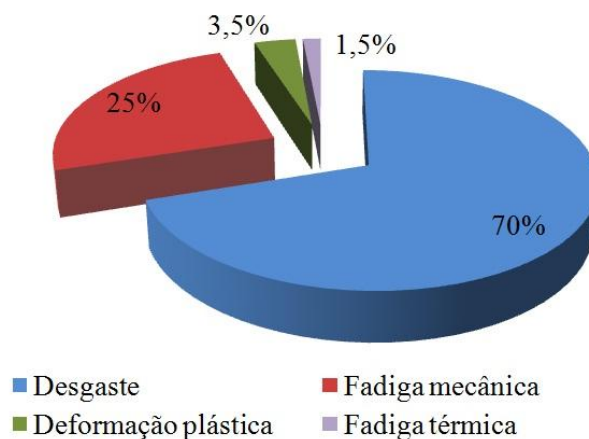


Figura 8: Incidência dos modos de falha em matrizes de forjamento (adaptado de Babu, 2004)



## 2.3. ESTRATÉGIA PARA INCREMENTO DA VIDA ÚTIL DE MATRIZES

Quando se pensa em aumentar a vida útil de matrizes e ferramentas, deve ser levado em conta o processo, a geometria da peça ou parte conformada e os modos predominantes de falha. Existem conceitos bastante simples utilizados para evitar o desgaste de superfícies: manter baixas pressões de contato e baixas velocidades de deslizamento, utilização de superfícies lisas, prevenção de altas temperaturas, uso de materiais duros, uso de lubrificantes e assegurar um baixo coeficiente de atrito (Ludema, 1996). No entanto, devido às características inerentes aos processos de conformação, especialmente no que diz respeito às pressões de contato e velocidades de deslizamento, estes conceitos não são plenamente aplicáveis (K. Wagner, 2006). Na Figura 9, têm-se várias abordagens para o incremento da vida de matrizes no que diz respeito ao desgaste e à fratura.

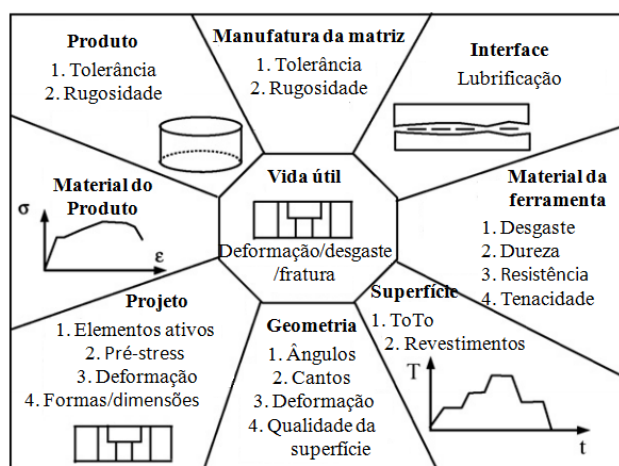


Figura 9: Fatores que afetam a vida útil de matrizes e ferramentas (Fu, Lu, & Chan, 2009)

O conceito de inovação pode ser aplicado na busca de ferramentas de melhor desempenho. Tecnicamente, a conformação de metais é um campo relativamente maduro, e a inovação é necessária para a continuidade do seu desenvolvimento. A Figura 10 apresenta um diagrama de estratégia e abordagem para inovação de ferramentas.

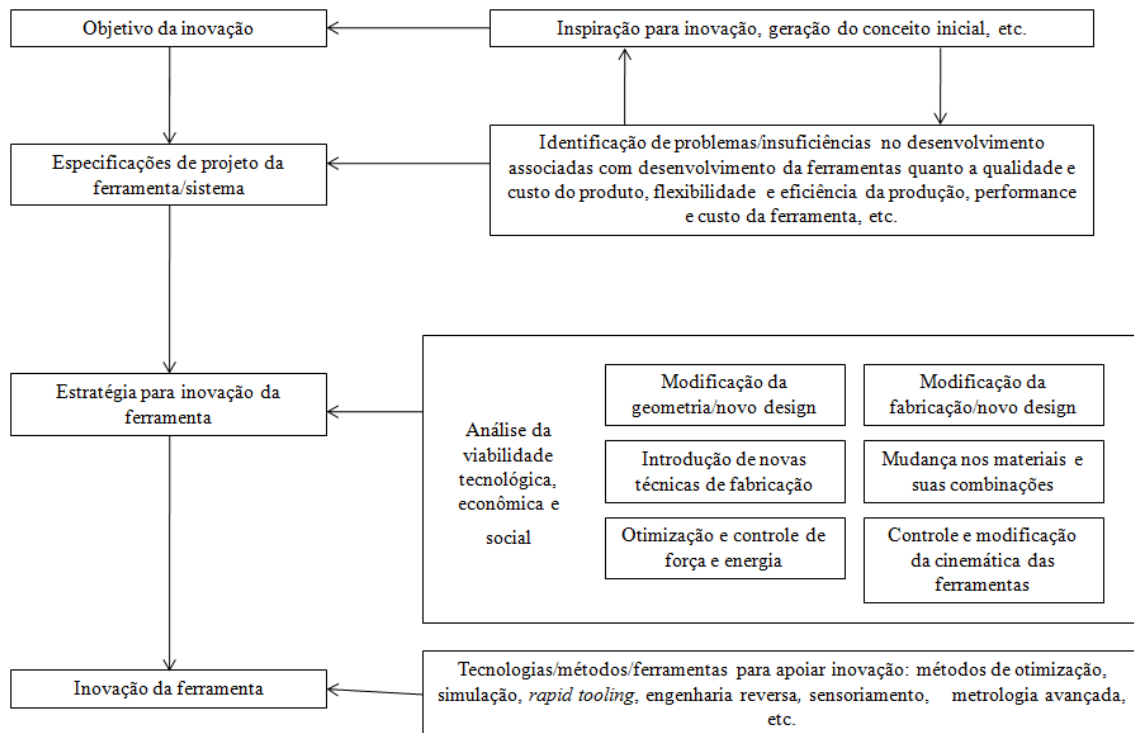


Figura 10: Diagrama para inovação no projeto e confecção de ferramentas de conformação (Qin, 2006)

Este organograma pode ser aplicado no assunto abordado neste trabalho. O objetivo da inovação e a identificação de problemas e insuficiências no desenvolvimento de ferramentas foram abordados anteriormente nesta revisão bibliográfica nos tópicos referentes ao desgaste e modos de falha de matrizes. As estratégias para inovação nas ferramentas serão abordadas nos itens a seguir, e, seguindo o organograma apresentado, estão classificadas como mudança nos materiais e nas suas combinações.

### 2.3.1. Materiais para matrizes

A seleção dos materiais adequados para a manufatura de matrizes é possivelmente o fator de maior impacto na vida útil destas ferramentas (Babu, 2004). Os aços utilizados com este fim recebem a denominação genérica de aços-ferramenta. Normalmente, são aços de alta qualidade, com baixo nível de inclusões ou segregações, com severo controle e tolerância de composição química e propriedades físicas. A classificação destes aços, de acordo com as normas do *American Iron and Steel Institute* (AISI) e da *Society of Automotive Engineers* (SAE) é feita em famílias, de acordo com as suas aplicações e/ou resposta ao tratamento térmico. Na Tabela 3 estão listadas as principais famílias de aços neste sistema de classificação.

Tabela 2: Famílias de aços-ferramenta (Froehlich, 2003)

Grupo	Característica	Aplicação
W	Temperáveis em água ( <i>water quench</i> )	Trabalho a frio
L	Baixa liga para aplicações especiais ( <i>low alloy</i> )	Trabalho a frio
S	Resistentes ao choque ( <i>schock resistant</i> )	Trabalho a frio ou a quente
O	Temperáveis em óleo ( <i>oil quench</i> )	Trabalho a frio
A	Temperáveis ao ar ( <i>air quench</i> )	Trabalho a frio
D	Alta temperabilidade ( <i>deep hardening</i> )	Trabalho a frio
H	Aços para trabalho a quente ( <i>hot work</i> )	Trabalho a quente
T	Aços rápidos ao tungstênio	Usinagem
M	Aços rápidos ao molibdênio	Usinagem
P	Aços para moldes	Moldes para injeção de plásticos

A seguir, serão expostas características de três destes grupos: o grupo H, por ser a classe do aço H13, utilizado neste estudo, e os grupos A e D, já que o aço AISI X100CrMoV8-1-1 possui características químicas e físicas intermediárias destes dois grupos.

### 2.3.1.1. Grupo H – Aços para trabalho a quente

São aços resistentes ao amolecimento durante longas e repetidas exposições a alta temperatura, como as encontradas em operações de conformação a quente e de fundição sob pressão. Como requisito, precisam manter em alta temperatura propriedades como elevada dureza, tenacidade, elevada resistência mecânica, ao desgaste, à fadiga e à formação de trincas térmicas (ASM International, 1999). Existem três subgrupos, aços ligados ao tungstênio, ao molibdênio ou ao cromo, sendo os últimos os mais usuais. Isto se deve ao fato dos aços para trabalho a quente ligados ao cromo possuírem uma boa combinação em alta temperatura de tenacidade e dureza, obtida pelo balanço da quantidade de carbono, que é relativamente baixa, e de elementos de liga, principalmente o cromo. A dureza a quente é obtida pela formação de carbonetos de cromo, ferro e outros elementos de liga, no mecanismo conhecido como endurecimento secundário, onde há precipitação fina destes carbonetos com o aquecimento, o que mantém o patamar de dureza. O vanádio, presente no H13, é um forte formador de carbonetos e promove acentuado endurecimento secundário (Filho, 1999). A composição química típica do aço H13 está na Tabela 3:

Tabela 3: Composição química do aço AISI H13 (% em massa) (Filho, 1999)

C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Mo
0,37-0,43	0,90-1,20	0,30-0,50	< 0,030%	< 0,030%	4,80-5,50	0,90-1,10	1,20-1,50

### 2.3.1.2. Grupo A – Aços temperáveis ao ar para trabalho a frio

Estes aços possuem uma quantidade suficiente de elementos de liga para que temperem ao ar quando resfriados a partir da temperatura de austenitização. Esta baixa taxa de resfriamento necessária faz com que se obtenha distorção mínima e maior segurança (menor tendência a formação de trincas). Os principais elementos de liga são manganês, cromo e molibdênio. Alguns aços desta família possuem cromo mais elevado, em torno de 5%, o que fornece uma resistência moderada ao amolecimento (ASM International, 1999). O fator de sucesso no emprego destes aços como material de ferramentas reside na combinação de alto carbono com relativamente alta quantidade de elementos de liga, o que garante a têmpera ao ar e a formação de carbonetos primários. Estes carbonetos são mais duros que a própria martensita, o que aumenta consideravelmente a resistência ao desgaste destes aços. A característica microestrutural marcante é a presença de dois tamanhos de carbonetos: os grandes são carbonetos primários que não se dissolvem em alta temperatura, e os menores são formados durante o recozimento ou revenimento. A maior e menor concentração de elementos de liga encontradas nos aços A2 até o A10 estão na Tabela 4:

Tabela 4: Faixa de composição química dos elementos de liga na família A (% em massa) (ASM International, 1999)

C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Mo
0,95-2,85	<0,50-1,50	0,40-2,50	0,40-2,50	0,90-5,50	<0,15-5,15	0,90-1,80

### 2.3.1.3. Grupo D: aços-ferramenta de alto carbono e alto cromo

É o grupo mais fortemente ligado, e o cromo é o principal elemento de liga (cerca de 12%). O carbono fica na faixa entre 1,50 e 2,35%. Isto resulta em uma grande fração volumétrica de carbonetos, o que promove uma alta resistência ao desgaste para operações de trabalho a frio. São também temperáveis ao ar, com exceção do aço D3, que possui menor temperabilidade por não conter molibdênio. Apesar da alta dureza e razoável resistência ao amolecimento, os aços do grupo D possuem tenacidade reduzida devido à

presença de martensita de alto carbono, de tensões residuais, e de grande densidade de carbonetos grosseiros. O grupo D é, então, dividido em dois subgrupos: o de menor carbono (<2%), onde há maior tenacidade e menor dureza, e o de maior carbono (>2%), que possui maior dureza e resistência ao desgaste, porém menor tenacidade.

Tabela 5: Faixa de composição química dos elementos de liga na família D (% em massa) (ASM International, 1999)

C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Mo
1,40-2,50	0,60 máx	0,60 máx	0,30 máx	11,00-13,50	<1,00	0,70-1,20

#### 2.3.1.4. O aço DIN X100CrMoV8-1-1

Embora ferramentas com alta resistência ao desgaste possam ser produzidas com uso de aços ledeburíticos convencionais, geralmente há o ponto fraco da baixa tenacidade e conseqüentemente o risco de falha na presença de alta tensão. O aço DIN X100CrMoV8-1-1 é uma tentativa de atingir propriedades intermediárias entre os grupos A e D de aços ferramenta, com a combinação de alta dureza e alta tenacidade. De fato, a presença de baixo carbono, tal qual no grupo A, confere a tenacidade, e uma elevada presença de cromo, ainda que menor do que nos aços do grupo D, confere a dureza. O balanço destas propriedades também é obtido pelo controle preciso da microestrutura, ao se obter pequeno tamanho de carbonetos e de uma estrutura homogênea, sem bandeamento. Na Tabela 6 está a composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1, de acordo com especificação do fabricante. Notar que a concentração dos elementos abrange valores intermediários dos encontrados nos grupos A e D.

Tabela 6: Composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1 (% em massa) (Schmolz+Bickenbach Group, 2011)

C	Si	Cr	V	Mo
1,00	0,9	8,00	1,6	1,60

#### 2.3.2. Engenharia de Superfícies

A engenharia de superfícies pode ser definida como o projeto de um sistema compósito, com o objetivo de atingir um desempenho que não pode ser alcançado pelo revestimento/superfície modificada ou pelo substrato de forma isolada (Cottel & Sprague,

1994). Para aplicações tribológicas, os dois principais objetivos são aumentar a resistência ao desgaste e modificar o comportamento em atrito, isolada ou simultaneamente.

Há diferentes maneiras de se modificar as superfícies. A microestrutura do material da superfície pode ser seletivamente modificada sem mudança da sua composição química, como ocorre na fusão da superfície seguida de resfriamento rápido. Também pode haver mudança conjunta na composição química e na microestrutura, como nos processos termicamente ativados de difusão de diferentes espécies químicas na superfície. As mudanças em um material base são obviamente limitadas, e para muitos propósitos a mudança necessária das propriedades superficiais só podem ser atingidas com revestimentos de materiais completamente diferentes (Hutchings, 1992).

Um grande avanço foi obtido com a chamada primeira geração da engenharia de superfícies: otimização de processos tradicionais como eletrodeposição e processos termoquímicos, desenvolvimento das técnicas de deposição química e física de vapor, tecnologias híbridas como a implantação iônica e surgimento de novos revestimentos. No entanto, só foi possível a viabilidade econômica em larga escala da engenharia de superfícies com o desenvolvimento da segunda geração, marcada pelo surgimento dos tratamentos duplex (Bell, Dong, & Sun, 1998).

### **2.3.2.1. Engenharia de superfícies duplex**

Como diz o nome, a Engenharia de Superfícies Duplex ou tratamentos duplex corresponde à aplicação seqüencial de duas ou mais tecnologias superficiais estabelecidas para a produção de um compósito, com propriedades inatingíveis quando da aplicação individual. Há duas principais classes: na primeira, dois processos individuais se complementam e o resultado final é função dos dois processos. A nitretação a plasma seguida da deposição de revestimentos é um exemplo típico. A segunda classe são processos onde um processo suplementa ou reforça o outro, e o resultado é relacionado majoritariamente a um deles (Bell, Dong, & Sun, 1998).

#### **2.3.2.1.1. Requisitos para resistência ao desgaste em um sistema duplex**

O desempenho e vida útil de ferramentas com tratamento duplex depende principalmente de propriedades mecânicas como dureza, magnitude de tensões residuais e a resistência adesiva do revestimento e substrato (Lugscheider, Barimani, & Lake, 1999). O sucesso da aplicação do revestimento depende da combinação adequada das propriedades do substrato e revestimento. Há dois critérios que necessitam ser atendidos, a

integridade do revestimento e a resistência ao desgaste propriamente dita. Há uma interdependência entre os requisitos primários e secundários do revestimento. Os primários são a adesão ao substrato, alta microdureza e ser quimicamente inerte. Os requisitos secundários são possuir uma estrutura cristalina refinada, tensões residuais compressivas, ausência de trincas e superfície com baixa rugosidade (Bull, Bhat, & Staia, 2003).

A resistência mecânica ao desgaste anda junto com a dureza do revestimento. Um aumento na dureza aumenta a tensão de escoamento e previne a deformação – se o revestimento não deforma plasticamente, a nucleação de trincas e conseqüente fratura induzida pela deformação é eliminada, e evita-se a formação de partículas de desgaste por delaminação. O desgaste abrasivo também é reduzido com o aumento da dureza. Se a dureza das partículas abrasivas for maior que a do revestimento, a taxa de desgaste do revestimento é inversamente proporcional a sua dureza. Porém, se a dureza do revestimento for maior que a do abrasivo, a taxa de desgaste cai vertiginosamente e passa a ser inversamente proporcional a terceira ou quarta potência da dureza. Assim, um moderado aumento na dureza fornece um grande aumento na resistência ao desgaste (Kramer, 1983).

A integridade do revestimento está estritamente ligada com a sua adesão na superfície onde ele foi aplicado. A adesão ocorre principalmente por ancoramento mecânico, ligações físicas (forças de van der Waals e pontes de hidrogênio) e ligações químicas (iônicas, covalentes ou metálicas). Estrutura cristalina e parâmetro de rede semelhantes favorecem a adesão por favorecerem a formação de ligações químicas mais intensas (Froehlich, 2003). Quanto às propriedades elásticas, o substrato deve ser capaz de sustentar o revestimento sem deformação significativa, o que significa que deve ter dureza e resistência ao escoamento suficientes. Se a deformação no substrato permanecer no campo elástico, módulos de elasticidade muito diferentes irão resultar em descontinuidade de tensões na interface substrato-revestimento quando em carregamento, e maior será a magnitude da tensão quanto maior for a diferença. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para as tensões residuais compressivas. Benéficas por diminuírem a intensidade de tensões aplicadas e melhorar o comportamento em fadiga, uma diferença acentuada entre as tensões do revestimento e substrato podem levar a falha do revestimento. A Figura 11 ilustra o efeito.

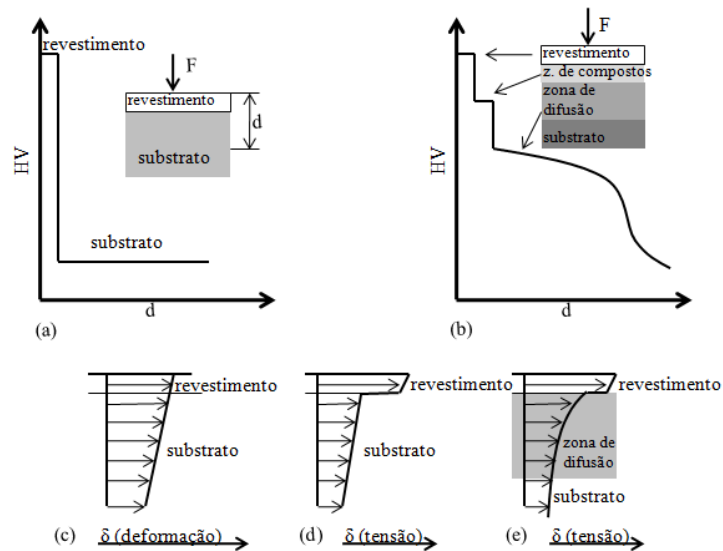


Figura 11: Esquema da influência do gradiente de dureza entre o substrato e a camada na adesão da mesma. Em (a) tem-se a distribuição de dureza do substrato depositado. Em (b) em um substrato nitretado a plasma e posteriormente depositado. Em (c) mostra-se a distribuição de deformação no substrato depositado e em (d) a distribuição de tensões. A distribuição de tensões em um substrato nitretado e posteriormente revestido está em (e) (Froehlich, 2003)

Caso as propriedades abordadas anteriormente não sejam suficientes para garantir a integridade do sistema, ocorrerá falha do revestimento. Se a falha ocorrer na interface, a falha é dita adesiva. Caso seja no revestimento ou no substrato, é chamada coesiva. Diferentes modos de falha estão na Figura 12, e um exemplo de falha em revestimento na Figura 13.

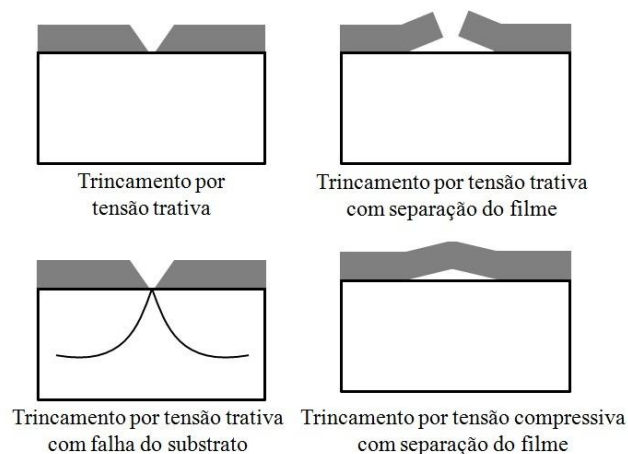


Figura 12: Defeitos superficiais na presença de tensões (Froehlich, 2003)



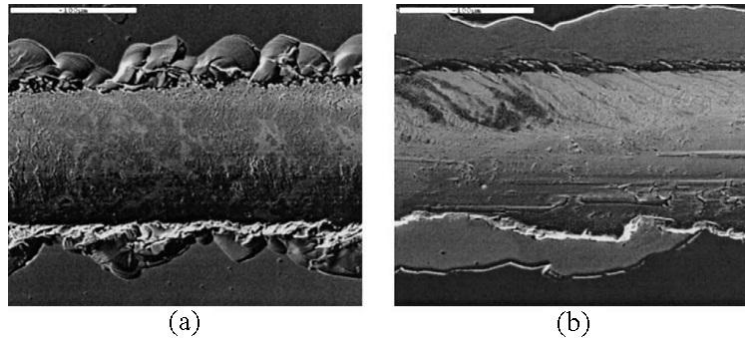


Figura 13: Falha do revestimento (a) trincas e delaminação parcial (b) delaminação completa (Dobrzanski, Polok, Panjan, Bugliosi, & Adamiak, 2004)

#### 2.3.2.1.2. O sistema duplex aço nitretado – revestimento

Em um sistema onde há combinação de substrato de aço, nitretação a plasma e deposição de revestimentos, o objetivo é a obtenção de propriedades tribológicas, de fadiga e corrosão incrementadas. O aço entra com a resistência mecânica e tenacidade, como substrato; a nitretação a plasma colabora com a melhora na resistência à fadiga, na diminuição do gradiente de tensões e na capacidade de dar sustentação ao revestimento (o que é chamado de *bearing capacity*) através do aumento na dureza, e o revestimento fornece a resistência ao desgaste e à corrosão.

Para que a nitretação a plasma seja realmente efetiva em melhorar o desempenho de ferramentas, é necessária a escolha correta das variáveis de processo. Vários autores se dedicaram a estudar quais microestruturas seriam adequadas para a deposição posterior de revestimentos. De forma geral, o consenso é que em aços onde não se atinge uma dureza próxima dos revestimentos na zona de difusão (aços carbono e baixa liga) a presença de uma camada branca densa e sem porosidades pode ser benéfica. Já para aços mais ligados (aços rápidos e ferramenta) onde se obtém alta dureza a camada branca pode ser prejudicial. Como a camada branca possui caráter frágil, ela pode sofrer fratura e prejudicar a adesão na interface (Zukerman, et al., 2007) e resultar em falha prematura do sistema (Ma, Li, & Xu, 2001). Também é apontado que para deposição *posteriori*, camadas de compostos podem ser decompostas na chamada camada negra, formada por ferro- $\alpha$ , e de péssimo comportamento mecânico.

Considerando que diversos estudos indicam que a adesão pode ser prejudicada pela camada branca, sugerindo até mesmo a sua remoção mecânica anteriormente à deposição (Ma, Xu, & Jie, 2005), foi estabelecida uma microestrutura alvo na nitretação a plasma consistente de uma zona de difusão com perfil de dureza gradual, sem presença de fragilizantes como precipitação grosseira e em contorno de grão, e ausência de camada

branca. Os parâmetros envolvidos estão discutidos em detalhes na seção específica da nitretação a plasma.

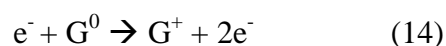
## **2.4. NITRETAÇÃO A PLASMA**

A nitretação compreende as técnicas nas quais se introduz nitrogênio na superfície de um material com o propósito de conferir-lhe ou incrementar propriedades específicas. Dentre estas, se destacam a dureza superficial, resistência ao desgaste, resistência à fadiga e resistência à corrosão (Balles, Schreiner, Silva, & Fontana, 2004). A nitretação a plasma é uma técnica que tem recebido grande atenção pelo fato de propiciar baixa distorção nos componentes nitretados, por ser um processo ambientalmente correto (Lee & Park, 2007), ter boa reprodutibilidade, baixo consumo de energia (Nakata, Yamauchi, Akamatsu, & Ushio, 2003), e por permitir controle preciso das variáveis do processo e das microestruturas-alvo (Podgornik, Vizintin, & Leskovsek, 1998).

A definição de plasma é: um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas, como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas, mas que contém uma carga total neutra (Chapman, 1980). Quando se trata de processos de modificação de superfície, o termo também é utilizado como sinônimo de descarga elétrica, descarga gasosa ou descarga luminescente (Alves Junior, 2001). A descarga é o modo como os íons de nitrogênio são acelerados até se chocarem com a superfície da peça em tratamento. O princípio básico por trás da nitretação a plasma é a aplicação de diferença de potencial entre dois eletrodos em um gás contendo N<sub>2</sub> em baixa pressão: a partir de certa voltagem, o gás converte-se e se mantém como plasma, ocorrendo a descarga incandescente, com aceleração de íons positivos para o cátodo (Wolfart Junior, 1996). O processo, os fenômenos envolvidos e as alterações superficiais provocadas por eles serão abordados nos itens a seguir.

### **2.4.1. Descarga elétrica e fenômenos no plasma**

Para compreender o modo como o nitrogênio é inserido na superfície, é preciso primeiro compreender como os íons de nitrogênio são gerados e acelerados. Em um sistema fechado e em baixa pressão, quando há diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos, as partículas eletricamente carregadas são aceleradas pelo campo elétrico, e a colisão entre elas produz mais partículas carregadas da seguinte forma:



onde  $G^0$  é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e  $G^+$  representa este um íon deste gás. Surge, então, uma corrente elétrica a partir desta geração de cargas.

A corrente possui uma relação com a diferença de potencial aplicada que varia conforme a magnitude desta. Há três comportamentos distintos: a descarga de Townsend, a descarga normal e a descarga anômala.

Na primeira região ocorre ionização randômica, com poucos elétrons livres e a corrente é fraca, não sendo interessante para uso na nitretação (Wolfart Junior, 1996). Com o aumento da voltagem chega-se uma reação de ionização em cadeia (descarga de Townsend), quando os elétrons produzidos pelo bombardeamento do cátodo possuem energia suficiente para ionizar outros átomos e gerar mais elétrons livres. Esta é a região de corrente auto-sustentada, caracterizada por um aumento súbito na corrente. Em seguida a tensão cai para um patamar mínimo para a manutenção do plasma, chamado de descarga normal. Se a tensão for aumentada ainda mais, entra-se na região da descarga anômala, onde o plasma é auto-sustentado e a tensão e a corrente aumentam simultaneamente. Esta região é utilizada para a nitretação por ter maior densidade de corrente (logo, maior eficiência), além de proporcionar um tratamento superficial uniforme (Alves Junior, 2001). Caso a corrente ultrapasse o valor máximo da descarga anômala haverá um aumento acentuado na temperatura do cátodo, com a emissão termoiônica contribuindo para um salto no valor da corrente mesmo em baixa tensão, o que provoca a abertura de arco, que é prejudicial por causar danos associados à alta temperatura, como perda de dureza, mudanças de fase e fusões localizadas

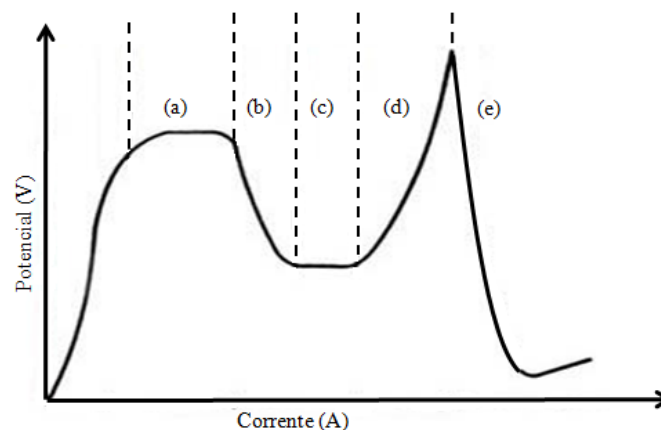
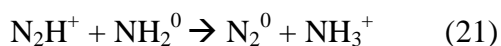
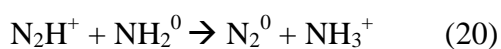
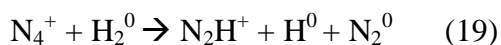
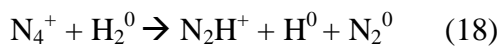
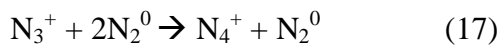
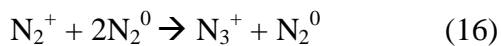
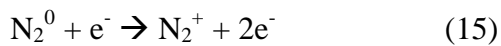


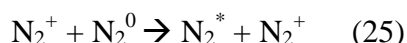
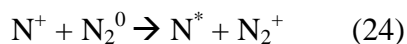
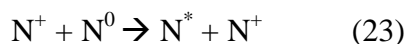
Figura 14: Curva tensão-corrente para diferentes regimes de descarga; (a) Townsend (b) Corona (c) Descarga luminescente normal (d) Descarga luminescente anormal (e) Descarga de arco (Alves Junior, 2001)

Explicada como a geração de íons e elétrons está relacionada com a tensão e a corrente, o próximo passo é a compreensão de como e onde estes mecanismos ocorrem entre o cátodo e o ânodo de uma câmara de nitretação a plasma. A descarga elétrica possui quatro regiões luminosas distintas: zona do cátodo, da incandescência negativa, da coluna positiva e do ânodo. As regiões de maior interesse são a zona do cátodo - subdividida em espaço escuro e cátodo - e da incandescência negativa, onde ocorrem os fenômenos envolvidos na nitretação. A zona da incandescência negativa é a de maior luminosidade, e é onde está a nuvem de íons. A região onde ocorre ionização, excitação, troca de cargas e pulverização é o espaço escuro, que possui como característica um campo elétrico muito intenso provocado pela aceleração dos íons da nuvem em direção ao cátodo. Na região do cátodo ocorrem os fenômenos termo-físico-químicos provocados pelo choque de partículas na superfície da peça em tratamento, que são responsáveis pelo crescimento da camada nitretada e pela manutenção da descarga. Os fenômenos são a emissão de elétrons secundários, dissipação de calor, emissão de radiação eletromagnética, pulverização da superfície, deposição de nitretos e difusão de nitrogênio no substrato. A seguir, os fenômenos em maiores detalhes:

- a. Emissão de elétrons secundários: é o arrancamento de elétrons da superfície provocado pelo choque de partículas. A maior contribuição é de íons, por possuírem maior energia cinética, mas também há contribuição de fótons e átomos neutros.
- b. Ionização e excitação: os elétrons secundários produzidos são acelerados na direção oposta ao cátodo, devido à queda de tensão nesta região. A colisão deles neste percurso com átomos e moléculas neutras produz ionização e excitação. Os íons resultantes são acelerados para o cátodo, e os elétrons, para a incandescência negativa. Este processo é uma reação em cadeia, que mantém o plasma auto-sustentado. As principais reações de ionização e excitação são:



- c. Transferência de cargas: no espaço escuro (região entre o cátodo e a incandescência negativa) a colisão dos íons com átomos ou moléculas neutras pode resultar na troca de cargas, o que neutraliza o íon e ioniza o átomo. Na seqüência, o íon que resultou da colisão é acelerado para o cátodo, o que pode resultar em nova transferência de cargas ou no choque com o substrato. As reações de transferência de carga são:



- d. Dissipação de calor: o choque dos íons acelerados contra a superfície do substrato (cátodo) é o responsável pelo aumento de temperatura nos processos de nitretação a plasma. Cerca de 90% da energia cinética é dissipada como calor: a maior parte desta energia corresponde ao aquecimento do substrato, mas também há dissipação por radiação para as paredes da câmara e para o meio de reação. Os 10% da energia cinética restantes são transferidos para íons refletidos e átomos ejetados.
- e. Emissão de radiação eletromagnética: este é o fenômeno associado com a descarga luminescente característica dos processos a plasma. As moléculas excitadas tendem a retornar ao seu estado fundamental, o que movimentam elétrons para estados inferiores de energia e provoca a emissão de fótons. O espectro que resulta daí está dentro da faixa do visível, e origina a luminescência que envolve a peça ou substrato em tratamento.

## **2.4.2. Camada nitretada: processos e formação**

Neste item serão abordados os fenômenos envolvidos no choque dos átomos de N com o substrato, como isso resulta na formação da camada nitretada e aspectos pertinentes sobre esta camada.

### **2.4.2.1. Reações do plasma com a superfície**

Aplicada uma diferença de potencial, diferentes eventos ocorrem quando há o choque de íons acelerados com o cátodo. A maior parte da energia dos íons incidentes é convertida em calor, e a parte restante em outros processos relacionados com a movimentação dos átomos. A Figura 15 mostra o que pode ocorrer quando um íon se choca com a superfície. O íon pode penetrar e permanecer no interior dela, ou então ser refletido de volta para o meio. Na superfície, o choque pode provocar a emissão de um elétron secundário, a ejeção de átomos (pulverização) e colisões em cascata, que provocam

rearranjos estruturais na superfície e a torna instável do ponto de vista químico e termodinâmico. Os eventos serão sucintamente explicados nos itens abaixo.

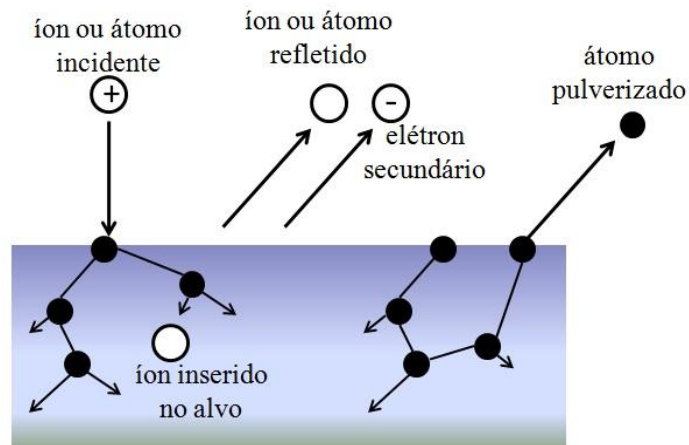


Figura 15: Fenômenos que ocorrem quando um íon acelerado choca-se com a superfície (Wolfart Junior, 1996)

- a. **Bombardeio iônico:** é um dos dois mecanismos de introdução do nitrogênio (o outro é a adsorção). Os íons de nitrogênio gerados na incandescência negativa e no espaço escuro do cátodo são acelerados até o cátodo, chocam-se com ele, e acabam implantados no substrato.
- b. **Pulverização:** é a ejeção de átomos da superfície provocada pelo choque de íons incidentes. No instante do choque, o momento é transferido para os átomos ao redor da área de colisão, que também o transfere para os átomos ao redor em contato direto. Isto é chamado de colisão em cascata: quando este processo fornece energia suficiente para um átomo da superfície, ele é pulverizado (ejetado).
- c. **Retropulverização:** este processo denomina a volta de átomos anteriormente pulverizados, mas agora na forma de nitretos. Próximo a superfície, os átomos ejetados na pulverização reagem e formam nitretos, que se condensam na superfície do cátodo, na forma de FeN, que é metaestável. A dissociação do FeN em formas mais pobres em nitrogênio ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) libera nitrogênio atômico que se difunde para o substrato.
- d. **Adsorção:** há o mecanismo direto e o indireto de adsorção. No primeiro, íons implantados pelo choque com o substrato são adsorvidos e permanecem no interior da superfície. No segundo, ocorre a adsorção dos átomos de nitrogênio provenientes dos nitretos formados próximos à superfície pela retropulverização.

- e. Difusão: devido ao bombardeamento, a superfície exposta ao plasma está muito instável, com forte presença de vacâncias e espaços intersticiais – condições propícias para ocorrência de difusão. A difusão é a principal responsável pela alteração química: a pulverização, que é o fato introdutor de átomos de N, não altera significativamente a composição química da camada nitretada, mas a formação do nitreto FeN na superfície forma nitrogênio livre que irá se propagar para o interior do substrato por difusão, já que há um gradiente de concentração deste elemento.

#### **2.4.2.2. Camada nitretada**

Uma superfície nitretada apresenta três regiões distintas: a camada branca ou de compostos, a zona de difusão e o núcleo inalterado abaixo destas duas regiões.

- a. Camada branca: a camada mais externa é chamada de camada de compostos ou camada branca. O nome camada de compostos se deve ao fato de ela ser formada principalmente por dois nitretos:  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e o  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Embora o nome leve a crer que estes dois compostos estão sempre presentes, a camada pode ser formada por apenas um deles. O nitreto  $\gamma'$  é considerado mais dúctil e, portanto, mais tenaz, enquanto os nitretos  $\epsilon$  estão mais associados à fragilidade. A denominação camada branca tem origem na cor que esta camada apresenta quando vista ao microscópio. A espessura e composição química da camada branca são determinadas pelo tempo, temperatura, composição química do aço e do gás utilizado no processo a plasma. É uma região de alta dureza, já que os nitretos possuem caráter cerâmico, e baixa espessura quando comparada com a totalidade da camada nitretada.
- b. Zona de difusão: é formada pelo substrato com nitrogênio difundido, que possui maior concentração deste elemento próximo à superfície, e que decai gradualmente em direção ao núcleo. Esta queda de concentração se relaciona com os mecanismos de endurecimento superficial observados em duas regiões distintas na zona de difusão. Os mecanismos são a precipitação de nitretos coerentes com a matriz metálica e a presença de nitrogênio em solução sólida. Ambos atuam distorcendo o reticulado do aço; embora a precipitação provoque maior aumento na dureza por ser mais efetiva na distorção. A formação de precipitados ocorre quando se atinge uma concentração de saturação do nitrogênio, em torno de 5%, como mostra o diagrama de fases do sistema Fe-N (Figura 16). Logo, a precipitação não ocorrerá em regiões afastadas da superfície onde não há esta concentração de nitrogênio. Por causa destas diferenças de concentração, próximo a superfície haverá endurecimento pelos dois

mecanismos (precipitação e solução sólida), e em maiores profundidades, apenas endurecimento por solução sólida.

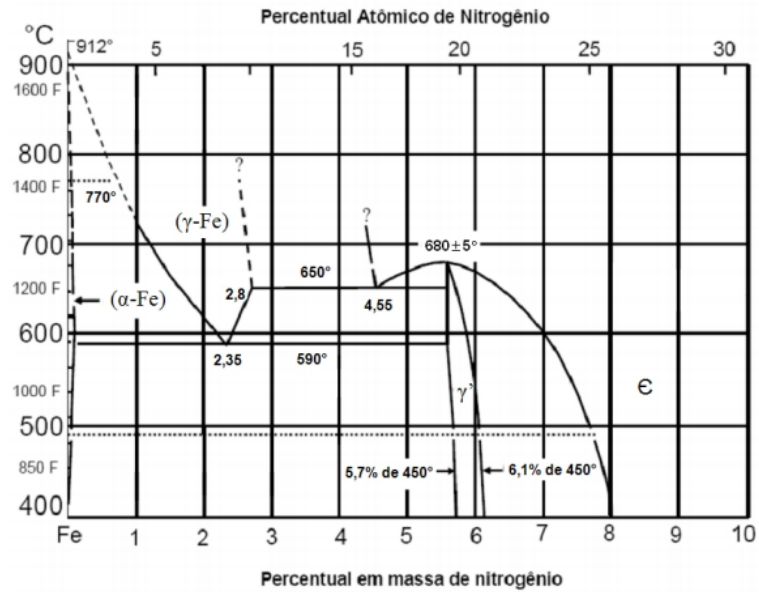


Figura 16: Diagrama de fases do sistema Fe-N (Pye, 2003)

### 2.4.2.3. Formação da camada nitretada

Ao contrário dos processos de nitretação convencionais como nitretação sólida, líquida ou a gás, a camada branca tem início antes da formação da zona de difusão. Isto sugere um processo de formação dinâmico, onde são formados compostos ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico. Isto possibilita o controle da microestrutura: uma alta taxa de *sputtering* (bombardeamento) irá resultar em um maior número de dissociações e defeitos na rede, o que provoca um aumento na zona de difusão e diminuição da camada branca. De fato, a camada de compostos pode ser totalmente evitada com uso de alta taxa de *sputtering* ou com misturas gasosas com teor de nitrogênio abaixo de 10%.

Um mecanismo proposto para a formação da camada está exposto na Figura 17. O início da formação consiste no surgimento de diversos núcleos de  $Fe_4N$ , de maior concentração de nitrogênio. Simultaneamente, ocorre a difusão de nitrogênio livre para o interior da superfície. Os nitretos  $\epsilon$  se formam a partir dos núcleos pré-existentes de  $\gamma'$ , e como há menos ferro disponível do que na superfície original, possuem a composição  $Fe_{2-3}N$ . Um estudo in-situ realizado por Hirsch et al (T. Hirsch, Hirsch, Clarke, & Rocha, 2007) corrobora esta hipótese.



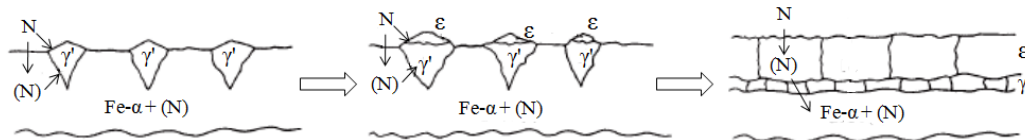


Figura 17: Evolução da camada nitretada (Skonieski, 2008)

#### 2.4.2.4. Influência das variáveis de processo na camada nitretada

Como a nitretação a plasma é um processo regulado pela difusão, as características finais da camada nitretada estão relacionadas com a taxa de pulverização, uma vez que as colisões com a superfície são o que provocam a inserção de nitrogênio (e conseqüentemente o gradiente de concentração) e o surgimento de defeitos na estrutura cristalina do substrato. Por sua vez, a taxa de pulverização é dependente das variáveis do processo, como composição da mistura gasosa, potencial do plasma e da temperatura. Uma maior taxa de pulverização resulta em maior quantidade de dissociações e defeitos na rede, o que contribui para uma maior profundidade da zona de difusão e uma camada branca menor ou inexistente, já que é ela que fornece o nitrogênio para a zona abaixo dela.

A composição da mistura gasosa influencia na espessura e na composição da camada branca. A concentração de nitrogênio está relacionada com a quantidade de átomos livres de ferro e outros elementos para a formação de nitretos e com o potencial de nitrogênio da atmosfera, o que determina o tipo de nitretos que irão se formar. A presença de hidrogênio amplia a profundidade da zona de difusão, mas reduz a espessura da camada de compostos. Abaixo de 10% de  $N_2$  ou com alta taxa de pulverização, não há formação de camada branca.

A temperatura é o parâmetro mais importante na definição das camadas da nitretação. Isto ocorre por que cada tipo de nitreto é estável em determinada faixa de temperatura, e também por que a difusividade do nitrogênio no substrato e na própria camada de compostos é função da temperatura, como estabelecido pela lei de Fick. Um estudo realizado por Fontana (Fontana, 1991) exemplifica esta dependência em um processo específico (mistura gasosa com 80%  $N_2$ , 20%  $H_2$ ). Entre  $350^{\circ}C$  e  $400^{\circ}C$  a difusão é limitada e há alta concentração de nitrogênio na superfície, o que favorece a formação de uma camada fina de nitretos  $\epsilon$ - $Fe_{2,3}N$ . Acima de  $400^{\circ}C$  a difusão é aumentada, o que inicia a formação de nitretos  $\gamma'$ - $Fe_4N$  a partir da interface com o substrato e de uma zona abaixo da camada branca com nitrogênio em solução sólida no aço e com nitretos finos dispersos.

Acima de 530<sup>0</sup>C a fase  $\epsilon$  é instável e decai para  $\gamma'$ ; além disso, a alta difusividade não permite mais o acúmulo de nitrogênio na superfície e a formação de fases ricas neste elemento. Acima de 570<sup>0</sup>C, já não há mais formação da camada de compostos.

O tempo também é um fator determinante, já que o processo segue uma série de eventos, e a interrupção ou avanço do processo até um dado momento determina o resultado que se obtém. No início, o gradiente de concentração entre superfície e substrato é muito alto, o nitrogênio é totalmente difundido e a camada branca não se forma. Com a ocupação gradual dos interstícios pelo nitrogênio difundido, chega-se em um ponto de saturação onde a difusão restrita permite que haja maior concentração na superfície, e a camada branca se forma completamente. Esta camada inicial possui teor mais rico em ferro, sendo composta de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Com o tempo, esta camada se homogeneiza e cria um efeito de barreira, o que eleva a concentração de N na superfície, formando nitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. Ao se atingir o equilíbrio entre o plasma e a superfície, a camada branca para de crescer, mas a difusão continua a ocorrer para a zona de difusão, o que provoca a sua diminuição até apenas uma fina camada de fase  $\epsilon$  que continua a se formar por causa da atividade do plasma.

## **2.5. DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR**

### **2.5.1. Processo PVD**

A deposição física de vapor ou PVD (Physical Vapor Deposition) se baseia na formação de filmes pelo transporte dos elementos formadores na forma atômica, molecular ou iônica até a superfície em tratamento. A obtenção dos elementos ocorre a partir de fontes sólidas, líquidas ou gasosas (Froehlich, 2003). O material sólido - metais como cromo, alumínio e titânio de alta pureza - é evaporado termicamente ou por uso de processos de *sputtering*, e pode também ser utilizado um gás reativo (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>), que forma um composto com o vapor metálico que se deposita na superfície em tratamento na forma de um filme muito fino e altamente aderente.

Processos de deposição física de vapor baseados no plasma podem ser classificados de acordo com o meio de ionização utilizado, fonte dos elementos depositados e método de deposição, entre outros. Por exemplo, processos de *magnetron sputtering* e evaporação não-acelerada tipicamente utilizam um plasma fracamente ionizado, com uma fração de ionização bem abaixo de 10%. Por outro lado, processos com

evaporação acelerada, deposição por arco catódico e *magnetron sputtering* ionizado possuem frações de ionização acima de 10%.

O processo de PVD assistido por plasma possui características semelhantes ao processo de nitretação a plasma abordado anteriormente. Como mostra a Figura 18, a configuração é parecida, com o substrato em tratamento atuando como cátodo e a carcaça da câmara como ânodo. A principal diferença é a atmosfera de plasma, de alto vácuo, obtida através da evaporação de um alvo sólido e introdução de um gás reativo (opcional). O uso do plasma traz uma série de vantagens, como a limpeza por *sputtering* antes do tratamento, pré-aquecimento, melhor uniformidade e controle do filme e baixas temperaturas de deposição (entre 50°C e 500°).

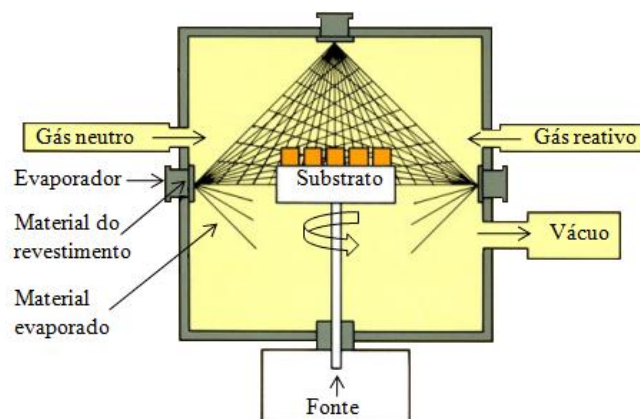


Figura 18: Desenho esquemático de uma câmara de deposição física de vapor

### 2.5.2. Arco catódico

O bombardeamento iônico energético induz uma mistura dos íons que pode incrementar a adesão de filmes e remover átomos superficiais que estejam fracamente ligados ao substrato, o que aumenta a qualidade do filme. Isto posto, a deposição por arco catódico possui algumas vantagens frente a outros processos, já que a energia média por íon é de 40eV por partícula, enquanto é de 0,1eV na evaporação resistiva e 5-10eV em processos de *sputtering*. A eficiência da ionização é próxima de 100%, contra menos de 20% e menos de 10% para processos de *ion plating* e *sputtering*, respectivamente. O processo de deposição por arco catódico é facilmente controlável pelo ajuste de variáveis como voltagem do substrato, duração do pulso e outros parâmetros. A alta ionização garante alta reatividade dos metais e gases envolvidos para formar nitretos e carbetos, os quais terão excelentes propriedades.

A deposição por arco catódico pode ser implementada tanto com corrente contínua como com corrente alternada. Uma descarga de 10 a 300A em corrente contínua é um método bem estabelecido para formar revestimentos duros como TiN, CrN, TiCN e AlTiN em ferramentas de corte e conformação visando reduzir atrito e desgaste. Os equipamentos industriais realizam automaticamente os passos básicos, como aquecimento, limpeza e deposição.

O sistema de evaporação está ilustrado esquematicamente na Figura 19. A carcaça da câmara atua como ânodo e o alvo como cátodo, podendo ter uma voltagem aplicada entre 50 e 500V. Com o surgimento de correntes superiores a 100A surgem diversos feixes catódicos. Cada feixe desenvolve densidades de corrente muito altas, na ordem de  $10^7$  A/cm<sup>2</sup>, e de curta duração, de cerca de  $10^{-7}$ s. Como há iniciação de feixes um após o outro, a descarga é mantida, o que provoca intenso plasma sobre a superfície e culmina na evaporação (Froehlich, 2003).

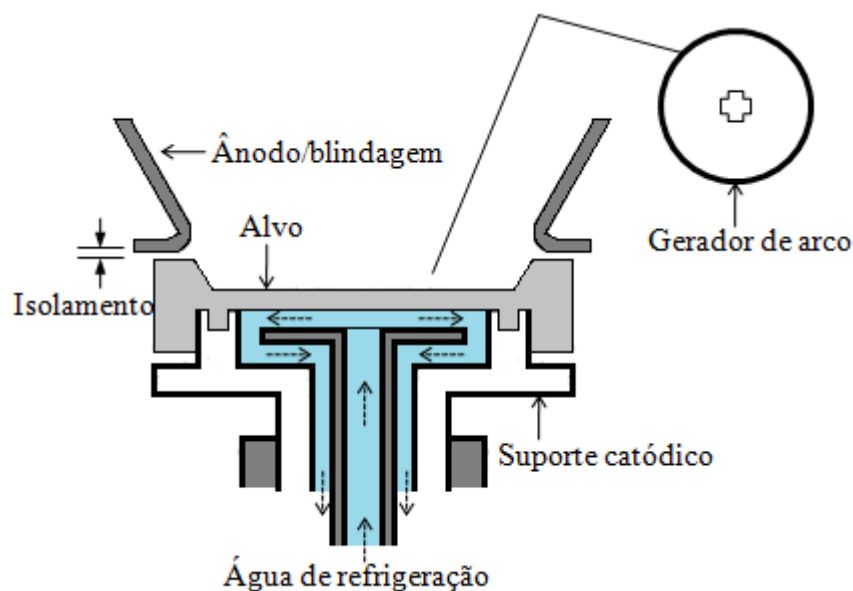


Figura 19: Esquema de um evaporador de arco catódico (Froehlich, 2003)

### 2.5.3. Revestimentos produzidos por Deposição Física de Vapor

#### 2.5.3.1. TiCN

A maior parte dos estudos já feitos sobre o carbonitreto de titânio aponta o revestimento como a geração seguinte aos revestimentos de carbeto de titânio (TiC) e nitreto de titânio (TiN). Em comparação com estes dois compostos, o TiCN possui maior dureza, melhor resistência ao desgaste, menor coeficiente de atrito e alta adesão ao substrato onde ele é aplicado (He, Apachitei, Zhou, Walstock, & Duszczuk, 2006). Devido

a propriedades como alta dureza, alto módulo de elasticidade, baixo atrito, boa resistência a corrosão, boa condutividade térmica, alta condutividade elétrica e alto ponto de fusão, possui aplicação em ferramentas de conformação (o foco deste estudo), microeletrônica, tecnologia espacial e indústria aeronáutica (Fang, Jian, & Chuu, 2004). Diversas técnicas podem ser empregadas para a produção do revestimento, sendo as mais comuns magnetron sputtering, deposição química de vapor e deposição física de vapor.

É bastante conhecido que a estequiometria do material, estrutura cristalina e espessura determinam as propriedades do filme (Freire Jr., Senna, Achete, & Hirsch, 1998). Os revestimentos de TiCN existem em diversas composições. A composição pode variar na forma  $TiC_{1-x}N_x$ , onde  $x$  varia de 0 a 1 e o nitrogênio substitui o carbono na estrutura cúbica de face centrada. A maioria dos revestimentos possui uma composição gradual a partir da interface até a superfície, e é usual a utilização de uma fina camada de TiN para incremento da adesão.

A microestrutura do carbonitreto de titânio é apontada como chave para seu bom desempenho. Aparentemente o sistema ternário TiCN é constituído de um revestimento de transição baseado em TiN onde átomos de carbono estão simplesmente dissolvidos na estrutura cristalina (Ma, Xu, & Jie, 2005). O carbono pode ser o responsável por uma microestrutura densa e fina, sem estrutura colunar, embora um aumento no seu percentual atômico prejudique a resistência a corrosão (Senna, Achete, Hirsch, & Freire Jr., 1997). No processo PVD, a estrutura observada é colunar, embora bastante fina e refinada. Caso seja utilizado arco filtrado, a alta energia dos íons incidentes no bombardeamento elimina o crescimento colunar, resultando em uma estrutura ainda mais densa (Bull, Bhat, & Staia, 2003). O crescimento orientado do filme é facilmente detectável por difração de raios X. A alta intensidade dos picos [111] quando comparados aos picos [200] são um indicativo de textura, o que é típico de revestimentos feitos por PVD (Senna, Achete, Hirsch, & Freire Jr., 1997). Para revestimentos  $TiC_{1-x}N_x$  feitos por arco catódico, houve um aumento na dureza com o aumento de  $x$  até um máximo entre 0,4 e 0,7. Outros estudos, no entanto, apontam um aumento gradual para qualquer aumento de  $x$ . Isto é esperado, já que o TiC e o TiN exibem perfeita miscibilidade, a menos que ocorra algum mecanismo de endurecimento. A dureza de filmes obtidos com deposição física atinge patamares mais elevados que por deposição química. A faixa de dureza encontrada na literatura fica entre 3080 e 3404 HV (Bull, Bhat, & Staia, 2003).

As tensões residuais compressivas são bastante altas, e sofrem influência do método de deposição. Revestimentos aplicados por PVD possuem valores mais altos, e

caso seja aplicada diferença de potencial no substrato, estes valores são mais altos ainda. Um estudo (Senna, Achete, Hirsch, & Freire Jr., 1997) encontrou tensões residuais compressivas entre -4000 e 6000 MPa sem aplicação de ddp, e em torno de -9000 MPa com bias de -100V. Apesar de haver pouca variação na distribuição de tensões residuais na seção transversal do revestimento – um leve aumento nas tensões residuais em direção à interface – o nível cai para próximo de 0 na superfície (Hirsch & Mayr, 1998)

Um aspecto interessante da miscibilidade dos compostos TiC e TiN é a possibilidade de cálculo por interpolação de alguns parâmetros do TiCN caso haja conhecimento sobre a composição química deste (Hirsch & Mayr, 1998). Os dois principais parâmetros calculados desta forma são o parâmetro de rede e o coeficiente de Poisson. Os parâmetros de rede do TiN e do TiC são 4,24173 e 4,3274 nm (Senna, Achete, Hirsch, & Freire Jr., 1997), respectivamente, e o coeficiente de Poisson é 0,194 e 0,17 (Fang, Jian, & Chuu, 2004).

Quanto ao comportamento tribológico, alguns artigos traçam considerações a respeito do que se observou sobre o TiCN. Em micrografias de ensaios pino-disco, foram observadas porosidades, que surgem do desprendimento de partículas ricas em titânio. Nestes ensaios, a dureza foi proporcional a resistência ao desgaste (Bull, Bhat, & Staia, 2003). Em ensaios de adesão do tipo *scratch-test* a nitretação a plasma incrementou o desempenho do revestimento de TiCN. Comparando entre um substrato não-nitretado e nitretado, os eventos ocorreram nas seguintes cargas: primeiro trincamento em 9,19 e 21,68 MPa, primeiro descascamento em 14,67 e 53,81 MPa, colapso em 20,17 e 119,38 MPa e exposição total do substrato em 49,21 e 163,33 MPa (He, Apachitei, Zhou, Walstock, & Duszczuk, 2006). A melhora nas propriedades adesivas do TiCN quando comparado com a primeira geração (TiC e TiN) pode ser causada por um melhor “encaixe” da estrutura cristalina, mais semelhante à estrutura do aço e de camadas nitretadas, o que produz uma transição de rede e propriedades mais suave (Ma, Xu, & Jie, 2005).

### **2.5.3.2. AlCrN**

Da mesma maneira que o TiCN surgiu como a geração seguinte dos revestimentos baseados em nitretos TiN e TiC, os revestimentos de AlCrN surgiram como a evolução dos revestimentos de CrN. Em um primeiro momento, a tentativa foi o desenvolvimento de revestimentos utilizando alumínio, titânio e nitrogênio; no entanto, o cromo passou a ser empregado como substituto do titânio por permitir o emprego de uma quantidade maior de alumínio (Mo & Zu, 2008).

As duas principais vantagens deste revestimento em relação a outros são a resistência ao desgaste, consequência da alta dureza mesmo em altas temperaturas, e a resistência a oxidação. Testes indicam que o uso em situações de corrosão agressiva, ferramentas de corte e rolamentos são promissoras (Mo & Zu, 2008). A aplicação em ferramentas de forjamento e estampagem é interessante por, além destas características, pela capacidade de redirecionar para fora o calor formado na interface entre ferramenta e peça em conformação (Endrino, Fox-Rabinovich, Reiter, Veldhuis, & Galindo, 2007).

As técnicas e composições químicas utilizadas para a deposição do revestimento variam. São empregadas principalmente técnicas de deposição física de vapor, auxiliadas por alguma outra técnica, como *magnetron sputtering* de campo fechado desbalanceado (Pulugurtha, et al., 2007), arco catódico e arco catódico reativo (Mo, Zhu, Lei, Leng, & Huang, 2007). O usual é a utilização de uma atmosfera de gás nitrogênio e produtos da evaporação de alvos que podem ser de ligas na composição  $Al_{1-x}Cr_xN$  ou alvos separados de cromo e alumínio (Rabinovich, et al., 2006). Pode haver a presença de orientação preferencial na direção (111) (Pulugurtha, et al., 2007), o que pode ser evitado por uma alta taxa de bombardeamento iônico, o que elimina grãos colunares (Reiter, Derflinger, Hanselmann, Bachmann, & Sartory, 2005).

A composição química varia na forma  $Al_{1-x}Cr_xN$ , e a relação entre microestrutura e composição química é determinante nas propriedades do revestimento. Até certo limite, a dureza e a resistência a corrosão aumentam com o aumento no teor de alumínio (Pulugurtha, et al., 2007). O limite é em torno de 71%, e é a quantidade máxima de alumínio que pode ser assimilada sem que haja alteração na estrutura (Reiter, Derflinger, Hanselmann, Bachmann, & Sartory, 2005). A estrutura original é cúbica de face centrada, que em altas concentrações de alumínio assume a estrutura do AlN, hexagonal compacta. Apesar da maioria dos estudos apontarem dureza máxima no limite da concentração de alumínio (Pulugurtha, et al., 2007), outro estudo (Reiter, Derflinger, Hanselmann, Bachmann, & Sartory, 2005) aponta a dureza máxima em 0,46 Al. A explicação para isto é que a dureza aumenta pela dissolução de alumínio na rede cúbica de face centrada de CrN, o que induz deformações no filme e o travamento de discordâncias. Quando a concentração de alumínio supera a de cromo, a rede passa a ser cúbica de face centrada de AlN, que não dissolve bem o cromo. O parâmetro de rede é ilustrativo desta menor solubilidade. Na estrutura fcc, o parâmetro fica entre 4,14 e 4,15 Å. O menor valor corresponde ao maior teor de alumínio, por que ele possui um átomo menor que o cromo. O mesmo ocorre na

estrutura hexagonal compacta, que possui valores entre 4,98 e 4,90 no eixo c e entre 3,11 e 3,14 no eixo a.

Como o mecanismo que provoca o endurecimento é o mesmo que causa as tensões residuais, os valores de ambas são atrelados. Os valores de dureza encontrados na literatura abrangem uma faixa bastante ampla, já que a dureza depende da composição química e da técnica de deposição. A fase cúbica de face centrada pode atingir durezas entre 3000 e 4000 HV, e cai para menos de 2500 HV se a fase presente for a hexagonal compacta (Le Bourhis, Goudeau, Staia, Carrasquero, & Puchi-Cabrera, 2009). As tensões residuais possuem o mesmo comportamento: a faixa encontrada para a microestrutura fcc fica entre -4 e -5,5 GPa e diminui para torno de -1,5 GPa na hcp. Tensões residuais muito acentuadas foram apontadas como fator de baixa adesão (Pulugurtha, et al., 2007).

O módulo de elasticidade possui um comportamento interessante. Seu valor é bastante elevado, entre 380 e 570 GPa (Mo & Zu, 2008) (Rabinovich, et al., 2006). Com o aumento da temperatura, o módulo de elasticidade aumenta, o que provoca um aumento na resistência ao trincamento (Mo, Zhu, Lei, Leng, & Huang, 2007).

No comportamento frente ao desgaste, a principal característica deste revestimento é a formação de óxidos de alumínio e de cromo, que são estáveis e também fornecem resistência à corrosão (Mo & Zu, 2008). A corrosão não ocorre por que estes óxidos bloqueiam a difusão de nitrogênio para a superfície (Pulugurtha, et al., 2007). Em alguns estudos, a dureza máxima não corresponde à maior resistência ao desgaste. Isto pode ser explicado pela combinação de alta dureza, baixas tensões, e melhores propriedades da fase AlN. Logo, o comportamento em desgaste é função das quantidades de alumínio e nitrogênio (Pulugurtha, et al., 2007), desde que não haja mudança de fase. Em ensaios do tipo pino-disco, o desgaste encontrado foi uma combinação de mecanismos de erosão e oxidação. Revestimentos com maior teor de cromo apresentaram macrofalhas e trincas no revestimento, o que não ocorreu para maiores teores de alumínio. O fenômeno de *run-in* (queda no coeficiente de atrito após o desgaste inicial da superfície) observado foi bem menor que nos revestimentos do tipo TiCN, havendo pequena diminuição no coeficiente de atrito. Um estudo apontou o valor do coeficiente de atrito entre 0,4 e 0,6 (Pulugurtha, et al., 2007); outro apontou valores mais altos, em torno de 0,8 (Mo, Zhu, Lei, Leng, & Huang, 2007).



### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Metodologia

Este trabalho foi dividido em seis etapas, conforme a Figura 20. Definidos os materiais da pesquisa e suas combinações, o objetivo foi adquirir dados sobre as suas propriedades, avaliar o comportamento das superfícies e investigar como ambos se relacionam, obtendo uma visão sistêmica sobre tratamentos superficiais e desgaste. O passo seguinte foi, a partir do que se constatou, a escolha dos resultados mais promissores para um teste em campo.

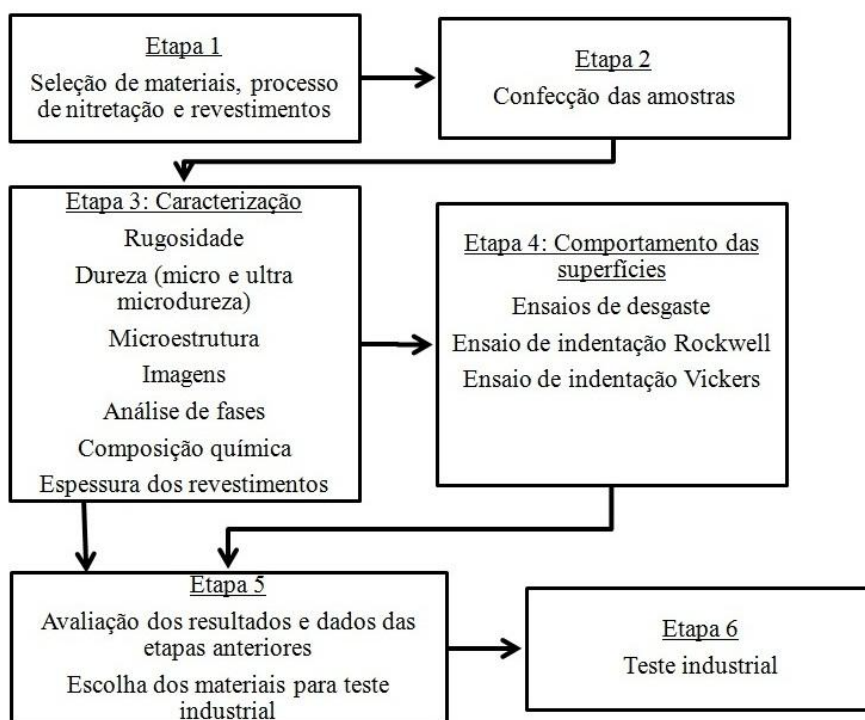


Figura 20: Etapas no desenvolvimento da pesquisa

#### 3.2. Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram confeccionadas a partir do corte de barras cilíndricas comerciais dos aços AISI H13 e DIN X100CrMoV8-1-1. As dimensões finais após o corte e retífica são de 25,4 mm de diâmetro e 6 mm de altura. Em seguida as amostras foram encaminhadas para o tratamento térmico, onde foi feita a têmpera e revenimento visando como microestrutura alvo martensita revenida, que é a condição adequada para uso destes aços como ferramentas de alta solitação. As amostras foram também polidas até a obtenção de uma superfície espelhada e limpas com álcool isopropílico antes da realização de qualquer experimento. Foram confeccionadas três

amostras para caracterização e ensaios em cada combinação de tratamentos superficiais e revestimentos. As condições estudadas estão listadas abaixo:

- AISI H13 temperado e revenido;
- AISI H13 temperado, revenido, revestido com TiCN;
- AISI H13 temperado, revenido, revestido com AlCrN;
- AISI H13 temperado, revenido e nitretado a plasma;
- AISI H13 temperado, revenido, nitretado a plasma e revestido com TiCN;
- AISI H13 temperado, revenido, nitretado a plasma e revestido com AlCrN;
- DIN X100CrMoV8-1-1 temperado e revenido;
- DIN X100CrMoV8-1-1 temperado, revenido, revestido com TiCN;
- DIN X100CrMoV8-1-1 temperado, revenido, revestido com AlCrN;
- DIN X100CrMoV8-1-1 temperado, revenido e nitretado a plasma;
- DIN X100CrMoV8-1-1 temperado, revenido, nitretado a plasma e revestido com TiCN;
- DIN X100CrMoV8-1-1 temperado, revenido, nitretado a plasma e revestido com AlCrN;

A seguir está detalhado o procedimento da nitretação a plasma e dos revestimentos superficiais.

### **3.2.1. Nitretação a plasma**

As amostras foram nitretadas a plasma em grupos de três; uma quarta amostra nas mesmas dimensões das demais foi utilizada como referência para a temperatura, com a sua temperatura monitorada por um termopar durante todo o processo. Um desenho esquemático da câmara é apresentado na Figura 21; quando a fonte aplica uma diferença de potencial, a base e as amostras atuam como cátodo e a carcaça da câmara como ânodo.

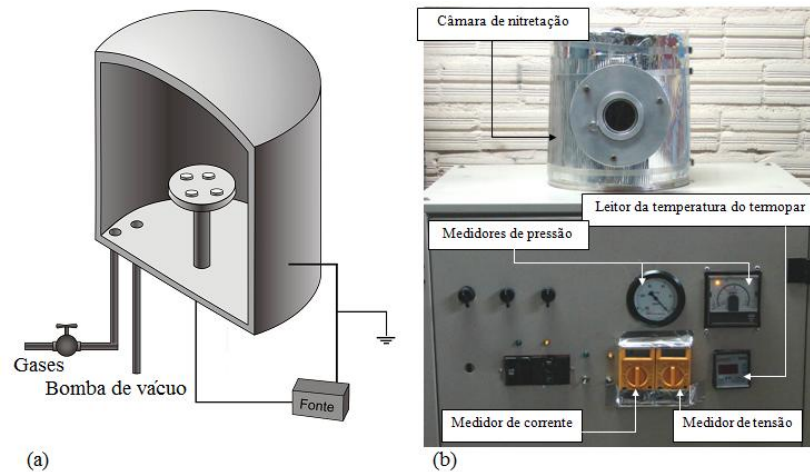


Figura 21: (a) Visão em corte do posicionamento das peças na câmara (b) Câmara utilizada nas nitretações a plasma

Os parâmetros para a nitretação a plasma foram escolhidos para formar uma zona de difusão de alta dureza, sem a presença da camada de compostos. Segue a descrição do procedimento.

- a. Limpeza da câmara e amostras: antes de cada processo, a câmara tem suas paredes internas, a base e o porta-amostras lixados para remoção de óxidos e contaminantes. Os componentes cerâmicos – revestimento do suporte do porta-amostras e isolamento do termopar – são limpos com ácido clorídrico, já que ao final do processo a superfície destes acaba com a deposição de um filme metálico. Antes do fechamento da câmara, todos estes componentes foram limpos com álcool isopropílico.
- b. Montagem da câmara e instalação do vácuo: com todos os componentes limpos, as amostras foram posicionadas sobre o porta-amostras, e a amostra de referência foi instrumentada com o termopar. A câmara é fechada com o posicionamento da carcaça sobre a base, com uso de um *o-ring* para vedação. A bomba de vácuo é ligada para que seja possível atingir a pressão máxima de 8 Pa , garantindo a ausência de contaminantes na atmosfera.
- c. É introduzido gás  $H_2$  em baixa pressão (entre 200 e 300 Pa), e é aplicada uma diferença de potencial no sistema com uso de um *variac*, um dispositivo regulador de tensão. Neste momento, tem início a descarga incandescente. Esta etapa, chamada de *sputtering*, visa limpar a superfície de contaminantes que prejudiquem a qualidade do tratamento superficial. O hidrogênio é adequado para este fim por possuir alta taxa de bombardeamento. A duração desta etapa é de 25 minutos.

- d. Após o *sputtering*, tem início o aquecimento das peças até a temperatura de trabalho. Para tanto, o gás de H<sub>2</sub> é substituído por gás argônio na pressão de 500 Pa, e a voltagem aumentada gradualmente. Este valor de pressão é o adequado: para pressões menores, há poucos átomos se chocando com a superfície, e para pressões mais elevadas, não há caminho livre suficiente e os átomos chocam-se com a superfície com baixa energia. O fluxo de argônio é mantido até atingir-se 500°C.
- e. É interrompido o fluxo de argônio, e tem início o da mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> e 95% H<sub>2</sub>, adequado para a formação de zona de difusão sem camada branca. A partir da troca do gás, o tempo é controlado em 6 horas de tratamento. Após esse período, interrompe-se o fluxo gasoso, obtendo-se novamente uma pressão de baixo vácuo. A câmara só é aberta novamente quando atinge a temperatura ambiente, para evitar oxidação das amostras e componentes do equipamento.

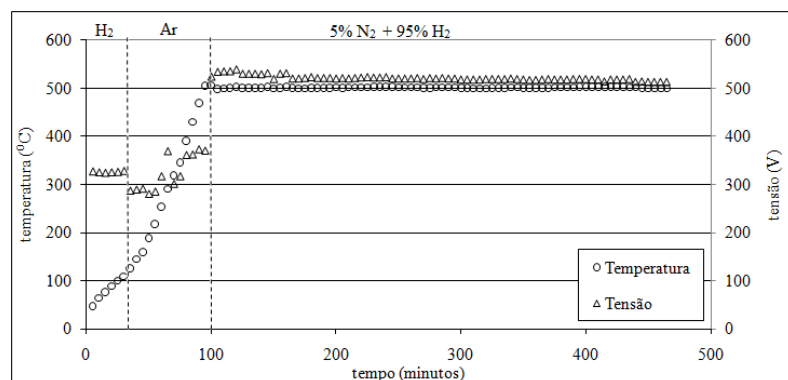


Figura 22: Tensão e temperatura monitoradas durante um dos processos de nitretação a plasma

### 3.2.2. Deposição física de vapor

A deposição dos revestimentos foi gentilmente realizada pela Oerlikon Balzers Revestimentos Metálicos Ltda. A técnica empregada foi deposição física de vapor assistida por plasma, e o método de evaporação dos alvos foi o de arco catódico. As etapas do processo são:

- Obtenção de vácuo na câmara ( $10^{-2}$  Pa);
- Aquecimento: até 250°C, alcançados em 60 minutos;
- Limpeza: bombardeamento de hidrogênio e argônio, por 60 minutos, até a temperatura de 450°C;
- Deposição:

Tabela 7: Parâmetros de deposição

Revestimento	Temperatura	Tempo	Gases	Alvos	Voltagem
TiCN	450°C	80 min.	Acetileno Nitrogênio	Ti 99,9%	-50 V a -250 V
AlCrN	450°C	65 min.	Nitrogênio	Al 70% Cr 30%	-50 V a -250 V

e. Resfriamento até a temperatura ambiente.

### 3.3. Caracterização

#### 3.3.1. Rugosidade superficial

A rugosidade das superfícies possui papel importante em duas questões envolvidas no escopo deste trabalho. A primeira delas é a interação entre uma superfície conformante, que exerce força, e a superfície conformada. Neste caso, a rugosidade da superfície possui influência na força de conformação, já que a rugosidade é um dos fatores que afetam o coeficiente de atrito. A qualidade superficial das peças produzidas por conformação também depende da rugosidade das ferramentas utilizadas. Apesar do atrito normalmente ser visto com uma conotação negativa, associada ao desgaste, aumento nos esforços e no consumo de energia, etc., ele é fundamental nos processos de conformação de metais. No forjamento, o atrito é responsável pela formação da rebarba e pelo preenchimento total da cavidade do molde (Schaeffer, 2004). A segunda questão é a adesão dos revestimentos ao substrato. Caso haja um grau de rugosidade considerável, pode ocorrer deformação do revestimento à frente de uma força que esteja atuando sobre ele paralelamente à superfície. Caso as forças compressivas desenvolvidas desta forma sejam suficientes ocorrerá o lascamento do revestimento.

Foram utilizados dois parâmetros para avaliação da rugosidade superficial, Ra e Rz. A rugosidade média (Ra) é o parâmetro mais largamente utilizado. Matematicamente é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento ( $y_i$ ), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição ( $lm$ ). Essa grandeza pode corresponder à altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e pela linha média, tendo por comprimento o percurso de medição ( $lm$ ). Já a rugosidade de profundidade média (Rz) corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial ( $Z_i$ ). Rugosidade parcial ( $Z_i$ ) é a

soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existentes no comprimento de amostragem (*cut-off*). Na representação gráfica do perfil, esse valor corresponde à altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, no comprimento de amostragem (*le*) (Deutsches Institut für Normung, 1998). A utilização destes dois parâmetros é interessante por fornecerem informações distintas. O parâmetro Ra permite a comparação entre superfícies distintas e é o mais utilizado para controle de rugosidade em processos industriais. No entanto, como ele é um valor médio, pode ocultar a presença de picos e vales acentuados. O parâmetro Rz complementa o valor de Ra, uma vez que corresponde a uma média da superfície vertical.

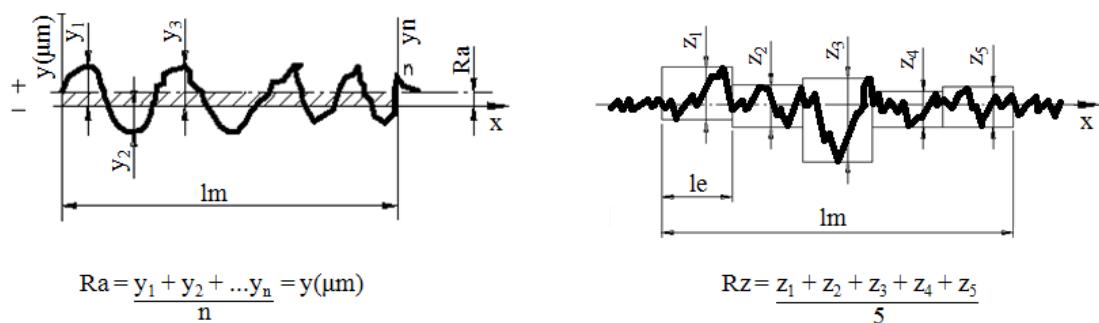


Figura 23: Cálculo dos parâmetros de rugosidade Ra e Rz

Os valores de rugosidade foram obtidos em um rugosímetro, através da média de três medições em cada uma das condições superficiais. O percurso total de medição foi de 8 mm; o valor de  $l_m$  utilizado foi de 4,8 mm e o comprimento de amostragem  $l_e$  foi de 0,8 mm.

### 3.3.2. Perfis de microdureza

O objetivo da construção dos perfis de microdureza foi verificar a efetividade da nitretação a plasma em proporcionar uma zona de difusão de alta dureza e com queda gradual perpendicularmente à superfície em direção ao núcleo das amostras, bem como a penetração do nitrogênio durante o tratamento superficial. A espessura da camada afetada pela nitretação foi determinada visualmente de acordo com a norma ISO 4970, que estabelece que a espessura é a distância transversal da superfície até o ponto mais próximo sem alteração perceptível da microestrutura.

A carga utilizada foi a menor possível que permitisse uma observação clara da indentação e uma determinação precisa do valor de microdureza: 0,2 kg (~2N). As medidas foram tomadas em uma seção transversal de cada amostra. A primeira medição foi feita o

mais próximo possível da superfície nitretada, e a partir daí cada próxima medição foi feita com um avanço perpendicular à superfície em direção ao núcleo de 20  $\mu\text{m}$ , até a profundidade de 400  $\mu\text{m}$ . O espaçamento lateral (paralelo a superfície) entre cada medida foi de 70  $\mu\text{m}$ , para evitar interferência entre medidas, conforme estabelecido pela norma NBR-6672, que estabelece uma distância mínima de 2,5 vezes o comprimento médio das diagonais entre o centro de uma impressão e a borda de outra impressão adjacente. Os resultados foram plotados em um gráfico da microdureza pelo afastamento da superfície para comparação entre amostras nitretadas e não-nitretadas.

### 3.3.3. Ultramicrodureza: dureza e módulo de elasticidade

Uma grande dificuldade na caracterização de filmes finos é evitar a influência do substrato nos resultados. No que concerne a dureza, uma maneira de evitar isto é a medição em profundidades que não ultrapassem 10% da espessura do filme (Senna, Achete, Hirsch, & Freire Jr., 1997). A ultramicrodureza instrumentada vai de encontro a esta necessidade, pela possibilidade de emprego de baixas cargas (abaixo de 2N). Em um sistema de medição de dureza convencional, há dificuldade no uso de baixas cargas por que uma indentação muito pequena é de difícil observação e medição. Nesta técnica, a área de contato do indentedor com a superfície é calculada pelo deslocamento da ponteira, que é continuamente registrado durante aplicação da carga.

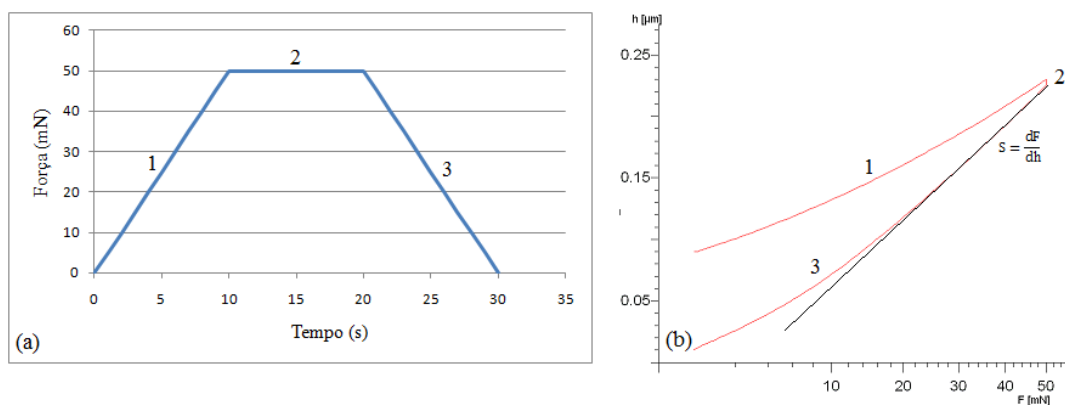


Figura 24: (a) Gráfico da aplicação da carga em função do tempo (b) Gráfico da penetração da ponteira em função da carga. Em 1 a carga é aplicada até seu valor máximo, em 2 a carga máxima é mantida por um tempo específico e em 3 é feito o alívio do carregamento.

Para o cálculo da área de contato (Agee, 2009), necessária para a obtenção da dureza, a formulação começa pela medida da rigidez da superfície: ela é a relação entre a

força (F) e o deslocamento (h) no alívio da carga, portanto, a resposta elástica do material. A rigidez S é dada por

$$S = \frac{dF}{dh} |_{h = h_{max}} \quad (26)$$

Em seguida, é feito o cálculo da profundidade de contato ( $h_c$ ):

$$h_c = h - h_s \quad (27)$$

onde h é a penetração total e  $h_s$  é o deslocamento da superfície sem haver contato (Figura 25).

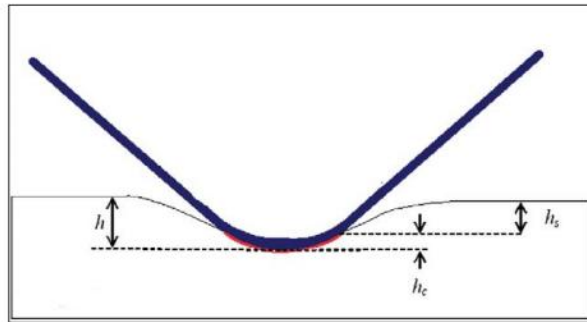


Figura 25: Contato entre indentador e superfície

Para indentadores cônicos, piramidais ou esféricos o valor de  $h_s$  é função da força e da rigidez da superfície, e equivale a

$$h_s = 0,75 \frac{F}{S} \quad (28)$$

Substituindo (28) em (27) a expressão para  $h_c$  fica igual a

$$h_c = h - 0,75 \frac{F}{S} \quad (29)$$

Para indentadores de Berkovich (piramidal de três lados), como o utilizado neste estudo, a área de contato é função da profundidade de contato na seguinte forma:

$$A_c = 24,56 h_c^2 \quad (30)$$

E finalmente, a dureza é dada por

$$H = \frac{P_{max}}{A_{hc(max)}} \quad (31)$$

De posse do valor da área de contato e da rigidez, também é possível o cálculo do módulo de elasticidade. O primeiro passo é o cálculo do módulo de elasticidade reduzido, que é uma medida da resistência a deformação do sistema indentador-superfície.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (32)$$

O módulo de elasticidade a indentação  $E_{IT}$  do filme, que equivale ao módulo de Young, pode então ser calculado como



$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left[ \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (33)$$

onde os subscritos s e i correspondem ao substrato e ao indentador, e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson. Substituindo (32) em (33) resulta que

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left[ \frac{2}{s} \sqrt{\frac{A}{\pi}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (34)$$

Como o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson do indentador normalmente são conhecidos, o sistema de aquisição e processamento de dados os utiliza no cálculo e fornece o valor de  $E_{IT}/(1 - \nu_s^2)$ . Logo, é também necessário conhecimento sobre o valor do coeficiente de Poisson do substrato para obtenção do valor do módulo de elasticidade. Os valores utilizados neste trabalho foram calculados por interpolação, no caso do TiCN, e para o AlCrN foi utilizado o valor encontrado na literatura.

A avaliação da dureza superficial por ultramicrodureza foi realizada em todas as amostras revestidas. O resultado é uma média de 10 indentações em cada condição. A carga utilizada foi de 50 mN, com taxa de carregamento de 5mN/s. O tempo de aplicação da carga máxima foi de 10 segundos.

### 3.3.4. GDOES (Glow Discharge Optical Spectroscopy)

#### 3.3.4.1. Perfis de composição química

A análise começa com *sputtering* catódico, que é utilizado para remover material da superfície, camada após camada. Os átomos removidos da superfície migram para o plasma, onde são excitados pelas colisões com elétrons ou átomos metaestáveis do gás de carregamento, geralmente argônio. O espectro característico emitido por estes átomos excitados é então separado de acordo com a energia de suas linhas de emissão, e as intensidades e quantidade de fótons medidas com uso de fotomultiplicadores e detectores. Assumindo que o número de fótons por átomo é constante, ao se contar o seu número, efetivamente está se contando o número de átomos (a proporção é de um fóton emitido para cada 10.000 átomos no plasma). Detectando-se as diferentes energias dos fótons, pode-se dizer qual proporção corresponde a cada átomo, e a quantidade total deles fornece a taxa de *sputtering*. A partir da taxa de *sputtering* se obtém a quantidade total de material removido da superfície, e como a área de remoção de material é conhecida, se obtém a profundidade atingida. Assim, é possível traçar um perfil da composição química em

função da profundidade na amostra. ([www.glow-discharge.com](http://www.glow-discharge.com)). A Figura ilustra a configuração de um equipamento de GDOES.

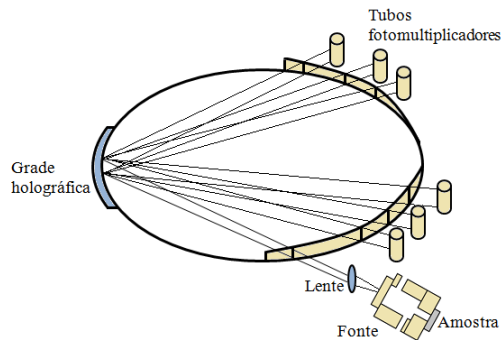


Figura 26: Desenho esquemático de um equipamento de GDOES (adaptado de [www.glow-discharge.com](http://www.glow-discharge.com))

### 3.3.4.2. Espessura

Os perfis de concentração química pela profundidade dos revestimentos foram utilizados para determinação da espessura destes. O perfil utilizado foi o do elemento predominante em cada revestimento: alumínio no AlCrN e titânio no TiCN. A espessura corresponde à profundidade onde a concentração é igual a 50% da concentração máxima do elemento. O limite superior e inferior da resolução da espessura no equipamento corresponde ao ponto onde a concentração é igual a 84% e 16% da concentração máxima, respectivamente.

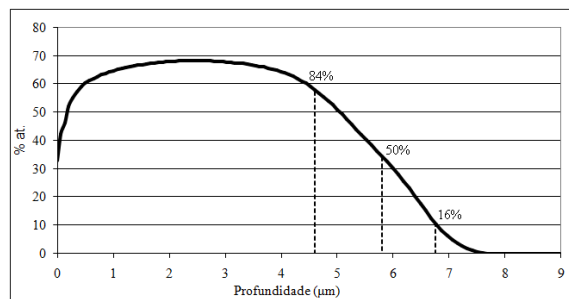


Figura 27: Curva da concentração de alumínio pela profundidade utilizada na determinação da espessura de um revestimento de AlCrN

### 3.3.4.3. Determinação do parâmetro de rede e coeficiente de Poisson do TiCN

Como o TiC e o TiN possuem perfeita miscibilidade, é possível interpolar dados conhecidos dos dois compostos para se obter dados do TiCN. Para a determinação do parâmetro de rede e do coeficiente de Poisson foram construídos dois gráficos, onde o valor destes parâmetros varia linearmente com o teor de TiC. O valor de 0% de TiC equivale aos valores do TiN, e de 100%, ao próprio TiC. As equações das retas permitem

obter facilmente o valor, bastando substituir o valor de x pela porcentagem atômica de TiC em (a) e de TiN em (b) encontrados no GDOES.

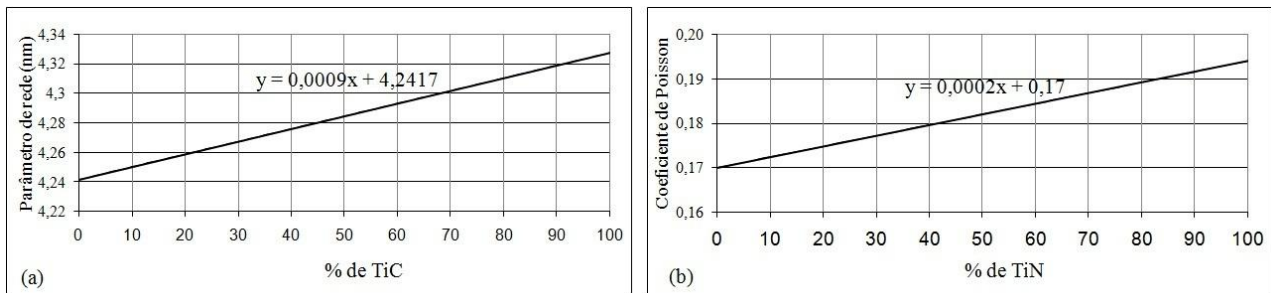


Figura 28: Interpolação e equações dos parâmetros do TiN e TiC (a) parâmetro de rede (b) Coeficiente de Poisson

### 3.3.5. Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada para observação das condições originais das amostras, microestrutura resultante após a nitretação e observação dos revestimentos. A observação foi feita em uma seção de corte transversal. O preparo da amostra foi feito de maneira a garantir que não ocorresse abaulamento, o que poderia ocultar a presença de camada branca na nitretação ou dificultar a observação dos filmes depositados. Para tanto, após o corte da seção, fixou-se no topo da amostra um suporte de alumínio previamente lixado até a granulometria de 1200 mesh. O conjunto amostra-suporte foi então embutido em baquelite e procedeu-se ao lixamento padrão e polimento com pasta de diamante (mesh de  $1\mu\text{m}$ ) para metalografia, até a obtenção de uma superfície espelhada. O ataque químico para observação da microestrutura foi feito com nital 2% (2% de ácido nítrico e 98% de álcool isopropílico).

### 3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

Devido a dificuldades em se observar o aspecto dos revestimentos por microscopia ótica convencional, a opção foi o uso de microscopia eletrônica de varredura, que permite uma maior ampliação sem os problemas de focalização de um microscópio comum. No MEV, a região analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra é emitida uma série de radiações, como elétrons secundários e retroespalhados, raios X, elétrons Auger, fótons, etc. Os sinais de maior interesse para construção de imagem são os provenientes dos elétrons secundários. À medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários (do feixe) os sinais sofrem modificações de acordo com variações na superfície, e esta variação é percebida por um

detector. A imagem é então elaborada a partir da intensidade em cada posição percorrida pelo feixe.

### 3.3.7. Difração de raios X

#### 3.3.7.1. Análise de fases

A difração de raios X é um método amplamente utilizado para a caracterização de materiais cristalinos. Isto se deve ao fato que o comprimento de onda deste tipo de radiação estar entre 0,5 e 2 Å, o que é da mesma ordem de tamanho do espaço entre os átomos constituintes de um sólido.

O princípio de funcionamento desta técnica é a ocorrência de interferência construtiva para determinados ângulos de incidência de um feixe de raios X (que deve possuir comprimento de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático e coerente) sobre uma superfície. Isto ocorre por que a estrutura cristalina atua como uma grade de difração tridimensional. A Figura 29 exemplifica o que ocorre quando um feixe incide sobre uma superfície em um determinado ângulo  $\Theta$  e produz um feixe difratado neste mesmo ângulo. O raio 2 percorre uma distância ( $AB + AC$ ) maior que o raio 1 incidente na fileira de átomos superior, e as duas fileiras são separadas pela distância  $d$ .

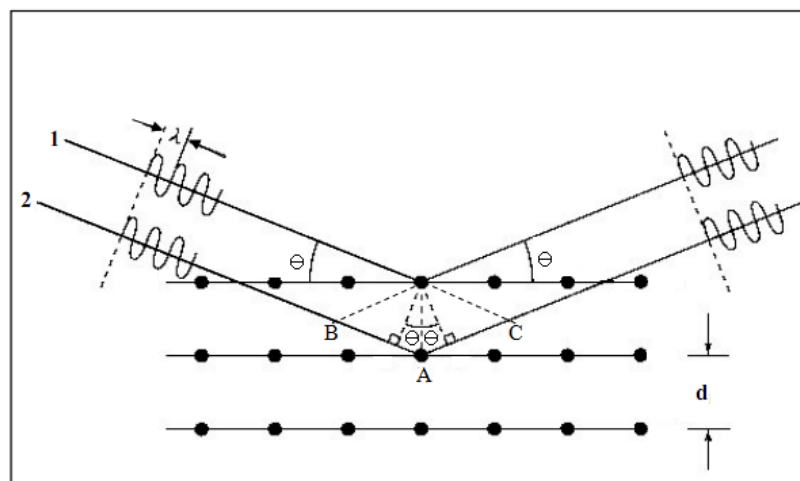


Figura 29: Incidência de um feixe de raios X em uma estrutura cristalina

Para que isto produza um máximo de difração a diferença de percurso das duas ondas deve ser múltipla do comprimento de onda incidente, o que colocaria as ondas em fase. Como as diferenças  $AB$  e  $AC$  são iguais a  $d \sin\theta$ , a condição para difração máxima, conhecida como lei de Bragg (Flewitt & Wild, 2003), é

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (35)$$

Uma grande biblioteca dos padrões de difração está disponível, o que permite que a maioria dos compostos seja identificada pela observação da posição (ângulo) e intensidade da difração. Um difratograma consiste de um gráfico das intensidades difratadas em função do ângulo  $2\Theta$ , e a partir de sua análise é possível obter as interferências construtivas, que representam as diversas fases que constituem o material em análise.

Na análise de fases dos materiais deste estudo, foi utilizada a geometria Bragg-Brentano no equipamento de difração, onde uma variação no ângulo de incidência do feixe é acompanhada pela mesma variação no detector. Assim, o ângulo do feixe e do detector em relação à superfície é igual a  $\Theta$  e o ângulo entre eles é igual a  $2\Theta$ , motivo pelo qual essa geometria também é conhecida como  $\Theta$ - $2\Theta$ .

Utilizou-se radiação de cobre, adequada neste caso pela baixa penetração (inferior a  $2\mu\text{m}$ ), com  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ , e o ângulo  $2\Theta$  foi variado de  $50^\circ$  até  $162^\circ$ .

### **3.3.7.2. Tensões residuais**

#### **3.3.7.2.1. Método $\text{sen}^2\psi$**

O método mais difundido para medição de tensões residuais é o denominado  $\text{sen}^2\psi$ . O seu fundamento é calcular a tensão presente na estrutura através da alteração da distância interplanar  $d$  que ela provoca. Para isto, são feitas várias varreduras na geometria convencional Bragg-Brentano ( $\Theta$ - $2\Theta$ ) em um pico selecionado, variando o ângulo  $\psi$  (ângulo entre o plano normal de difração e a superfície da amostra) em cada uma delas, e é avaliado o deslocamento da posição do pico em relação a sua posição original na ausência de tensões. A magnitude da tensão residual é obtida através da plotagem da variação do espaço interplanar  $d$  e  $\text{sen}^2\psi$ . O valor da tensão residual é dado por

$$\sigma = \frac{mE}{1-\nu} \quad (36)$$

Onde  $m$  é o coeficiente angular da reta obtida do gráfico com a deformação da rede nas ordenadas e  $\text{sen}^2\psi$  nas abscissas (He B. B., 2009).

Para as amostras de aço sem tratamento superficial e nitretadas, utilizou-se a faixa de  $2\Theta$  entre  $145^\circ$  e  $162^\circ$ . Foram feitas 27 medições com ângulo  $\psi$  diferentes, que variou de  $-55^\circ$  até  $51,91^\circ$ .

Para as amostras recobertas com AlCrN a faixa de  $2\Theta$  empregada foi de  $128^\circ$  a  $142^\circ$ . Foram feitas 13 medições em cada amostra, com o ângulo  $\psi$  indo de  $-65^\circ$  até  $63^\circ$ . Usou-se radiação de cobre.

Nas amostras com depósito de TiCN, houve dificuldade na aplicação deste método. Para alguns valores de  $\psi$  não havia detecção do pico selecionado, o que é um indicativo de textura e orientação preferencial do filme. Por este motivo, foi utilizado outro método, abordado a seguir.

### 3.3.7.2.2. Método do baixo ângulo de incidência (*grazing incidence*)

A configuração neste método de difração difere da geometria Bragg-Brentano quanto aos ângulos entre o feixe, a amostra e o detector da radiação. Na geometria  $\Theta$ - $2\Theta$  uma variação no ângulo do feixe em relação à amostra é acompanhada por uma variação no ângulo do detector em relação à amostra, de forma que ambos tenham o mesmo ângulo  $\Theta$  quanto à superfície e ângulo  $2\Theta$  entre si, o que define o vetor de difração sempre perpendicular ao topo da amostra. Na geometria com baixo ângulo de incidência, o ângulo entre o feixe e a amostra é baixo (entre  $0,3^\circ$  e  $3^\circ$ ) e é mantido constante, e a varredura é feita pelo movimento angular somente do detector. Desta forma, são evitados dois problemas em relação a difração convencional para filmes finos: a área analisada fica restrita a um volume muito menor, mais próximo da superfície, e o sinal baixo de alguns picos é intensificado. Isto ocorre por que na incidência de baixo ângulo o vetor de difração é móvel, e haverá reflexão de planos que não são paralelos à superfície nem entre si (Hauk, 1997).

O princípio do uso desta configuração para medição de tensões residuais tem semelhança com o da geometria convencional. Porém, enquanto na geometria de Bragg-Brentano é avaliado o deslocamento do pico quanto ao ângulo  $\psi$  e a partir daí calculada a deformação na rede, no método de *grazing incidence* varre todo o espectro de radiação e utiliza o deslocamento de vários picos, com diferentes orientações cristalográficas, das suas posições originais sem tensão. Nesta configuração, a tensão residual é obtida pela fórmula

$$\sigma = \frac{mE}{1-\nu} \frac{1}{a_0} \quad (37)$$

onde  $m$  é o coeficiente angular da reta obtida na plotagem entre o parâmetro de rede afetado pela tensão e  $\sin^2\psi$ , que neste caso é o igual a  $\Theta$ - $\alpha$ , e  $a_0$  é o parâmetro de rede original.

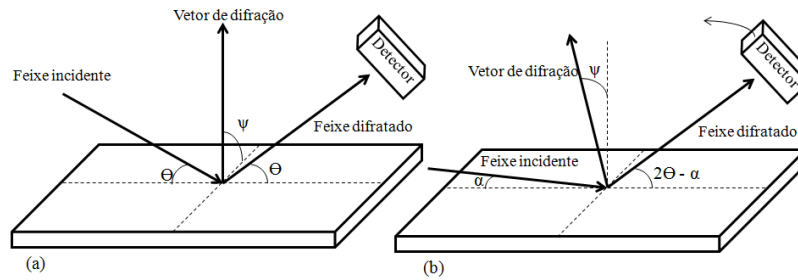


Figura 30: (a) Geometria Bragg-Brentano (b) Geometria da difração de raios X de baixo ângulo

Foi utilizada radiação de cobre, ângulo de incidência  $\alpha = 2^\circ$  e uma faixa de varredura  $2\Theta$  de  $30^\circ$  até  $150^\circ$ .

### 3.4. Comportamento das superfícies

#### 3.4.1. Ensaios de desgaste

Para avaliação da resistência ao desgaste foi utilizado um tribômetro do tipo pino-disco. Este ensaio é regulamentado pela norma ASTM G99 - 05(2010). O corpo de prova é um disco do material em teste; este disco realiza movimento rotatório em contato com o pino, que exerce carga sob a superfície e imprime nela uma trilha de desgaste (Figura 31). Durante a realização do ensaio, uma célula de carga mede a força no sentido horizontal no braço de apoio do pino, fornecendo o valor do coeficiente de atrito entre o pino e o disco em movimento. O resultado do ensaio é expresso como a taxa de desgaste  $k$ , que é dada pela equação de Archad:

$$k = \frac{\Delta V}{F_N * L} \quad (38)$$

onde  $\Delta V$  é o volume desgastado em  $\text{mm}^3$ ,  $F_N$  é a força normal aplicada e  $L$  é a distância de deslizamento total do ensaio. Para calcular o volume desgastado, a trilha foi medida com um perfilômetro. Como ponto de contato entre o corpo de prova e o pino, foi utilizada uma esfera de alumina de 6 mm de diâmetro. Foram feitas duas trilhas de desgaste para cada condição de amostra: uma com diâmetro de 10 mm e distância total percorrida de 300 m e outra com diâmetro de 16 mm e distância total de 900 m. Em ambas utilizou-se a rotação máxima do equipamento de 400 RPM, o que equivale a uma velocidade linear de 0,21m/s para a trilha interna e 0,33m/s para a trilha externa. Em ambas as trilhas a carga aplicada no pino foi de 10N.

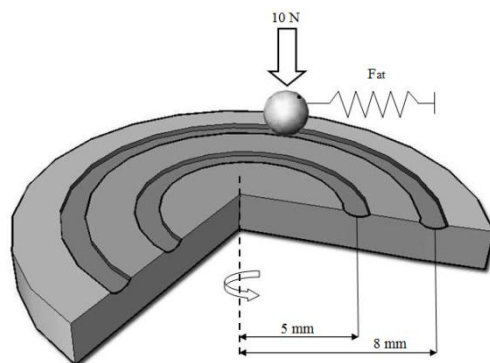


Figura 31: Desenho esquemático do ensaio pino-disco

### 3.4.2. Ensaio de indentação Vickers

Uma análise comparativa da tenacidade das superfícies foi realizada com uso de indentações Vickers. Este método é bastante empregado para materiais frágeis totalmente cerâmicos, porém, recentemente passou a ser utilizado também na avaliação de filmes finos (Nolan, Leskovsek, & Jenko, 2001). A comparação foi feita observando-se em que carga ocorria a transição de trincas circunferenciais para trincas de Palmqvist. Trincas de Palmqvist são trincas pouco profundas e que emanam dos cantos da indentação, com origem na superfície. As trincas circunferenciais têm formação subsuperficial e se estendem em profundidade de maneira semicircular na superfície.

As indentações foram feitas com uso de um durômetro com indentador Vickers, com as cargas de 250, 187,5, 150, 125, 100, 60, 50, 40 e 30 kgf. A observação das trincas foi feita na ordem decrescente das cargas, e se considerou como a carga de transição a última carga em que se observaram trincas circunferenciais. Comparativamente, quanto maior esta carga menor é a susceptibilidade a fratura, logo, mais tenaz é a superfície.

### 3.4.3. Ensaio de indentação Rockwell

O procedimento adotado neste ensaio foi o da norma VDI 3198. O ensaio consiste na comparação entre uma indentação Rockwell A (60 kgf) feita na amostra e um padrão presente na norma. O padrão apresenta seis classes, e considera a coesão entre revestimento/substrato adequada para os padrões de formação de trincas de HF1 até HF4. Nos padrões HF5 e HF6, os revestimentos são considerados impróprios para uso.

É pertinente ressaltar que a adesão propriamente dita é uma propriedade muito difícil de determinar quantitativamente, por ser influenciada por uma série de propriedades dos materiais e sistemas compósitos. Assim, o resultado deste teste possui caráter



comparativo dentro de sistemas semelhantes, e no caso deste estudo, revela principalmente o suporte que o substrato fornece ao revestimento (*bearing capacity*).

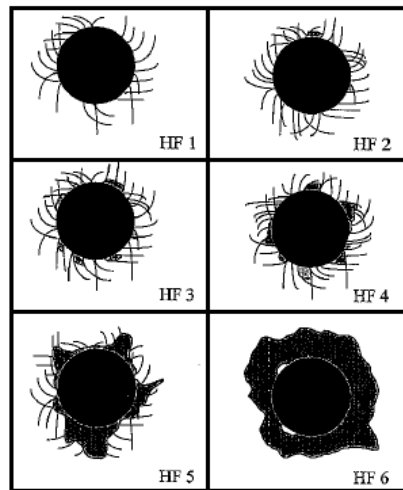


Figura 32: Padrão de comparação da norma VDI 3198. As linhas representam trincas, e as áreas escuras, zonas delaminadas (Verein Deutscher Ingenieure, 1992).

### 3.5. Teste industrial

A aplicação em campo dos objetos deste estudo foi realizado na empresa Screw Indústria Metal Mecânica Ltda. A empresa fabrica componentes utilizados em equipamentos agrícolas, e é líder nacional na produção de roscas transportadoras helicoidais. A ferramenta empregada foi um punção utilizado na perfuração de barras planas de aço AISI 1070 com 4,75 mm de espessura. As dimensões e uma ilustração do punção estão na figura 33.

Os punções foram fornecidos pela empresa, sendo manufaturados em aço comercial K360, temperados e revenidos. O aço K360 é um aço de composição química semelhante ao DIN X100CrMoV8-1-1, igualmente ledeburítico, com uma quantidade levemente superior de carbono e cromo, e acréscimo significativo de molibdênio. Também estão presentes pequenas quantidades de alumínio e nióbio, que visam incrementar a tenacidade e a resistência, e garantir a dureza a quente deste aço. A composição química do aço K360 está na tabela 8.

Tabela 8: composição química do aço K360 (% em massa)

C	Si	Mn	Cr	V	Mo
1,5	0,9	0,35	8,75	1,18	2,70

Os procedimentos e variáveis de processos empregados na nitretação a plasma e deposição de revestimentos foram exatamente os mesmos utilizados nas amostras do

restante do procedimento experimental. O único cuidado extra foi o jateamento com granalha das superfícies anterior à deposição de revestimentos, para eliminar defeitos e imperfeições superficiais provenientes da usinagem da superfície. Anéis cerâmicos foram utilizados para isolar o corpo do punção e nitretar apenas a superfície de trabalho. Uma imagem dos punções sendo nitretados a plasma está na figura 34.

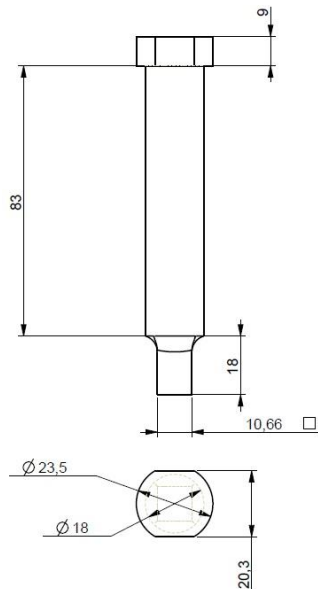


Figura 33: dimensões e desenho esquemático do punção

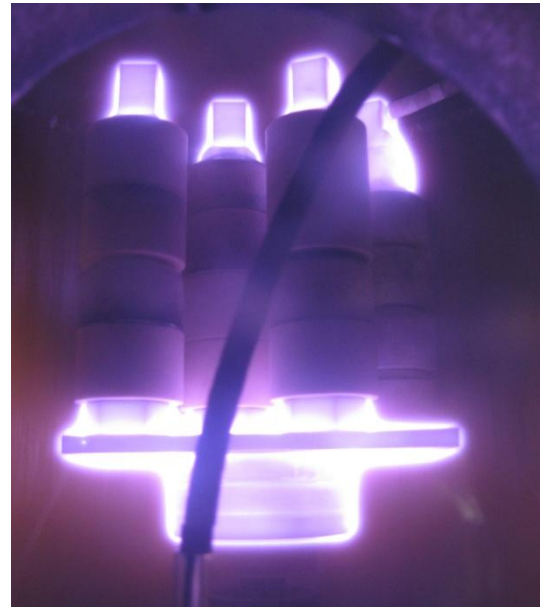


Figura 34: punções durante o processo de nitretação a plasma

Todos os punções em teste foram utilizados simultaneamente no equipamento, de forma que eles foram expostos ao mesmo número de ciclos. Antes da entrada em operação, foi necessária uma usinagem do topo dos punções, o que na indústria recebe a denominação de alívio. Isto visa formar uma ponta, que facilita o corte. O intervalo do teste foi o período entre duas paradas para manutenção da prensa, o que compreendeu um número de 700 ciclos. Após estes ciclos, os punções foram retirados para uma comparação entre as diferentes superfícies.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Alterações em características dos aços provocadas pela nitretação a plasma

Em primeiro lugar, a composição química das amostras sem tratamento foi avaliada por GDOES. As composições químicas obtidas estão na tabela 9:

Tabela 9: Composições químicas obtidas por GDOES (% em massa)

Aço	C	Cr	Mn	Si	Mo	V
AISI H13	0,387	4,900	0,326	0,935	1,214	0,871
DIN X100CrMoV 8-1-1	1,109	8,445	0,359	0,901	1,592	1,547

A principal alteração esperada na nitretação a plasma é o aumento da dureza, que traz consigo aumento na resistência da superfície. Isso por si só já propicia uma melhora na resistência ao desgaste, e no caso da aplicação posterior de revestimentos, espera-se que uma alta dureza na superfície que diminui gradualmente em direção ao núcleo irá proporcionar melhor sustentação e adesão destes no substrato. Para que isto fosse alcançado, o processo de nitretação buscou formar apenas uma zona de difusão, sem a presença de camada branca. As microestruturas antes e após a nitretação estão nas metalografias da Figura 35.

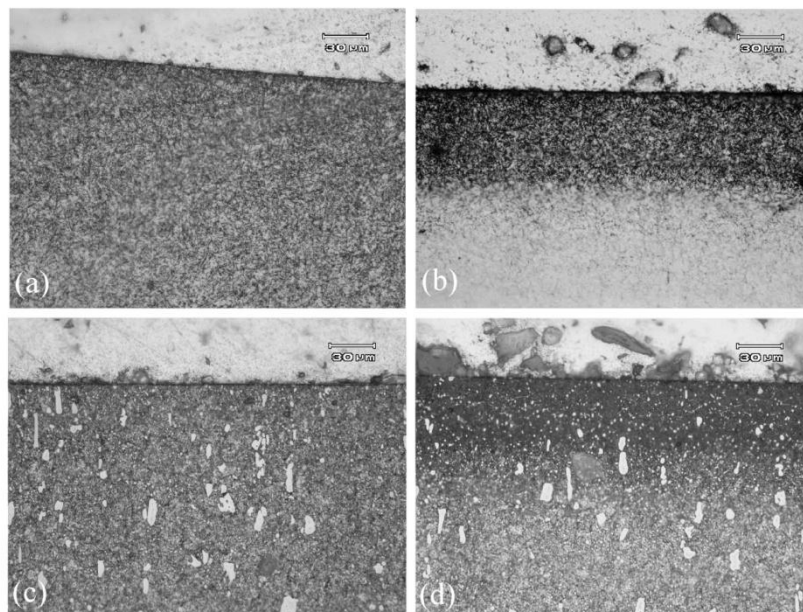


Figura 35: Metalografias (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV9-1-1 nitretado a plasma

Nestas imagens não se observa a camada branca, e a zona de difusão corresponde à área escurecida próxima à superfície.

O aumento esperado da dureza superficial provocado pela nitretação a plasma foi verificado nos perfis de microdureza. A dureza do AISI H13 aumentou aproximadamente 56%, passando do valor original em torno de 600 HV para 977 HV. O aço DIN X100CrMoV8-1-1 teve um acréscimo de aproximadamente 34%, partindo de uma dureza inicial de 800 HV para um máximo de 1183 HV. Pela análise das metalografias, a profundidade modificada foi de 90  $\mu\text{m}$  no DIN X100CrMoV8-1-1 e 120  $\mu\text{m}$  no AISI H13, o que está de acordo com os perfis de microdureza. Como a inserção de nitrogênio na superfície é um processo difusional, a profundidade da camada é relacionada com o tempo e temperatura de processo. O tipo e a quantidade de elementos de liga também afetam a profundidade, bem como a dureza obtida.

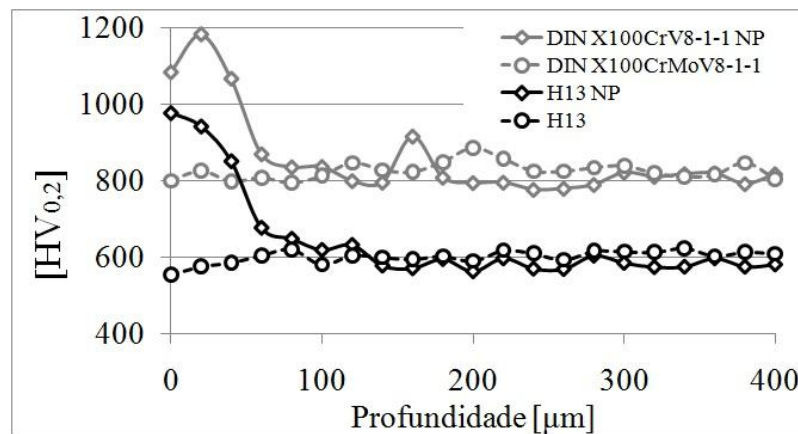


Figura 36: Perfis de microdureza

A análise de fases (Figura 37) revelou apenas a presença de nitretos do tipo  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) nas amostras nitretadas. A forte intensidade do pico do  $\text{Fe-}\alpha$  quando comparado aos picos dos nitretos demonstra que não houve a formação de camada branca, e o seu deslocamento lateral indica a presença de nitrogênio em solução sólida. É bastante aceito que a formação da camada branca em baixos potenciais de nitrogênio se inicia pela nucleação de  $\text{Fe}_4\text{N}$  na superfície. Logo, os nitretos detectados podem ser tanto precipitados na zona de difusão como os núcleos do início de uma camada de compostos que não completou sua formação. De fato, ao se observar no MEV o topo da camada nitretada (Figura 38), são visíveis pequenos pontos, que podem ser de nucleação como os mostrados na Figura 17, que ilustra o processo de formação da camada branca. Esta hipótese encontra

eco nos estudos de Hirsch ( (T. Hirsch, Hirsch, Clarke, & Rocha, 2007) e Skonieski (Skonieski, 2008).

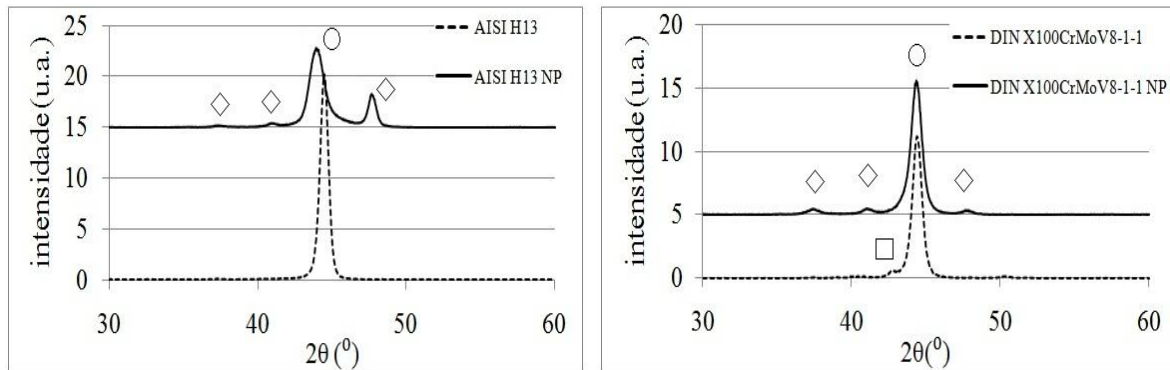


Figura 37: Análise de fases;  $\circ$  Fe- $\alpha$ ,  $\diamond$  Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ ) e CrN,  $\square$  Fe<sub>3</sub>C

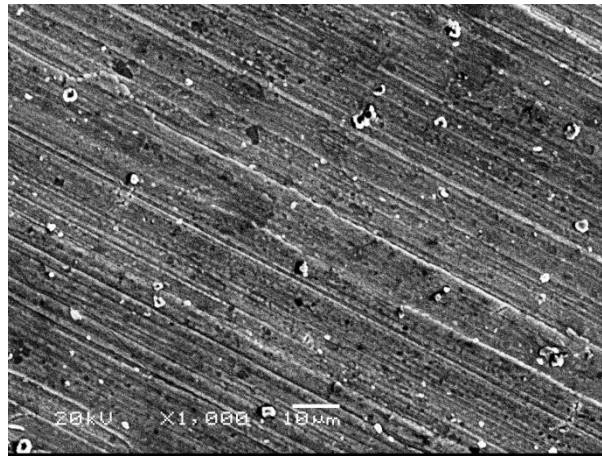


Figura 38: Imagem de topo de uma amostra de AISI H13 nitretado a plasma

Os perfis de concentração de nitrogênio das amostras nitretadas traçados por GDOES (Figura 39) estão de acordo com as metalografias, com os perfis de microdureza e com a análise de fases, já que mostra um máximo de concentração de nitrogênio próximo a superfície que decai gradualmente com a profundidade. A fração atômica de nitrogênio atinge um patamar de cerca de 8% no H13 que decai mais acentuadamente a partir de 50  $\mu\text{m}$ . No X100 CrMoV8-1-1 a concentração é mais alta próxima a superfície mas a queda é mais brusca, o que revela que neste aço a difusão do nitrogênio é limitada quando comparada a do H13.

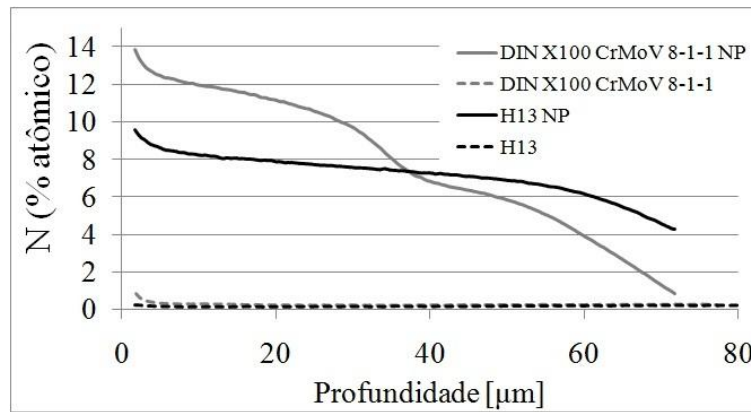


Figura 39: Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por GDOES

A análise das tensões residuais revelou que a inserção do nitrogênio na estrutura cristalina provocou um aumento significativo nas tensões residuais compressivas. Devido à baixa solubilidade do nitrogênio na matriz ferrítica, há formação de precipitados de  $Fe_4N$  na zona de difusão. A presença de elementos de liga irá modificar a composição destes nitretos, resultando em nitretos e carbonitretos dos elementos de liga. O aumento da tensão residual na zona de difusão está associado à deformação na rede cristalina provocada pelo nitrogênio em solução sólida na matriz ferrítica, pela precipitação de diferentes nitretos e pela diferença na contração volumétrica entre a matriz e os precipitados.

Além da formação de precipitados, a composição do aço também influencia o comportamento do nitrogênio. Uma presença alta de elementos que são fortes formadores de nitretos, como cromo, alumínio e titânio, resulta em uma dureza alta, e em tensões residuais elevadas (Totten, 2002). No entanto, como o nitrogênio fica retido por estes elementos, a difusão é diminuída e restringe a espessura da camada. Isto fica visível nas curvas de concentração de nitrogênio por GDOES, onde o aço com maior quantidade destes elementos teve uma menor difusão de nitrogênio para o seu interior.

A Tabela 10 ilustra a evolução das tensões residuais compressivas provocadas pela nitretação a plasma. Para o H13, a tensão residual atingiu 5,7 vezes o valor da condição anterior ao tratamento, e para o DIN X100CrMoV8-1-1 chegou a 3,8 vezes. O resultado é condizente com a relação encontrada no aumento da dureza superficial, já que as tensões residuais e a dureza costumam aumentar proporcionalmente.

Tabela 10: Tensões residuais

Amostra	Tensão residual (MPa)	Aumento
DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma	$-671 \pm 18$	3,8 vezes
DIN X100CrMoV8-1-1	$-176 \pm 17$	
AISI H13 nitretado a plasma	$-938 \pm 78$	5,7 vezes
AISI H13	$-164 \pm 9$	

A maior elevação porcentual atingida pelo H13 pode ser explicada pela forma como os elementos de liga e o carbono estão distribuídos nos dois aços. No H13, a maior parte deles está presente em solução sólida ou com uma dispersão muito fina, o que não os torna visíveis nas metalografias. Já o DIN X100CrMoV8-1-1 possui macrocarbonetos primários, claramente visíveis, que concentram o carbono e elementos de liga em pontos localizados e possuem certa estabilidade química. Assim, há uma maior proporção de elementos de liga disponíveis no H13 para combinar-se com o nitrogênio e o ferro para formar precipitados coerentes com a rede cristalina de forma finamente dispersa, o que provoca distorção na organização atômica do aço. Este mesmo mecanismo de distorção que aumenta a dureza é o responsável pelo aumento das tensões residuais, o que faz com que um aumento acompanhe o outro. Mesmo assim, como a concentração de elementos de liga e carbono é significativamente maior no aço para trabalho a frio, o valor absoluto da dureza é mais alto, embora haja uma menor diferença na deformação no interior da rede cristalina entre amostras nitretadas e não-nitretadas.

Como esperado (Podgornik, Vizintin, & Leskovsek, 1998) (Lee & Park, 2007), a nitretação a plasma provocou aumento na rugosidade nos dois parâmetros avaliados, Ra e Rz. Os valores estão no gráfico da figura 40. O aumento da rugosidade é atribuído ao processo de sputtering, que é o desarranjo e ejeção de átomos da superfície provocados pelo choque de partículas energéticas. Misturas gasosas com baixo teor de nitrogênio, como a utilizada nas nitretações deste estudo, provocam maior aumento na rugosidade que misturas mais ricas em N<sub>2</sub>: isto pode ser atribuído a uma alta taxa de *sputtering* químico do plasma de hidrogênio e por um incremento na voltagem de descarga.

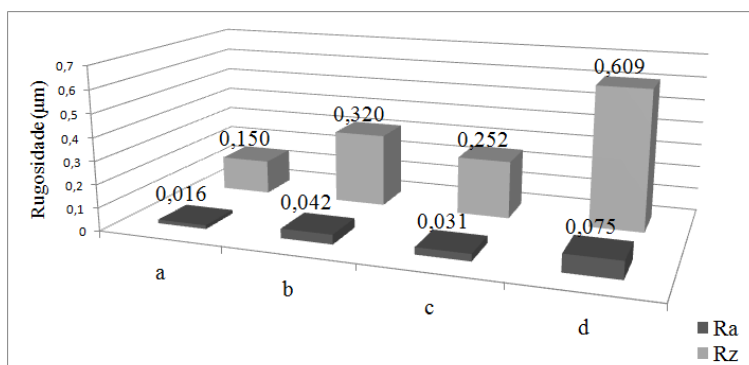


Figura 40: Medições da rugosidade; (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

## 4.2. Revestimentos

Nesta etapa, serão apresentados separadamente dados e características físicas e químicas dos revestimentos de TiCN e AlCrN. Como o propósito desta pesquisa é fazer uma análise comparativa entre as diferentes condições superficiais, mesmo que em um primeiro momento os dados sejam apresentados separados, eles serão analisados em conjunto nos itens sobre o comportamento das superfícies.

### 4.2.1. TiCN

#### 4.2.1.1. GDOES: Composição química, espessura, parâmetro de rede e coeficiente de Poisson

A composição química verificada nos quatro substratos diferentes em que o TiCN foi depositado é bastante semelhante: a única diferença marcante é a fração de nitrogênio na interface e no substrato das amostras nitretadas, como fica visível na Figura 41.



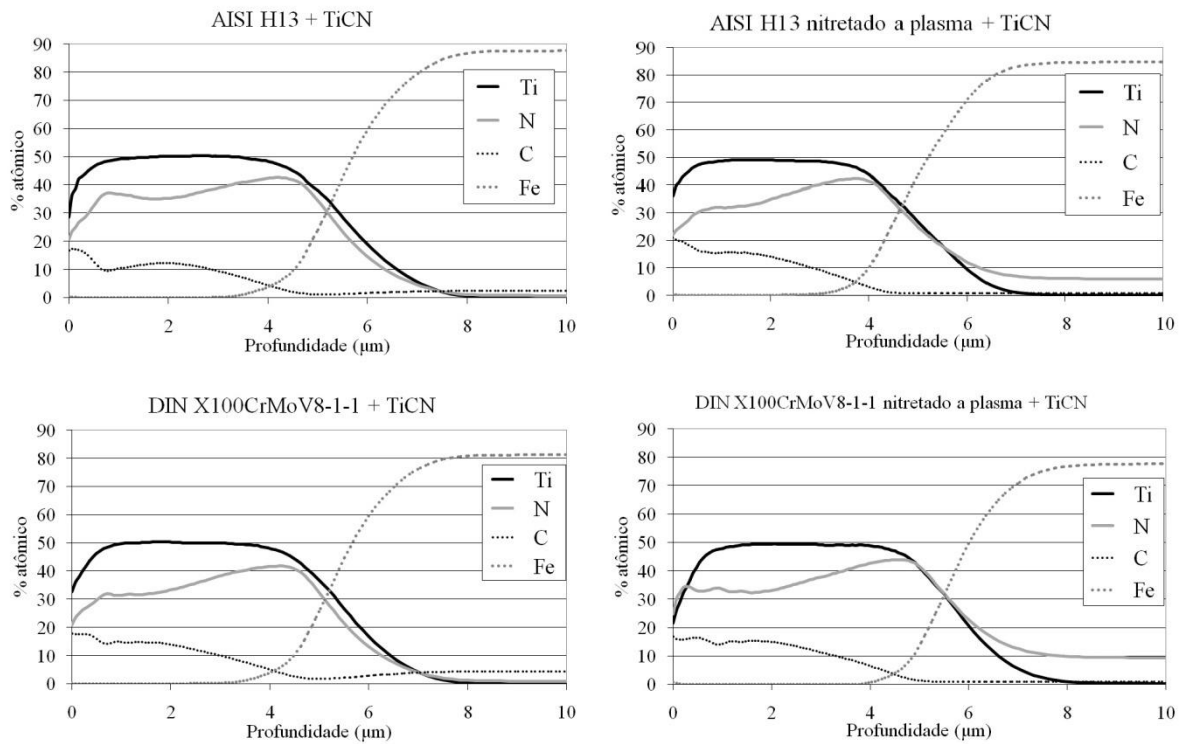


Figura 41: Perfis de concentração do TiCN pela profundidade nos diferentes substratos

A espessura dos revestimentos (Figura 42) foi calculada em função da concentração de titânio conforme o procedimento descrito em 3.3.4.2. O cálculo das concentrações médias foi então feito entre 1 e 4  $\mu\text{m}$  de profundidade, já que esta faixa abrange apenas o revestimento. Para todos os filmes a concentração de titânio ficou em torno de 50%, a de carbono em torno de 11% e a de nitrogênio em torno de 36%. Com as frações de cada elemento, obteve-se a fração de TiC e TiN, e de posse destas frações calculou-se o parâmetro de rede e o coeficiente de Poisson. Os resultados estão na Tabela 11.

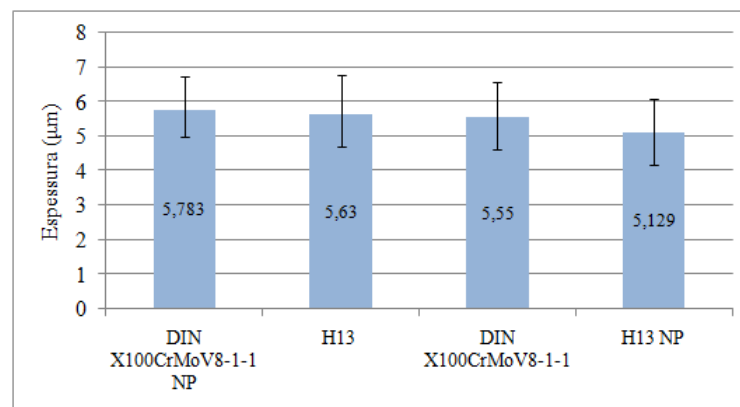


Figura 42: Espessura do filme de TiCN em diferentes substratos, em ordem decrescente

Tabela 11: Parâmetros do TiCN obtidos por GDOES

Substrato	% at. TiC	% at. TiN	Parâmetro de rede (nm)	Coef. de Poisson
AISI H13	20,050	79,132	4,260	0,1856
AISI H13 nitretado a plasma	22,137	76,221	4,262	0,1851
DIN X100CrMoV8-1-1	24,098	74,986	4,263	0,1749
DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma	24,585	75,075	4,264	0,1847

#### 4.2.1.2. Análise de fases

A análise de fases por difração de raios X não mostrou diferença entre os revestimentos de TiCN de cada substrato. As fases identificadas foram o nitreto e o carbeto de titânio; devido a sua estrutura muito semelhante, picos referentes a uma mesma orientação cristalográfica normalmente aparecem como um só. No gráfico da Figura 43, estes picos estão identificados como TiCN, embora se refiram a picos do TiC e do TiN sobrepostos. O pico da direção [111] teve intensidade muito pronunciada na comparação com os demais picos, o que é um indicativo de orientação preferencial do filme.

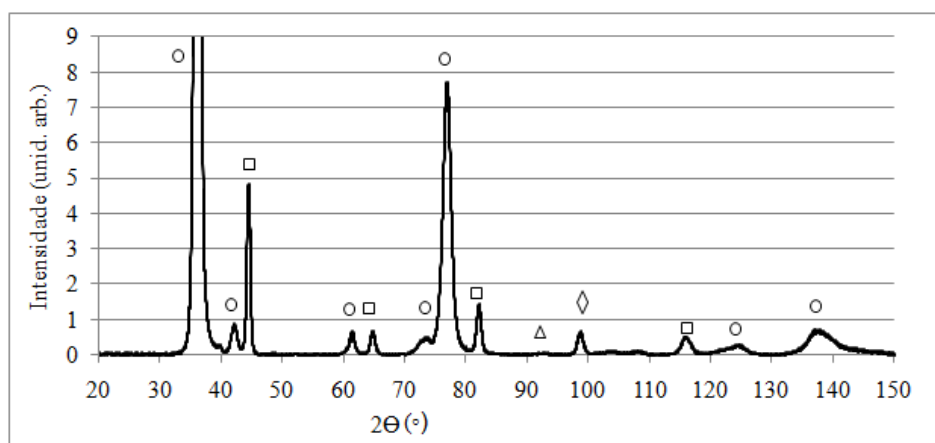


Figura 43: Difração do filme de TiCN em uma amostra de AISI H13; ○ TiCN  
□ Fe- $\alpha$  (substrato) ◇ TiC Δ TiN

### 4.2.1.3. Ultramicrodureza

O valor da dureza medida na superfície não foi afetado pelo substrato, já que em todos eles os valores foram bastante próximos. O valor da dureza em cada condição e o módulo de elasticidade calculado conforme descrito em 3.3.3. estão na Tabela 12.

Tabela 12: Dureza e módulo de elasticidade do TiCN

Substrato do TiCN	Ultramicrodureza (HV)	Módulo de elasticidade (GPa)
AISI H13	$3085 \pm 590$	$349 \pm 48$
AISI H13 nitretado a plasma	$3114 \pm 506$	$337 \pm 28$
DIN X100CrMoV8-1-1	$3196 \pm 388$	$348 \pm 26$
DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma	$3048 \pm 510$	$353 \pm 35$

### 4.2.1.4. Tensões residuais

O cálculo das tensões residuais foi feito substituindo os valores do parâmetro de rede, do coeficiente de Poisson obtidos a partir da concentração (seção 4.2.2.1.), e do módulo de elasticidade na equação 37.

Os resultados demonstram que o aumento nas tensões residuais provocado pela nitretação a plasma nos substratos foi acompanhado pelas tensões residuais no filme de TiCN. Nos substratos sem revestimento, a diferença nas tensões com e sem nitretação a plasma foi de 774 MPa no H13 e de 495 MPa no DIN X100CrMoV8-1-1. Com a deposição de TiCN as diferenças foram menores, de 196 MPa no H13 e 361 MPa no DIN X100CrMoV8-1-1, mas o aumento provocado pela nitretação a plasma sozinha ainda ocorre.

Tabela 13: Tensões residuais superficiais no TiCN

Substrato do TiCN	AISI H13	AISI H13 nitretado a plasma	DIN X100CrMoV8-1-1	DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma
Tensão residual (MPa)	$-5617,6 \pm 31,2$	$-5813,2 \pm 36,4$	$-5415,5 \pm 23,7$	$-5776,9 \pm 26,5$

Porém, a maior contribuição da nitretação a plasma no que diz respeito às tensões residuais é uma menor diferença entre as tensões presentes no substrato e no

revestimento. Mesmo que a tensão residual compressiva seja mais alta nos revestimentos depositados nos substratos nitretados, o gradiente entre eles ainda é menor que o existente entre o revestimento e o substrato não-nitretado. A diferença no gradiente substrato-revestimento é de 153 MPa entre uma amostra nitretada e uma não-nitretada de DIN X100CrMoV8-1-1 e de 1110 MPa no AISI H13. Isto colabora para a adesão e integridade do revestimento nas amostras previamente nitretadas.

#### 4.2.1.5. Rugosidade

A rugosidade da superfície com o filme de TiCN é bem mais elevada que a do substrato onde foi depositada. Não foi possível estabelecer uma relação entre a rugosidade do filme e a do substrato, uma vez que a relação de aumento na rugosidade provocada pela nitretação a plasma nos substratos não foi encontrada. Isto sugere que, como a espessura do filme é consideravelmente maior que Ra e Rz dos substratos, a topografia do filme se sobrepõe a da superfície onde foi depositada e características do próprio filme passam a ser mais relevantes. Isto resulta em um aumento considerável da rugosidade, pois o filme possui uma topografia irregular formada durante o processo de deposição.

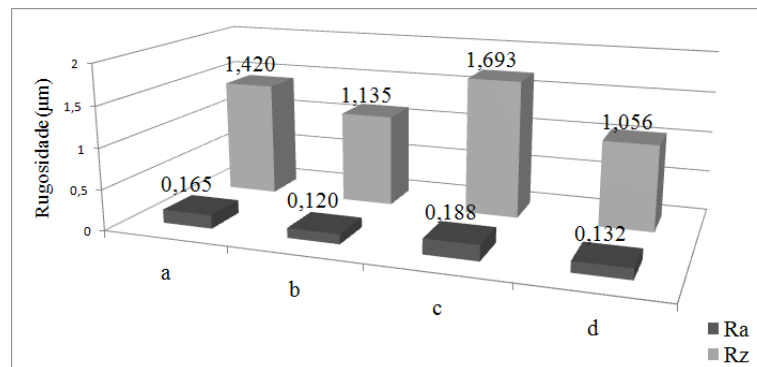


Figura 44: Rugosidade do TiCN em diferentes substratos (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

#### 4.2.1.6. Microscopia

As figuras mostram uma visão transversal do filme de TiCN depositado em uma amostra nitretada a plasma de DIN X100CrMoV8-1-1 e uma imagem de topo obtida por MEV desta mesma amostra. Nota-se que há poros na superfície; este tipo de porosidade é o resultado do desprendimento de macropartículas de titânio que se formam durante o processo de deposição do revestimento.

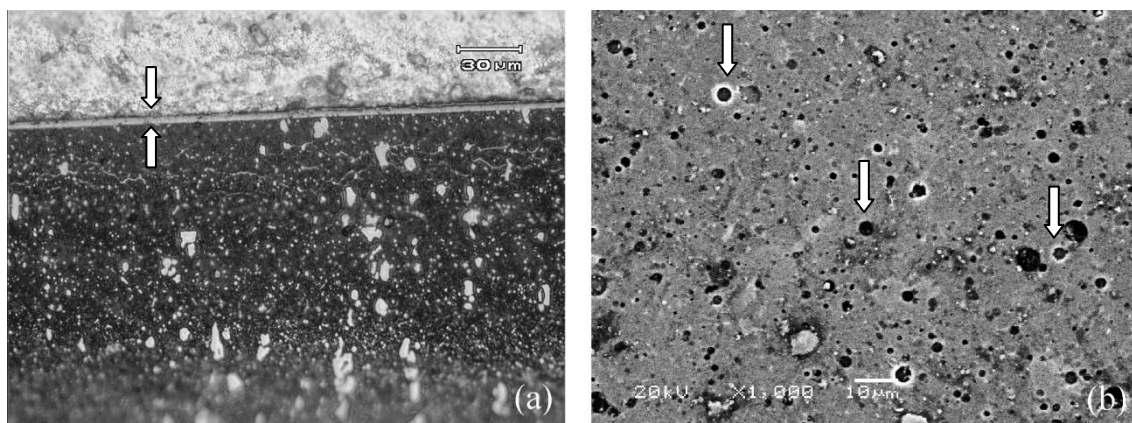


Figura 45: Imagens do filme de TiCN (a) transversal, setas indicam o filme (b) topo, setas indicam os poros

## 4.2.2. AlCrN

### 4.2.2.1. GDOES: composição química e espessura

Como no TiCN, o substrato não teve influência significativa na composição química dos revestimentos de AlCrN. Nota-se, no entanto, uma pequena variação entre os filmes depositados no H13 e no DIN X100CrMoV8-1-1. No H13, a porcentagem atômica de nitrogênio está mais próxima de 60%, e no aço para trabalho a frio está mais próxima de 70%. Esta variação é compensada pelo nitrogênio, que está presente em uma quantidade um pouco maior nas amostras com menor teor de alumínio. Generalizando, os revestimentos obtidos apresentaram em torno de 65% de alumínio, 25% de cromo e 10% de nitrogênio. Os perfis da concentração de alumínio, cromo, nitrogênio e ferro em função da profundidade obtidos por GDOES estão na figura 46.

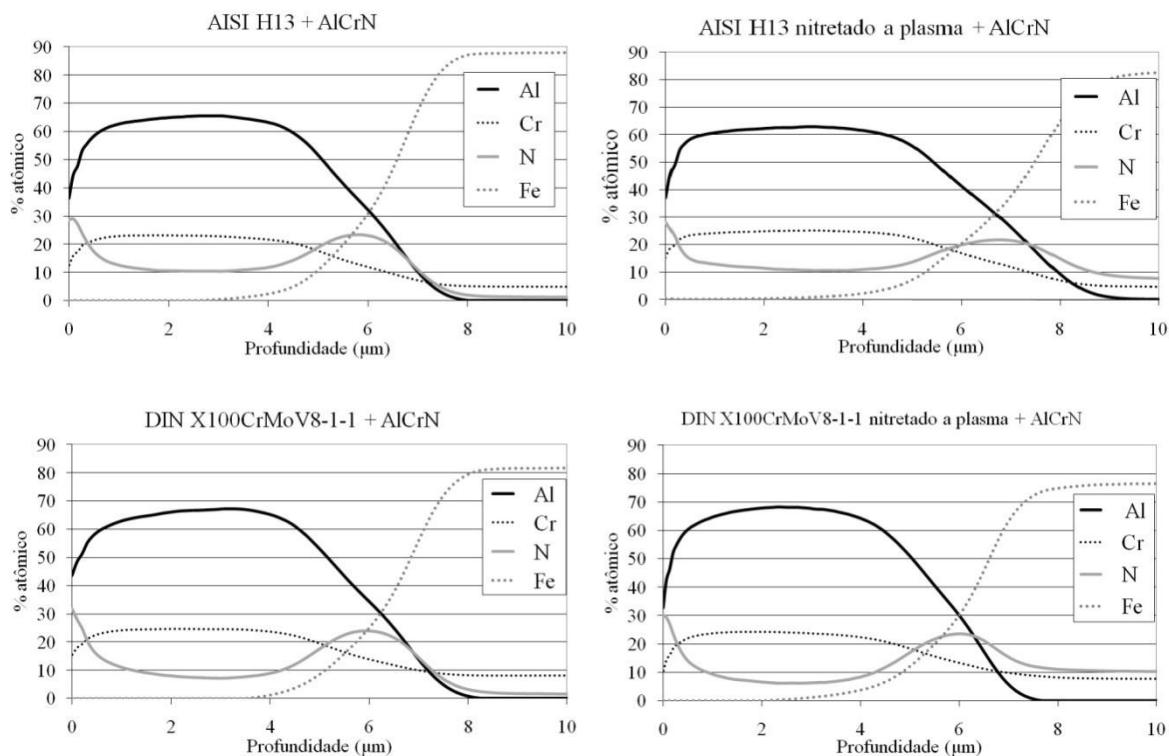


Figura 46: Perfis de concentração do AlCrN pela profundidade nos diferentes substratos

A espessura calculada em função da concentração máxima de alumínio está na Figura 47. A espessura do filme é em torno de 6 μm em todos os substratos.

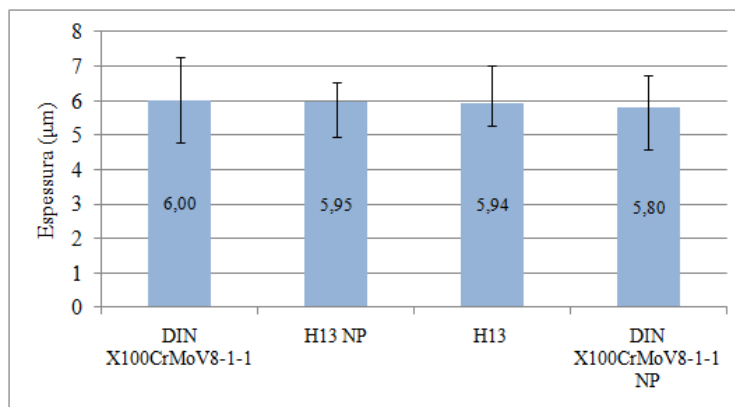


Figura 47: Espessura do filme de AlCrN em diferentes substratos, em ordem decrescente.

#### 4.2.2.2. Análise de fases

O espectro obtido na difração de raios X dos revestimentos de AlCrN foi idêntico em todas as superfícies. Não houve, portanto, influência do substrato nas fases presentes no revestimento. A fase do AlN hexagonal compacta, apontada como

fragilizante, não foi identificada. Isto vai de acordo com as composições químicas observadas na Figura 46: esta fase é encontrada em frações atômicas de alumínio acima de 71%, o que não foi atingido em nenhuma das amostras. Os picos correspondentes a cada fase estão na Figura 49.

A faixa do ângulo  $2\theta$  entre  $35^\circ$  e  $45^\circ$  é a utilizada na literatura (Reiter, Derflinger, Hanselmann, Bachmann, & Sartory, 2005) para diferenciar entre a fase cúbica e a hexagonal compacta. Também é nesta faixa que se diferencia entre a predominância da fase cúbica de AlN ou de CrN. Na Figura 49 está representada esta faixa; os picos demonstram a predominância de AlN, pois os picos experimentais estão deslocados para ângulos mais próximos dos deste nitreto. O pico do plano AlN(002) é o correspondente à fase hexagonal, e não foi detectado nas análises realizadas.

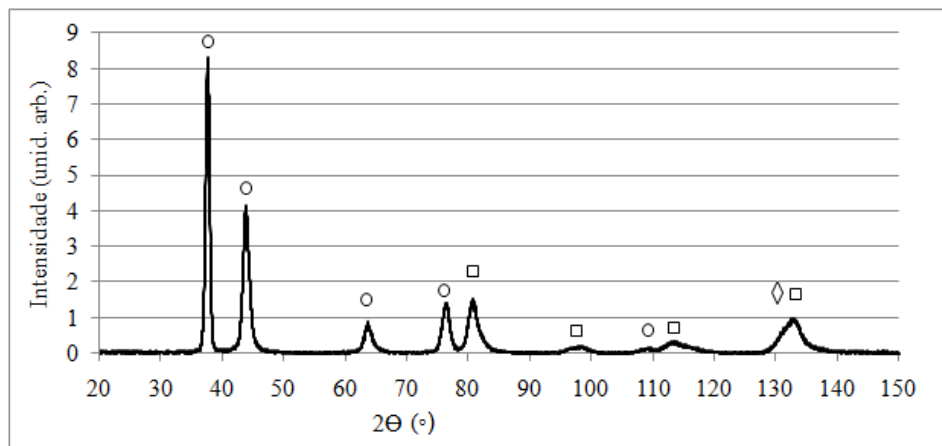


Figura 48: Difração do filme de AlCrN em uma amostra de DIN X100CrMoV8-1-1;  $\circ$  AlCrN  $\square$  Fe- $\alpha$  (substrato)  $\diamond$  CrN

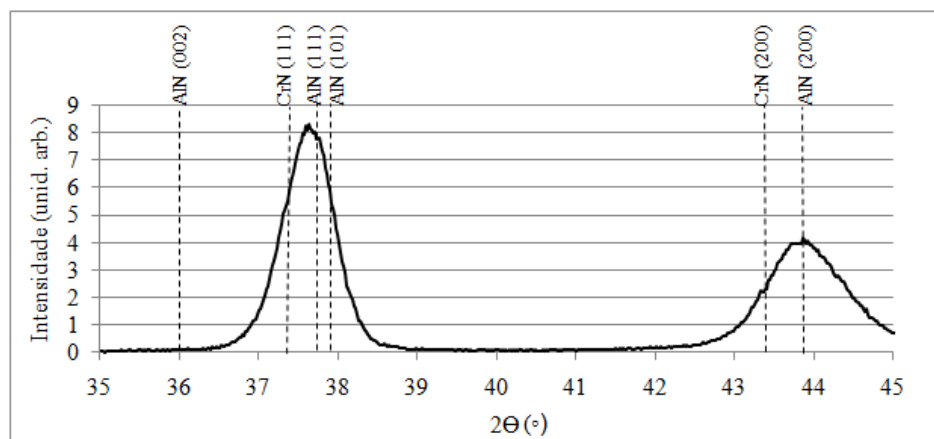


Figura 49: Faixa característica para identificação de fases do AlCrN

### 4.2.2.3. Ultramicrodureza

Tabela 14: Dureza e módulo de elasticidade do AlCrN

Substrato do AlCrN	Ultramicrodureza (HV)	Módulo de elasticidade (GPa)
AISI H13	2706 ± 739	338 ± 57
AISI H13 nitretado a plasma	2840 ± 725	357 ± 63
DIN X100CrMoV8-1-1	3005 ± 777	374 ± 65
DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma	3061 ± 474	384 ± 52

Os valores de dureza obtidos para os filmes de AlCrN foram mais baixos que os observados nos filmes de TiCN. Já o módulo de elasticidade teve valores um pouco mais elevados. No entanto, esta comparação deve ser feita com cautela, já que a precisão destas medidas, dada pelo erro para mais e para menos, abrange uma faixa considerável de valores.

### 4.2.2.4. Tensões residuais

As tensões residuais dos filmes de AlCrN foram calculadas conforme descrito no item 3.3.7.1., com uso do método  $\text{sen}^2\psi$ . Na comparação com o revestimento de TiCN, este foi o aspecto dos materiais que apresentou maior diferença, sendo inferior no AlCrN em torno de 1 GPa de tensão residual compressiva. Os valores estão de acordo com os encontrados na literatura (Reiter, Derflinger, Hanselmann, Bachmann, & Sartory, 2005).

Ao contrário do filme de TiCN, não foi possível estabelecer uma relação entre as tensões residuais no substrato pré-deposição e as presentes no filme. Apesar da tendência de as tensões do filme acompanharem as do substrato ter sido verificada no DIN X100CrMoV8-1-1, o mesmo não ocorreu no AISI H13. Logo, não é possível afirmar que a deposição em um substrato mais tensionado resulte em tensões mais elevadas no filme de AlCrN.

Tabela 15: Tensões residuais superficiais no AlCrN

Substrato do AlCrN	AISI H13		DIN	
	AISI H13	nitretado a plasma	DIN X100CrMoV8-1-1	DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma
Tensão residual (MPa)	-4760 ± 137	-4354 ± 208	-4494 ± 218	-4836 ± 83



O mesmo efeito benéfico da nitretação a plasma em diminuir o gradiente de tensões residuais encontrado no TiCN também é verdadeiro para o revestimento de AlCrN. No AISI H13, a diferença no gradiente substrato-revestimento entre uma amostra nitretada e uma não-nitretada é de 508 MPa. No DIN X100CrMoV8-1-1 esta diferença é de -133 MPa.

#### 4.2.2.5. Rugosidade

Não foi encontrada uma relação entre a rugosidade do substrato onde o filme de AlCrN foi depositado e a rugosidade do próprio filme. A provável explicação para isto é a mesma dada para o filme de TiCN: a topografia do filme sobrepõe-se a do substrato, e como o filme possui uma topografia irregular formada durante o processo de deposição, a rugosidade aumenta significativamente.

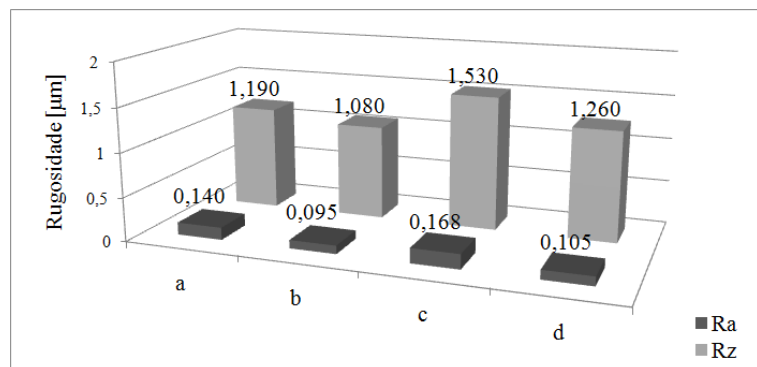


Figura 50: Rugosidade do AlCrN em diferentes substratos (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

Os parâmetros Ra e Rz do AlCrN são consideravelmente maiores que o das superfícies sem deposição de revestimentos, e possuem valores semelhantes ao do filme de TiCN, embora levemente inferiores. O único parâmetro mais elevado no AlCrN foi Rz no substrato de DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma – 1,26 µm contra 1,056 µm no TiCN no mesmo substrato. Os valores da rugosidade estão na Figura 50.

#### 4.2.2.6. Microscopia

A Figura 51 (a) mostra uma metalografia da seção transversal de uma amostra de DIN X100CrMoV8-1-1 nitretada a plasma com o filme de AlCrN depositado. A figura 51 (b) é uma imagem obtida por MEV do topo da amostra, o que corresponde a superfície do

nitreto de cromo-alumínio. A superfície apresenta porosidade, embora em menor quantidade e tamanho que no filme de TiCN.

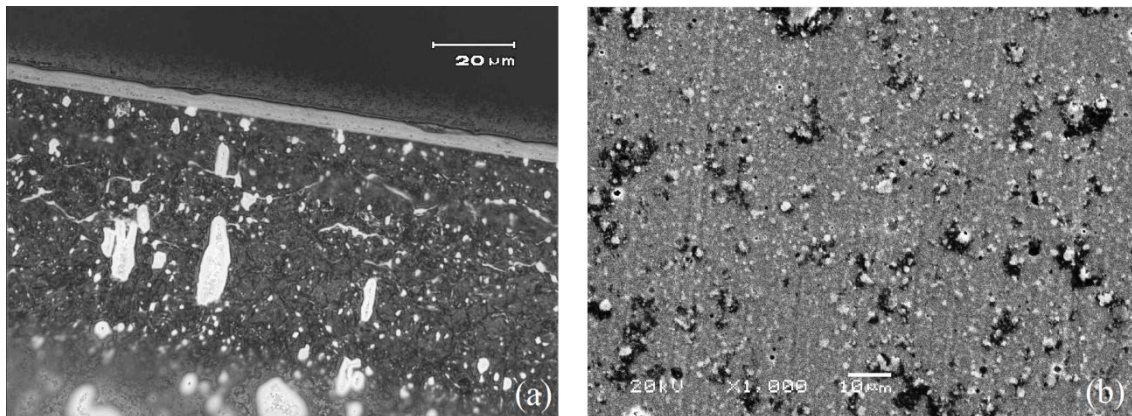


Figura 51: Imagens do filme de AlCrN (a) transversal (b) topo

### 4.3. Comportamento das superfícies

Os ensaios desta seção buscam avaliar as superfícies quanto à adesão, tenacidade e resistência ao desgaste, fatores-chave para sua aplicação como revestimentos protetores.

O tipo de contato e carregamento difere nestes ensaios. Os ensaios de adesão e tenacidade são realizados com uso de uma carga estática e pontual, enquanto o carregamento nos ensaios de desgaste é feito na condição deslizante.

O objetivo destes ensaios foi verificar o comportamento das superfícies estudadas tendo em vista o tipo de esforço a que seriam submetidas em uma aplicação industrial real. Além disso, os dados e propriedades avaliados na caracterização das superfícies foram relacionados com o comportamento mecânico e tribológico, em uma tentativa de observar como eles estão interligados.

#### 4.3.1. Ensaio de indentação Rockwell

Como descrito no item 3.4.3., o ensaio foi realizado conforme a norma VDI 3198. Além da indentação nas amostras revestidas, o ensaio também foi realizado nas amostras sem revestimento. Embora seja mais comumente utilizado para avaliação da adesão de revestimentos, este mesmo procedimento também pode ser utilizado na avaliação de superfícies nitretadas a plasma, através da observação da morfologia das trincas.

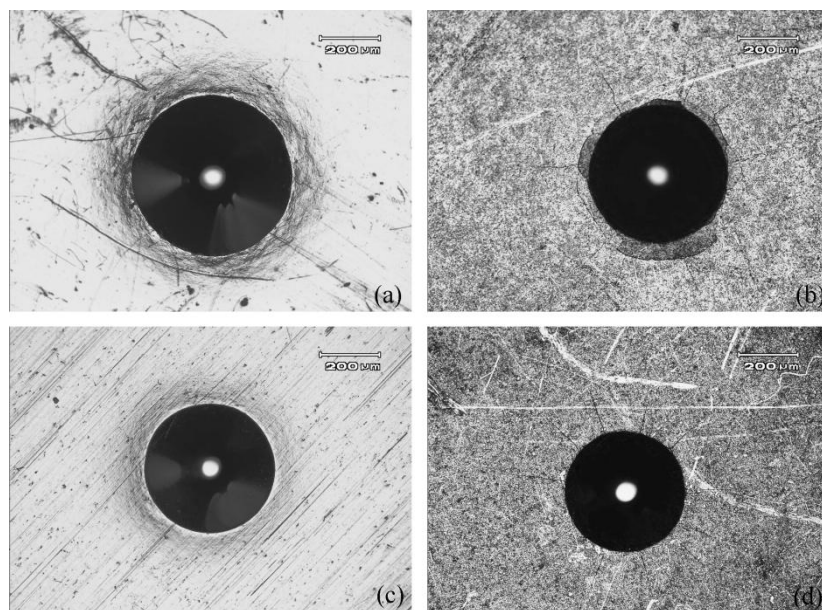


Figura 52: Indentações em (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

O comportamento da superfície nos aços sem revestimento quanto ao surgimento de trincas estudado por indentações Rockwell (Figura 52) é diferente nos dois aços na condição nitretada, e é o mesmo (sem trincas) na ausência de tratamento. No aço DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma foram observadas apenas trincas radiais; no H13, além das trincas radiais, foram observadas trincas circunferenciais. Os dois tipos de trincas possuem origens diferentes. As trincas radiais formam-se a partir da superfície, e as circunferenciais têm início abaixo dela, o que indica que há diferença suficiente entre o comportamento elastoplástico de duas regiões distintas – no caso, a zona afetada pela nitretação e a zona não-afetada abaixo dela – para que ocorra fratura.

Nas superfícies revestidas com TiCN (Figura 53), a melhora na coesão proporcionada pela nitretação a plasma é claramente visível. Nas amostras sem nitretação prévia, observam-se trincas que interseccionam-se e que resultam em falha do revestimento. A exposição do substrato ocorre de forma pouco pronunciada, apenas nas extremidades das falhas, que se distribuem radialmente na indentações (Figura 53 a e c). Não há lascamento (*spalling*) do revestimento.

Comparando com o padrão da norma, as superfícies sem nitretação prévia à deposição de TiCN podem ser classificadas como HF3, dentro do aceitável. As amostras previamente nitretadas são classificadas como HF1: as trincas existentes são em pequena quantidade, não cruzam entre si e não há indício de descolamento do revestimento.

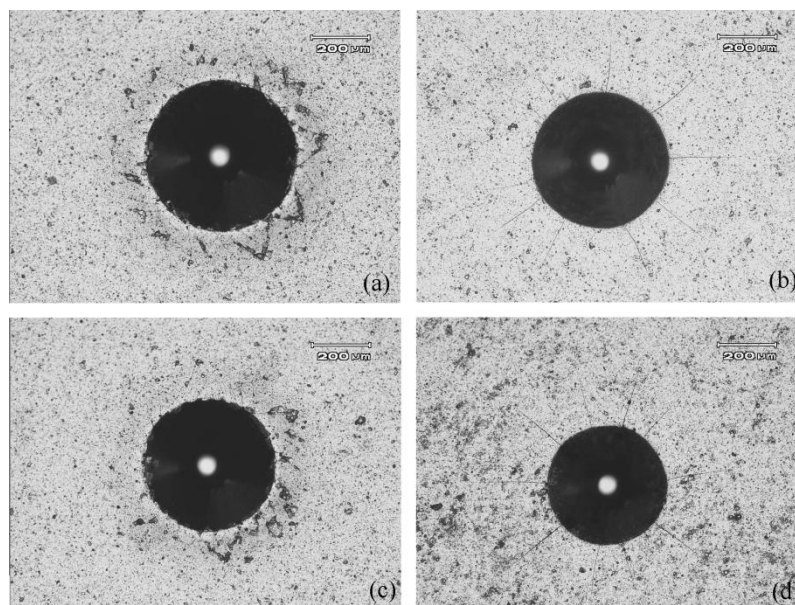


Figura 53: Teste de adesão do TiCN nos substratos (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

O comportamento das superfícies revestidas com AlCrN (Figura 54) também apresentou melhora com a nitretação a plasma prévia. No entanto, a morfologia das trincas foi diferente. No AISI H13 sem nitretação houve falha pronunciada no revestimento ao redor da indentação, indicando que o revestimento não acompanhou a deformação plástica do substrato abaixo dele (padrão HF3, já que não há *spalling*). No DIN X100CrMoV8-1-1 não-nitretado, além do defeito mais visível (quadrante superior esquerdo da Figura 54 c), há uma grande quantidade de trincas, de extensão muito reduzida, o que dificulta até mesmo sua observação. Estas trincas reproduzem em uma escala muito menor a falha maior, já que nem todas são paralelas entre si e apresentam fratura ao redor da indentação. Este modo de fratura não é visualmente semelhante às do padrão da norma; no entanto, ela foi classificada como de classe HF3, por apresentar uma falha claramente visível e falhas que, mesmo com dimensões reduzidas, se assemelham as desta classe. Nas amostras nitretadas, as trincas são ainda menos visíveis que no TiCN, o que as coloca na classe HF1.

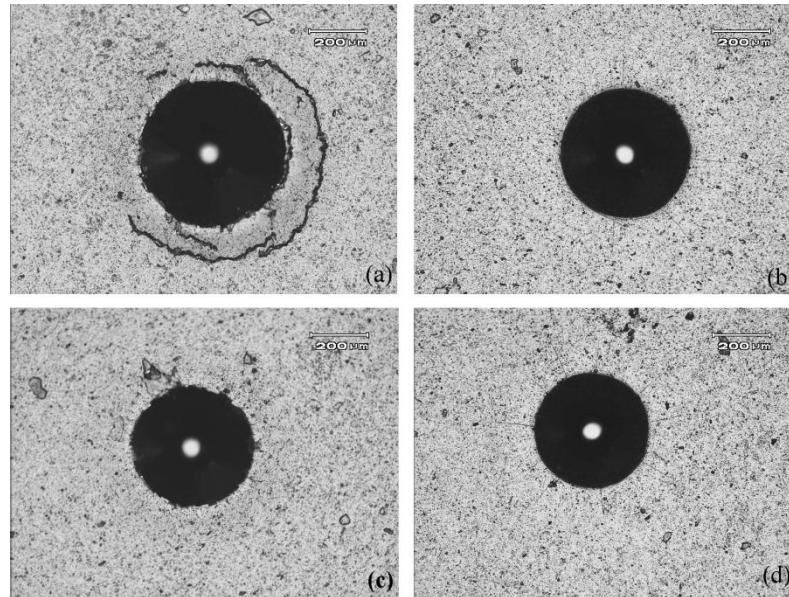


Figura 54: Teste de adesão do AlCrN nos substratos (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

Estes resultados possuem relação com a dureza e a deformação do substrato. As superfícies nitretadas possuem uma dureza mais elevada, que diminui gradualmente em direção ao núcleo do aço. Assim, ele fornece um melhor apoio ao revestimento e elimina o que se chama “efeito de casca de ovo”, quando o revestimento, de natureza frágil, sofre fratura ao tentar acompanhar a deformação de um substrato mais macio. Nas amostras não-nitretadas este efeito é visível, e é mais pronunciado no H13, pois ele apresenta uma maior deformação por ser um aço de menor dureza que o DIN X100CrMoV8-1-1. Logo, a capacidade do substrato de fornecer suporte aos revestimentos foi incrementada com a nitretação a plasma.

#### 4.3.2. Ensaio de indentação Vickers

Os resultados do teste estão na Figura 55. Exemplos dos tipos de trincas observados estão na Figura 56. A tendência observada foi que a resistência ao trincamento das superfícies foi bastante influenciada pela condição desta antes da deposição dos revestimentos. Três grupos distintos foram observados: amostras que não foram nitretadas, amostras de DIN X100CrMoV8-1-1 nitretadas (com e sem revestimentos) e AISI H13 nitretado (também com e sem revestimentos).

As superfícies sem nenhum tipo de tratamento não apresentaram trincas circunferenciais mesmo com a carga máxima de 250 kgf. O mesmo ocorreu com os

revestimentos depositados sobre as superfícies sem tratamento: foram observadas apenas trincas de Palmqvist.

As amostras somente nitretadas apresentaram menor tenacidade quando comparadas com suas equivalentes sem nitretação e/ou revestidas. Como a nitretação a plasma provoca elevação da dureza na superfície, ela acaba criando também uma região menos dúctil, com maior propensão à fratura.

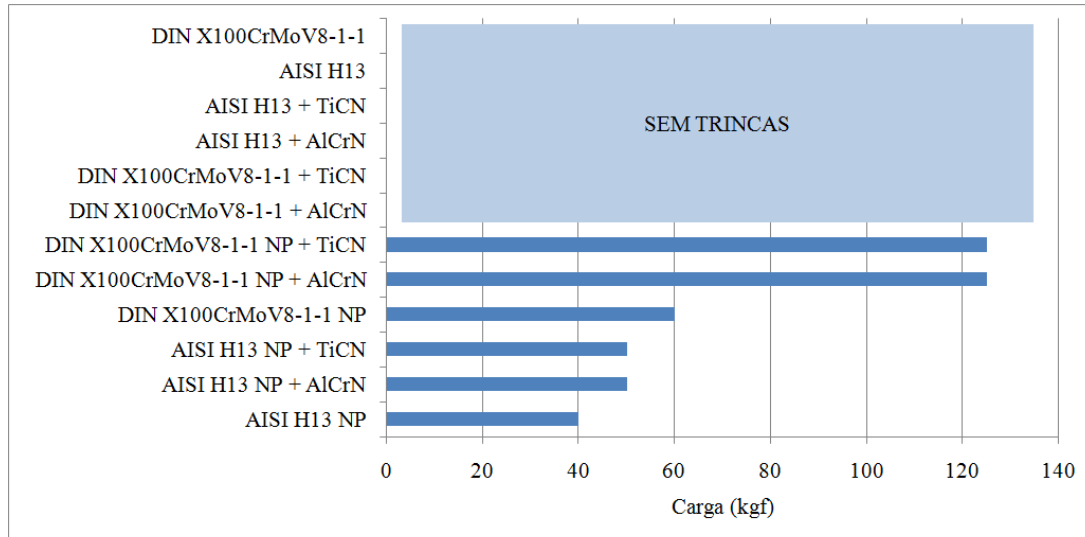


Figura 55: Gráfico com os resultados do ensaio comparativo de tenacidade - última carga onde se observaram trincas circunferenciais

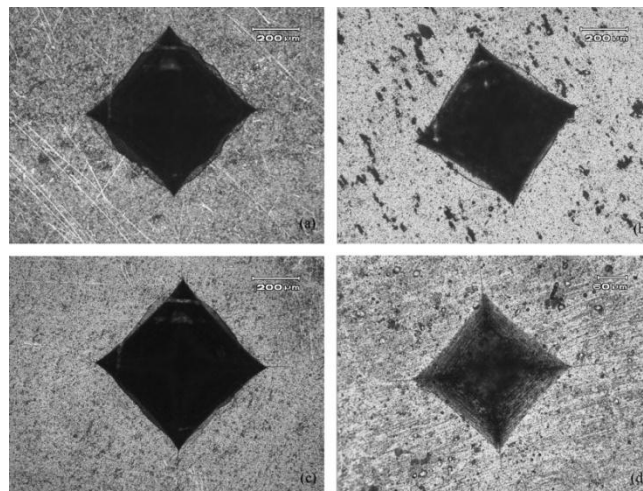


Figura 56: (a) Trinca radial obtida com 187,5 kgf em aço AISI H13 nitretado a plasma (b) Trinca radial obtida com 187,5 kgf em aço AISI H13 nitretado a plasma revestido com TiCN (c) Os dois tipos de trincas presentes em aço DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma, carga de 250 kgf (d) Trincas de Palmqvist em aço DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma e revestido com TiCN, 60 kgf

Nas amostras nitretadas e revestidas, os revestimentos tiveram o papel de incremento na tenacidade da superfície. Caso os revestimentos fossem estudados isoladamente, sem a influência do substrato, provavelmente seria deles a menor tenacidade, devido ao seu caráter frágil. No entanto, o conjunto substrato-revestimento forma um sistema com características próprias. Tomando a tenacidade como a quantidade de energia que um material pode receber sem fraturar, e assumindo que o substrato tem um papel determinante como foi verificado, uma hipótese para a maior tenacidade é que há uma alteração na distribuição de tensões no momento da indentação, com uma carga efetiva menor chegando ao substrato. Portanto, o que ocorre não é um aumento na capacidade do substrato em receber mais energia, mas uma alteração na distribuição dela que faz com que menos energia chegue até substrato. A Figura 11 da revisão bibliográfica ilustra este efeito.

Uma ressalva a ser feita quanto aos resultados do teste é que ele diz respeito ao comportamento de superfícies expostas a uma mesma carga, não ao mesmo nível de deformação, como a tenacidade avaliada em um ensaio de tração. Dessa forma, os resultados apontam um melhor comportamento do aço DIN X100CrMoV8-1-1, embora o AISI H13 sabidamente seja mais tenaz. O que os resultados apontam neste caso é que o aço para conformação a frio tem menor tendência ao trincamento neste regime de carregamento, mas isso deve ser compreendido também como uma consequência da menor deformação na indentação devido a maior dureza deste aço.

### **4.3.3. Ensaio de desgaste**

#### **4.3.3.1. Coeficiente de atrito**

O coeficiente de atrito medido durante os ensaios de desgaste revelou um comportamento diferente entre os diferentes tipos de superfícies.

Nos aços sem revestimento, o coeficiente de atrito mostrou um leve decréscimo nas amostras que foram nitretadas a plasma, tanto no ensaio pino-disco com 900 metros de deslizamento como no com 300 metros (Figura 57). Isto pode ser atribuído a uma menor deformação da superfície endurecida em deslizamento contra a esfera de alumina, o que significa uma menor área de contato entre os corpos e menor resistência ao deslizamento. Este efeito é mais fortemente notado no DIN X100CrMoV8-1-1.

Os revestimentos de AlCrN apresentaram um coeficiente de atrito distribuído em uma faixa semelhante aos aços (Figura 58). É interessante notar uma queda no coeficiente de atrito no ensaio de maior duração na amostra de AISI H13 nitretado a plasma e

revestido com AlCrN. O motivo para isto foi uma falha no filme, que expôs uma parte do substrato ao contato com a esfera de alumina em deslizamento, reduzindo o coeficiente de atrito para um valor semelhante a este aço sem revestimento.

O TiCN apresentou um comportamento interessante e diferente das demais superfícies (Figura 59). Com exceção do filme depositado no substrato de DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma, ocorreu o fenômeno de *run-in*: após um período de desgaste inicial, o coeficiente de atrito diminuiu para valores muito baixos, ao redor de 0,1. Também nota-se que a transição de um valor alto para um baixo de coeficiente de atrito ocorreu em diferentes momentos para cada substrato, principalmente no ensaio com percurso de 900 metros. Isto pode estar relacionado com a topografia da superfície e na maneira como ocorreu o desgaste em cada amostra; o que se observou na perfilometria da amostra de DIN X100CrMoV 8-1-1 nitretada a plasma e revestida com TiCN foi que o interior da trilha não apresentava uma superfície suave como as demais, o que sugere que o coeficiente de atrito atinge um valor baixo quando a superfície se desgasta ao ponto de apresentar uma aparência polida. Isto sugere também que o momento em que cada amostra apresenta o *run-in* é quando o interior da trilha chega nesta condição de baixa rugosidade.

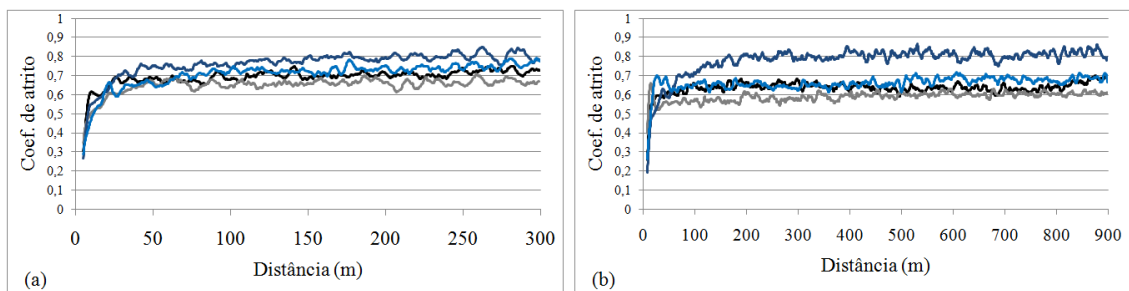


Figura 57: Coeficiente de atrito nos aços no ensaio de (a) 300 m (b) 900m;

— AISI H13; — AISI H13 nitretado a plasma; — DIN X100CrMoV8-1-1; — DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

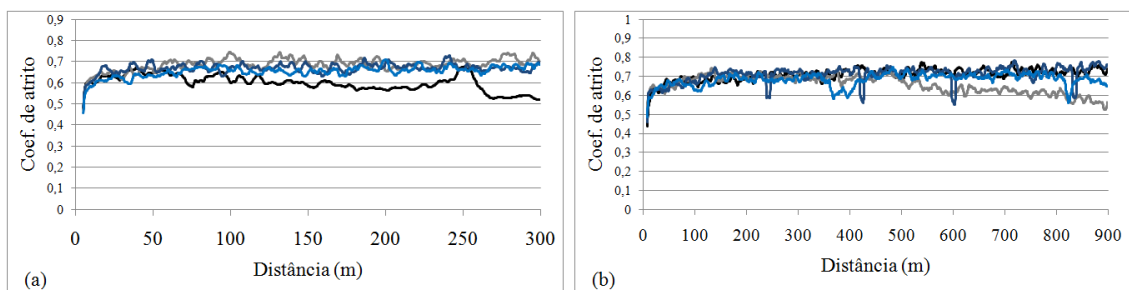


Figura 58: Coeficiente de atrito do AlCrN no ensaio de (a) 300 m (b) 900m nos substratos — AISI H13; — AISI H13 nitretado a plasma; — DIN X100CrMoV8-1-1; — DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma



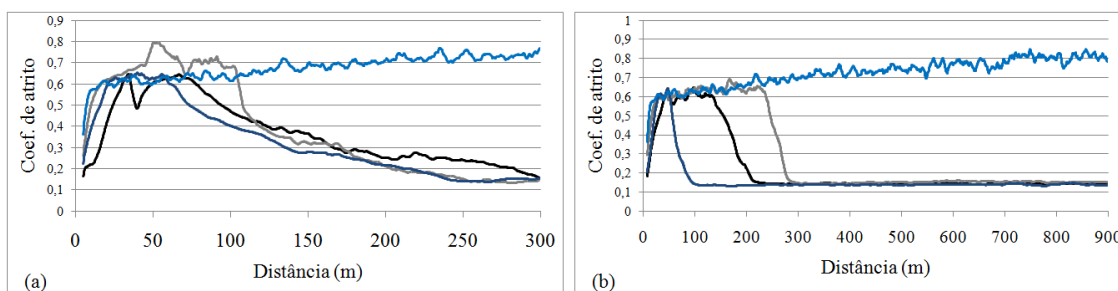


Figura 59: Coeficiente de atrito do TiCN no ensaio de (a) 300 m (b) 900m nos substratos **—** AISI H13; **—** AISI H13 nitretado a plasma; **—** DIN X100CrMoV8-1-1; **—** DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

#### 4.3.3.2. Taxa de desgaste

Considerando a taxa de desgaste como a medida da resistência ao desgaste, houve um incremento nesta característica em todos os tipos de tratamento e recobrimento. A melhora ocorreu nas amostras nitretadas, nas revestidas e nas com tratamento dúplex.

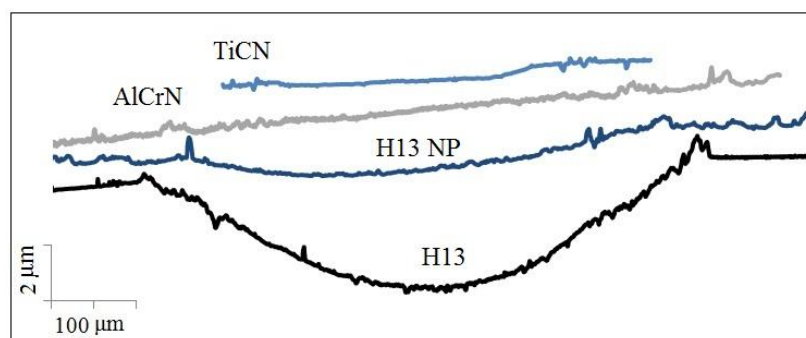


Figura 60: Perfil ilustrativo da magnitude do desgaste em diferentes superfícies

A nitretação a plasma reduziu a taxa de desgaste em aproximadamente 4 a 5 vezes em relação às superfícies não-nitretadas. Ao se observar os resultados, nota-se que o AISI H13 obteve um maior aumento na resistência ao desgaste, quando comparada uma amostra não-nitretada e uma nitretada. Nos resultados sobre a alteração das características dos aços com a nitretação a plasma, viu-se que o AISI H13 teve um aumento maior na dureza e nas tensões residuais; como a resistência ao desgaste é influenciada por estes dois fatores, isto se refletiu nos resultados do ensaio pino-disco. Da mesma forma, a dureza e tensões residuais compressivas muito mais altas nos revestimentos resultam em uma taxa de desgaste muito menor. Os resultados estão nas Tabelas 16 e 17; a divisão em duas tabelas foi feita para permitir uma melhor comparação entre as diferentes condições de um mesmo material base. O valor da taxa de desgaste  $k$  do aço sem tratamento foi tomado

como 100% do desgaste; a porcentagem das demais taxas equivale à relação delas com este valor.

Tabela 16: Taxas de desgaste k nas amostras de aço DIN X100CrMoV8-1-1

Superfície	$k_{900m}(\frac{mm^3}{N.m})$	Comparação	$k_{300m}(\frac{mm^3}{N.m})$	Comparação
Sem tratamento	$9,75.10^{-6}$	100,0%	$8,22.10^{-6}$	100,0%
Nitretado a plasma	$2,55.10^{-6}$	26,1%	$1,69.10^{-6}$	20,6%
Nitretado a plasma e AlCrN	$5,99.10^{-7}$	6,1%	$6,39.10^{-7}$	7,8%
AlCrN	$5,23.10^{-7}$	5,4%	$5,09.10^{-7}$	6,2%
Nitretado a plasma e TiCN	$4,4.10^{-7}$	4,5%	$4,03.10^{-7}$	4,9%
TiCN	$4,07.10^{-7}$	4,2%	$2,49.10^{-7}$	3,0%

Tabela 17: Taxas de desgaste k nas amostras de aço AISI H13

Superfície	$k_{900m}(\frac{mm^3}{N.m})$	Comparação	$k_{300m}(\frac{mm^3}{N.m})$	Comparação
Sem tratamento	$9,10.10^{-6}$	100,0%	$9,45.10^{-6}$	100,0%
Nitretado a plasma	$1,91.10^{-6}$	21,1%	$1,71.10^{-6}$	18,1%
Nitretado a plasma e AlCrN	$6,51.10^{-7}$	7,2%	$8,48.10^{-7}$	9,0%
AlCrN	$4,35.10^{-7}$	4,8%	$3,77.10^{-7}$	4,0%
Nitretado a plasma e TiCN	$3,65.10^{-7}$	4,0%	$2,98.10^{-7}$	3,2%
TiCN	$2,59.10^{-7}$	2,9%	$2,38.10^{-7}$	2,5%

Se todos os resultados forem ordenados (figura 61), será observado que o grupo de amostras revestidas com TiCN obteve melhor desempenho que as amostras de AlCrN. A única condição deslocada do grupo é o DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma e revestido com TiCN, que foi também a única amostra a não apresentar o fenômeno de *run-in* (diminuição do coeficiente de atrito). O melhor resultado do grupo de amostras do TiCN pode ser explicado por uma dureza e tensões residuais compressivas mais elevadas.

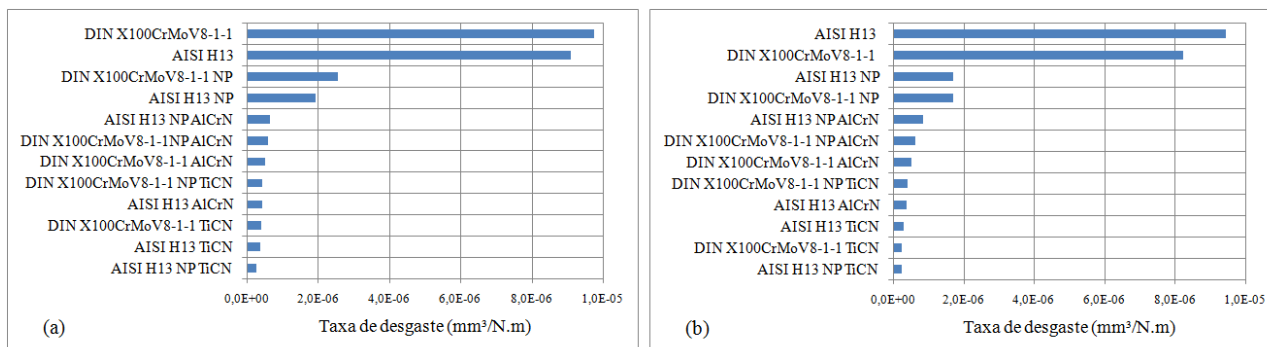


Figura 61: Gráficos com as taxas de desgaste em ordem decrescente (a) ensaio de 900 metros (b) ensaio de 300 metros

A observação no microscópio das trilhas provocadas pelo ensaio também fornece informações importantes na investigação do desgaste. A primeira consideração a ser feita é a falha do revestimento de AICrN nas amostras nitretadas a plasma. A falha ocorreu nas trilhas externas (900 metros), e foi mais pronunciada no AISI H13 nitretado a plasma, onde houve exposição completa do substrato e destacamento do revestimento. No DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma o AICrN trincou ao redor da trilha e houve remoção parcial do revestimento no interior da trilha, mas sem exposição completa do substrato ou destacamento. Isto sugere que a delaminação ocorre após o trincamento inicial, e que o trincamento ocorreu ao redor de uma área da trilha onde houve desgaste mais acentuado. Embora o perfil de desgaste não tenha sido medido nestas regiões de falha, a liberação de partículas duras do revestimento e do substrato pode colaborar para um incremento no desgaste, por atuarem como abrasivos.

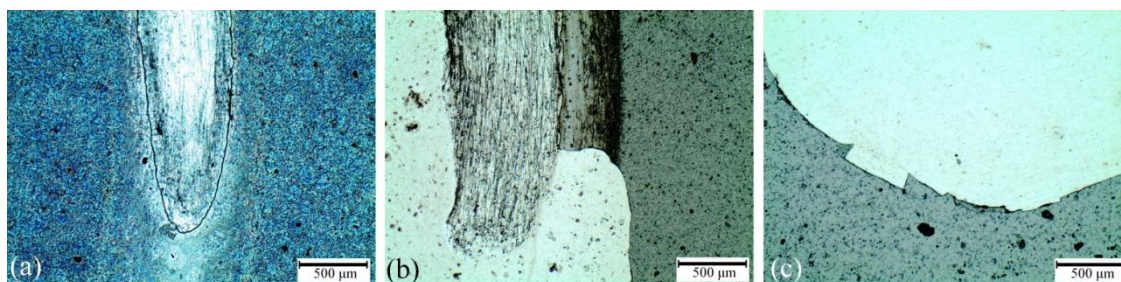


Figura 62: Falhas nos revestimentos de AICrN (a) exposição parcial do substrato e trincamento do filme depositado em DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma (b) exposição total do substrato e destacamento do revestimento em AISI H13 nitretado a plasma (c) detalhe de área onde o revestimento foi destacado.

Quanto aos aços sem revestimento, a característica marcante é a presença de marcas de desgaste na forma de riscos e ranhuras, o que mostra que o desgaste é do tipo

abrasivo. Nas amostras nitretadas a plasma a presença destas marcas é muito menor e em menor extensão, já que o aumento da dureza inibe a deformação plástica e o arrancamento de material da superfície. Nota-se o aspecto bem mais grosseiro das superfícies sem tratamento.

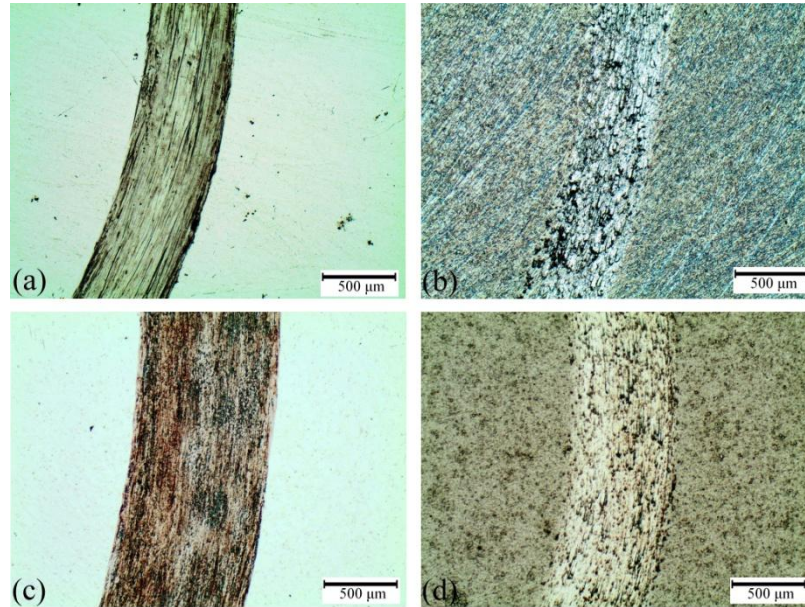


Figura 63: Trilhas de desgaste nos aços (a) AISI H13 (b) AISI H13 nitretado a plasma (c) DIN X100CrMoV8-1-1 (d) DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma

A observação das trilhas nas amostras revestidas esclarece alguns pontos sobre o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste. As amostras revestidas com TiCN apresentam uma superfície muito suave no interior das trilhas, com aspecto de polimento. Esta aparência está presente até mesmo na amostra com substrato de DIN X100CrMoV8-1-1, que não teve diminuição no coeficiente de atrito. Como esta amostra teve a maior taxa de desgaste dentre as revestidas com TiCN, é possível inferir que o processo de *run-in* estava em andamento, mas o ensaio foi interrompido antes que a superfície atingisse uma condição de baixo atrito. Nas demais amostras, a superfície com alta dureza e uma topografia suave após o desgaste inicial resultou no baixo coeficiente de atrito verificado.

As trilhas de desgaste do AlCrN possuem uma aparência bastante grosseira. Nas bordas das trilhas há grande presença de marcas de desgaste e acúmulo de detritos e partículas desprendidas da superfície (*debris*). Esta superfície com uma topografia mais acidentada que o TiCN explica o maior coeficiente de atrito e a ausência de *run-in*. O maior desgaste deste grupo pode resultar da maior presença de partículas de desgaste, pois o dano que elas provocam na superfície é bastante visível e incrementa a taxa de desgaste.

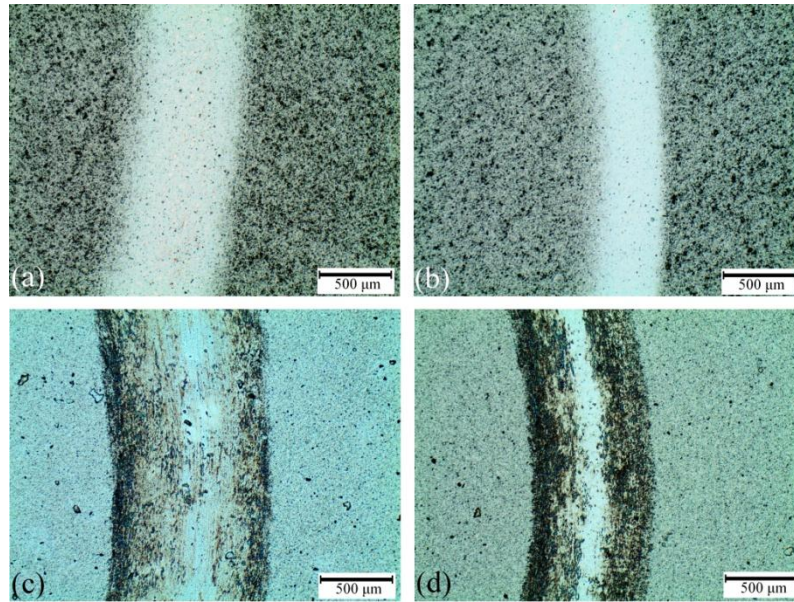


Figura 64: Trilhas de desgaste dos revestimentos (a) TiCN em DIN X100CrMoV8-1-1 nitretado a plasma (b) TiCN em AISI H13 nitretado a plasma (c) AlCrN em DIN X100CrMoV8-1-1 (d) AlCrN em AISI H13 nitretado a plasma

#### 4.4. Teste Industrial

Como na etapa anterior de caracterização e avaliação tribológica o TiCN apresentou melhor desempenho que o AlCrN, o primeiro foi escolhido para ser aplicado em campo no teste industrial. Seguindo a linha comparativa de preparação de amostras, foram avaliados punções em quatro condições: sem tratamento, somente nitretados a plasma, somente revestidos e nitretados a plasma com revestimento posterior.

A efetividade dos tratamentos e revestimentos nos punções foi avaliada através das características dimensionais e de desgaste após a utilização das ferramentas. Foram observados diversos pontos nos punções (Figura 65): cantos, quinas, bordas superiores e condições do revestimentos, no caso das peças revestidas. Na prática, o bom funcionamento da ferramenta, que é a capacidade de fazer um furo na forma e dimensões esperadas, está relacionado com o gume (afiamento), que é o ângulo entre as bordas superiores e as faces laterais, e com a geometria dos cantos e quinas. É indesejável o arredondamento e desgaste destas regiões, uma vez que é especificação do cliente o canto vivo na perfuração.

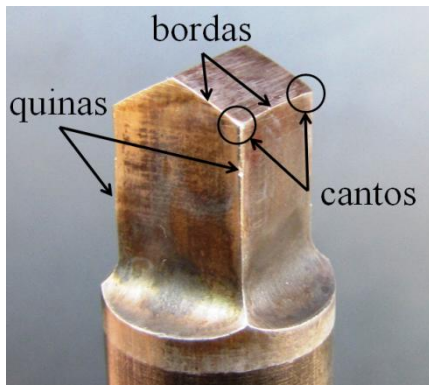


Figura 65: Pontos observados na avaliação do desgaste

Imagens dos punções após o teste estão nas Figuras 66 e 67. As amostras sem nenhum tipo de tratamento sofreram o desgaste mais severo, com perda de agudez e quebras nos cantos, quinas completamente arredondadas e perda do fio em alguns pontos das bordas. A nitretação a plasma se apresentou como uma boa resposta a esses problemas: os cantos permaneceram mais próximos do seu formato original e o arredondamento das quinas teve em muito diminuída sua intensidade. Não foi verificada perda de gume em nenhum destes punções.

Nas amostras revestidas, o desgaste dos cantos foi influenciado pela nitretação prévia. Os punções sem nitretação tiveram maior deformação, enquanto os nitretados a plasma mantiveram a integridade, de forma semelhante às amostras não-revestidas. O desgaste das quinas se manifestou de forma diferente que nas amostras sem revestimento: no lugar de um arredondamento gradual, ocorreu o achatamento das quinas pela remoção de material apenas nessa zona de maior exigência. Em alguns casos a aparência desse desgaste é grosseira, como no punção 3 do grupo nitretado e revestido com TiCN. No entanto, é interessante notar que no grupo revestido sem nitretação este desgaste ocorreu junto da região solicitada no momento do corte, adjacente ao topo do punção. Nas amostras previamente nitretadas o desgaste é mais visível abaixo da região solicitada, o que sugere que ele ocorreu pelo contato com a superfície da barra já perfurada. Quanto a integridade do revestimento, todas as amostras apresentaram um pequeno grau de destacamento ao redor das bordas e quinas, e nas amostras não-nitretadas o desgaste do revestimento no sentido do movimento da ferramenta é visível, embora não tenha ocorrido *spalling* nestas regiões. O punção de nº 2 do grupo nitretado e com TiCN (Figura 67) obteve o melhor desempenho dentre todos; os cantos e quinas estão praticamente inalterados, a única evidência de uso é a remoção do revestimento nas quinas próximo as bordas, mas com desgaste muito fraco nestes locais.

Uma síntese das observações estão na Tabela 18. A palavra desgaste nesta tabela se refere ao modo “plano” de desgaste observado nas ferramentas revestidas, e o termo arredondamento se refere ao desgaste observado nas amostras sem revestimento.













Punção	1	2	3
Sem tratamento			
Nitretadas			
TiCN			
Nitretadas + TiCN			

Figura 66: Visão de topo dos cantos dos punções


Punção	1	2	3
Sem tratamento			
Nitretadas			
TiCN			
Nitretadas + TiCN			

Figura 67: Punções após uso



Tabela 18: Síntese dos resultados do teste industrial

	Punção	Cantos	Quinas	Bordas	Revestimento
Sem tratamento	1	Arredondados, dois quebrados	Arredondados por 1/3 da altura	Sem gume em uma face, desgaste severo na outra	--
	2	Arredondados, um quebrado	Desgaste e arredondados entre 1/3 e metade da altura	Sem gume em meia borda	--
	3	Arredondados	Muito arredondados em toda altura	--	--
Nitretadas a plasma	1	Leve arredondamento	Desgaste e lev. arredondado	--	
	2	Vivos	Levemente arredondado; mais forte em uma até 1/3 da altura	--	--
	3	Vivos	Desgaste e lev. arredondado, pronunciado em ¼ superior em um lado	--	--
TiCN	1	Leve arredondamento	Desgaste leve até ½ da altura	--	Desgaste/remoção leve do revestimento em uma face, e mais pronunciado em uma das quinas
	2	Leve arredondamento	Desgaste até ½ da altura		Nas bordas e nas faces laterais junto ao desgaste
	3	Vivos	Desgaste leve até 1/3 da altura		Desgaste/remoção leve na parte superior de uma face
Nitretadas a plasma + TiCN	1	Vivos, um arredondado	Desgaste; em um muito suave, severo em outra na parte inferior		Marcas de desgaste no revestimento apenas
	2	Vivos	Desgaste leve em uma		Até 1/3 da altura nas quinas
	3	Vivos	Desgaste em 3, mais forte na parte inferior		Próximo aos cantos e muito pouco nas bordas

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1. Nitretação a plasma

- O processo de nitretação a plasma escolhido – mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> e 95% N<sub>2</sub>, com duração de 6 horas e 500°C – teve sucesso em obter apenas a zona de difusão sem camada branca nos dois aços deste estudo. Isto foi confirmado pelas metalografias, GDOES e análise de fases.
- Em valores absolutos, o aço DIN X100CrMoV8-1-1 atingiu maior dureza após a nitretação a plasma, embora o aumento porcentual tenha sido maior no AISI H13.
- O nitrogênio teve maior difusão no AISI H13, de acordo com o perfil traçado por GDOES; isto se deve à presença maior de elementos de liga no DIN X100CrMoV8-1-1 que restringem a mobilidade do nitrogênio.
- As tensões residuais compressivas tiveram forte aumento provocado pela nitretação a plasma. Foi observada uma relação interessante entre o aumento da dureza e das tensões: no AISI H13, houve um aumento de 56% na dureza e de 5,71 vezes nas tensões residuais compressivas, e no DIN X100CrMoV8-1-1 os aumentos foram de 34% e 3,81 vezes, respectivamente.
- O processo de nitretação a plasma provocou aumento da rugosidade nos dois parâmetros avaliados (Ra e Rz), em ambos os aços.

### 5.2. Revestimentos

- A composição dos revestimentos não foi alterada pela nitretação prévia dos substratos onde foram depositados, já que a única diferença nos perfis de GDOES foi uma maior presença de nitrogênio na interface com as amostras nitretadas.
- A caracterização completa destes revestimentos possui valor científico, já que há poucos dados publicados a respeito. Avaliações como a que este estudo se propôs, de avaliar propriedades em conjunto com comportamento mecânico e resistência ao desgaste são ainda mais raros: as publicações sobre o tema geralmente se debruçam apenas sobre um ou outro aspecto.

- As propriedades e características dos revestimentos justificam seu uso como revestimentos protetores: ambos possuem alta dureza, altas tensões residuais compressivas e alto módulo de elasticidade.
- A rugosidade dos substratos não foi acompanhada pelos filmes depositados sobre eles. Os filmes apresentaram rugosidades mais elevadas e não se observou uma rugosidade mais alta em substratos nitretados, como nas amostras não-revestidas, o que sugere que a rugosidade do filme se sobrepôs a da superfície.
- Comparativamente, o TiCN apresentou maior dureza e maiores tensões residuais compressivas.
- O revestimento de TiCN é formado por uma solução sólida de TiC e TiN, onde átomos de nitrogênio e carbono estão distribuídos de forma intersticial na rede de titânio.
- O revestimento de AlCrN é formado por nitretos de cromo e alumínio, com predominância do nitreto de alumínio, que não formam um sistema de total solubilidade entre si como no caso do TiC e TiN. A análise de fases revelou que o processo de deposição produziu apenas a fase cúbica deste dois nitretos, e que a fase hexagonal do AlN, considerada como fragilizante pela literatura, não estava presente.

### **5.3. Comportamento das superfícies**

- O ensaio de indentação Rockwell revelou que as superfícies nitretadas são mais propensas à formação e propagação de trincas, o que já era esperado devido ao aumento da dureza. De acordo com este ensaio, a nitretação a plasma prévia dos substratos incrementou a adesão entre eles e os revestimentos.
- Nos testes de indentação Vickers, os melhores resultados foram obtidos com substratos não-nitretados, revestidos ou não. Nas amostras nitretadas os revestimentos aumentaram a tenacidade. Isto faz sentido quando se pensa em como os materiais se comportam em conjunto. O revestimento altera a distribuição e a magnitude da tensão que chega ao substrato, de forma que a superfície como um todo tem uma melhor resposta.
- O coeficiente de atrito teve uma leve queda após as amostras serem nitretadas a plasma. O tratamento foi eficiente em reduzir a taxa de desgaste em um fator de 4 a 5 vezes.

- O coeficiente de atrito do TiCN teve uma grande queda após um período inicial de desgaste, o que o torna muito interessante em aplicações onde se deseja baixo coeficiente de atrito. A superfície adquiriu uma aparência muito lisa e sem presença de asperidades ou partículas de desgaste, o que explica o baixo coeficiente de atrito e colabora para o bom desempenho deste revestimento. As trilhas de desgaste do AlCrN possuem aparência bem mais grosseira, com presença marcante de desgaste provocado por *debris*. Além de isso resultar em um coeficiente de atrito mais alto que no TiCN, também faz com que o desgaste seja maior.
- Apesar do teste de indentação Rockwell indicar que a nitretação prévia aumentaria a adesão, o tratamento não foi benéfico nas amostras depositadas com AlCrN – pelo contrário, foram as duas únicas amostras com falha no revestimento. Não ficou claro por que isto ocorreu, mas isto demonstra que os testes devem ser interpretados com critério: o teste de adesão com uma carga pontual não foi adequado para prever o comportamento da superfície com uma carga sob contato deslizante.
- Os revestimentos de TiCN apresentaram o melhor desempenho geral nos testes de desgaste: isso era esperado pela maior dureza e tensões residuais compressivas.

## **5.4. Teste industrial**

- O teste industrial corroborou o que fora observado nas etapas anteriores do trabalho.
- A nitretação a plasma por si só foi eficaz em reduzir o desgaste da ferramenta.
- O melhor desempenho foi obtido pela combinação da nitretação a plasma com a deposição de TiCN.

## **5.5. Considerações finais**

Ao se fazer uma análise comparativa de superfícies projetadas para obter resistência ao desgaste, são diversos os fatores a serem considerados. Em análises de laboratório é preciso ter em vista as situações reais a que a superfície será submetida e a

partir daí projetar quais os ensaios e avaliações podem ser feitos para simular e prever como a superfície irá responder às solicitações em campo.

Isto foi feito neste trabalho tendo como alvo a aplicação de tratamentos superficiais e revestimentos em ferramentas de conformação a frio, com todos os ensaios tendo relação com o que se espera de uma superfície nesta aplicação.

O objetivo deste trabalho era uma análise comparativa; assim, como resultado final, é apontada como a melhor combinação de materiais deste estudo um substrato de aço nitretado a plasma com a deposição de TiCN. O revestimento de TiCN apresentou as melhores propriedades, com os valores mais elevados de dureza e tensões residuais compressivas, coeficiente de atrito muito baixo após desgaste inicial e excelente desempenho nos ensaios de desgaste, com baixa taxa de desgaste e integridade do filme. A recomendação do substrato nitretado visa garantir o suporte do filme e um menor gradiente de tensões residuais e dureza entre revestimento e substrato. Não será apontado um aço específico como o melhor resultado por que ambos se revelaram satisfatórios, e a escolha de um deles deve ser feita tendo em vista a aplicação e esforços reais de uma ferramenta específica.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigação das propriedades adesivas do AlCrN: problemas relacionados com nitretação prévia dos substratos, métodos para incremento da adesão neste revestimento.
- Estudos da adesão dos revestimentos com uso de *scratch-test*.
- Influência da variação da composição química dos revestimentos de AlCrN e TiCN no seu comportamento mecânico e tribológico.
- Estudo do comportamento em desgaste em altas temperaturas, focando aplicação em conformação a quente.
- Estudo da resistência à corrosão dos revestimentos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agee, P. (2009). *Instrumented Indentation Testing with the Agilent Nano Indenter G200*. Agilent Technologies.
2. Alves Junior, C. (2001). *Nitretação a Plasma - Fundamentos e Aplicações*. EDUFRN.
3. ASM International. (1992). *ASM Handbook - Friction, Lubrication and Wear Technology* (Vol. 18). (A. I. COMMITTE, Ed.)
4. ASM International. (2005). *ASM Handbook - Metalworking: Bulkforming* (Vol. 14A).
5. ASM International. (1999). *ASM Handbook - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys* (Vol. 1).
6. ASM International. (2001). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International.
7. Babu, S. (2004). A material based approach to creating wear resistant surfaces for hot forging. *Tese de Doutorado, Ohio State University* , 185.
8. Balles, A. C., Schreiner, W. H., Silva, J. M., & Fontana, L. C. (2004). Nitretação a Plasma Como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono. *Revista Matéria* , 9, 360-369.
9. Bell, T., Dong, H., & Sun, Y. (1998). Realising the potential of duplex surface engineering. *Tribology International* , 31, pp. 127-137.
10. Blau, P. J. (2009). *Friction, Science and Technology - from concepts to applications* (2 ed.). Boca Raton: CRC Press.
11. Budinski, K. G. (1988). *Surface Engineering for Wear Resistance*. Prentice Hall.
12. Bull, S. J., Bhat, D. G., & Staia, M. H. (2003). Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance. *Surface and Coatings Technology* , 163-164, pp. 507-514.
13. Bull, S. J., Bhat, D., & Staia, H. (2003). Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 1: coating architecture and hardness modelling. *Surface & Coatings Technology* , 163-164, pp. 499-506.
14. Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. Wiley Interscience.
15. Cottel, C. M., & Sprague, J. A. (1994). *Surface Engineering* (Vol. 5). ASM International.
16. Deutsches Institut für Normung. (1998). DIN EN ISO 4287.

17. Dobrzanski, L. A., Polok, M., Panjan, P., Bugliosi, S., & Adamiak, M. (2004). Improvement of wear resistance of hot work steels by PVD coatings deposition. *Journal of Materials Processing Technology* , 155-156, pp. 1995-2001.
18. Ebara, R., Takeda, K., Ishibashi, Y., Ogura, A., Kondo, Y., & Hamaia, S. (2009). Microfractography in failure analysis of cold forging dies. *Engineering Failure Analysis* , 16, pp. 1968-1976.
19. Endrino, J. L., Fox-Rabinovich, G., Reiter, A., Veldhuis, S. V., & Galindo, R. E. (2007). Oxidation tuning in AlCrN coatings. *Surface & Coatings Technology* , 201, pp. 4505-4511.
20. Fang, T. H., Jian, S.-R., & Chuu, D.-S. (2004). Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation. *Applied Surface Science* , 228, pp. 365-372.
21. Filho, A. d. (1999). Influência da preparação prévia de amostras de aço AISI H13 no comportamento à nitretação. *Dissertação de Mestrado - IPEN/USP* , 70.
22. Flewitt, P. E., & Wild, R. K. (2003). *Physical Methods for Materials Characterisation*. Institute of Physics Publishing.
23. Fontana, L. C. (1991). Nitretação Iônica em Aços de Baixo Carbono. *Dissertação de Mestrado - CFM/UFSC* .
24. Freire Jr., F. L., Senna, L. F., Achete, C. A., & Hirsch, T. (1998). Characterization of TiCN coatings deposited by magnetron sputter-ion plating process: RBS and GDOS complementary analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* , 136-138, pp. 788-792.
25. Froehlich, A. R. (2003). Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 Para Matrizes de Injeção de Alumínio. *Tese de Doutorado - PPGEM/UFRGS* , 145.
26. Froehlich, A. R. (2003). Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 Para Matrizes de Injeção de Alumínio. *Tese de Doutorado - PPGEM/UFRGS* , 145.
27. Fu, M. W., Lu, J., & Chan, L. (2009). Die fatigue life improvement through the rational design of metal-forming system. *Journal of Materials Processing Technology* , 209, pp. 1074-1084.
28. Geiger, M., & Falk, B. (2001). Prediction of service life and failure probability of cold forging tools. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* , 50, pp. 173-176.



29. Hauk, V. (1997). *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*. Elsevier.
30. He, B. B. (2009). *Two Dimensional X-Ray Diffraction*. John Wiley & Sons, Inc.
31. He, Y., Apachitei, I., Zhou, J., Walstock, T., & Duszczuk, J. (2006). Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings. *Surface & Coatings Technology*, *201*, pp. 2534-2539.
32. Hirsch, T., & Mayr, P. (1998). Residual stresses and residual stress distributions in TiCN and TiN-coated steels. *Surface and Coatings Technology*, *36*, pp. 729-741.
33. Hutchings, I. M. (1992). *Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials*. Edward Arnold.
34. K. Wagner, A. P. (2006). Improvement of tool life in cold forging by locally optimized surfaces. *Journal Of Materials Processing Technology*, pp. 206-209.
35. Kajdas, C. (1990). *Enciclopedia of Tribology* (Vol. 15). Amsterdam: Elsevier.
36. Klimek, K. S., Gebauer-Teichmann, A., Kaestner, P., & Rie, K. -T. (2007). Duplex-PACVD coating of surfaces for die casting tools. *Surface & Coatings Technology*, *201*, pp. 5628-5632.
37. Kramer, B. (1983). Requirements for wear-resistant coatings. *Thin Solid Films*, *108*, pp. 117-125.
38. Le Bourhis, E., Goudeau, P., Staia, M. H., Carrasquero, E., & Puchi-Cabrera, E. S. (2009). Mechanical properties of hard AlCrN-based coated substrates. *Surface & Coatings Technology*, *203*, pp. 2961-2968.
39. Lee, I., & Park, I. (2007). Microstructures and mechanical properties of surface-hardened layer produced on SKD 61 steel by plasma radical nitriding. *Materials Science and Engineering*, *449-451*, pp. 890-893.
40. Ludema, K. C. (1996). *Friction, Wear, Lubrication*. Boca Raton: CRC Press.
41. Lugscheider, E., Barimani, C., & Lake, M. (1999). Investigation of mechanical properties of Ti(C,N) and TiN thin films deposited on cutting tools. *Surface Engineering: Science and Technology*, *1*, pp. 405-413.
42. Ma, S., Li, Y., & Xu, K. (2001). The composite of nitrated steel of H13 and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding. *Surface & Coatings Technology*, *137*, pp. 116-121.

43. Ma, S., Xu, K., & Jie, W. (2005). Plasma nitrided and TiCN coated AISI H13 steel by pulsed dc PECVD and its application for hot working dies. *Surface & Coatings Technology*, 191, pp. 201-205.
44. Mo, J. L., & Zu, M. H. (2008). Sliding tribological behavior of AlCrN coating. *Tribology International*, 41, pp. 1161-1168.
45. Mo, J. L., Zhu, M. H., Lei, B., Leng, Y. X., & Huang, N. (2007). Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings - Deposited by physical vapor deposition. *Wear*, 263, pp. 1423-1429.
46. Mohamed Kchaou, R. E. (2010). Failure mechanisms of H13 die on relation to the forging process - a case study of brass gas valves. *Engineering Failure Analysis* (17), pp. 403-415.
47. Nakata, K., Yamauchi, W., Akamatsu, K., & Ushio, M. (2003). Plasma nitriding behavior of low carbon binary alloy steels. *Surface and Coatings Technology*, 174-175, pp. 1206-1210.
48. Nolan, D., Leskovsek, V., & Jenko, M. (2001). Estimation of fracture toughness of nitride compound layers on tool steel by application of the Vickers indentation method. *Surface & Coatings Technology*, 201, pp. 182-188.
49. Podgornik, B., Vizintin, J., & Leskovsek, V. (1998). Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 108-109, pp. 454-460.
50. Pulugurtha, S. R., Bhat, D. G., Gordon, M. H., Shultz, J., Staia, M., Joshi, S. V., et al. (2007). Mechanical and tribological properties of compositionally graded CrAlN films deposited by AC reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 202, pp. 1160-1166.
51. Pye, D. (2003). *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. ASM International.
52. Qin, Y. (2006). Forming tool design innovation and intelligent tool structure/system concepts. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 46, pp. 1253-1260.
53. Rabinovich, G. S., Beake, B. D., Endrino, J. L., Veldhuis, S. C., Parkinson, R., Shuster, L. S., et al. (2006). Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings. *Surface & Coatings Technology*, 200, pp. 5738-5742.

54. Reiter, A. E., Derflinger, V. H., Hanselmann, B., Bachmann, T., & Sartory, B. (2005). Investigation of the properties of Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface & Coatings Technology*, 200, pp. 2114-2122.
55. Schaeffer, L. (2004). *Conformação Mecânica* (2 ed.). Imprensa Livre.
56. Schmolz+Bickenbach Group. (2011). THYRODUR 2990. *Technical Data Sheet*.
57. Senna, L. F., Achete, C. A., Hirsch, T., & Freire Jr., F. L. (1997). Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 94-95, pp. 390-397.
58. Skonieski, A. F. (2008). Influência da Mistura Gasosa nos Processos de Nitretação e Nitrocarbonetação A Plasma do Aço AISI 4140. *Dissertação de Mestrado - PPGEM/UFRGS*, 95.
59. T. Hirsch, T. G., Hirsch, T., Clarke, T. G., & Rocha, A. d. (2007). An in-situ study of plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 201, pp. 6380-6386.
60. Totten, G. (2002). *Handbook of Residual Stress and Deformation*. ASM International.
61. Verein Deutscher Ingenieure. (1992). Beschitten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung CVD- und PVD-Verfahren. *VDI-Richtlinien*.
62. Wolfart Junior, M. (1996). Nitretação Iônica de Aço Ferramenta para Trabalho a Frio - ABNT D6. *Dissertação de Mestrado - UFRGS*.
63. [www.glow-discharge.com](http://www.glow-discharge.com). (s.d.). Acesso em 17 de 01 de 2011, disponível em Glow Discharge Dot Com: [www.glow-discharge.com](http://www.glow-discharge.com)
67. Zukerman, Raveh, A., Landau, Y., Weiss, R., Schneck, R., Shneor, Y., et al. (2007). Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel. *Surface & Coatings Technology*, 201, pp. 6171-6175.