

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Erosão de Revestimentos Cr-N e Al-Cr-N associados à nitretação

**Sinéio D. Franco^a, Flávio J. da Silva^b, Marcelo C. S. de Macêdo^c, Ricardo R. Marinho^d,
Marcelo T. P. Paes^e**

Abstract

Commercial coatings produced by PVD (Physical Vapour Deposition) were evaluated purely by erosive tests. Cr-N and Al-Cr-N coatings were applied on steel DIN 1.8550 plasma nitrided. Before the deposition of coatings the white layer was removed mechanically by stoning. The samples were characterized for thickness, adhesiveness and hardness of the combined coating / substrate. Tests of erosion were conducted in a erosimeter type jet. The fluid used in tests was the water with sand particles in an average concentration of 6% by weight. Were evaluated the effects incidence angle in the resistance to erosion. The analysis of wear mechanisms was performed by scanning electron microscopy and laser interferometry. The wear rate was higher in normal incidence, characteristic of a brittle material behavior. Rupture of coatings at specific points in the region led to an erosion wear mechanism characterized basically by brittle fracture. The wear rate of Cr-N and Al-Cr-N coatings was statistically the same, however, the Al-Cr-N coating showed an indication of better performance. In oblique incidence, the wear rate of coatings is significantly lower than the rate of substrate only nitrided.

Keywords: Erosion, Coating, PVD, Cr-N, Al-Cr-N, Nitriding.

Resumo

Revestimentos comerciais produzidos por PVD (Physical Vapour Deposition) foram avaliados em testes puramente erosivos. Os revestimentos Cr-N e Al-Cr-N foram aplicados sobre o aço DIN 1.8550 nitretado a plasma. Antes da deposição dos revestimentos a camada branca foi removida mecanicamente através de lapidação. As amostras foram caracterizadas quanto à espessura, adesividade e dureza do conjugado revestimento/substrato. Testes de erosão foram conduzidos em um erosímetro com configuração do tipo jato. O fluido utilizado nos testes de erosão foi água com partículas de areia a uma concentração média de 6% em peso. Foram avaliados os efeitos do ângulo de incidência na resistência à erosão. A análise dos mecanismos de desgaste foi feita através de microscopia eletrônica de varredura e interferometria laser. A taxa de desgaste foi maior em incidência normal, característico de um

^a Doutor – Prof. Eng. Mecânico - Faculdade de Eng. Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia

^b Doutor – Prof. Eng. Mecânico - Departamento de Eng. Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo

^c Doutor – Prof. Eng. Metalúrgico - Departamento de Eng. Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo

^d Mestre – Eng. Metalúrgico - Cenpes, Petrobras, Rio de Janeiro

^e Mestre – Eng. Metalúrgico - Cenpes, Petrobras, Rio de Janeiro

material de comportamento frágil. A ruptura dos revestimentos em pontos específicos na região de erosão levou a um mecanismo de desgaste caracterizado basicamente pela fratura frágil. A taxa de desgaste dos revestimentos de Cr-N e Al-Cr-N foi estatisticamente a mesma, todavia, o revestimento de Al-Cr-N apresentou um indicativo de melhor desempenho. Em incidência oblíqua, a taxa de desgaste dos revestimentos é significativamente menor que a taxa do substrato apenas nitretado.

Palavras-chave: Erosão, Revestimento PVD, CrN, AlCrN, Nitretação

Introdução

O uso de revestimento PVD em aplicações que necessitam de resistência a corrosão e ao desgaste é cada vez mais freqüente (1-6). Especificamente os revestimentos de CrN e de AlCrN são utilizados em aplicações de engenharia por apresentarem um bom nível de dureza, tenacidade, resistência ao desgaste por deslizamento e resistência à oxidação (1-10). No caso do revestimento ternário AlCrN, suas propriedades significativamente superiores a todos os demais revestimentos industriais existentes, faz do seu uso um alternativa viável em diversos campos da engenharia (3,9).

A maioria dos trabalhos sobre os revestimentos de CrN e de AlCrN abordam, resistência a oxidação, propriedades mecânicas e o comportamento tribológico com relação atrito e desgaste por deslizamento (5-12). Não é de conhecimento dos autores deste trabalho a existência de estudos específicos destes revestimentos, em particular o de AlCrN, em aplicações envolvendo abrasão, erosão, erosão-corrosão.

Verifica-se, também, a carência de trabalhos que avaliem sistemas dúplex envolvendo nitretação e revestimentos PVD. Nestas associações a camada branca formada na nitretação deve ser evitada, seja no processo termoquímico, ou após, por meio de remoção mecânica (13). Na aplicação de PVD em camadas nitretadas contendo camada branca (Fe_4N e $Fe_{2-3}N$), esta pode se decompor em ferrita (α -Fe), devido ao bombardeamento iônico e à temperatura de deposição. Isto tem sido apontado como principal causa da falta de adesividade de recobrimentos PVD associados à nitretação (13).

Assim, este trabalho tem como objetivo caracterizar revestimentos Cr-N e Al-Cr-N aplicados sobre o aço DIN 1.8550 nitretado a plasma com remoção da camada branca, bem como a avaliar a resistência a erosão destes revestimentos.

Metodologia

Os revestimentos de CrN e AlCrN foram depositados segundo os parâmetros comerciais da técnica de PVD. Como substrato utilizou-se o aço 8550 nitretado com remoção prévia da camada branca através de lapidação. A nitretação a plasma foi realizando com uma mistura de 76 % N_2 – 24 % H_2 , % em volume) comum tempo de 9 h e temperatura de tratamento de 550 °C. Dois tipos de substratos foram utilizados, sendo um temperado/revenido e outro recozido, totalizando 4 tipos de amostras.

Foram efetuadas análises metalográficas (microscopia ótica e eletrônica de varredura), medições de dureza e microdureza e espessuras de camadas. A determinação da espessura dos revestimentos produzidos foi feita pelo método da cratera. Neste, o deslizamento de uma esfera, submetida ao gotejamento de suspensão de diamante(1), produz uma pequena cratera sobre o revestimento. A espessura é calculada pela relação geométrica entre as dimensões da cratera e o diâmetro da esfera (figura 1). Para cada revestimento, foram realizadas medições em pelo menos três calotas.

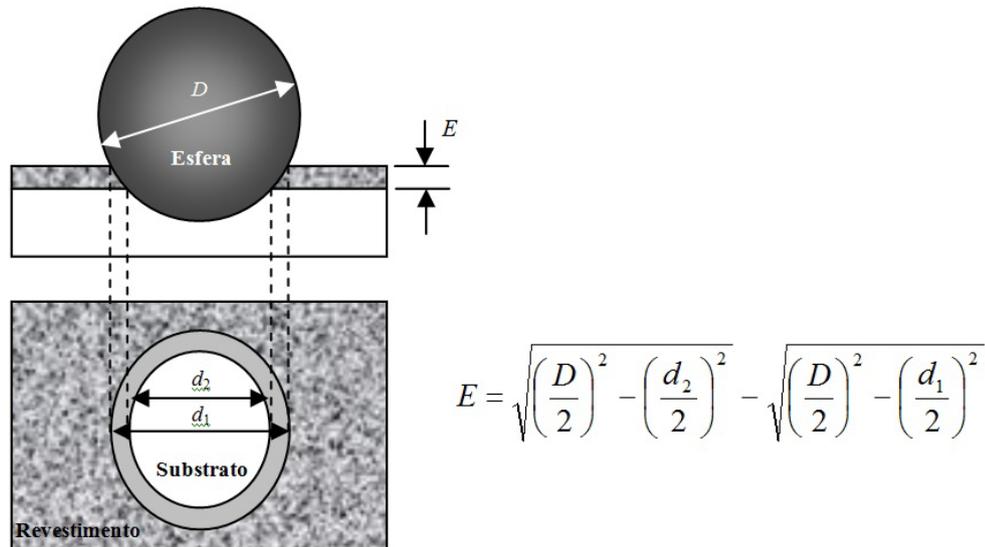


Figura 1 – Representação esquemática de amostra revestida, (E) espessura de revestimento, (d1) diâmetro externo da cratera, (d2) diâmetro interno da cratera e (D) diâmetro da esfera.

Ensaio estáticos de dureza “Rockwell C” foram utilizados para avaliar qualitativamente a adesividade e o modo de falha dos revestimentos da figura 2 (13).

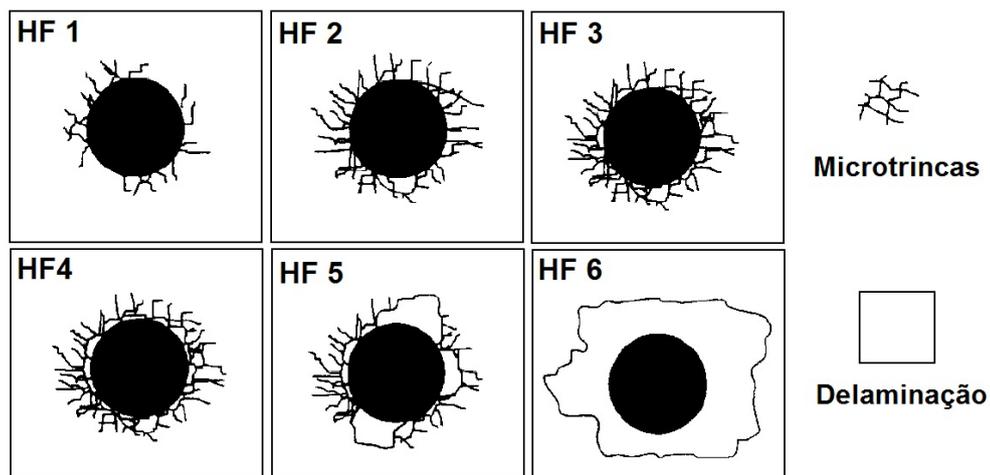


Figura 2 - Padrões para avaliação qualitativa da adesividade de revestimentos; de HF1 a HF4 representa uma boa adesividade e de HF5 a HF6 representa uma adesividade insuficiente (13).

Foram realizados testes de erosão nos revestimentos em um equipamento tipo jato (15). O fluido é circulado através de uma bomba que o impulsiona de um tanque para um bico ejetor.

No corpo deste bico ocorre a mistura do fluido com a partícula erosiva, resultando em um jato erosivo homogêneo sobre a superfície da amostra. A figura 3 apresenta, de forma esquemática, a configuração deste equipamento. A partícula erosiva utilizada foi a Areia Normal Brasileira do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica), segundo a NBR-7214, com granulometria na faixa de 0,3 a 0,6 mm (50 mesh). As condições de teste foram: concentrações de 6% (em peso), velocidades de impacto de 15 m/s, ângulos de incidência de 30° e 90° graus.

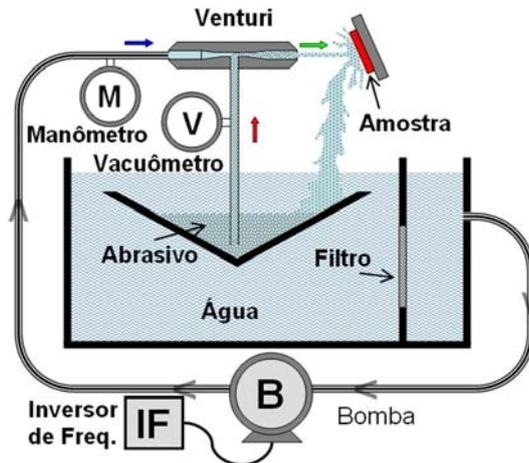


Figura 3 – Representação esquemática do equipamento de erosão, método do jato (15)

Resultados e discussão

O aspecto típico dos revestimentos de nitreto de cromo (CrN) e de nitreto de cromo alumínio (AlCrN) é mostrado na figuras 4. Os revestimentos apresentam uma quantidade significativa de microporosidades que podem influenciar na resistência ao desgaste. Estes defeitos, inerentes a revestimentos depositados por PVD, podem ser minimizados pelo controle do processo de deposição (16, 17). A espessura do revestimento CrN foi de $4,1 \pm 0,1$ e do AlCrN de $3,9 \pm 0$.

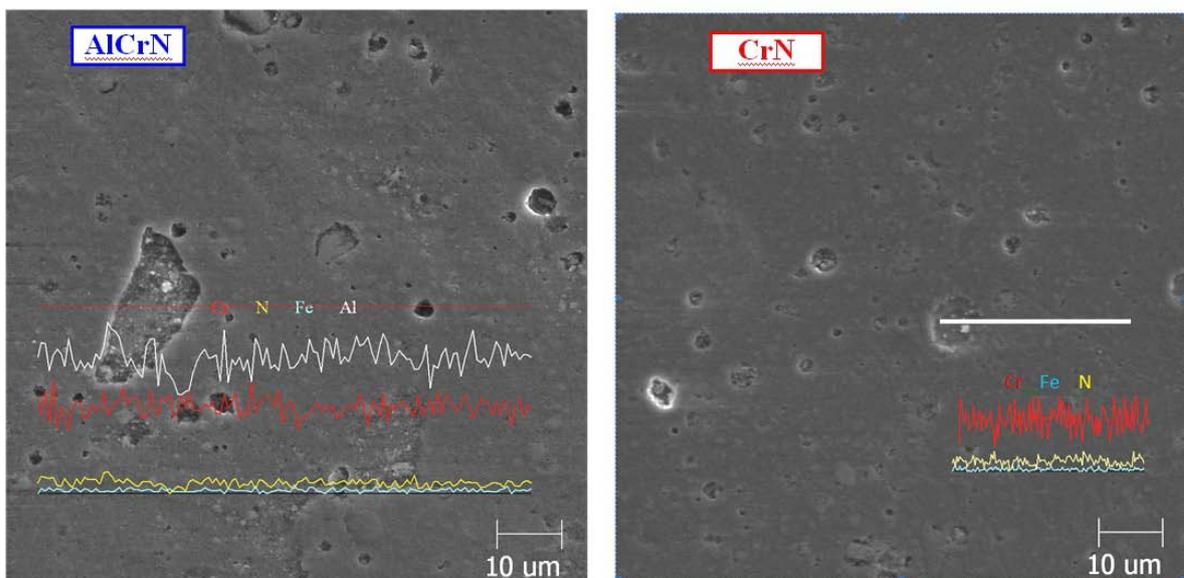


Figura 4 – Aspecto típico da superfície de uma amostra aço ABNT 8550 revestida com nitreto de cromo e alumínio (AlCrN) e nitreto de cromo (CrN).

A figura 5 apresenta uma comparação entre os valores de microdureza do aço ABNT 8550, apenas tratado termicamente (beneficiado e recozido), nitretado em diferentes concentrações de nitrogênio e do conjugado revestimento/camada nitretada. Neste último caso, o valor incorpora simultaneamente a dureza do filme e a do substrato nitretado. Em comparação ao aço ABNT 8550 apenas tratado termicamente, todos os outros sistemas apresentaram um forte aumento de dureza, sendo que a deposição do revestimento sobre o aço nitretado levou a um maior valor. Apesar da pequena diferença de dureza observada entre os dois tipos de conjugados (revestimento/substrato), os valores de dureza citados na literatura para o revestimento de AlCrN são significativamente maiores que o de CrN (3, 7). Um estudo comparativo entre as propriedades destes dois revestimentos indica valores de 18 GPa (1835 HV) e de 33 GPa (3365 HV) para a dureza dos revestimentos de CrN e AlCrN respectivamente (17). Eles verificaram também que os dois revestimentos possuíam uma estrutura cúbica do tipo B1 NaCl e que o revestimento de AlCrN apresentou uma maior dureza a quente e resistência à oxidação que o revestimento de CrN (17). O superior desempenho do revestimento de AlCrN em aplicações industriais é atribuído principalmente a estes fatores e ao elevado valor da razão (H/E'), relação entre a dureza e módulo de elasticidade (3,9,18).

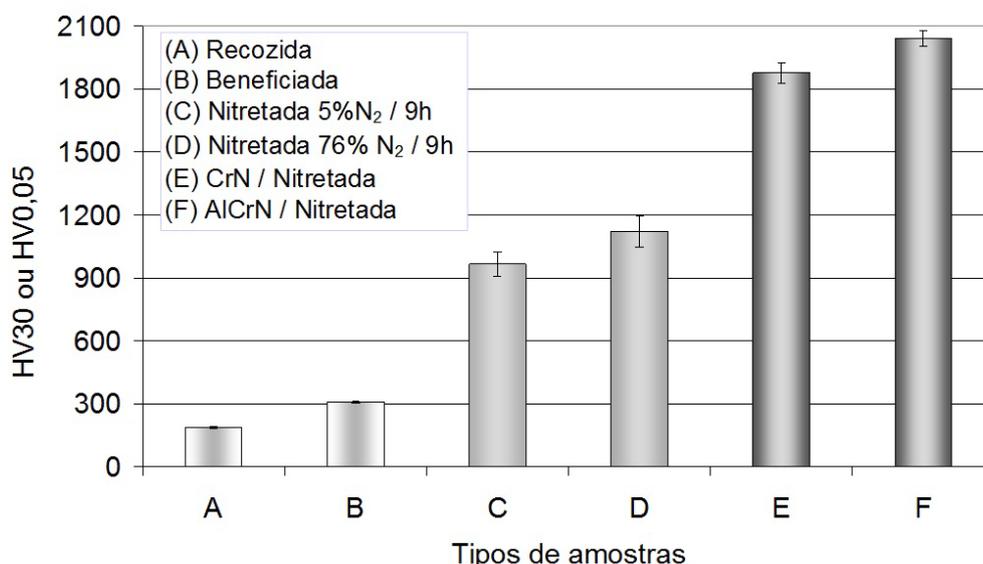


Figura 5 – Dureza Vickers de amostras do aço ABNT 8550 – Recozido e Beneficiado (HV30), Nitretado e Revestido (HV0,05). A camada branca das amostras E e F foi removida antes da deposição dos revestimentos.

A caracterização da adesividade dos revestimentos foi realizada utilizando-se o teste proposto por Heinke (14). Nenhuma trinca circular (trincas de Hertz) e nem delaminação foram observadas nos revestimentos (figura 6). Foram observadas apenas trincas circulares muito pequenas ao longo do perímetro da indentação. Apesar disso, a superfície do filme mantém-se intacta, sem lascamento. De acordo com os padrões de qualidade indicados na metodologia proposta por Heinke (14) conclui-se que os dois revestimentos apresentam uma elevada adesividade. A dureza obtida com a pré-nitretação atuou como um suporte duro aos revestimentos de CrN e AlCrN, contribuindo, assim, para estes resultados (3).

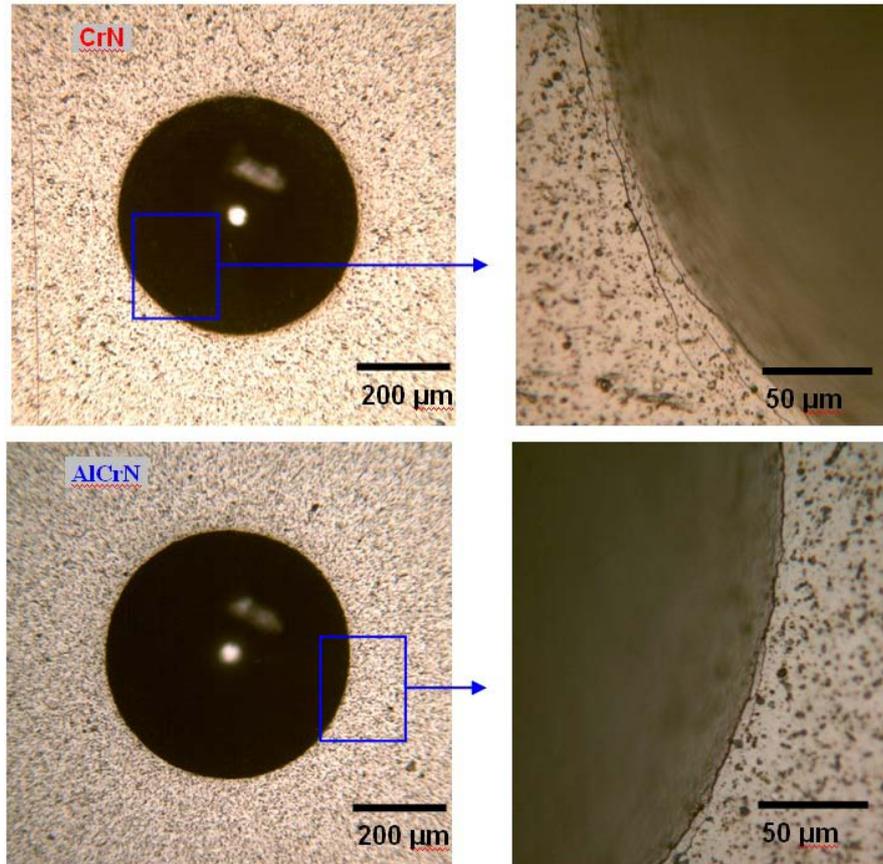


Figura 6 – Fotografias das impressões formadas nos testes de adesividade Rockwell C (carga 150 kgf) para os revestimentos de CrN e AlCrN.

Os gráficos das figuras 7 e 8 apresentam os resultados de taxa de desgaste (g/g), para os revestimentos de CrN e AlCrN, na erosão a 15 m/s e incidência a 30 e 90°. Observa-se, de modo geral, que a taxa de desgaste (g/g) dos revestimentos duplex é fortemente reduzida nos instantes iniciais, principalmente na incidência oblíqua. Devido à elevada dureza dos revestimentos na incidência em ângulos rasos, a taxa de desgaste das amostras chega a ser uma ordem de grandeza menor que as taxas medidas em amostras apenas nitretadas. Em incidência normal, a relativamente baixa tenacidade dos revestimentos resulta em uma maior taxa de desgaste, que é todavia, de 2 a 3 vezes menor que a taxa de desgaste de amostras apenas nitretada. Nestes resultados fica evidente o comportamento frágil dos revestimentos.

Analisando-se os resultados das figuras 7 e 8, para a incidência a 30°, sugere-se que a vida dos revestimentos de CrN e AlCrN é de aproximadamente 15 e 30 minutos, respectivamente. A partir deste tempo de teste, observa-se um aumento gradual na taxa de desgaste. Com a remoção quase total dos revestimentos, a erosão passa a atuar basicamente na zona de difusão, de comportamento dútil.

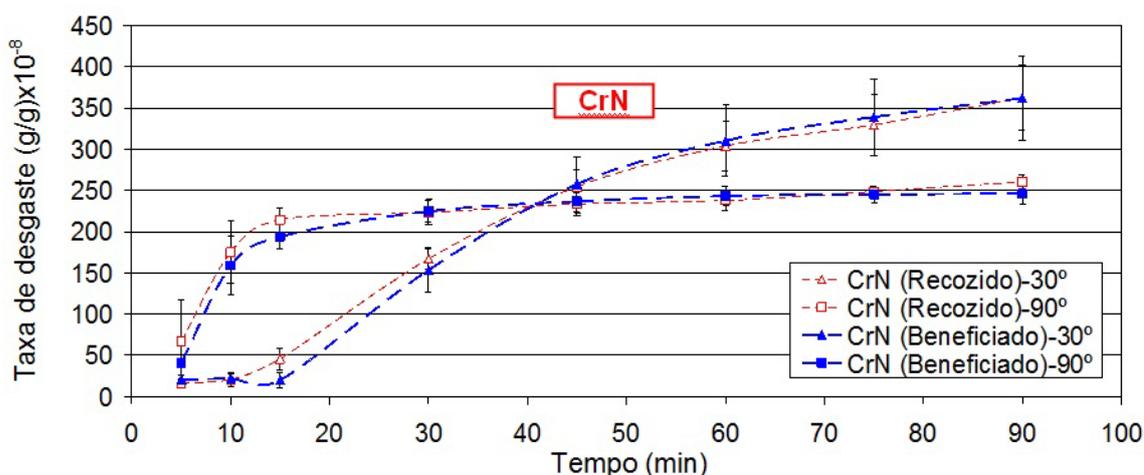


Figura 7 – Evolução da taxa de desgaste do revestimento de nitreto de cromo (CrN) aplicado sobre o aço ABNT 8550 beneficiado/nitretado e recozido/nitretado, erosão com ângulos de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

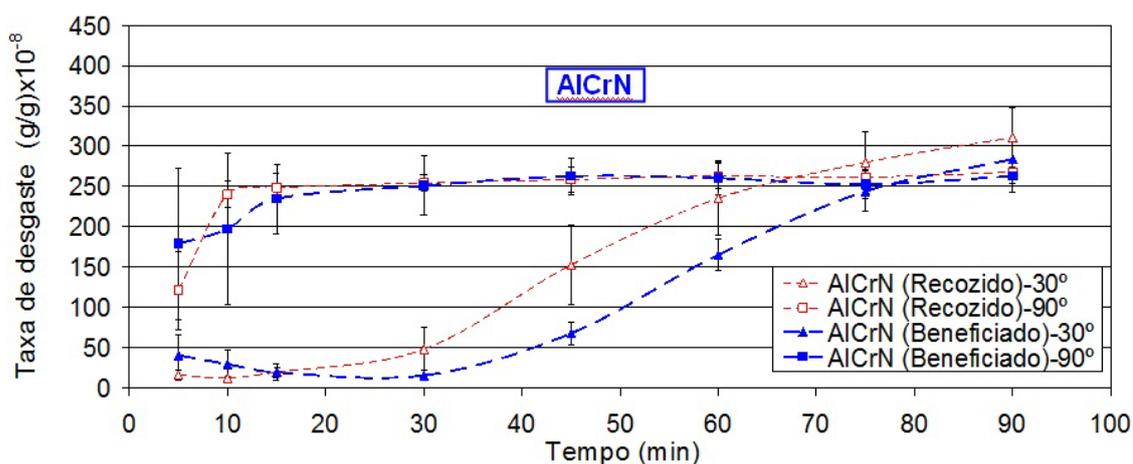


Figura 8 – Evolução da taxa de desgaste no revestimento de nitreto de cromo alumínio (AlCrN) aplicado sobre o aço ABNT 8550 beneficiado/nitretado e recozido/nitretado, erosão com ângulos de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

A figura 9 apresenta evolução do desgaste das amostras revestidas. Partes do revestimento de (AlCrN) se mantêm intactos por mais tempo na região de erosão resultando em uma menor área removida. Isso pode ser um indicativo de melhor adesividade deste tipo de revestimento quando comparado com o de nitreto de cromo (CrN). Nos 10 primeiros minutos a erosão atuou basicamente nos revestimentos, sendo possível comparar a resistência à erosão entre eles, bem como, o efeito da microestrutura. Destes resultados, conclui-se que, estatisticamente, não existem diferenças entre o desempenho do revestimento de AlCrN e CrN. Além disso, a taxa de desgaste dos revestimentos depositados sobre as microestruturas beneficiada/nitretada e recozida/nitretada é praticamente a mesma. O mesmo nível de dureza das microestruturas obtido com a nitretação, garantindo igual capacidade de suporte aos revestimentos, pode justificar esta igualdade de desempenho. Este resultado também foi observado na incidência normal. Quando a erosão atinge o substrato, o revestimento de AlCrN se mostra muito mais

resistente, evitando o aumento da cratera de desgaste, principalmente na profundidade média de desgaste.

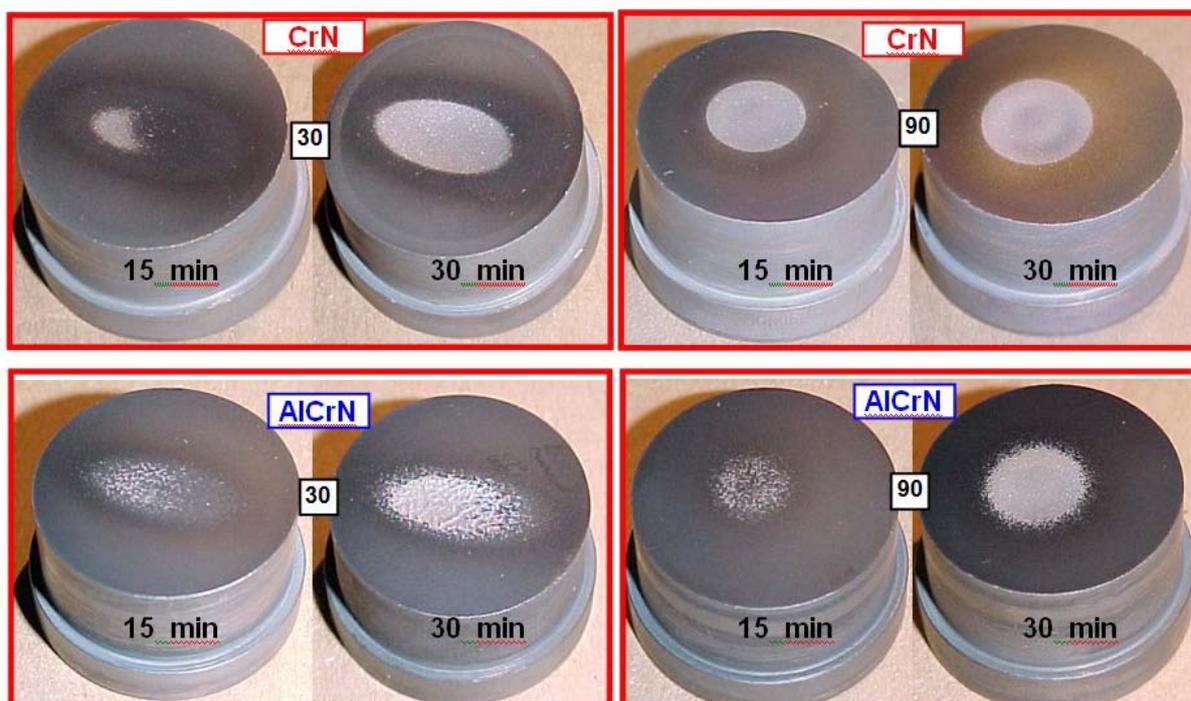


Figura 9 – Aspecto geral após 15 e 30 minutos de erosão do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (CrN) e nitreto de cromo alumínio (AlCrN), erosão com incidência a 30° e 90°, velocidade 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

O mecanismo de desgaste presente é regido pela fratura frágil, resultando na quebra do revestimento e na exposição do substrato em pontos bem específicos. Nos modelos de erosão para fratura frágil, a propriedade de maior efeito na taxa de desgaste é a tenacidade à fratura, sendo a dureza a menos significativa (19). Uma análise dentro destes pontos, onde o revestimento foi removido, mostra que o mecanismo de desgaste é típico de materiais dúcteis, isto é, marcas de deformação plástica e riscos na direção de impacto, indicando a ação da erosão na zona de difusão. Neste caso, a dureza pode ter uma maior influência na taxa de desgaste. Após 15 minutos de teste, praticamente todo revestimento foi removido, expondo totalmente a zona de difusão, onde os micromecanismos de desgaste são o corte e o sulcamento.

As figuras 10 e 11 apresentam o aspecto do revestimento de CrN e AlCrN após erosão a 30° e velocidade de 15 m/s. Diferentemente do revestimento de CrN (figura 10), que apresentou grandes marcas de desgaste em pontos isolados, o revestimento de AlCrN apresentou, durante os primeiros 10 minutos de erosão, uma região de desgaste uniforme, com pequenas marcas de desgaste ao longo da região erodida. Uma análise destas marcas mostra que, em algumas regiões, o substrato ainda não foi atingido. Com 15 minutos de erosão a 30°, as marcas de desgaste no revestimento de AlCrN ainda são bem menores que aquelas observadas na erosão do revestimento de CrN com 10 minutos. Como mostrado também nas figuras 9, o revestimento de AlCrN, com 30 minutos de erosão, ainda resiste à remoção pela erosão, indicativo de uma boa adesividade deste revestimento.

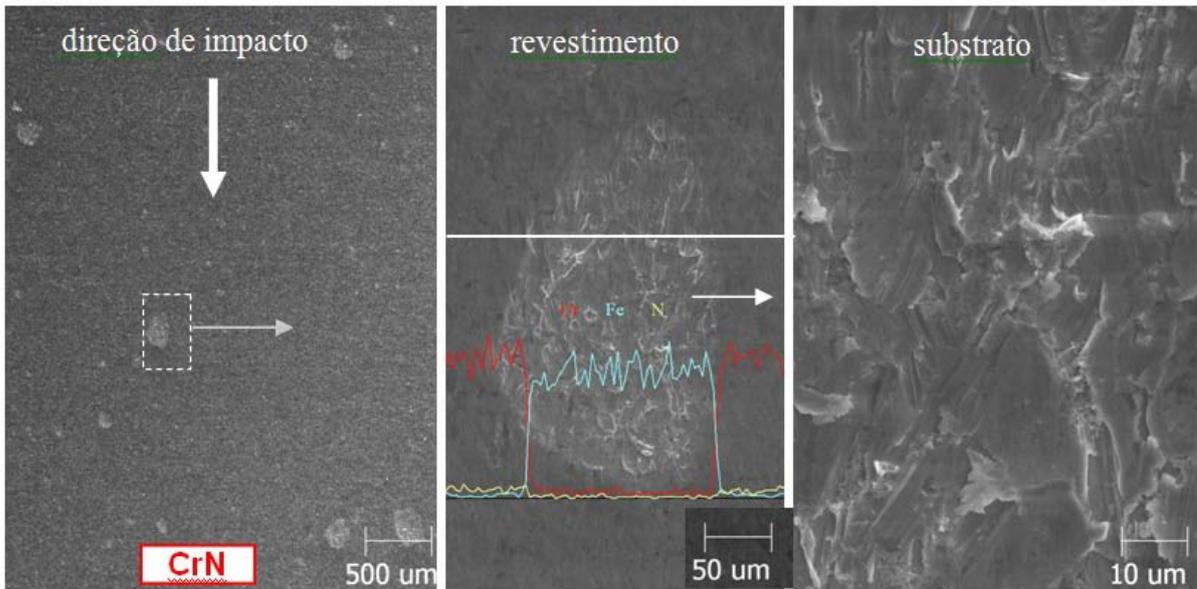


Figura 10 – Aspecto topográfico típico após 10 e 15 minutos de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (CrN), erosão com ângulo de incidência de 30°, velocidade média de impacto de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso), granulometria 300-600 μm .

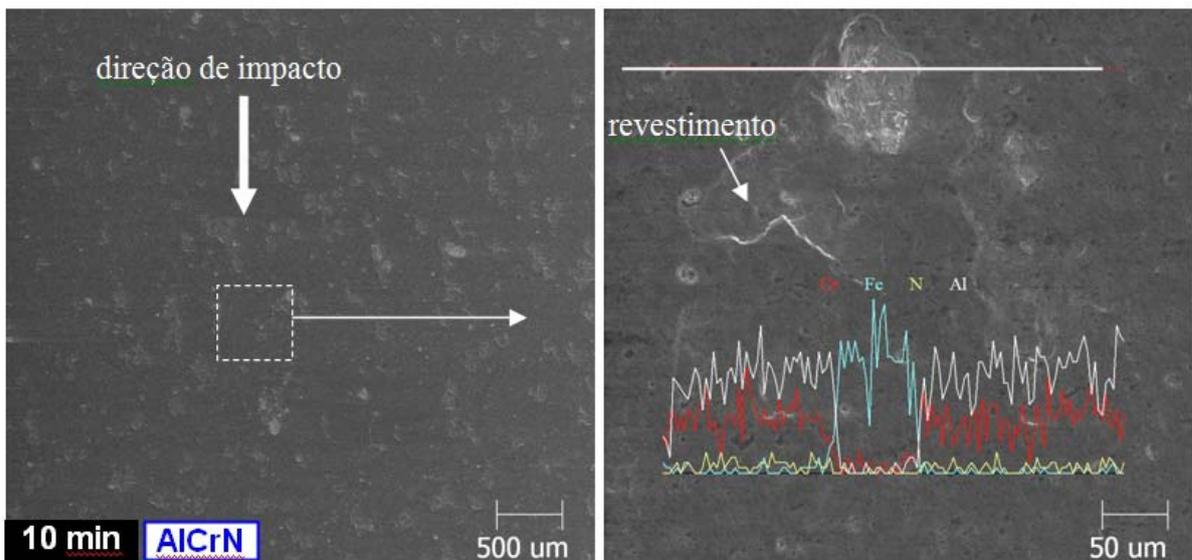


Figura 11 – Aspecto topográfico típico após 10, 15 e 30 minutos de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo alumínio (AlCrN), erosão com ângulo de incidência de 30°, velocidade média de impacto de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso), granulometria 300-600 μm .

As figuras 12 e 13 apresentam o aspecto topográfico típico dos revestimentos após 10 minutos de erosão a 90°. Nota-se que o substrato foi totalmente exposto com a erosão. Com a remoção dos revestimentos na erosão a 90°, o mecanismo de desgaste é semelhante ao observado em amostras nitretadas sem camada branca. Observa-se uma região deformada plasticamente, formada por indentações, sem indícios de riscos com direção preferencial.

Na região da borda da cratera, partes do revestimento de AlCrN se mantêm visivelmente ancorados ao substrato, impedindo o crescimento da cratera de desgaste (figura 13). Como observado também na figura 9, o revestimento de AlCrN apresenta uma transição entre a borda e o centro da cratera menos definida que a do CrN. Acredita-se, que a diferença de adesividade e tenacidade dos revestimentos sejam os responsáveis por este comportamento.

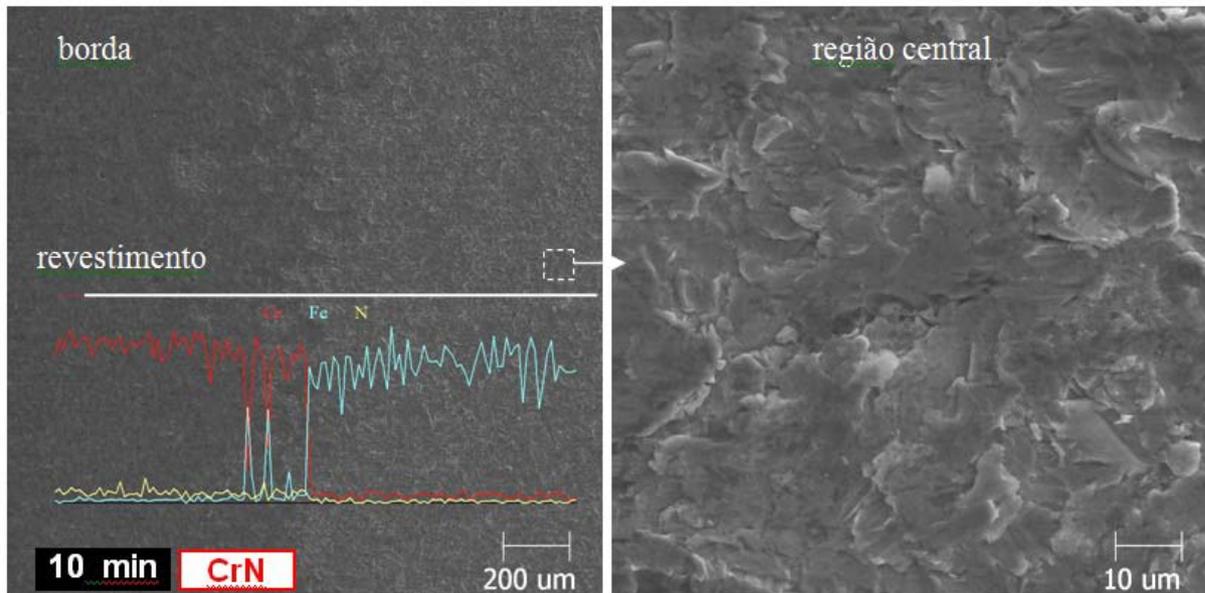


Figura 12 – Aspecto topográfico típico após 10 minutos de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (CrN), erosão com incidência a 90°, velocidade de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

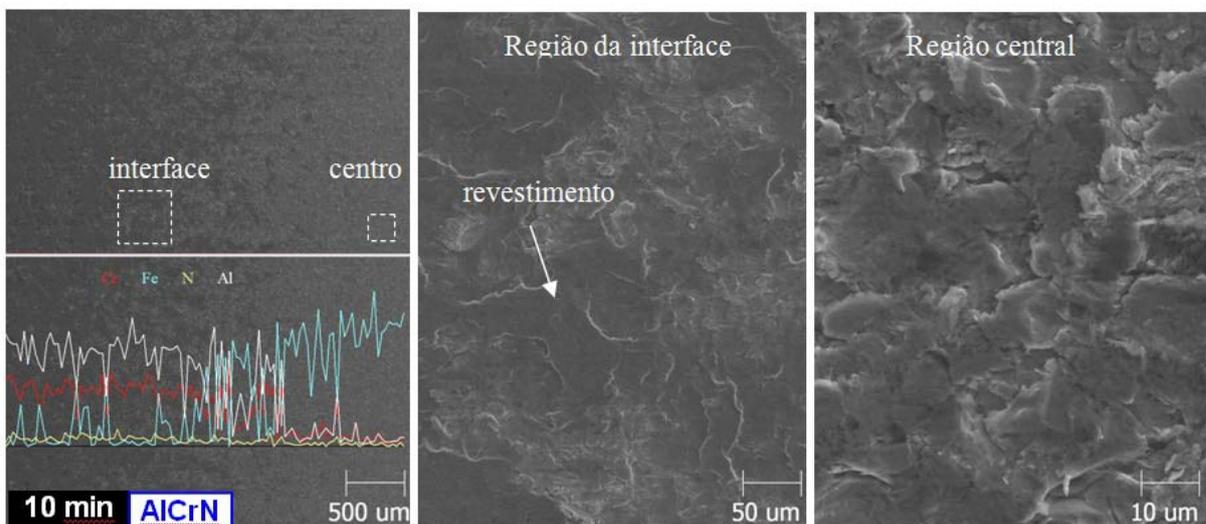


Figura 13 – Aspecto topográfico típico após 10 minutos de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo alumínio (AlCrN), erosão com incidência a 90°, velocidade de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

Conclusões

- Em comparação ao aço ABNT 8550, não nitretado, todos os outros sistemas estudados apresentaram um forte aumento de dureza, sendo que a deposição de revestimentos de CrN e AlCrN sobre o aço nitretado foi o que apresentou o maior valor;
- De acordo com os padrões de qualidade indicados na metodologia proposta por Heinke et al. (1995), conclui-se que os revestimentos produzindo apresentaram uma elevada adesividade;
- Em erosão os revestimentos apresentaram um comportamento frágil, com mecanismos de desgaste caracterizado pela quebra pontual do revestimento;
- Estatisticamente, os dois revestimentos apresentam o mesmo desempenho com relação ao desgaste por erosão nas condições avaliadas;
- O tipo de substrato, beneficiado ou recozido, não teve influencia significativa no desempenho dos revestimentos.

Agradecimentos

À Capes pela bolsa de doutorado e ao CNPq pelos bolsistas de iniciação científica que contribuíram neste trabalho, à Petrobras pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, ao Laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela realização dos tratamentos termoquímicos, à Oerlikon Balzers Coating pela produção dos revestimentos.

Referências bibliográficas

- (1) G. Straffelini, G. Bizzotto and V. Zanon, Improving the wear resistance of tools for stamping, *Wear* (2010) ARTICLE IN PRESS
- (2) Y. Lin, A. Agrawal and Y. Fang, Wear progressions and tool life enhancement with AlCrN coated inserts in high-speed dry and wet steel lathing, *Wear* 264 (2008) 226–234
- (3) Spain, E., Avelar-Batista, J. C. Letch, M., Housden, J. and Lerga, B., Characterization and application of Cr-Al-N coatings, *Surface and Coating Technology* 200 (2005) 1842–1848.
- (4) Fuentes, G.G., Rodriguez, R., Avelar-Batista, J.C., Housden, J., Montalá, F., Carreras, L.J., Cristábal, A.B., Damborenea, J.J. and Tate, T.J., Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection”, *Journal of Materials Processing Technology* 167 (2005) 415–421.
- (5) Höppel, H.W., Mughrabi, H., Sockel, H.-G., Schmidt, S. and Vetter, G., Hydroabrasive wear behaviour and damage mechanisms of different hard coatings, *Wear* 225–229 (1999) 1088–1099
- (6) E. Le Bourhis, P. Goudeau, M.H. Staia, E. Carrasquero and E.S. Puchi-Cabrera, Mechanical properties of hard AlCrN-based coated substrates, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2961–2968

-
- (7) Reiter, A. E., Derflinger, V.H., Hanselmann, B., Bachmann, T. and Sartory, B., Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation, *Surface & Coatings Technology* 200, (2005) 2114-2122
 - (8) J.L. Mo and M.H. Zhu, Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings, *Tribology International* 42 (2009) 1758-1764
 - (9) Endrino, J. L. and Derflinger, V, The influence of alloying elements on the phase stability and mechanical properties of AlCrN coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 988-992.
 - (10) Tu, J., Duh, J. and Tsai, S., Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr-N films”, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 181-185.
 - (11) J.L. Mo and M.H. Zhu, Sliding tribological behavior of AlCrN coating, *Tribology International* 41 (2008) 1161- 1168
 - (12) J.L. Mo and M.H. Zhu, Sliding tribological behaviors of PVD CrN and AlCrN coatings against Si₃N₄ ceramic and pure titanium, *Wear* 267 (2009) 874-881.
 - (13) Sun, Y. and Bell, T., Plasma surface engineering of low alloy steel, *Materials Science and Engineering A* 140 (1991) 419-434.
 - (14) Heinke, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., Friedrich, C. and Broszeit, E., Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solid Films* 270 (1995) 431-438.
 - (15) Da Silva, F. J., Erosão, Corrosão, Erosão-Corrosão e Cavitação do Aço ABNT 8550 Nitretado a Plasma. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Sinesio Domingues Franco.
 - (16) Wuhler, R. e Yeung, W.Y., 2004, A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings, *Scripta Materialia*, vol. 50, pp. 1461-1466.
 - (17) Barshilia, H. C., Selvakumar, N., Deepthi, B. e Rajam, K. S., 2006, A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2193-2201
 - (18) Fox-Rabinovich, G. S., Beake, B. D., Endrino, J. L., Veldhuis, S. C., Parkinson, R., Shuster, L. S. e Migranov, M. S., 2006, Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5738-5742.
 - (19) Hutchings, I. M., 1981, A model for erosion of metals by spherical particles at normal incidence, *Wear*, vol. 70, pp. 269-281