

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS ALTERNATIVOS PARA AUMENTO DA
VIDA ÚTIL DE COQUILHAS DE AÇO H13 UTILIZADAS NA FUNDIÇÃO DA
LIGA AISi12Cu4Ni2Mg

Guilherme Bandeira Neto

São Carlos-SP
2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS ALTERNATIVOS PARA AUMENTO DA
VIDA ÚTIL DE COQUILHAS DE AÇO H13 UTILIZADAS NA FUNDIÇÃO DA
LIGA AISi12Cu4Ni2Mg

Guilherme Bandeira Neto

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

São Carlos-SP
2020

DEDICATÓRIA

A Deus, a minha família, aos amigos, que me suportaram em cada etapa, às críticas e às dificuldades no caminho, pois contribuíram para que eu fosse melhor e tudo tivesse mais valor.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Produção pela Universidade Metodista de Piracicaba (2008).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Bandeira Neto, realizada em 19/06/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva (UFC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora pelas graças e força para continuar sempre. Aos meus pais, José e Sonia, minha esposa Elis e meu filho José, minha avó Dona Linda, aos meus tios, aos irmãos e aos amigos, que deram total apoio e souberam sempre entender que muitas vezes eu precisava me ausentar de muitas coisas para manter meu foco e perseverança com esse trabalho. Ao professor Dr. Conrado Afonso e ao professor Bolfarine pela oportunidade e confiança em me aceitar como aluno especial e dar apoio sempre que possível sabendo das dificuldades da distância e do tempo que sempre foi muito curto. Também agradeço aos demais professores e amigos feitos na universidade que contribuíram para que pudesse nivelar conhecimento suficiente e ir adiante no curso.

Um agradecimento a Mahle e às pessoas que, mesmo muitas vezes céticos, apoiaram o desenvolvimento e criticaram o suficiente para fazê-lo melhor.

Ao PPGCEM, DEMa e à UFSCar pela oportunidade para a realização do meu mestrado e aos fornecedores Balzers e Grupo HEF, que foram parceiros em ajudar na inovação de um processo, acreditando sempre em um resultado positivo. Agradeço também a CAPES pelo apoio financeiro ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PPGCEM).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas alternativas de revestimento protetivo sobre moldes permanentes fabricados em aço H13 que apresentassem maior vida útil na fundição de ligas AlSi12Cu4Ni2Mg. Para atingir o objetivo, a camada proposta deve ser resistente ao desgaste e ao processo de soldagem, este que ocorre pela difusão do ferro da matriz de aço H13 em direção ao alumínio solidificado. Para realização dos testes práticos, os pinos do molde (coquilha) foram utilizados como corpos de prova porque contêm contato constante com alumínio fundido, suportando esforços adicionais de extração sob solidificação de liga. Entende-se como ciclo produtivo o processo de vaziar metal no canal do molde até o preenchimento do mesmo, seguindo pelo processo de solidificação, extração da peça fundida e fechamento do molde. Os revestimentos testados foram nitrocarbonetação, revestimento duplex (composto de nitretação a plasma e arquitetura multicamada base CrAlN/CrTiN produzida por arco catódico) e boretação. Os pinos foram montados em um mesmo molde e expostos às mesmas variáveis produtivas no processo de fundição por gravidade de ligas de alumínio em ciclos constantes. Para comparação, foi reservada uma amostra de cada revestimento, sem sofrer interação com o alumínio, sendo um exemplar após 40.000 ciclos e um exemplar após final de vida útil (112.000 ciclos). Os corpos de prova foram caracterizados por ensaio de microdureza Vickers, microscopia óptica (MO), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com a espectroscopia dispersiva em energia de raios-X (EDS). Concluiu-se que o revestimento Duplex por deposição de camada base CrAlN/CrTiN via arco catódico sobre o aço AISI H13 nitretado possui, no mínimo, uma vida útil 24% maior comparado ao revestimento nitrocarbonetado, revestimento atual padrão utilizado, sem considerar a vantagem de uma nova deposição. A camada boretada mostrou-se eficiente, porém necessita de ajustes de processo para aumentar sua vida útil com segurança.

Palavras-chave: Nitrocarbonetação; Boretção; Revestimento Duplex; CrAlTiN; CrAlN/CrTiN; Arco Catódico; Nitretação; AISI H13; Fundição de alumínio; Molde Permanente.

ABSTRACT

ALTERNATIVE SUPERFICIAL COATINGS FOR SHELF LIFE INCREASING OF H13 STEEL PERMANENT MOLD USED FOR ALSi12Cu4Ni2Mg ALLOY CASTING

This work was evaluated using options for protective coating which improved the hot working H13 steel mold availability in casting manufacturing of AlSi12Cu4Ni2Mg alloy. To reach this goal, the coating must be resistant to wear and to an aluminum soldering process. This takes place through aluminum diffusion from a solidified aluminum alloy in the direction of H13 steel matrix. Process cycle is a sequence of pouring melted aluminum into the mold, followed by solidification time, extraction of the finished part and the closing of the mold. In test performances, a tile of the mold, the pin, was chosen as a specimen because it has constant contact with a cast aluminum alloy, supporting additional efforts like extraction under solidified material. The tested coatings were nitrocarburized, duplex (plasma nitriding process, multilayered based-CrAlN/CrTiN coating applied by cathodic arc) and boronized. The coated pins were assembled in a same permanent mold to become susceptible to the same productive variables as in the GDC (gravity die casting) process. To understand the evaluation of the surface degradation, one specimen was segregated for each coating in different conditions, comprising of one condition with pins which did not have worked, a second condition of pins which have worked 40,000 cycles and a third condition with a maximum lifespan of nitrocarburized and duplex coating. The specimens were characterized by Vickers microhardness, optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron Microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and back-scattered electrons (BSE). As a conclusion, the Duplex based-CrAlN/CrTiN coating deposition by the cathodic arc in AISI H13 nitrided steel increased the mold working life within a 24% minimum, compared to the actual standard coating nitrocarburized coating. Boronized coating had an acceptable performance but to increase working life, it is necessary to adjust their production process.

Keywords: Nitrocarburizing; Boronizing; Multilayer Duplex Coating; CrAlTiN; CrAlN/CrTiN; Cathodic arc; Nitriding; AISI H13; Aluminum Foundry; Permanent Mold.

PUBLICAÇÕES

- NETO, G.; AFONSO, C.; Improving H13 Steel Mold life applying Surface Coatings for AlSi12Cu4Ni2Mg Cast Alloy, Surfaces and Interfaces (2025). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.106248>

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 O Problema potencial da falha.....	5
2.2 Ligas de alumínio.....	6
2.3 Solidificação de ligas de alumínio.....	10
2.4 Solidificação eutética	11
2.5 Sistemas ternários Al-Si-Fe	12
2.6 Fundição de alumínio por gravidade.....	14
2.7 Vazamento de ligas de alumínio por gravidade em molde fechado.....	17
2.8 Molde permanente para fundição de alumínio	19
2.9 Gás inerte no interior do molde em fundição de alumínio	21
2.10 Reações superficiais entre molde em H13 e ligas de alumínio.....	22
2.11 Corrosão e tipos de corrosão.....	32
2.12 Corrosão erosiva.....	35
2.13 Desgaste em metais e ligas.....	37
2.14 Desgaste adesivo.....	40
2.15 Desgaste adesivo.....	42
2.16 Revestimento por nitretação e nitrocarbonetação.....	44
2.17 Deposição por arco catódico.....	52
2.18 Revestimento Duplex – Nitretação a plasma mais PVD	57
2.19 Revestimento Duplex – Nitretação a plasma mais PVD	59

3	MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1	Objetivo.....	67
3.2	Seleção de revestimento para teste.....	68
3.3	Seleção de local de teste e preparação do corpo de prova	70
3.4	Revestimento dos corpos de prova.....	72
3.5	Revestimento de boretação	72
3.6	Revestimento Duplex base CrAlN/CrTiN por arco Catódico	73
3.7	Processo de fundição e liga de alumínio utilizada	75
3.8	Processo de fundição e liga de alumínio utilizada	79
3.9	Caracterização por microscopia óptica	80
3.10	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
3.11	Difração de raio X (DRX)	80
3.12	Ensaio de microdureza Vickers.....	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1	Resultados liga de alumínio AlSi12CuNi2MG (% peso).....	83
4.2	Difração de raio X (DRX)	83
4.3	Microscopia óptica	84
4.4	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	85
4.5	Resultado do corpo de prova material H13 com revestimento nitrocarbonetado	87
4.6	Difração de raio X (DRX)	87
4.7	Microscopia óptica	88
4.8	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	92
4.9	Ensaio de microdureza Vickers.....	99
4.10	Resultado do corpo de prova material H13 com revestimento Duplex.	103
4.11	Difração de raio X (DRX)	103
4.12	Microscopia óptica	104
4.13	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	108
4.14	Ensaio de microdureza Vickers.....	119
4.15	Resultado do corpo de prova material H13 com revestimento boretado	
	122	
4.16	Difração de raio X (DRX)	122

4.17	Microscopia óptica	123
4.18	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	126
4.19	Ensaio de microdureza Vickers.....	131
4.20	Ensaio de microdureza Vickers.....	135
5	CONCLUSÕES	139
5.1	Resultados gerais	139
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	141
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Código e descrição de ligas de alumínio fundidos, norma ASM [8] ..	8
Tabela 2 - Sumário de análises EDS e identificação de fases [28, 29]	25
Tabela 3 - Classificação dos mecanismos de desgaste conforme DIN 50320 .	39
Tabela 4 - Estrutura da arquitetura do sistema de multicamadas [58]	59
Tabela 5 - Composição química do material H13 (CrMoV51) dos corpos de prova utilizados [66].	71
Tabela 6 - Revestimentos utilizadas nos corpos de prova	72
Tabela 7 - Etapas do processo para revestimento duplex <i>Formera Advanced</i>	75
Tabela 8 - Etapas do processo para revestimento duplex <i>Formera Plus</i>	75
Tabela 9 - Composição química dos elementos de liga de Al de estudo [68]. .	76
Tabela 10 - Concentração de elementos por região analisada	86
Tabela 11 - Tabela com análises EDS do revestimento duplex base CrAlN..	113

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 - Diagrama de fases Al-Si com microestruturas associadas, mostrando mudança na morfologia de Si para hipoeutético (<12,5% Si), eutético e hipereutético (>12,5% Si) [12]	10
Figura 2 - Al-Si-Fe: Seção isoterma de alumínio no canto a 640°C [14]	13
Figura 3 - Al-Si-Fe: Seção isoterma de alumínio no canto a 570°C - 600°C [14]	14
Figura 4 - Al-Si-Fe: Seção isoterma de alumínio no canto a 550°C [14]	14
Figura 5 - micrografias que mostram o comportamento da formação de intermetálicos na superfície da amostra testada na liga N1 em função do tempo; a) 1h, b) 2h e c) 3h [26]	24
Figura 6 - Microestrutura de aço H13 imerso em liga Al-11Si-3Cu a 680°C por 5h e resfriado em água [30].....	26
Figura 7 - Imagens microestruturais da interface do aço-ferramenta H13 e a liga de alumínio A380 (tempo = 2,5 min; 15 min; 0,5 h; 1,5 h; 2,5 h a temperatura de 680°C) [31]	28
Figura 8 - Imagens microestruturais da interface de aço-ferramenta H13 nitretado e liga de alumínio A380 (tempo = 0,5 h, 1,5 h e 2,5 h a temperatura de 680°C. a) formação de pits de erosão na superfície do aço H13; b) aumento do número dos pits e erosão; c) aparecimento de pits de erosão [31]	28
Figura 9 - Etapas de desenvolvimento da formação de erosão visíveis em aço H13 sobre reação com ligas de alumínio.	29
Figura 10 - Mecanismo de danificação em fundição de alumínio avaliado por MEV; seção cortada à esquerda e à direita das trincas por fadiga térmica [33]32	
Figura 11 - Formas de corrosão separadas por grupo [36]	33
Figura 12 - Diagrama de fases Fe-N [44]	45
Figura 13 - Diagrama de fases Fe-N com mais descrições das fases presentes, conforme por Widenmayer et al. [45]	46
Figura 14 - (a) estrutura cristalina de γ' -Fe ₄ N mostrando duas células unitárias; (b) distribuição de fase nitretada em aço, acompanhada pela relação de nitrogênio em profundidade e concentração [42]	47

Figura 15 - Etapas da nucleação das fases e formação da camada de nitretação a gás em temperaturas abaixo de 592°C: 1) ocorre a nucleação das fases γ' nitreto; 2) inicia-se o desenvolvimento de fases de γ -nitretos e no topo das fases de nitretos γ' ; 3) crescimento controlado por difusão de camada composta com fase dupla; 4) desenvolvimento de porosidade (N ₂ precipitados) ao longo dos contornos de grão; 5) formação de canais em forma de poros através da coalescência de poros ao longo dos contornos de grão e nucleação de N ₂ precipitados dentro do interior do grão [43].	48
Figura 16 - Apresentação esquemática do desenvolvimento de uma camada composta sobre ferro durante a nitrocarbonetação por banho de sal (de acordo com processo Degussa TF1 a 580°C em cianeto/cianato): 1) nucleação das fases ricas em carbono, cementita diretamente sobre o Fe e ε -carbonitreto sobre o topo; 2) aumento gradual da concentração de nitrogênio leva à aparição de, consecutivamente, nitretos fase γ' e nitretos fase ε ; 3) formação de poros é iniciada pela precipitação de N ₂ em nitretos fase ε ; 4) a entrada direta de nitrogênio através do banho de sal nos canais abertos, leva à redistribuição do carbono e formação de fases de nitretos γ' na parte inferior da camada composta [43].	50
Figura 17 - H13: aço para trabalho a quente de molde, mostrando a camada branca (camada composta), a zona de difusão logo abaixo e o material-base - <i>Pye Metallurgical Consulting 2005 (avaliação metalúrgica)</i> [49]	51
Figura 18 - Relação de dureza combinada com tratamento CL - Camada composta, DL - camada de difusão, SM - Material do substrato.	58
Figura 19 - Estrutura “dente de serra” de camada boretada com fase exterior de FeB e fase interior de Fe ₂ B sobre AISI 1018 [60].	62
Figura 20 - efeito da composição do aço na morfologia e espessura da camada boretada [60]	64
Figura 21 - Estrutura de caracterização dos revestimentos	67
Figura 22 - Fluxograma de condução do trabalho	68
Figura 23 - Dados coletados por termógrafo durante o período de 10 horas...	70

Figura 24 - Pino usinado em material H13, região em verde-claro, onde ocorrem as reações no processo e faixa verde-escuro, identificando onde foram realizadas as análises.	71
Figura 25 - Correlação entre modelo de aplicação de camada Oerlikon Balzers nos processos multicamada base CrTiN e gradiente base CrAlN.....	74
Figura 26 - Conceito de machos de fundição para pistões. a) modelo único e b) modelo pentapartido com refrigeração direcionada [69]	77
Figura 27 - Coquilha de fundição em modelo esquemático [69]	78
Figura 28 - Coquilha metálica (molde permanente) com a) pino montado na janela e b) vazamento de liga de alumínio pelo canal de alimentação.....	79
Figura 29 - Método de montagem de pinos de teste no molde permanente para se realizar acompanhamento	79
Figura 30 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da liga AlSi12CuNi2Mg. Amostra coletada durante a fase de testes com os pinos revestidos montados no molde permanente.	83
Figura 31 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da liga AlSi9Cu3 [72].	84
Figura 32 - Microestrutura da liga AlSi12CuNi2Mg com ampliação de 100X. Amostra coletada durante a fase de testes com os pinos revestidos montados no molde permanente.	85
Figura 33 - Imagem BSE em 2.000x, mostrando diferentes fases encontradas no material aderido sobre o revestimento nitrocarbonetado (1), (2), (3) e (4). .	86
Figura 34 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da amostra com revestimento nitrocarbonetado	88
Figura 35 - Imagens em microscopia estéreo representativas da microestrutura transversal da camada nitrocarbonetada em ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova. a) representação da camada nitrocarbonetada a sal fundido sem contato com liga fundida em corte transversal. b) aspecto externo da superfície nitrocarbonetada sem nenhum contato com liga de alumínio fundido. c) representação da camada nitrocarbonetada a sal fundido em corte transversal, após 40.000 ciclos de produção. d) aspecto externo da superfície nitrocarbonetada, após 40.000 ciclos produtivos.	90

Figura 38 - Imagens em microscopia estéreo representativas, microestrutura transversal da camada de nitrocarbonetada com ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova em busca de exaustão. a) representação da camada nitrocarbonetada a sal fundido em corte transversal após exaustão. b) aspecto externo da superfície com revestimento nitrocarbonetado, com soldagem de liga de alumínio.....	91
Figura 37 - Imagem MEV com elétrons retroespalhados (BSE) da formação de <i>pittings</i> e início do processo de coalescência.....	94
Figura 38 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) do revestimento nitrocarbonetado em ampliações respectivas de 1.000x e 5.000x. (a) e (b): visão geral de corte transversal do revestimento nitrocarbonetado a sal em condição nova; (c) e (d): visão geral de corte transversal do revestimento nitrocarbonetado a sal após 40.000 ciclos; (e) e (f): visão geral de corte transversal do revestimento nitrocarbonetado a sal do pino descartado.	95
Figura 39 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento nitrocarbonetado em condição nova (d) N-K e (a) Fe-K, com base na Figura 36 (b).	96
Figura 40 - Imagens mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e dos elementos do revestimento nitrocarbonetado (d) N-K e (a) Fe-K após 40.000 ciclos, com base na Figura 36 (d).	97
Figura 41 - Imagens mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e do revestimento de nitrocarbonetado (d) N-K e (a) Fe-K na condição de descarte, com base na Figura 36 (f)	98
Figura 42 - Imagens mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e do revestimento de nitrocarbonetado (d) N-K e (a) Fe-K, comparando as 3 condições de utilização do pino.....	99
Figura 43 - Gráfico tipo boxplot de valores de microdureza Vickers (HV0.01), mostrando a variação de dureza do topo da camada nitrocarbonetada.....	100

- Figura 44 - Gráfico do perfil transversal do revestimento nitrocarbonetado, mostrando valores de microdureza Vickers (HV0.01) da superfície até 200 μ m de profundidade e comparando 3 condições de uso..... 102
- Figura 45 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da amostra com revestimento duplex base CrAlN. 104
- Figura 46 - Imagens representativas da microestrutura transversal da camada duplex (nitretação a plasma e camada fina de base CrAlN) em ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova antes e depois da interação com liga de alumínio fundida. a) representação do revestimento duplex base CrAlN em corte transversal. b) aspecto externo da superfície com revestimento duplex base CrAlN, sem nenhum contato com liga de alumínio fundido. c) representação do revestimento duplex base CrAlN, em corte transversal, após 40.000 ciclos de produção. d) aspecto externo da superfície com revestimento duplex base CrAlN, após 40.000 ciclos produtivos. 107
- Figura 47 - Imagens representativas da microestrutura transversal do revestimento duplex base CrTiN em ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova em busca de exaustão. a) representação da camada com revestimento duplex base CrTiN, em corte transversal, após 112.000 ciclos de produção. b) aspecto externo da superfície, com revestimento duplex base CrTiN, após 112.000 ciclos produtivos..... 108
- Figura 48 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) do revestimento duplex base CrAlN novo, em ampliações respectivas de 5.000x, com faixas de camada detalhadas. 113
- Figura 49 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos Fe-K, Cr-K, Si-K, Al-K, Mg-K, N-K, Ti-K e Ni-K da região com soldagem do corpo de prova que suportou 112.000 ciclos, revestimento duplex base CrTiN, mostrando a interação entre os elementos e sua concentração 114
- Figura 50 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) dos revestimentos duplex em ampliações respectivas de 1.000x e 5.000x; (a) e (b): visão geral de corte transversal do revestimento duplex base CrAlN novo; (c) e (d): visão geral de corte transversal do revestimento duplex base CrAlN novo; (c) e (d): visão geral de corte transversal do revestimento após 40.000 ciclos;

(e) e (f): visão geral de corte transversal do revestimento duplex base CrTiN, após ~112.000 ciclos.....	115
Figura 51 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13, com elementos do revestimento duplex base CrAlN (d) Ti-K e (a) Cr-K novo, sem utilização, com base na Figura 48 (b).....	116
Figura 52 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13, com elementos do revestimento duplex base CrAlN (d) O-K e (a) Cr-K novo, sem utilização, com base na Figura 48 (d).....	117
Figura 53 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13, com elementos do revestimento duplex base CrTiN (d) Ti-K e (a) Cr-K, após 112.000 ciclos, com base na Figura 48 (f).....	118
Figura 54 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13, com elementos do revestimento duplex (d) Ti-K e (a) Cr-K comparando as 3 condições de utilização do pino.....	119
Figura 55 - Gráfico tipo boxplot de valores de microdureza Vickers (HV0.01), mostrando variação de acordo com as diferentes camadas analisadas de topo.	120
Figura 56 - Gráfico do perfil transversal dos revestimentos duplex base CrAlN e CrTiN, mostrando valores de microdureza Vickers (HV0.01) da superfície até 200µm de profundidade, comparando três condições de uso.....	121
Figura 57 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da amostra com revestimento boretado	123
Figura 58 - Imagens representativas da microestrutura transversal do revestimento boretado em ampliação de 700x e a superfície externa do pino antes e depois da interação com a liga de alumínio fundida. a) representação do revestimento boretado em corte transversal. b) aspecto externo da superfície do revestimento boretado, sem nenhum contato com liga de alumínio fundido. c) representação do revestimento boretado, em corte transversal, após	

40.000 ciclos de produção. d) aspecto externo da superfície do revestimento boretado, após 40.000 ciclos produtivos.	125
Figura 59 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) do revestimento boretado, em ampliações respectivas de 1.000x e 5.000x; (a) e (b): visão geral de corte transversal do revestimento boretado novo; (c) e (d): visão geral de corte transversal do revestimento boretado, após 40.000 ciclos.	128
Figura 60 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Mo-K e (f) C-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento boretado, (a) Fe-K e (d) B-K, novo, sem utilização, conforme Figura 56 (b).	129
Figura 61 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Mo-K e (f) C-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento boretado, (a) Fe-K e (d) B-K, após 40.000 ciclos, conforme Figura 56 (d).	130
Figura 62 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Mo-K e (f) C-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento boretado, (a) Fe-K e (d) B-K, comparando duas condições de uso.	131
Figura 63 - Gráfico tipo boxplot de valores de microdureza Vickers (HV0.01), mostrando variação de acordo com a medição de topo do revestimento boretado novo.	133
Figura 64 - Gráfico do perfil transversal do revestimento boretado, mostrando valores de microdureza Vickers (HV0.01) da superfície até 200µm de profundidade e comparando 2 condições de uso.	135
Figura 65 - Resumo final comparando os revestimentos de nitrocarbonetação, duplex e boretação em condições de 40.000 ciclos e de longa vida.	136
Figura 66 - Comparação entre a camada nitrocarbonetada em final devida e a camada Duplex CrTiN com 112.000 ciclos.	137

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Acm⁻²	Amperes por centímetro quadrado
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Alumínio
AIP	Fosforeto de Alumínio
at%	Porcentagem atômica
Ar	Argônio
ASM	American Society for Metals
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Boro
Bcc	Body Centered Cubic
BS	British Standards
BSE	Backscattered electrons (Elétrons retroespalhados)
C	Carbono
CFUBMSIP	Closed-field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion Plating
CNC	Comando Numérico Computadorizado
Cr	Cromo
CrAlN	Nitreto de Cromo Alumínio
CrN	Nitreto de Cromo
CrTiAlN	Nitreto de Titânio Cromo Alumínio
CO₂	Dióxido de Carbono
Cu	Cobre
DEMa	Departamento de engenharia de materiais
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRX	Difração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBPVD	Electron-beam Physical Vapor Deposition
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EN	European Standards
FeO	Óxido de Ferro
H_{IT}	Indentation Hardness

HV:	Hardness Vickers
JIS	Japanese Industrial Standards
GPa	Giga Pascal
H₂	Hidrogênio
HB	Hardness Brinell
Hz	Frequência em Hertz
Fe	Ferro
GDC	Gravity Die Casting
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ISO	International Organization for Standardization
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standards
h	Horas
Kcal	Kilocaloria
kJ/mol	Kilojoule por mol
L	Líquido
LPDC	Low Pressure Die Casting
HPDC	High Pressure Die Casting
M	Metal
Meⁿ⁺	Metal com camada de valência “n” positivo
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
m.s⁻¹	Metros por Segundo
Mo	Molibdênio
MO	Óxido metálico
MO	Microscopia Óptica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Megapascal
N	Nitrogênio
N₂	Gás Nitrogênio
NaCl	Cloreto de potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH₃	Gás Amônia

Ni	Níquel
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
pH	Potencial de Hidrogênio
PMC	Permanent Mold Casting
PVD	Physical Vapor Deposition
Ra	Roughness average
Si	Silício
T6	Tratamento em que o alumínio é solubilizado e envelhecido artificialmente
ta-C	Tetra amorphous carbon thin film
Tamb	Temperatura ambiente
Tc	Temperatura crítica
Tg	Temperatura de transição vitrea
Ti	Titânio
TiAlN	Nitreto de Titânio Alumínio
TiN	Nitreto de Titânio
TiO₂	Óxido de Titânio
UV	Ultravioleta
V	Vanádio
WNr	Werkstoffnummer
wt%	Porcentagem em massa
W	Tungstênio
α-Al	Alumínio fase α
α_{bcc}	Fase alfa cúbico de corpo centrado
α_H	Fase alfa hexagonal
α_k	Fator de concentração de tensão
τ1	Fase ternária 1
μm	Microns
Å	Angstrom

1 INTRODUÇÃO

O alumínio, com sua vantagem de menor densidade comparada a outras ligas metálicas (como aços), possui propriedades mecânicas que satisfazem muitas aplicações específicas. A redução de CO₂ é uma exigência global que fomenta vários campos de atuação, como o aumento da eficiência energética. Portanto, o alumínio passa a ter um papel importante, principalmente no mercado automotivo. Segundo o site Aluminumleader.com, em 2020, o alumínio terá seu consumo duas vezes maior, comparado ao mesmo período em 2014. O processo de fundição do alumínio necessita de ferramentais para moldagem do material sobre ciclos constantes. Essa interação é contínua geradora de desgastes. Os moldes permanentes para o trabalho com alumínio fundido possuem formato complexo, em sua maioria. Sua fabricação possui base em materiais que suportam o trabalho a quente sobre ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento. Para fabricação de um molde, pode ser necessário de 40 a 80 horas de operação em centros de usinagem de 5 eixos de alta velocidade. O aspecto visual da peça é cada vez mais importante para o cliente. Peças fundidas possuem regiões que não serão usinadas posteriormente, portanto, uma superfície bem acabada é necessária. Esses fatores são suficientes para justificar o alto custo desses ferramentais comparados a outros dispositivos.

Qualquer fator que altere as formas geométricas do molde, considerando as exigências de acabamento superficial e dimensionais, torna-se relevante, principalmente em questão de custos. O processo produtivo pode ser prejudicado dependendo da região do molde onde o desgaste se inicia e propaga. Paradas no regime de produção ocorrem. Estas, provavelmente serão devido a um desvio encontrado no controle visual ou no dimensional das peças que estão sendo fundidas. Ao se interromper a produção e substituir o molde em produção por um molde reserva, inclui-se desmontar o molde em temperatura de trabalho do equipamento para ser transportado e ajustado em outro departamento, ou seja, ferramentaria. Uma análise será realizada e os devidos reparos serão realizados. Lembra-se que o equipamento está sem produzir. Assim, a ocupação da produção é reduzida em aproximadamente

24% considerando o tempo médio dos reparos. Os motivos são a adição de setup, tempo de transporte do ferramental, tempo de reparo, tempo de ajuste e tempo adicional de liberação para reinício de produção.

As ocorrências de desgaste em ferramentais de fundição de alumínio são acentuadas. O motivo se dá ao fato de que o metal derretido entra no molde e reage violentamente com a superfície desse; e atividades frenéticas, como saída de gases, pressurização, trincas, explosões, desintegração e ataque químico, aglomeram-se no momento inicial da fundição. A produção de uma peça aprovada exige inúmeros esforços e controles do processo. Esse esforço é ampliado com relação a exigências do mercado cada vez mais justas, como dimensões de espessuras de parede da peça, tolerâncias dimensionais e formas complexas geradas por estudos de elementos finitos. Poucas regiões do molde são realmente inertes ao material fundido, como, por exemplo, as partes que recebem material fundido já com temperaturas mais baixas. O limite de vida útil do molde deve ser controlado para evitar falhas catastróficas, pois o material do molde sofre repetitivas transformações em austenita e retorna ao estado original. Portanto, as reações resultam em fadiga térmica devido a massivas tensões plásticas geradas no processo [1].

Este trabalho tem como intuito comparar entre si os revestimentos disponíveis no mercado a fim de saber quais oferecem melhor tecnologia para aumentar a vida útil do molde em ciclo produtivo, apresentando, assim, melhor resistência, durabilidade e eficiência nos testes. Três revestimentos diferentes foram aplicados em um componente do molde permanente, também fabricado em aço AISI H13. Este componente tem formato de um pino cônico, para facilitar a extração da peça fundida; além disso, possui um canal de refrigeração interno por água que aumenta a intensidade dos ciclos térmicos. O processo de revestimento atual é a nitrocarbonetação e atende às especificações, porém possui potencial de melhoria. Revestimento mais resistente e com maior durabilidade, receberá menos reparos em um mesmo período de tempo. A nitrocarbonetação utilizada possui processo à base de sais fundidos. Este revestimento é tradicional em moldes permanentes, em processo de fundição por gravidade, como proteção contra a soldagem de alumínio. Com impacto

direto na eficiência produtiva, surgiu a oportunidade para novas tecnologias serem postas à prova. As novas tecnologias testadas foram o revestimento de boretação aplicado através de um processo de conversão do material superficial da matriz do molde pelo processo difusão, a camada duplex CrAlN/CrTiN composta de um processo de conversão, nitretação, e um processo de deposição de camada superficial aplicada por arco catódico. Os testes foram realizados em produção junto ao revestimento atual nitrocarbonetado, isto é, foi selecionado um molde de alto volume de produção e todos os corpos de prova foram expostos em ciclos produtivos reais. Dessa forma, os corpos de prova foram expostos a interações com as mesmas variáveis de processo de fundição de alumínio por molde permanente, durante 3 turnos de trabalho, por um período de até um ano. Os testes iniciais resultaram no aumento mínimo de 24% na vida útil do corpo de prova. O teste em ambiente produtivo foi interrompido para a realização das análises. O próximo passo é executar testes com o revestimento no molde por completo.

Para facilitar o entendimento, a partir desse ponto, ao ser mencionado “camada”, referir-se-á à camada individual estudada e quando mencionado “revestimento”, à tecnologia e ao conceito do conjunto de camadas na superfície do material-base.

Considerando as interações utilizadas, este trabalho pode ser aplicado em processos como LPDC, HPDC, injeção de alumínio e estamparia de peças de alumínio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Problema potencial da falha

A premissa básica dos processos de fabricação é atender o cliente, seja ele interno ou externo. Esse atendimento gira basicamente em torno de custo, qualidade e prazo de entrega. Em se tratando de molde permanente, um desgaste ou soldagem de material atinge os três fatores diretamente ao mesmo tempo. O processo de falha do molde é iniciado com a primeira aderência de alumínio na superfície e, posteriormente, tornar-se-á um desgaste. Após o desgaste iniciado, haverá a transformação em defeito superficial do produto fundido. O fenômeno de aderência de alumínio no molde ocorre quando o alumínio fundido se solda superficialmente, resultando em danos e perda da qualidade do produto fundido [2]. Os moldes em estudo são fabricados em aço AISI H13 para trabalho a quente. A temperatura de trabalho do aço H13 está entre 500°C e 1030°C, sendo que a máxima está considerando o processo de austenitização do aço AISI H13. Contudo, a camada aplicada sobre o material H13 para o aumento da vida útil deve oferecer uma boa resistência à temperatura, alta dureza, resistência à fadiga térmica, resistência à erosão e resistência ao desgaste, tudo isso com custo moderado.

A nitretação a gás é de longe o tratamento de superfície mais comum para moldes de extrusão devido a sua simplicidade, efetividade em custo e com natureza robusta. Nesse tratamento, o nitrogênio difunde-se dentro do substrato (aço-ferramenta) e combina-se com elementos de liga formando nitretos. Esses nitretos são extremamente duros e responsáveis por dobrar a dureza média da camada superficial. Apesar da camada nitretada possuir alta resistência ao desgaste e à fadiga térmica, essa possui uma temperatura limite de resistência à oxidação em até 520°C [3].

Entretanto, por outro lado, as camadas de PVD promovem alta resistência ao desgaste abrasivo e erosivo, enquanto sua alta resistência à oxidação e sua propriedade química inerte ao alumínio fundido garantem a resistência contra corrosão e soldagem. O ponto negativo das camadas PVD é a probabilidade de falha sob altas tensões em ciclos térmicos durante o processo de fundição. A solução desenvolvida para esse ponto negativo é o revestimento duplex,

composta de camada de nitretação a plasma sobre a superfície do material H13 com a subsequente aplicação de camada PVD [3].

O revestimento de PVD TiAlN fornece uma melhora significativa na dureza e na resistência à corrosão do material-base até uma temperatura de trabalho de 800°C. Isso ocorre devido à atuação relacionada ao efeito de endurecimento superficial. A camada de nitretada melhora a aderência das camadas como TiN, CrN e TiAlN [4]. Um revestimento eficiente aplicado sobre aço H13 deve ser resistente ao desgaste e deve evitar ou reduzir as severas “lavagens” e soldas nos moldes fabricados em aço AISI H13, assim como a câmara de injeção (shot sleeves) ou pinos centrais. O revestimento deve possuir alta dureza para estabelecer resistência à erosão; ser inerte a ataques químicos, difusionais das ligas de alumínio fundidas e compatível com o coeficiente de expansão térmica do substrato H13; e oferecer resistência a trincas térmicas. A camada do revestimento não deve ser porosa, deve ser aplicada pelo processo de difusão para ser aderente metalurgicamente à matriz metálica do molde e resistir ao deslocamento. Além disso, deve possuir alta resistência à oxidação em temperatura de trabalho (situada entre 500°C e 650°C). Todos esses critérios requerem um revestimento aplicado por processo de difusão à altas temperaturas, acima da de austenitização do material H13 [5].

2.2 Ligas de alumínio

O alumínio é um metal facilmente encontrado em muitos objetos. Este se faz presente, por exemplo, em latas de bebidas, bicicletas e esquadrias de janelas. A extração do alumínio começa com a retirada do óxido de alumínio da bauxita por um processo químico. Posteriormente, o alumínio é dissolvido em um eletrólito sobre corrente elétrica aplicada através do mesmo, assim o alumínio será depositado no cátodo. A descoberta deste metal foi em 1727 [6].

Segundo Kissel, Pantelakis e Haidemenopoulos [7], o alumínio tem como atributos principais:

- Alta taxa de resistência comparado a sua massa: a combinação entre alta resistência e baixo peso faz a aplicação do alumínio em navios,

vagões ferroviários, aeronaves, automóveis, mísseis, estruturas portáteis, como escadas, andaimes e corredores;

- **Manufatura rápida:** o alumínio é um dos metais de conformação mais fáceis de se fabricar, incluindo os processos de extrusão, dobra, trefilação e usinagem. O processo de extrusão de alumínio é muito utilizado na fabricação de peças com perfis complexos, como soleiras de porta, batentes e esquadrias de janelas;
- **Resistência à corrosão:** o alumínio reage instantaneamente com o oxigênio formando uma camada fina de óxido de alumínio, prevenindo a corrosão;
- **Alta condutividade elétrica:** em se tratando de massas iguais, o alumínio conduz duas vezes mais energia elétrica que o cobre;
- **Alta condutividade térmica:** o alumínio conduz três vezes mais calor que o ferro; por isso, é utilizado na construção de trocadores de calor, radiadores de automóveis e componentes de motores;
- **Alta tenacidade em temperaturas criogênicas:** o alumínio não tende a se tornar frágil a baixas temperaturas e possui alta resistência e tenacidade. Assim, é usado na construção de recipientes criogênicos;
- **Refletividade:** o alumínio é um excelente refletor de luz radiante; por isso, ele é utilizado em refletores de lâmpada e isolamento;
- **Não tóxico:** por esta característica, o alumínio é muito utilizado na indústria alimentícia;
- **Reciclável:** o alumínio pode ser reciclado; seu consumo é de 5% do valor da energia gasta no processo da extração da bauxita.

O alumínio, quando fundido, recebe elementos adicionais e forma-se a liga. Esses elementos de liga desempenham um importante papel no aumento da dureza para atingir as propriedades desejadas. Contudo, alguns elementos contribuem para melhor fundibilidade e melhora o processo de solidificação. O termo fundibilidade não é precisamente definido; foi citado pela ASM para se referir a estimar a adequação de uma composição para solidificação em um processo específico para produzir peças livres de defeito. Em se tratando de fundição de alumínio por gravidade, os componentes de fundibilidade são,

geralmente, a fluidez na medida da capacidade do enchimento do molde, a resistência à trincas a quente durante e depois da solidificação e as características de alimentação do molde que promovem fluxo de metal durante a solidificação para evitar ou minimizar a formação de vazios por rechupes [8].

As especificações químicas para ligas de alumínio incluem efeitos de elementos majoritários, minoritários e impurezas. Os elementos de liga majoritários definem a faixa de elementos que controlam a fundibilidade e o desenvolvimento das propriedades. Os elementos de liga minoritários controlam o comportamento da solidificação, modificação da estrutura eutética, refinamento das fases primárias, refinamento do tamanho e formato de grão, promove ou suprime a formação de fases e reduz a oxidação. Os elementos de impureza influenciam na fundibilidade e na forma das fases insolúveis que, às vezes, limitam ou promovem propriedades desejáveis [8].

As ligas de alumínio podem ser divididas em duas categorias: componentes fundidos e componentes forjados. Pela ASM, as ligas de alumínio forjadas estão subdivididas em subgrupos identificados por quatro dígitos, onde o primeiro dígito é designado ao elemento de liga primário no qual é dado o número da série, o segundo número indica o número de modificações da liga e os dois últimos números são a identificação dada pela associação naquela liga. Já as ligas de alumínio fundidas são identificadas por três números, mais uma casa decimal. O primeiro número indica o elemento de liga primário, os dois números subsequentes designam a liga ou, no caso de liga comercialmente pura, indica o nível de pureza e o número da casa decimal indica a forma do produto, sendo 1 ou 2 para lingotes (depende da dureza) e 0 para moldados [9].

Na tabela abaixo, aparecem as ligas fundidas separadas por série e suas respectivas descrições.

Tabela 1 - Código e descrição de ligas de alumínio fundidos, norma ASM [8]

Série	Descrição
1xx.x	Alumínio puro (99.00% ou mais)
2xx.x	Ligas alumínio-cobre
3xx.x	Ligas alumínio-silício + cobre e/ou magnésio

4xx.x	Ligas alumínio-silício
5xx.x	Ligas alumínio-magnésio
7xx.x	Ligas alumínio-zinco
8xx.x	Ligas alumínio-estanho
9xx.x	Alumínio + outros elementos
6xx.x	Série não utilizada

As ligas de alumínio-silício-cobre pertencem à série de liga 3xx.x. As concentrações de silício e cobre variam entre as ligas. O cobre contribui para reforçar e melhorar a usinabilidade; já o silício melhora a fundibilidade [8]. Essa série é largamente utilizada por seu alto teor de silício, facilitando o escoamento da liga no molde. A adição de cobre e magnésio aumenta a resistência mecânica e viabiliza aplicações em blocos de motores e pistões automotivos. Outro exemplo, é a liga fundida 356.0T6, utilizada em aplicações críticas como rodas automotivas [10] [7]. A utilização pode ser em latas de bebidas, utensílios de cozinha, trocadores de calor, mobílias e aplicações na área de arquitetura [11].

As ligas alumínio-silício da série fundida 4xx.x possuem excelente fluidez, fundibilidade e resistência à corrosão, porém apresentam baixa resistência e baixa usinabilidade. A ductibilidade, a qual pode ser excepcional, é em função da baixa concentração de impurezas e características microestruturais. As ligas binárias 443.0, 444.0, 413.0 e A413.0 possuem baixa densidade, soldabilidade e resistência à corrosão [8]. A liga fundida B413.0 se destaca nessa série. Esta liga tem excelente soldabilidade, devido a sua composição eutética e baixo ponto de fusão, além de boa resistência à corrosão [10]. O silício reduz o ponto de fusão da liga sem aumentar a fragilidade [6] [7] [11]. As ligas 413.0 e A413.0 estão próximas da composição eutética e, como resultado, possuem alta fluidez. São muito utilizadas em fundição por moldes com grandes áreas, peças com paredes finas e quando são requeridos detalhes com alta definição [8].

As ligas alumínio-silício-magnésio formam uma base para uma família extremamente importante (e muito utilizada) de composições que, após tratamento térmico, combinam características excepcionais de fundição com excelentes propriedades [8].

A vantagem de reter propriedades de resistência, dureza e resistência aos desgastes com o aumento da temperatura é característica de ligas para alta temperaturas. Entre as propriedades, estão alta condutividade térmica e baixa expansão térmica. Assim, são utilizadas em pistões de motores a combustão. Uma das ligas utilizadas comumente para fabricação de pistões para carros de passeio, carros esportivos e caminhões leve é a liga 332.0-T5. Esta demonstra combinação desejável de características de fundição, mecânicas e físicas, incluindo baixa expansão térmica [8].

2.3 Solidificação de ligas de alumínio

A maioria das ligas-leve comerciais são hipoeutéticas (aquelas com composição menor que a eutética), com microestrutura consistida de grãos de alumínio de fase primária cercada por fase eutética. As fases ternárias ou quartenárias dependem do número de elementos da liga. A morfologia dos grãos da fase primária pode variar de forma globular para roseta ou dendrítica, dependendo da composição, tamanhos de grão e condições de fundição [12].

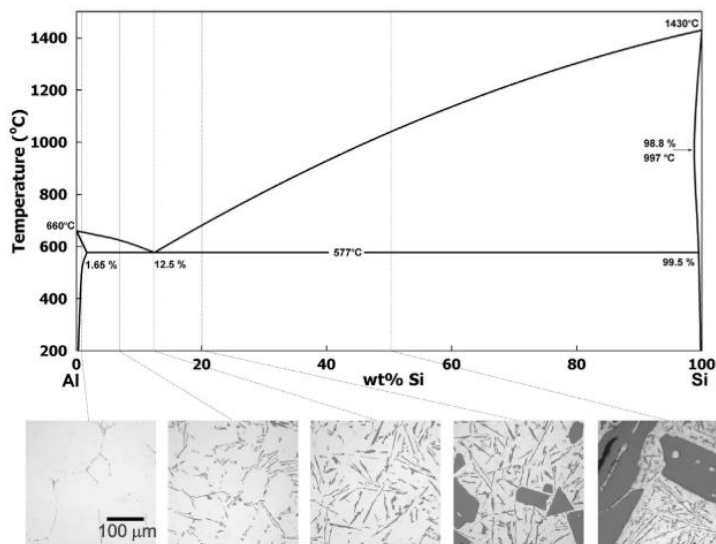


Figura 1 - Diagrama de fases Al-Si com microestruturas associadas, mostrando mudança na morfologia de Si para hipoeutético (<12,5% Si), eutético e hipereutético (>12,5% Si) [12]

Uma série de transformações de fases ocorrem durante a solidificação de um material fundido, desde o seu estado líquido. Em ligas binárias simples, a fase α primária nucleia primeiro, a temperatura cai e a fase α continuará até que a temperatura eutética seja alcançada no ponto eutético e nucleie, consumindo o líquido remanescente. Em ligas ternárias, como Al-Si-Cu, a liga eutética ternária também irá se formar antes que a solidificação seja completada. Na prática, a fundição ocorre fora do equilíbrio e a linha solidus talvez possa ser exibida, estendendo-se a região de duas fases para menores conteúdos de liga. O super-resfriamento térmico promove uma nucleação particular próximo às paredes do molde onde a taxa de resfriamento é mais alta. Nesse momento, a região de super-resfriamento próxima ao molde dá início à nucleação dos grãos conhecidos como cristais resfriados [12].

2.4 Solidificação eutética

A solidificação eutética começa quando a temperatura do metal fundido reduz à temperatura eutética. Para ligas Al-Si, uma fase eutética de α -Al e Si é formada à temperatura de 577°C e à concentração de 12,6 wt% de silício [12]. A concentração de Si nas ligas eutéticas pode variar entre 10 e 13% [13]. As ligas Al-Si são um exemplo de situação onde a formação dos eutéticos requerem, primeiramente, a nucleação de silício. Em ligas comercialmente puras, a nucleação do silício ocorre independentemente da fase α -Al, interface líquida sobre partículas de fosforeto de alumínio (AlP). Uma vez o silício formado, as duas fases crescem juntas com uma morfologia que é dependente da fração de volume relativo das fases e se uma ou mais fases são facetadas. O silício cresce como flocos facetados, reduzindo a ductilidade da liga. Para resolver esse problema, estrôncio é adicionado como agente modificante na liga para converter os flocos em morfologia fibrosa. A nucleação de silício, independente da fase α -Al, resulta na formação de grãos eutéticos (também conhecidos como células eutéticas). Uma vez formados esses grãos eutéticos, os grãos crescem através dos espaços dendríticos de grãos α -Al até que a solidificação esteja completa [12].

2.5 Sistemas ternários Al-Si-Fe

A O contato do alumínio fundido com a superfície do material H13 durante o processo de solidificação, gera reações entre os elementos: alumínio, silício da liga e o do ferro existente no molde. Com a reação, surge a solda mecânica, movida por reações químicas e difusão, resultando na formação de camada intermetálica, que cresce para dentro da liga de H13 do molde. Assim, o Fe externo à superfície reage com Al e Si da liga formando um tipo de aresta postiça [3]. O sistema é caracterizado por um grande número de fases ternárias, sendo elas estáveis e não estáveis. No mínimo, dezenove reações ternárias invariantes ocorrem durante a solidificação na qual se transmite dificuldades em estabelecer uma fase de equilíbrio do sistema. As dificuldades podem estar ligadas a efeitos de metaestabilidade, elementos de impureza, reações incompletas, super-resfriamento e muitas reações em estado sólido não sendo bem entendidas [14].

Em 550°C, a solubilidade do Fe e Si em Al é menor que 1% e a solubilidade de Fe e Al em Si é extremadamente pequena. Na literatura, a fase Fe₄Al₁₃ possui dissolução em massa de Si em 0,8%, 0,2%, 1,0%, 2,9% até 6% a 600°C e 4% a 550°C. Nesta temperatura, FeAl₂ dissolve 1% de Si e o Fe₂Al₅ dissolve 2% de Si. Há estudos em que se mostram dissolução de FeAl₂ em até 10% de Al. A complexidade da fase de equilíbrio do sistema Al-Fe-Si é primeiramente devido à ocorrência de muitas fases ternárias e a reações metalúrgicas que ocorrem durante a solidificação e o tratamento térmico. Enquanto algumas fases ternárias são estáveis, outras são metaestáveis. Nove fases ternárias são aceitas para construção de diagrama de fases; essas fases são rotuladas de τ_1 até τ_{10} e, dentre elas, quatro podem ser identificadas sem muitas dificuldades (τ_2 , τ_4 , τ_5 e τ_6) [14].

Na Figura 2, é mostrada uma seção isoterma com Al-Canto a 640°C, reportando uma fase em equilíbrio em uma liga de alumínio comercial depois do tratamento térmico das peças fundidas entre 570°C e 600°C [14].

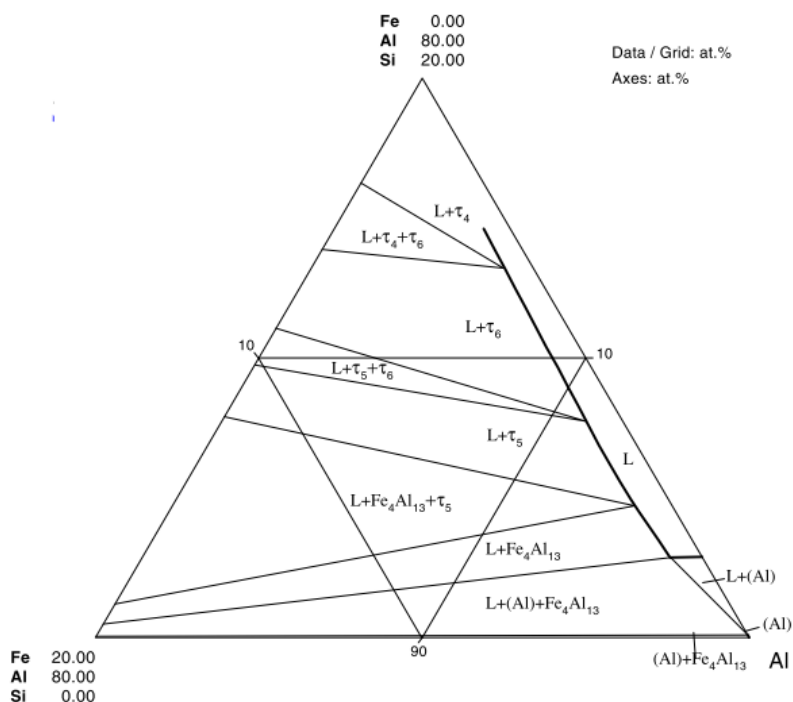


Figura 2 - Al-Si-Fe: Seção isoterma de alumínio no canto a 640°C [14]

A fase de equilíbrio com Al-canto a 600°C, apresenta campos de fase $Al+\tau_6$ e $Al+\tau_6+Si$, derivadas de amostras recozidas a 570°C, onde pode ser observado na figura 3. Na seção isoterma a 550°C apresentada na figura 4, mostra-se a presença de campos com fase $Al+Si+\tau_6$ e também a presença de campos com a fase $\tau_1/\tau_9 + Fe_2Al_5 + Fe_4Al_{13}$, mas muitas ligações relacionadas à fase τ_8 não são certificadas [14].

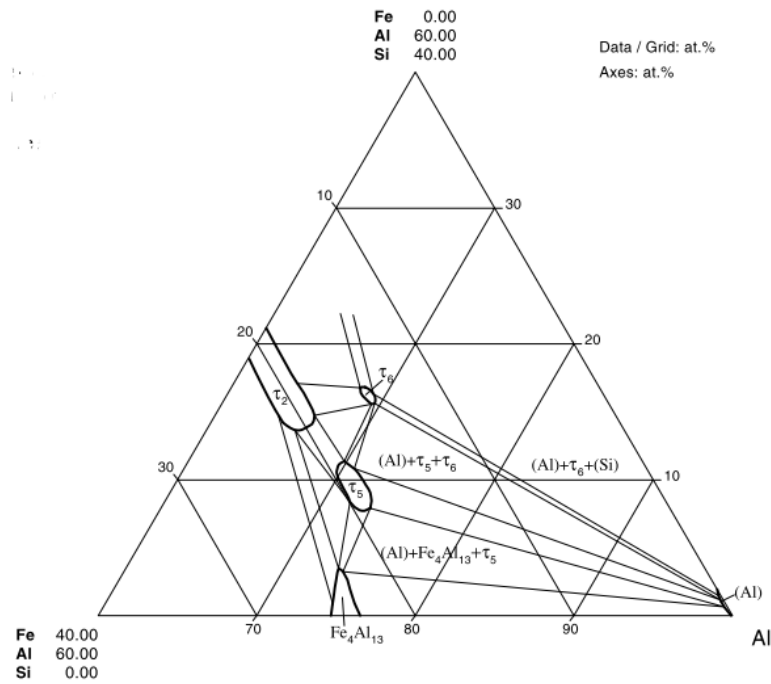


Figura 3 - Al-Si-Fe: Seção isoterma de alumínio no canto a 570°C - 600°C [14]

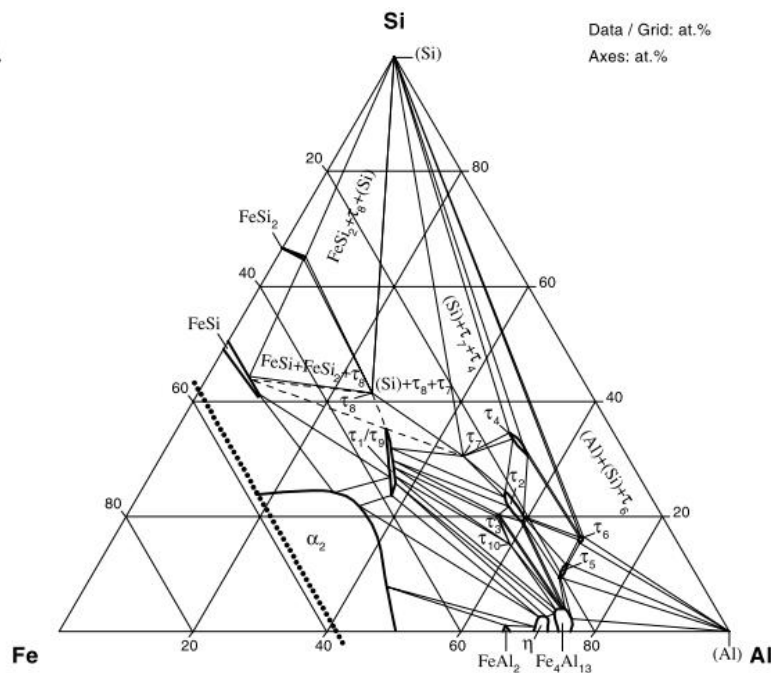


Figura 4 - Al-Si-Fe: Seção isoterma de alumínio no canto a 550°C [14]

2.6 Fundição de alumínio por gravidade

A fundição de metais é fundamental para a fabricação de blocos e dos perfis tridimensionais indispensáveis em praticamente todas as indústrias de

manufatura. Apesar do objetivo de converter metal líquido em perfil acabado ser bem direto, essa objetividade envolve grande dificuldade. O motivo das dificuldades são os muitos controles simultâneos, tais como fusão, elaboração da liga, modelamento, vazamento, solidificação, acabamento, entre outros. Todos esses parâmetros devem estar corretos; caso contrário, haverá, provavelmente, problemas no fundido final, ou seja, no produto. O conhecimento relacionado à fundição vem desde 5000 anos atrás. Constantemente se descobre novidades e ainda mais inovações virão. A metalurgia física clássica e a Ciência da solidificação, que tem considerado metais como simplesmente metais puros, é atualmente incapaz de explicar propriedades importantes dos materiais fundidos, como os efeitos dos espaços dos braços dendríticos, a existência de poros e a densidade por área [1].

Hoje, a alimentação de moldes permanentes por gravidade pode produzir perfis bem próximos ao produto acabado para uma grande variedade de ligas de alumínio. Mas é importante avaliar os limites do processo e o ponto de vista da produtividade, para que se tenha rentabilidade. O componente principal é o molde; assim, o projeto do molde torna-se muito importante [15].

O metal líquido é altamente reativo, pois reage com os gases do ambiente e com o material sólido do cadinho. Se houver qualquer tipo de escória ou fluxo sobrenadante no topo do líquido fundido, provavelmente acarretará em reação. A força motriz para esse processo é o empenho do líquido fundido em buscar o equilíbrio com seu envolto. Esse equilíbrio é limitado à taxa que as reações podem ocorrer, além do tempo disponível. As reações no cadinho ou no forno durante a fusão do metal são claramente sérias, desde que haja tempo abundante para grandes mudanças. A captura de hidrogênio da umidade do ambiente é comum e problemas similares ocorrem em fornos onde metais são derretidos por aquecimento através de queima de combustíveis à base de hidrocarbonetos, como gás e óleo. Até mesmo os fornos com aquecimento por resistências elétricas não estão necessariamente livres do problema do ambiente úmido. Muitos fornos refratários são higroscópicos e absorvem de 5 a 10% de seu peso em umidade. Essa água será liberada dentro do forno em poucos dias de trabalho. A umidade dos

revestimentos ou a atmosfera pode reagir com o fundido como sugere a equação M: $M + H_2O = MO + H_2$ [1].

Um pouco do metal é sacrificado para formar seu óxido e o hidrogênio é liberado para haver equilíbrio entre o gás e as fases metálicas. Considerando a primeira reação do alumínio líquido com oxigênio e que a solubilidade de oxigênio no alumínio é extremamente pequena (menos de 1 átomo para 1035 ou 1040 átomos), tem-se menos de um átomo em toda a extração de metal, considerando a referência desde que ela começou; então, pode-se considerar zero. Porém, o alumínio é cheio de óxidos devido à reação com a superfície da solução. O óxido atinge o interior da matriz fundida devido ao dobramento de sobrenadantes oxidados ou arrastamento, sendo, assim, causas mecânicas e não do processo [1].

A maioria das ligas de alumínio podem ser fundidas com sucesso entre temperaturas de 700 a 750°C, e raramente entre 750 e 850°C. Um baixo conteúdo de gás é atingido através de condições de baixa pressão de hidrogênio, onde se justifica o uso de nitrogênio puro como agente protetivo (gás inerte). Para a fusão normal em ambiente aberto ao ar (ambiente), o uso da purga por gás inerte pode ser anulado na superfície livre, porque a superfície renovada do líquido é continuamente trocada pelas quebras de bolhas, representando a condição ideal do fundido para equilibrar com a atmosfera acima. Se o ambiente estiver úmido, a taxa de regaseificação deve exceder a taxa de desgaseificação. O único gás solúvel em alumínio em algo significativo é o hidrogênio [1].

Gases, quando solução em líquidos, viajam muito mais rápido quando o líquido está em movimento. Entretanto, em muitas situações de interesse, o líquido é estacionário ou quase. Este é o caso da camada de borda na superfície do líquido. A presença de um filme sólido na superfície, manterá a superfície estacionária e, pelo efeito da viscosidade, a zona estacionária estender-se-á em certa distância para dentro do volume. A espessura da camada de borda é reduzida, se o volume do líquido for violentamente misturado. Entretanto, dentro do líquido estagnado da camada da borda o movimento dos solutos pode ocorrer somente pelo lento processo de difusão,

isto é, a migração da população de átomos pelo processo onde cada átomo realiza um pulo atômico aleatório por vez. Outra região em que a difusão é importante, é a zona parcialmente solidificada durante a solidificação da peça fundida, onde o fluxo do volume do líquido é normalmente arrastado de modo lento. No estado sólido, a difusão é o único mecanismo no qual os solutos podem se espalhar [1].

2.7 Vazamento de ligas de alumínio por gravidade em molde fechado

Na fundição por gravidade, no trabalho de vazamento com o cadinho realizado manualmente ou por robô, ocorrem situações suscetíveis à turbulência, gerando efeito negativo na peça fundida, pois é praticamente impossível não exceder a velocidade segura para vazamento de 0,5 a 1 ms⁻¹ do alumínio fundido em queda livre (mesmo posicionado a poucos centímetros de altura). O vazamento pelo topo no canal de alimentação, na versão de molde permanente estático, vem sendo o esteio, desde a introdução do alumínio comercial no século XX. O processo de fundição por molde permanente é o padrão para a maioria dos processos automotivos de alto volume, como pistões e cabeçotes [16].

A solidificação é o processo em que o metal passa do estado líquido para o estado sólido durante a extração de calor no molde. O processo químico consiste em dois estágios: a inoculação e o crescimento de cristais na base previamente formada. A velocidade de extração de calor do corpo fundido dentro do molde depende das propriedades térmicas do material de fabricação do molde, o sistema metal e molde, geometria do sistema e o sistema de retirada ou troca de calor na relação molde e ambiente [17].

Em fundição, a microestrutura de ligas solidificadas depende da taxa de solidificação. Em moldes permanentes utilizados em processo de fundição por gravidade (*GDC – gravity die casting*), a remoção de calor acontece na interface fundido & molde. Assim, em moldes metálicos, a perda de calor está limitada pelas propriedades da relação fundido & molde, levando em conta a rugosidade de contato das superfícies e propriedades da camada de revestimento do molde. As camadas de proteção aplicadas pelo processo de

pintura utilizadas em GDC, geralmente, possuem espessuras altas entre 50 e 150 μm . Essas camadas mantêm a integridade mecânica da superfície do molde e agem na prevenção de uma solidificação prematura, o que promove um completo preenchimento da cavidade do molde controlando a taxa de solidificação. Além disso, essa camada aplicada protege o molde do choque térmico e previne aderência de metal no molde. Regiões onde uma baixa taxa de solidificação é requerida, tal como o canal de alimentação, possuem, geralmente, a espessura de camada mais alta comparada com regiões onde a taxa de solidificação precisa ser maior. A camada deve possuir uma baixa condutividade térmica para controlar a transferência de calor do fundido para o molde e uma boa estabilidade química para prevenir reações com o metal fundido, pois essa camada do molde é uma barreira térmica com o papel de limitar a extração de calor durante a solidificação do fundido [18].

A implementação de um sistema de refrigeração a água para troca térmica em moldes é mais eficiente comparada à refrigeração a ar. A refrigeração por água aumenta a produtividade atuando em algumas zonas de refrigeração individuais, melhorando a qualidade do fundido [19].

Uma série de funis, canos e canais utilizados para guiar o metal do canal de alimentação para dentro do molde é conhecido como sistema de enchimento. Em projetos nos quais os sistemas de enchimento são pobres ou mal dimensionados, as velocidades de enchimento nos canais podem ser significativamente mais altas comparadas às velocidades em queda livre. Com velocidades de enchimento mais altas, as paredes maximizam as ações de cisalhamento, favorecendo turbulências e reentrada de bolhas e bifilmes. Assim, projetos grosseiros de canais de moldes de fundição por gravidade prejudicam o processo e, por consequência, esses projetos ruins geram uma reputação de baixa confiabilidade e qualidade. As regras para projeto de moldes eram originalmente empíricas e baseadas em testes confirmatórios realizados em fundições reais. O projeto do molde é muito importante, pois durante o processo de preenchimento de metal derretido dentro do molde pode haver turbulências e turbulência implica em caos e caos gera imprevisões. Uma

típica taxa de refugos para projetos de moldes preenchidos com turbulência é em torno de 15%.

Os elementos para um bom sistema são [20]:

1. Tamanho econômico: um sistema leve aumentará o rendimento (relação entre massa fundida final pela massa total bruta), permitindo a Fundição produzir mais fundidos com a liga preparada;

2. Preenchimento do molde na velocidade requerida: a velocidade do metal líquido nos canais deve ser menor que a velocidade crítica. Esses valores variam, mas é geralmente próximo a $0,5 \text{ ms}^{-1}$;

3. Fornecimento somente de metal líquido na cavidade do molde: evitar fases como borra, óxido e areia. Em alguns casos, a fase mais comum que não é bem-vinda é o ar (provavelmente contaminado com outros gases do molde);

4. Eliminação de turbulência superficial nos sistemas de canais de circulação, preferencialmente em estágio inicial: o problema é a diferença entre a altura de vazamento e o nível mais baixo do molde. Nesse ponto, o metal fundido deve chegar abaixo da velocidade crítica, para evitar turbulência superficial. Uma das formas de não haver esse tipo de problema é evitar a fragmentação do fluxo;

5. Remoção fácil: a melhor opção é uma peça com o mínimo de detalhes geométricos, para que a extração ocorra em um movimento único. Geometrias curvas e perfis podem levar muitas horas de usinagem, como polimentos ou retífica, assim como canais internos usinados. Mesmo gerando alguns tipos de complicação para o processo de fundição, operações de usinagem devem ser evitadas [20].

2.8 Molde permanente para fundição de alumínio

A fundição por molde permanente (*PMC – Permanent mold casting*) é conhecida como a técnica de fundição onde o vazamento do metal líquido é realizado dentro de um molde metálico reutilizável; essa técnica é frequentemente utilizada no processo de fundição de alumínio. Geralmente, os moldes metálicos para fundição de alumínio e forjamento são fabricados em

aço-ferramenta para trabalho a quente. O material mais comum é o aço H13, conhecido também como AISI H13, DIN 40CrMoV51, ASTM A681, ABNT H13, WNr12344, BS 4659:1971 tipo BH13, JIS G4404-72 tipo SKD61. O material H13 tem, geralmente, composição (massa) de 0,40% de carbono, 0,28% de manganês, 0,96% de Silício, 5,1% de Cromo, 1,24% de molibdênio, 0,81% de vanádio, 0,15% de níquel, 0,049% de cobre, 0,004% de enxofre e o balanço é ferro [21] [22]. O uso de aço-ferramenta para trabalho a quente é uma característica comum de muitos processos industriais de produção devido as suas aplicações em deformação plástica a quente (extrusão e forjamento) e em processos de fundição [23]. Boletins técnicos do material H13 indicam a temperatura de trabalho do aço H13 em até 600°C [24].

Componentes de trabalho a quente são geralmente afetados por mecanismos de falha como erosão, corrosão, desgaste e fadiga térmica. Todos esses mecanismos de falha envolvem a superfície, criando sérios problemas no processo de manufatura de fundição, como a soldagem. Muitos estudos são dedicados a modificação de superfícies e aplicação de camadas duras protetivas ou tratamentos difusionais. Finas camadas cerâmicas aplicadas por técnicas de deposição a vapor têm sido largamente estudadas. Ligas de alumínio de baixa molhabilidade reduzem danos por solda, enquanto diferentes propriedades de expansão térmica trazem espalação e danificação por laminação das camadas [23].

Moldes permanentes produzem grande número de peças com dimensionais repetitivos dentro de determinadas tolerâncias. Esse número varia de 10.000 a 100.000 (ou ainda mais, dependendo do caso). Os moldes também podem ser fabricados em ferro fundido ou aço com microestruturas uniformes e não porosas. A qualidade do produto final depende das taxas de solidificação e do projeto dos moldes, levando em conta os canais de alimentação e de ligação (críticos para o controle de um fluxo laminar do metal fundido dentro do molde), saídas de gases e massalotes. Os itens citados devem ser cuidadosamente estudados para trabalhar em conjunto e buscar um preenchimento suave do molde com fluxo contínuo. A função dos massalotes é agir como reservatório de metal para fornecer fluxo constante de material

fundido até as áreas isoladas do molde. Como as partes mais finas da peça fundida se solidificam mais rápido que partes mais grossas, o massalote deve ser cuidadosamente posicionado no molde para alimentar as cavidades continuamente. O metal se contrai durante o resfriamento e, em determinada área do molde, pode não haver metal suficiente para preenchimento durante a contração do material; assim, o espaço formado resultante desse fenômeno é um defeito de fundição conhecido como porosidade por contração. O projeto ideal leva em conta que os massalotes e canais se solidifiquem por último, promovendo a solidificação direcional [15].

O magnésio e o alumínio possuem temperaturas de fundição em torno de 750°C. Com essa temperatura, reações com vapor de água e vários outros orgânicos produzem uma camada sólida de óxido com a possibilidade de se difundir pela liga. Essas reações entre liga fundida e vapor de água continuam até determinado tempo depois da solidificação e durante o resfriamento. Se existir uma fonte que mantenha o fornecimento de hidrogênio, provavelmente, haverá crescimento de poros localizados abaixo da superfície do fundido. Com a chegada do metal líquido e quente no molde, uma rica mistura de gases ferve na superfície e nos centros de cavidades; assim, o ar originalmente presente se dilui na mistura e os primeiros gases, com composição relativamente constantes, desprendem-se e são rapidamente expelidos pelos canais de alimentação ou saídas de ar ou difundem-se por meio pluvial. O alto conteúdo de nitrogênio e oxigênio contidos na atmosfera, no caso de moldes preenchidos com alumínio, simplesmente são reflexo do ar residual (80% nitrogênio e 20% oxigênio) [1].

2.9 Gás inerte no interior do molde em fundição de alumínio

Gás inerte (geralmente, argônio ou nitrogênio) é um escudo em torno do fluxo de metal fundido vazado pelo cadinho. O objetivo do uso do gás inerte é evitar a oxidação do metal a ser vazado; assim, a ação do argônio é substituir um gás reativo por um gás inativo. Contudo, a proteção não será completa, pois os gases se contaminam com oxigênio, vapor de água e outros gases voláteis do sistema no momento da fabricação da liga ou do vazamento do

metal líquido no molde, pois as vedações do sistema não detêm completamente a entrada de ar e o escudo de gás inerte do fluxo não é à prova dessas falhas. É notável a precaução do uso de gás inerte para evitar a formação de filmes de óxidos, porém Al e Mg se combinam muito rápido e podem ter a fonte de oxigênio residual para ocorrer a reação em qualquer parte do sistema [20].

Com a redução considerável da oferta de oxigênio através da adição de gás inerte, não haverá nenhuma formação de filme de óxido de alumínio na superfície do molde. O óxido não é aderente na camada do molde permanente. Assim, quando a pintura do molde se desgasta pela extração de peças fundidas, o alumínio irá reagir diretamente com a camada depositada no molde, acelerando o desgaste superficial.

2.10 Reações superficiais entre molde em H13 e ligas de alumínio

A erosão em moldes é induzida pelas partículas sólidas em alta velocidade presentes na liga fundida ao colidirem com a superfície do molde [25]. A combinação de materiais, temperatura, pressão e fluxo contribuem para o desgaste erosivo-corrosivo. Esse desgaste é uma forma de corrosão acelerada em que danos resultantes são consideravelmente maiores que a erosão isolada ou a corrosão isolada. Como prevenção, é aplicada uma camada na superfície do molde evitando contato entre alumínio líquido e o metal-base; assim, reações de corrosão, dissolução ou formação de compostos intermetálicos não podem ocorrer. Entretanto, essa camada pode sofrer danos ou ser removida devido à movimentação do metal líquido em sua superfície e, uma vez que isso ocorra, o processo de corrosão iniciar-se-á. Em fundição de alumínio, a perda de material causada por desgaste mecânico na superfície sólida (erosão) não é grande, se comparada à perda gerada por aceleração da reação de dissolução e à da remoção de camadas superficiais (revestimento e compostos intermetálicos). Sempre que camadas superficiais são removidas, a superfície sólida do material-base do molde é de novo exposta diretamente ao alumínio líquido e mais formações de compostos intermetálicos ocorrem. Essas

reações com formação de intermetálicos é um processo de corrosão acelerada, que resulta em remoção significativa de material do molde [26].

As condições impostas na fronteira da interface entre metal do molde e liga metálica fundida podem ter papel notável na cinética de solidificação, principalmente nos processos de fundição por molde permanente e no de fundição de seções finas, considerando que esses ocorrem tanto em processos estáticos quanto em contínuos [27].

Problemas que ocorrem em regiões superficiais como na fundição de zinco e alumínio são devido à dissolução acelerada (lavagem) e solda (soldagem) dos moldes de fundição. O processo de lavagem é gerado pela dissolução acelerada pela corrosão que ocorre em pontos localizados na superfície do molde, em altas temperaturas envolvendo tanto reações, quanto difusão multi-elemento de difícil prevenção, a não ser pela adição de um revestimento superficial. Como a camada de corrosão não é aderente, todas as reações resultantes são lavadas ou removidas da superfície do molde pelo metal líquido no processo de vazamento da liga, gerando dissolução acelerada, resultando na perda de massa contínua e deslocamento de camada intermetálica. A solda é resultante de ligações químicas e mecânicas entre a interface do molde e o alumínio derretido; assim, forma-se uma camada intermetálica aderida com consideráveis forças de ligação junto à camada solidificada, gerando a solda. Tanto a solda, quanto a lavagem ou dissolução acelerada deterioram a superfície do molde trazendo problemas de qualidade no produto fundido final [5].

Utilizando amostras cilíndricas em material H13 imersas em ligas de alumínio A383 com composições base Al-Fe, Al-Mn, Al-Cr e aditivos Fe, Mn e Cr, Kim e Lee [28] realizaram testes de imersão em liga fundida no cadinho a temperatura de 750°C. Depois de purgar com argônio, a temperatura caiu de 750°C para 650°C; então, o cilindro de H13 foi imerso sob rotação de 60Hz. As amostras foram avaliadas entre intervalos de 1, 2 e 3 horas e, logo após, resfriadas a temperatura ambiente e lixiviadas em solução NaOH para medição de perda de massa. As amostras polidas foram avaliadas em microscópio ótico, MEV e EDS (*energy dispersive spectroscope*).

O resultado das análises mostrou que após 1 hora, formam-se 2 camadas distintas de fase $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, sendo uma camada mais densa e outra porosa. Após 2 horas, a espessura da camada porosa aumenta e intermetálicos de formato agulha aparecem na fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, vindo da primeira camada através de uma reação peritética $L + \alpha\text{-AlFeSi} \rightarrow \beta\text{-AlFeSi}$. Após 3 horas, as fases em formato de agulha unem-se em blocos e outros intermetálicos são detectados na fase $\alpha\text{-AlFeSi}$. Uma camada de fase $\theta\text{-Al}_3\text{Fe}$ aparece na interface do material do molde. O aumento da concentração de ferro nos experimentos mostrou desaceleração na formação de intermetálicos e redução das espessuras das camadas, isto porque o ferro na liga fundida reduz o gradiente de ferro contido, que é a força motriz para a difusão. Os estudos também mostram que, quanto maior o tempo, maior a perda de massa por erosão [28].

A menor diferença em erosão pelo tempo dá-se pela adição de Mn na liga. A liga de cromo possui a menor perda inicial. Assim, concluíram também que a camada intermetálica primária serve como barreira da dissolução do ferro e difusão de solutos, reduzindo a sequente formação de intermetálicos. A tendência de erosão é dependente de efeitos combinados das diferenças nas concentrações de Fe e da temperatura da formação de intermetálicos primários [26] [27].

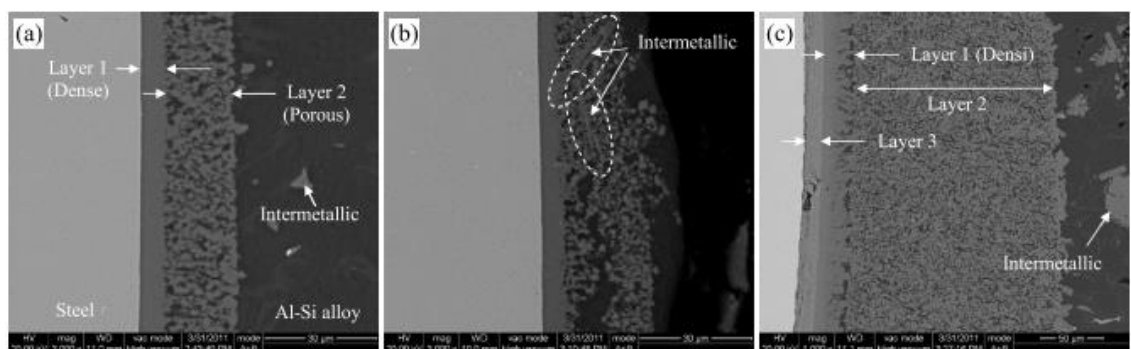


Figura 5 - micrografias que mostram o comportamento da formação de intermetálicos na superfície da amostra testada na liga N1 em função do tempo; a) 1h, b) 2h e c) 3h [26]

Tabela 2 - Sumário de análises EDS e identificação de fases [28, 29]

Componente	Composição química (at%)					Fase correspondente	Estrutura cristalina
	Al	Si	Fe	Mn	Cr		
Layer 1	67,6	17,6	14,8	-	-	α -Al ₈ Fe ₂ Si	Hexagonal
Layer 2	66,0	18,8	13,5	0,5	1,2	α -Al ₈ Fe ₂ Si	Hexagonal
Layer 3	66,1	27,5	5,1	0,3	1,1	θ -Al ₃ Fe	Monoclínica
Intermetálico (formato agulha)	66,8	15,6	16,8	0,3	0,4	β -Al ₅ FeSi	Monoclínica
	66,7	14,4	18,9	-	-		
Intermetálico (Agregado)	70,6	14,2	12,1	1,5	1,6	α' -Al ₁₅ (Fe,Me) ₃ Si ₂	Cúbica

Uma das maiores razões de falhas em molde fabricado em aço AISI H13 é a solda de materiais no molde (termo utilizado para a reação entre o molde e a liga fundida), em que a liga se solidifica e adere ao molde formando defeitos no produto acabado. Para entender a reação de solda e as fases intermetálicas resultantes, Chen, Fraser e Jahedi [30] realizaram testes de imersão com aço AISI H13 em liga Al-Si-Cu-Mg. A análise micrográfica de MEV da Figura 6 apresenta uma morfologia das fases intermetálicas formadas e crescidas durante a imersão da amostra de aço AISI H13 no metal derretido. No topo do aço-substrato há uma fina camada (10-15 μ m) chamada de interna compacta, próximo a ela há uma outra camada fina chamada de camada externa compacta, e por último, uma camada de compósito de morfologia irregular. A interface entre a camada externa e a camada de compósito é altamente irregular e a camada compósito é seguida pela liga fundida solidificada [30].

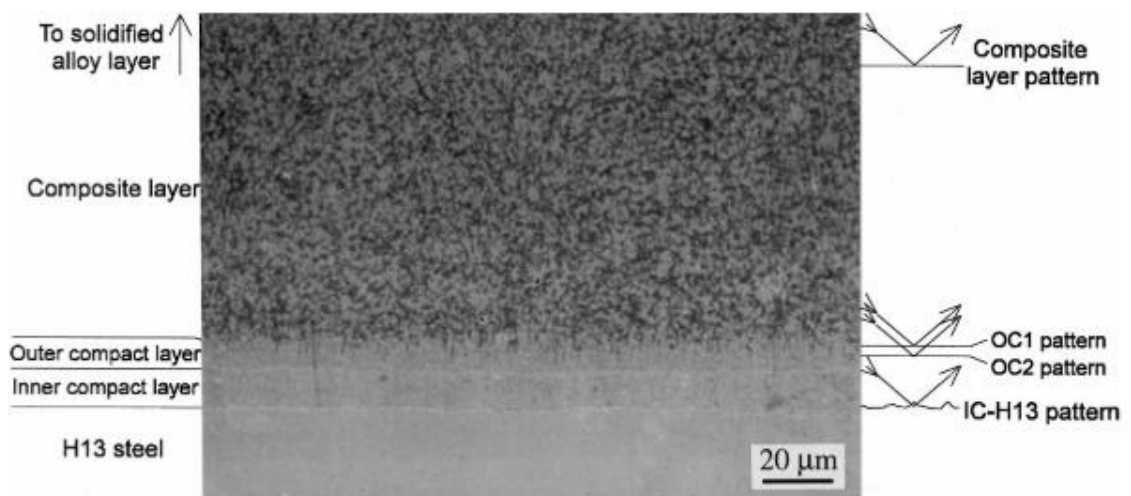


Figura 6 - Microestrutura de aço H13 imerso em liga Al-11Si-3Cu a 680°C por 5h e resfriado em água [30]

Nesse estudo, foi relatada a relação de difusão do ferro para o alumínio e os efeitos de soldagem resultando em três camadas com composições diferentes. A fase intermetálica irregular na camada de compósito mais distante do aço H13 foi identificada como estrutura BCC, α_{bcc} -(FeSiAlCrMnCu). A camada fina externa e contínua (outer compact layer) situada entre a camada compósito e a camada interna compacta (inner compact layer) é estruturalmente isomorfa α_H -Fe₂SiAl₈. A diferença na composição entre as fases α_H e α_{bcc} é principalmente a grande quantidade de Cr+Mn+Cu e pouca quantidade de ferro da α_{bcc} . Provavelmente a presença de cromo, manganês e cobre no sistema é resultado da transformação $\alpha_H \rightarrow \alpha_{bcc}$. A camada interna compacta próximo ao aço H13 foi identificada por ser ortorrômbica η -Fe₂Al₅ contendo silício e cromo [30].

Em alguns estudos é mostrado que o silício, ferro e titânio diminuem a espessura da camada intermetálica e o níquel aumenta a espessura. A razão da redução da espessura de camada intermetálica pela adição de ferro no metal derretido é o grau de saturação do ferro na liga derretida alcançado, que reflete no gradiente de potencial químico, força motriz para a difusão dos átomos de ferro do aço para a liga derretida, que é consideravelmente reduzido. No entanto, a adição de ferro na liga de alumínio é perigosa para as propriedades mecânicas da liga de alumínio, pois os intermetálicos formados

agem como pontos duros, particularmente na fase β -AlFeSi, que possui uma morfologia no formato de macarrão. Para evitar toda essa cadeia de reações, a prática mais comum é a nitretação superficial do molde, formando nitretos de ferro na superfície, que agem como uma barreira difusional entre a interação do alumínio e ferro e, também, retarda a formação de pits de erosão e camadas intermetálicas na superfície do molde [31].

Nazari e Shabestari [31] realizaram testes com substratos fabricados em aço H13 sem revestimento e substratos em aço H13 com revestimento de nitretação em imersão em liga de alumínio A380 (massa% 0,01Cr; 8,28Si; 0,28Mn; 0,01Ni; 3,34Cu; 0,78Fe e Al balanço) variando os tempos de imersão a fim de avaliar a reação interfacial entre a liga derretida e o substrato H13, em uma determinada temperatura de 680°C. Como resultado, foi observado que a espessura de camada intermetálica aumenta quando se aumenta o tempo de imersão (estudo 0,5 a 2,5 h). A Figura 7 mostra a formação de um composto intermetálico dentro do pit na amostra em aço H13 sem revestimento e, ao aumentar o tempo, o número de pits na superfície do material H13 aumenta em quantidade e largura até se coincidirem e ocorrer a coalescência, conforme pode ser visto na Figura 7. A camada intermetálica também continua crescendo. Ao seguir com o experimento utilizando o substrato em aço H13 com revestimento nitretado, conforme Figura 8, foi visto que o mecanismo de formação intermetálica foi similar, comparado ao resultado com substrato em aço H13 sem revestimento, porém, houve formação de pits mais estreitos e um tempo consideravelmente maior para a formação de pits (30 minutos contra 2 minutos) [31].

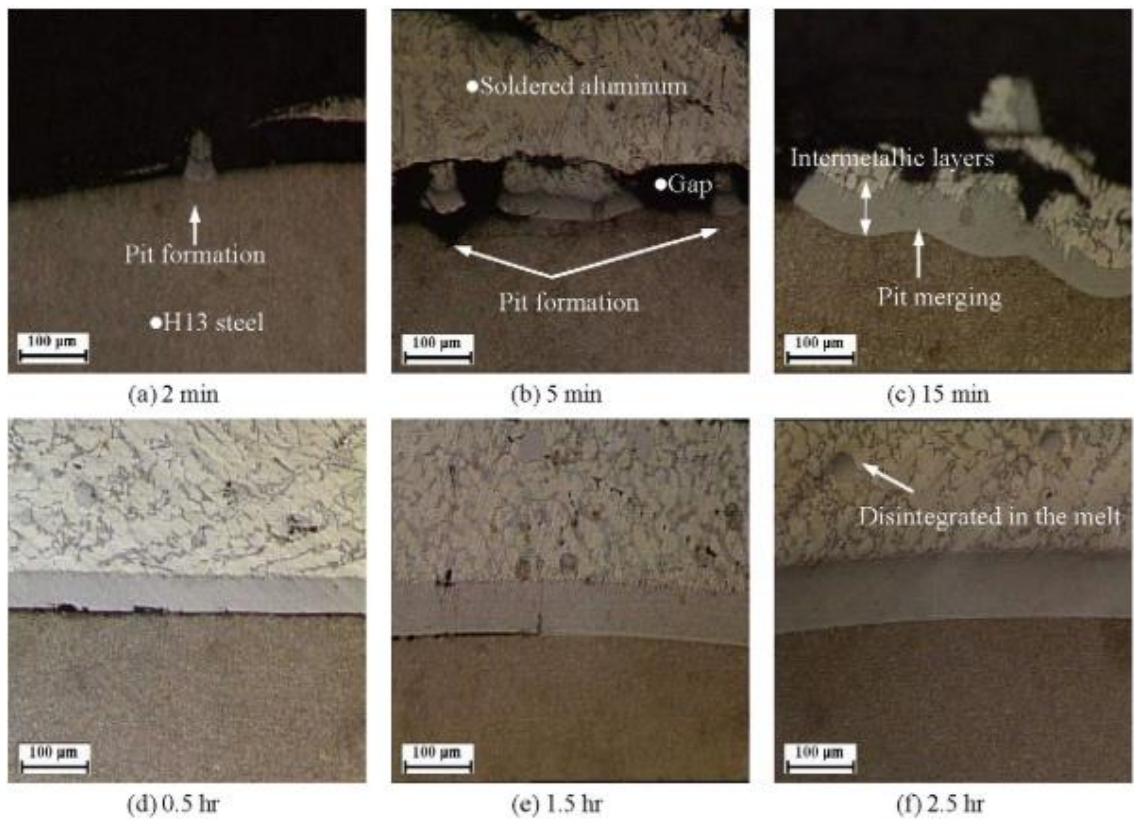


Figura 7 - Imagens microestruturais da interface do aço-ferramenta H13 e a liga de alumínio A380 (tempo = 2,5 min; 15 min; 0,5 h; 1,5 h; 2,5 h a temperatura de 680°C) [31]

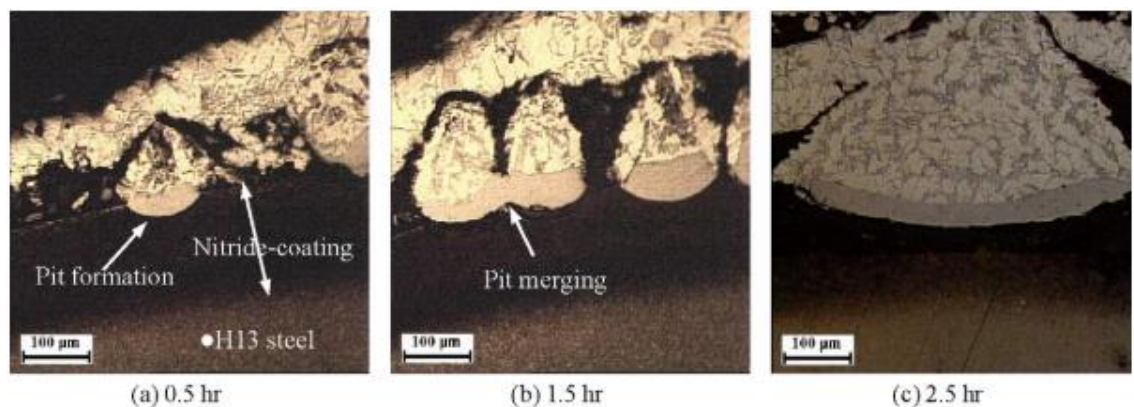


Figura 8 - Imagens microestruturais da interface de aço-ferramenta H13 nitretado e liga de alumínio A380 (tempo = 0,5 h, 1,5 h e 2,5 h a temperatura de 680°C. a) formação de pits de erosão na superfície do aço H13; b) aumento do número dos pits e erosão; c) aparecimento de pits de erosão [31]

Song et al [32] apresenta um modelo de formação de erosão na superfície de moldes fabricados em aço H13 em 10 etapas. No estudo, nas fases 1 e 2 ocorrem o impingimento das partículas até a danificação da camada de proteção superficial. Nas fases de 3 a 5, inicia-se reações da liga de alumínio com a matriz do aço H13, onde se inicia a soldagem e o pitting inicia sua formação. Nas fases de 6 a 8, os pittings crescem em profundidade e largura. Na fase 9, os vários pittings continuam a surgir e crescer até ocorrer a coalescência. Na fase 10, após coalescência dos pittings, é formada a erosão até que degrade as funções primárias do molde.

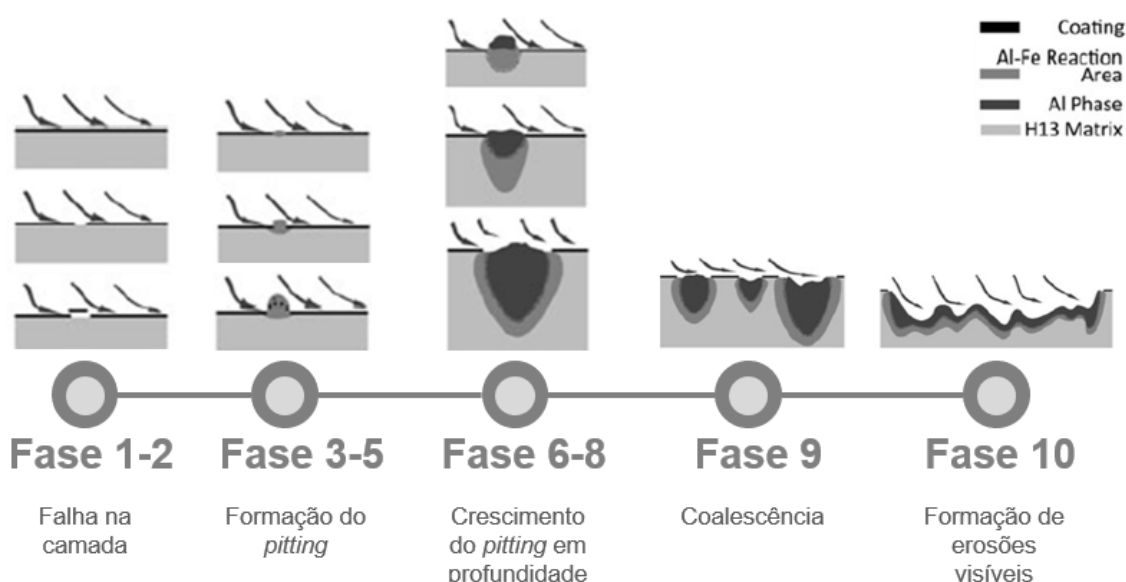


Figura 9 - Etapas de desenvolvimento da formação de erosão visíveis em aço H13 sobre reação com ligas de alumínio.

Nazari e Shabestari [31] concluem em seu estudo que, após o aço H13 entrar em contato com o alumínio derretido A380, sua temperatura é igualada ao material derretido provocando o molhamento superficial; por consequência, a superfície do aço H13 reage com o alumínio derretido e acontece a corrosão. O motivo é a afinidade entre os átomos do aço e do alumínio, como foi observado nos testes com aço H13 com e sem nitretação, através da formação de pits semiesféricos na superfície. Esses pits aumentam e se combinam uns com os outros, cobrindo toda superfície do aço H13, como observado em experimentos com tempos maiores.

O coeficiente de difusão do ferro é maior que do alumínio; portanto, o ferro começa a se difundir fora dos pits primeiro e resulta em muitas fases intermetálicas que contêm alumínio, ferro e silício. Essas fases intermetálicas crescem e aumentam com o tempo. Primeiro, a camada $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (rica em Al) forma-se e cresce. Quando a camada $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ se forma, o ferro difunde-se mais lento que o alumínio na camada intermetálica. Então, a difusão do alumínio sobrepõe a difusão do ferro na reação. A força motriz para a difusão se tornar menor que o caso anterior [31] são as formações de camadas intermetálicas e o aumento dos caminhos da difusão. A força motriz para a dissolução da camada intermetálica é alta, no entanto é menor que a força motriz para difusão. O Alumínio se difunde mais, e a camada intermetálica $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ cresce com o aumento do tempo, até que sua espessura alcance valor crítico e as concentrações de ferro e cromo alcancem o nível de saturação. Então, a dissolução da camada $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ acontece por estilhaçamento e dissipação de intermetálicos. Isso acontece porque as tensões aumentam pela diferença entre os volumes específicos do aço H13 e as camadas intermetálicas. A outra razão é o alumínio derretido ter afinidade para dissolver mais ferro [31].

O alumínio provavelmente reage com a superfície do aço H13 e a camada intermetálica Al_5FeSi (com maior conteúdo de ferro e menos alumínio) é formada próxima à superfície do aço H13. A espessura da camada Al_5FeSi é menor que a espessura da camada $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$. Neste estágio, a força motriz para a dissolução aumenta, mas, ainda é menor que a força motriz para difusão. A dissolução da camada $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ continua a crescer gradativamente com o aumento do tempo, porém pelo motivo da difusão frequente do alumínio até o final da reação. Enquanto a difusão ao alumínio continua, a espessura da camada Al_5FeSi alcança o valor crítico, o ferro contido alcança o nível de saturação e algumas reações poderão provavelmente ocorrer. O alumínio reage com a camada Al_5FeSi e causa a formação e crescimento da camada $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$. Então, o resto do alumínio que se difundiu, reage com a superfície do aço H13 e forma a terceira camada intermetálica de $\text{Al}_{12}\text{Fe}_5\text{Si}$ (rico em ferro). Quando a camada $\text{Al}_{12}\text{Fe}_5\text{Si}$ se forma, a difusão do alumínio continua e causa

o crescimento de camadas intermetálicas. Conseqüentemente, o alumínio contido próximo à superfície do aço H13 diminui e então não há possibilidade para a formação de outra camada. Quando a espessura da camada intermetálica alcança o valor crítico, a força motriz para difusão diminui gradativamente e a força motriz para dissolução se sobrepõe. Depois desse estágio, a dissolução da camada Al_8Fe_2Si irá tomar o lugar mais rápido que seu crescimento e a superfície do aço H13 dissolverá continuamente no metal derretido. Assim sendo, tanto a difusão quanto a dissolução, acontecem simultaneamente na interface aço-metal, derretido durante a formação de camadas intermetálicas [31].

Os pits no aço nitretado formam-se em um tempo maior, comparado ao aço H13, devido à formação dos nitretos de ferro, que preservam a superfície do aço (sem revestimento) das condições de difusão multi-elemento. A razão é a lenta dissolução da camada de aço H13 nitretada no metal fundido e a formação atrasada de pits em sua superfície. Conseqüentemente, a taxa de difusão do ferro do aço H13 e a taxa de formação de camadas intermetálicas diminuem. Isso diminui a cinética de formação e crescimento de camadas intermetálicas na interface aço-metal derretido. Portanto, no caso do aço nitretado, as camadas Al_8Fe_2Si e Al_5FeSi são formadas com a espessura geral das camadas intermetálicas reduzidas em, aproximadamente, 50% [31].

Segundo Mitterer [33], a bem conhecida danificação por lavagem em superfícies de moldes é atribuída à corrosão, erosão e soldagem como resultado de uma exposição constante ao alumínio líquido, movimentação do líquido, solidificação e ejeção do fundido. A corrosão é causada pela possibilidade de dissolução (maior ou menor em alguns casos) do ferro e a maioria dos elementos de liga no molde de aço em alumínio líquido. Além disso, altas temperaturas de vazamento do alumínio líquido (quando despejado no molde) pode causar oxidação da superfície do mesmo. A erosão acontece como resultado da movimentação da liga de alumínio que pode atingir velocidades de 20 a 60 $m.s^{-1}$ nas áreas dos canais de alimentação. Dois tipos de mecanismos de erosão são conhecidos: impingimento líquido e cavitação. Soldagem do fundido na superfície do aço acontece dentro da cavidade

durante a solidificação, gerando problemas de destacamento durante a ejeção do fundido e, como resultado, ocorre aumento do desgaste adesivo durante a desmoldagem. Na visão e estudo de Mitterer, a fadiga térmica é o mais importante modo de falha em fundição de alumínio. As trincas por ela causada podem ser classificadas por aparência, trincas térmicas (calor) ou de tensão. A característica de trincas por calor é o formato entrelaçado que ocorre predominantemente em planos superficiais. Trincas por tensão são individuais e bem acentuadas, como resultado de concentração de tensões devido à configuração da cavidade. As trincas aparecem, geralmente, após alguns milhares de ciclos [33].

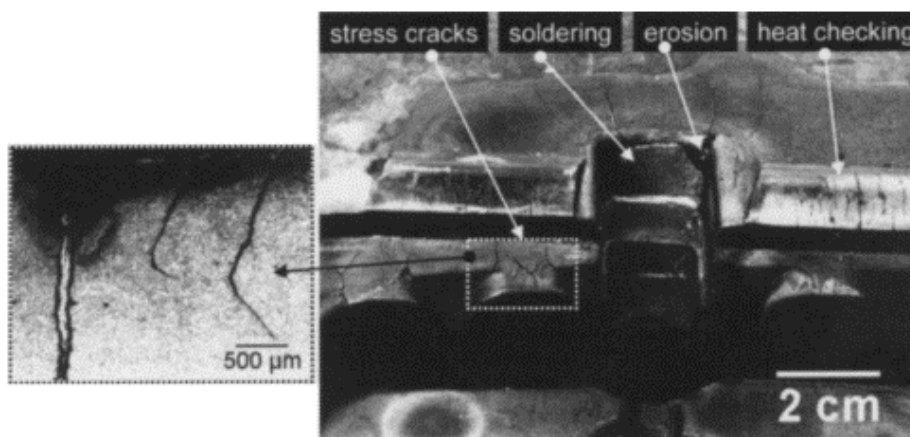


Figura 10 - Mecanismo de danificação em fundição de alumínio avaliado por MEV; seção cortada à esquerda e à direita das trincas por fadiga térmica [33]

Os resultados dos testes em pinos de aço H13 imersos em liga de alumínio derretida A390 a 680°C indicados por Rapp, Shivpuri e Yu mostram que o revestimento Cr_{23}C_6 tem uma resistência à corrosão significativa em material fundido estático, porém o revestimento TiN não apresentou diferença significativa, comparado ao pino em aço H13 sem revestimento [5].

2.11 Corrosão e tipos de corrosão

De acordo com a *American Society for Testing and Materials*, corrosão é definida como “a reação química ou eletroquímica entre um material, geralmente um metal, e seu ambiente, gerando deterioração no material e suas propriedades” [34].

Mecanismos deteriorativos são específicos para certos tipos de materiais. Em metais, há a perda de material por dissolução (corrosão) ou por formação de escala não metálica ou filme (oxidação). Materiais cerâmicos são relativamente resistentes à deterioração. Em temperaturas muito altas ou em ambientes extremos, este processo é também frequentemente chamado de corrosão. Para polímeros, os mecanismos e consequências diferem-se dos metais e cerâmicas; e o termo degradação é frequentemente utilizado. Polímeros podem se dissolver, absorver e estufar quando expostos a solventes líquidos. Radiação eletromagnética, como calor e radiação UV causam alteração em sua estrutura molecular. A corrosão é definida como ataque destrutivo e não intencional sobre o metal; é eletroquímico e inicia-se na superfície [35].

Paul Dillon et al. [36] agruparam 8 formas de corrosão (conforme Figura 10), separando por grupos através do método de inspeção.

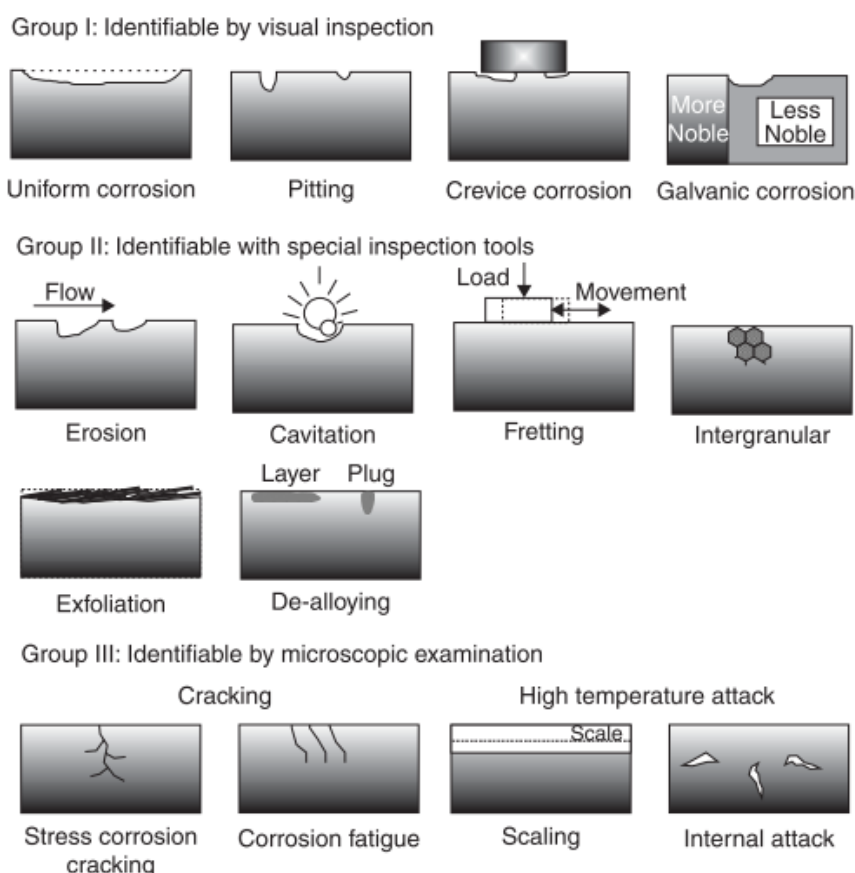


Figura 11 - Formas de corrosão separadas por grupo [36]

Grupo I: Problemas de corrosão prontamente identificados por avaliação visual.

- Corrosão uniforme: é caracterizada em um plano, sendo a perda regular de metal da superfície corroída;
- Corrosão localizada: ocorre em áreas discretas pela perda total ou a maior perda de metal. A corrosão por fissura é dita ser uma forma particular de pitting, geralmente devido a diferentes localizações no ambiente (pitting, fissura);
- Corrosão galvânica: é ocasionada por contato elétrico entre condutores dissimilares em um eletrólito.

Grupo II: Danos por corrosão que talvez necessite de meios suplementares de análise para identificação.

- Erosão-corrosão, cavitação, corrosão por atrito: efeitos de velocidade através da erosão-corrosão, uma forma de ataque causada por um fluxo em alta velocidade. A corrosão por cavitação é causada por um fluxo maior, através do colapso de bolhas formadas em áreas de baixa pressão no fluxo corrente. A corrosão por atrito é causada pela movimentação vibratória relativa entre duas superfícies em contato próximo sob carga;
- Corrosão intergranular ou esfoliação: ocorre nos contornos de grão da estrutura metálica;
- Corrosão por lixiviação: ocorre devido à dissolução seletiva de um componente em uma liga.

Grupo III: Corrosão em corpos com necessidade de avaliação em microscópio.

- Corrosão por trincas sob tensão, fadiga: o fenômeno de trinca inclui corrosão por fadiga, um fenômeno mecânico potencializado por ambientes corrosivos não específicos e trincas naturais, no qual a falha por fragilização é induzida em um outro material dúctil sob tensão de tração em um ambiente específico para sistemas de liga;

- Corrosão por alta temperatura (scaling, ataque interno): a corrosão, principalmente dentro de tubulações, leva a um aumento de camada superficial causando redução do diâmetro interno do tubo;
- Corrosão microbológica: são efeitos Microbiológicos causados por certos tipos de bactérias ou micróbios. Seus metabolismos produzem espécies corrosivas em uma outra forma de ambiente inócuo ou produzem depósitos que levam a ataque corrosivo.

2.12 Corrosão erosiva

Surge da combinação de ações entre ataque químico e abrasão mecânica ou desgaste, como consequência da movimentação de fluido em contato. De certa forma, em algum grau, todas as ligas metálicas são suscetíveis à corrosão por erosão. É especialmente prejudicial para ligas passivadas através da formação de filmes protetivos, pois a ação abrasiva pode erodir o filme removendo-o e deixando exposta a superfície ativa do metal [35].

Há duas grandes razões para ocorrência de corrosão erosiva. A primeira razão é o desgaste através do impacto de partículas ou colisões de gotas de líquido na superfície dos metais. Como a corrosão é uma reação eletroquímica de dissolução do metal, a velocidade do fluxo aumenta a taxa de transporte de espécies agressivas para a superfície do metal e, assim, produtos da corrosão da superfície do metal vão para o ambiente. A taxa de fluxo também reduz a dupla camada elétrica na superfície do metal e, como resultado, a taxa de difusão das espécies participa no aumento de reações de corrosão anódicas e catódicas. A segunda razão para ocorrência da corrosão erosiva, nomeada cavitação, é a formação e colapso de bolhas do líquido (primeiro tipo de cavitação) ou condensação de moléculas de vapor (segundo tipo de cavitação) na superfície metálica durante o fluxo. No primeiro tipo de fenômeno de cavitação, o fluxo turbulento de líquidos (fluxo violento sob agitação) pode resultar em alterações de pressão no líquido em fluxo perto da superfície do metal. O segundo tipo de cavitação relaciona-se ao colapso

repentino de bolhas de vapor durante sua condensação em superfície metálica [37].

A velocidade induzida de corrosão refere-se a problemas causados ou mesmo acelerados pela movimentação relativa entre o ambiente e a superfície metálica, sendo caracterizado por aspectos superficiais com um padrão direcional resultante direto do fluxo da média. Com exceção da cavitação, problemas de corrosão de fluxo induzido são geralmente descritos como erosão-corrosão, abrangendo o aumento da dissolução do fluxo e o ataque de impingimento. O fluido pode ser aquoso, gasoso, monofásico ou multifásico. Muitos mecanismos em ação conjunta resultam em fluxo acelerado de corrosão [36]:

- Controle de transporte de massa. A corrosão por transporte de massa controlado implica na dependência da taxa de corrosão pelo processo de transferência de massa convectivo na interface metal-fluido. Quando o aço é exposto à água com oxigênio, a taxa de corrosão inicial será próxima ao fluxo convectivo de oxigênio dissolvido em direção à superfície e, mais tarde, pela difusão do oxigênio através da camada de óxido do ferro. Corrosão por transporte de massa será, geralmente, alinhada ao fluxo;
- Controle de fase de transporte. Corrosão de fase de transporte controlada refere-se a condições onde a superfície do metal é molhada por uma fase corrosiva dependente do fluxo;

Erosão-corrosão ou corrosão erosiva tem sido associada com remoção mecânica de filme superficial protetivo, resultando em um aumento subsequente da taxa de corrosão por processos químicos ou eletroquímicos. É geralmente aceito que a velocidade crítica do fluido deve exceder para um dado material. Danos mecânicos impostos pelo impacto do fluido impõem variações de tensão de cisalhamento ou pressão sobre a superfície do material, podendo também ser sobre a superfície do filme protetivo e aumentada por partículas, bolhas de gás ou impacto por fluxos multifásicos. A morfologia das superfícies afetadas pela corrosão erosiva pode ser em forma de pits rasos ou formato “ferradura” [36].

Se o fluxo do líquido se torna turbulento, uma movimentação aleatória do líquido colide na superfície para remover o filme protetivo; então, uma oxidação adicional pela reação com o líquido acontece. Esta alteração entre oxidação e remoção do filme irão acelerar a taxa de corrosão. O ataque erosivo resultante pode ser uniforme, mas quase sempre produz áreas de pitting sobre a superfície, resultando em perfuração completa. A presença de partículas sólidas ou bolhas no líquido faz o ataque ser mais acentuado. Uma opção a ser utilizada como proteção é o titânio, pois esta forma um filme de óxido tenaz (TiO_2), resistente à maioria dos ambientes oxidantes e redutores. Tanto o titânio quanto as ligas níquel-cromo-molibdênio têm bom desempenho em velocidades de fluxo baixas, médias e altas [36].

Groysman [37] aponta os seguintes fatores que contribuem para o mecanismo de corrosão erosiva:

- Velocidade do fluxo e característica da corrente: regime hidrodinâmico, geometria do fluxo, regime turbulento ou laminar, presença de obstáculos para o fluxo de líquido e ângulo do fluxo na superfície do metal;
- Condições ambientais: propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, o pH, presença de gotas de água na corrente, oxigênio na água, gases ácidos, água no ar em uma ou duas fases ou corrente de água na mídia;
- Natureza das ligas ou metais: composição química, dureza, fatores metalúrgicos (presença de várias fases, como ferrita, bainita, martensita e austenita em aços), tipo de liga, estrutura dos filmes passivos nas superfícies dos metais, rugosidade e geometria dos equipamentos metálicos.

2.13 Desgaste em metais e ligas

Desgaste é a remoção de material de uma ou duas superfícies sólidas, através do contato, em estado sólido quando superfícies sólidas são deslizadas, laminadas ou retificadas em movimentos relativos umas às outras. Desgaste pode ocorrer em escala extremamente pequena, como pode ser o

caso de apenas levemente carregada, como em sistemas bem lubrificados onde a penetração de filme lubrificante do contorno é somente intermitente e o contato com o estado sólido ocorre sem frequência. Os tipos mais comuns de desgaste são: adesivo, abrasivo, corrosivo, erosivo, cavitação, fadiga e por atrito [38].

Quando duas superfícies sólidas são posicionadas em contato, em estado sólido, pela aspereza do contato é muito difícil visualizar a ausência de desgaste, mesmo em sistemas mais eficientemente lubrificados. Em alguns casos, não se é visto o desgaste, pois, a precisão dos aparelhos existentes não o permite. Em quase todos os sistemas em contato, há uma força aplicada nas superfícies pressionando uma superfície contra outra. Essa força aplicada produz inicialmente deformação elástica e, se a carga é alta, é produzida deformação plástica ou tensão. Davies, em 1949, estabeleceu que a tensão máxima produzida com deformação elástica de materiais em contato sólido não ocorre na superfície, mas bem próximo, na subsuperfície, onde há vários contornos elípticos de uma tensão máxima de cisalhamento em diferentes grandezas. Conforme a tensão é dissipada, esta aprofunda-se no material. Esquemáticamente, pode-se posicionar uma esfera sobre uma superfície plana e quanto mais alta é a fricção entre a esfera e o plano, mais próximo da superfície será a zona de cisalhamento máximo; então, em algum ponto, a força de fricção será tão alta que a zona de cisalhamento máximo ocorrerá na superfície. Esse fator é muito importante, pois a iniciação de formação de partículas de desgaste é frequentemente influenciada por essa localização [38].

Tensões ocorrem próximo ao topo na maioria dos sólidos em contato, através das asperezas. Aspereza pode ser pensada como um cone em contato com uma superfície plana; se a carga aumentar, a área cresce, assim como a concentração de discordâncias na superfície e em regiões próximas à superfície. Não apenas discordâncias são geradas nas regiões superficiais, mas discordâncias também se movem posteriormente para dentro do coesivo mais fraco entre 2 sólidos. Essas linhas de defeitos podem servir como campos para geração de regiões fracas no material, onde trincas e vazios podem desenvolver, juntamente, com partículas de desgaste. Uma das principais

formas de defeitos é a geração de discordâncias nos metais em deslizamentos, laminação e contato por polimento, que resultam no aumento de discordâncias no material [38].

O ambiente de desgaste ou “sistema envelope” é definido na DIN 50320. De acordo com a DIN 50320, desgaste não é uma propriedade intrínseca do material, mas uma propriedade do sistema. Essa norma classifica os vários processos de desgaste, baseados no mecanismo do próprio. Entretanto, essa classificação não compreende todos os vários tipos de desgaste como erosão e corrosão [39].

Tabela 3 - Classificação dos mecanismos de desgaste conforme DIN 50320

Tipo de desgaste	Mecanismo
Desgaste por adesão	Formação de adesões superficiais (“solda”) em junções por forças moleculares
Desgaste por abrasão	Ranhurado por ação de raspagem, processo de microcorte
Fadiga superficial	Trincas na superfície devido a tensões ou deformação, variando em magnitude e direção
Reação tribológica	Formação de produtos de reação por efeito de combinação de ações tribológicas entre o material-base, contra-material e reações químicas com a média ao redor

O desgaste pode acontecer gradualmente sobre um prolongado período de tempo, com pequenas porções de material removido ou pode acontecer drasticamente com a perda instantânea de material da superfície. Além da condição de desgaste abrasivo suave, o processo mais típico é a situação de corrosão, que existe onde a superfície interage com o ambiente e produz produtos de reação (compostos com sua própria identidade); assim, materiais podem ser removidos da superfície. Em uma das superfícies sólidas em contato (ou em ambas), o material é perdido e o processo pode ser longo. O processo de corrosão pode se tornar severo (caso seja acelerado por reação

do ambiente), tornar-se mais reativo, a concentração do reagente no ambiente aumentar e a temperatura ou pressão do sistema aumentar. Nessa situação, a perda de material pode aumentar consideravelmente devido ao desgaste corrosivo [38].

2.14 Desgaste adesivo

Quando duas superfícies sólidas lisas se atritam uma contra outra, gera-se dano em alguns pontos por cargas concentradas. Visto que superfícies nunca são perfeitamente lisas, há aderência mútua; assim, o material é arrastado pela superfície, gerando o desgaste por aderência [40]. Ligações entre as interfaces geralmente ocorrem e podem ser relativamente fracas, quando em simples atração física de um corpo a outro. As forças de ligação são da natureza de Van der Waal's e são relativamente fáceis de romper. Essas forças de atração também podem ser relativamente fortes e se desenvolverem além da superfície, onde ligações químicas podem ocorrer. Quando a carga é aplicada a duas superfícies em contato, a probabilidade de ocorrência de ligações fortes é aumentada. Mesmo com uma lubrificação mais eficiente, o contato ocorrerá atravessando os filmes, se as forças e cargas aplicadas nestas superfícies de contato forem suficientemente altas. Quando atômica e duas superfícies são posicionadas em contato, as forças atrativas dos sólidos entre elas são suficientes para produzir ligações extremamente fortes pela natureza eletrônica das superfícies limpas em estado sólido. Quando as superfícies estão limpas, a área real de contato sofre aderência. Os materiais em contato, assim como filmes contaminantes, têm forte influência sobre a aderência. Por exemplo, se o alumínio ativo sem camada de óxido entrar em contato com o aço, seja os próprios elementos do aço ou óxidos presentes, a ligação será extremamente forte, pois ligações elementares do alumínio metálico são muito fortes com o oxigênio do óxido de ferro ou o próprio ferro elementar. Assim, nesse caso, as forças adesivas são relativamente altas. Se uma movimentação tangencial é imposta na superfície onde ocorreu aderência na interface, causa-se um movimento relativo entre ambas as superfícies em contato e o cisalhamento rompe as ligações adesivas

da interface para acompanhar a movimentação. Na prática, as ligações rompem raramente na interface; ao invés disso, as ligações coesamente mais fracas dos materiais se rompem, transferindo coesamente para o material mais forte; sendo assim, a fratura, geralmente, não ocorre na interface. Isso resulta no desgaste adesivo ou na perda de material de uma das superfícies, resultado do processo de aderência. Uma distinção pode ser feita entre adesão e coesão. Coesão representa forças de ligação atômica, associadas dentro do material, isto é, as forças que existem no volume das ligações do material, sendo de um átomo a outro ou uma molécula a outra. Quando dois materiais dissimilares ou mesmo idênticos são trazidos em contato de estado sólido com uma interface, a ligação da superfície de um sólido para superfície de outro resulta na formação de ligações adesivas. Esta é chamada de adesão, um oposto à coesão [38].

O processo de desgaste adesivo é resultado de uma série de aderências com cisalhamento na superfície do alumínio através do movimento sobre a superfície do ferro. Quando a mesma superfície é passada sobre o alumínio, uma segunda ou terceira vez, grande quantidade de alumínio é observada ser transferida para a superfície do ferro. Na primeira passagem, a ligação adesiva do alumínio para o ferro com o cisalhamento acontece nas ligações coesivas do alumínio. Nos passes subsequentes, ocorre uma crescente quantidade de alumínio sobre o próprio alumínio, isto é, alumínio do corpo de alumínio liga-se para transferir filme de alumínio. Alumínio e ferro são elementos extremamente ativos quimicamente e ligações fortes ocorrem entre si, entretanto não é de modo nenhum surpreendente que se pode experimentar aderência e transferência de alumínio para uma superfície do ferro. Em muitos sistemas tribológicos, é muito importante medir o desgaste dinâmico, assim como a ocorrência. O motivo são as mudanças da taxa de desgaste, podendo ocorrer com desgaste progressivo. Um exemplo é o caso já mencionado do alumínio deslizando sobre o ferro. Inicialmente, o alumínio está em contato com o ferro e o processo de cisalhamento envolve o cisalhamento do alumínio após a aderência do próprio alumínio com o ferro. Com passes repetitivos sobre as superfícies, o alumínio é aumentado sobre a superfície do ferro como resultado

do desenvolvimento de uma transferência de filme. Em determinado momento, o alumínio deslizará sobre alumínio e, nessas condições, a mudança da taxa de desgaste deverá ser experimentada [38].

A química das superfícies sólidas e as mudanças locais influenciam o comportamento do desgaste abrasivo de materiais em contato com o estado sólido. Sobre a superfície do aço exposto ao ar em ambiente normal, um achado são os óxidos normais de ferro (FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3) em várias proporções, dependendo principalmente das condições da superfície, do ambiente e da temperatura ambiente. Em contatos por deslizamento, fricção ou laminação em superfícies de aço, os três tipos de óxidos de ferro possuem um papel importante no comportamento do desgaste adesivo. Fe_2O_3 é abrasivo por natureza, enquanto FeO e Fe_2O_4 não o são. O contato próximo do ferro consigo mesmo resulta na geração de partículas de desgaste por aderência. O papel dos óxidos é inibir a formação de ligações ou junções de metal ativo e, assim, inibir o desgaste por aderência. Porém, a eficiência desses filmes superficiais é parte da função mecânica particular de parâmetros no qual o sistema é exposto em contato, que podem resultar em outro comportamento do desgaste por aderência [38].

Outra forma de desgaste adesivo ocorre quando duas superfícies se atritam em pequenos movimentos oscilatórios. Geralmente, produzem pequenas partículas em pó e cavacos oxidados de desgaste ao redor dos componentes, onde há danificação da superfície e aumento da rugosidade nas superfícies das juntas [40].

2.15 Desgaste adesivo

O desgaste por abrasivo ocorre quando o material é removido da superfície de um componente por ação de corte. Pode ocorrer entre duas superfícies lisas que se friccionam com pequenas partículas duras contaminantes presas entre estas, gerando danos, como riscos finos ou arrancamentos profundos [40].

Em operações mecânicas de retífica, corte e usinagem, cavacos ou impurezas são arrastados para operações de sistemas tribológicos e, quando

suficientemente duros, podem produzir abrasão e riscos na superfície durante o deslizamento, fricção ou laminação. As propriedades dos abrasivos são tão importantes quanto as propriedades da peça de trabalho ou o material sendo removido. Os abrasivos simplesmente removem material de uma superfície sólida deixando-a em estado danificado. Uma considerável quantidade de tensão propensa à deformação plástica pode ser posta na superfície. A energia fornecida na superfície é dissipada na formação de trincas, oposto à geração de discordâncias, associadas com a tensão naqueles materiais suficientemente dúcteis, que sofrem deformação [38].

Outro tipo de perda de material em superfícies sólidas envolve a erosão de superfícies por impingimento ou impacto de líquido, podendo conter partículas duras, gases ou sólidos [38, 40]. Os dois tipos mais comuns são: erosão por cavitação e erosão por partículas. A cavitação ocorre sob componentes sujeitos à baixa pressão transiente de fluido; já a erosão por partículas ocorre quando há um fluxo de partículas duras direcionado à superfície sob colisão com a mesma [40].

A erosão de moldes é um fenômeno prático nos processos de fundição de ligas AlSi por moldes permanentes. Leva a sérios problemas na produção e no produto acabado, pois o fenômeno resulta em baixa qualidade superficial do produto, baixa produtividade e encurta o ciclo de vida do molde de fundição. A erosão ocorre através de complicadas reações químicas metalúrgicas entre o alumínio fundido e os materiais do molde. Geralmente, são séries complexas de reações que formam compostos intermetálicos de ferro ocorridos na área de difusão da interface entre o material do molde e o metal derretido. Também se é conhecido que o aumento da concentração de ferro desacelera a taxa de difusão, resultando no decréscimo da erosão. Apesar de elementos químicos do metal fundido, como Fe, Mn, Cr serem praticamente controlados, um fator importante afeta na formação intermetálica: são as fases da borra durante estoque no forno para processo de fundição [26] [27].

Quando uma partícula colide com a superfície de um segundo material, a segunda superfície perde material por remoção da colisão. Essa partícula pode ser gasosa, como é o caso do sputtering do íon de argônio na superfície,

resultando em um processo de desgaste erosivo. Outro exemplo, são as gotas de chuva colidindo com as superfícies em várias velocidades, removendo material superficial; também resultando em desgaste erosivo. Com várias colisões repetidas sobre uma superfície sólida, a superfície é alterada depois de algum tempo e a rugosidade é aumentada. No processo de erosão, a natureza das partículas colididas com superfície sólida pode variar em velocidade ou energia de impacto em relação à partícula com a superfície. Quanto maior a velocidade da partícula, maior a energia associada e maior a energia de impacto com a superfície a ser impactada. Uma das propriedades dos materiais que influencia na natureza erosiva é a energia de ligação no metal [38].

2.16 Revestimento por nitretação e nitrocarbonetação

Nitretação é o processo de difusão do nitrogênio na superfície dos metais para se criar uma camada de proteção dura [41]. O diagrama de fases Fe-N fornece a base para nitretação de ferro e aços de baixo carbono. Conforme se nota na Figura 11, o diagrama consiste em várias soluções sólidas de N em α -Fe e γ -Fe, compostos químicos estáveis ($\text{Fe}_4\text{N}_{1-z}$, ζ - Fe_2N) e fases metaestáveis (α' -martensita, α'' - Fe_{16}N_2). A estrutura bcc do α -Fe pode dissolver até 0,4 at% de N sem tensionamento substancial com átomos de nitrogênio ocupando posições intersticiais octaédricas em pontos aleatórios. Depois que o conteúdo de nitrogênio absorvido em ferro puro excede 2,4 at%, é formada γ' martensita nitrogenada com um retículo similar ao carbono martensítico [42]. Na Figura 12, é possível identificar no diagrama de fases as regiões de formação das fases.

A fase de nitrogênio austenítico pode conter até 10,3 at% de nitrogênio. Seus átomos são aleatoriamente localizados nos interstícios octaédricos da estrutura fcc Fe [42]. Com a nitretação austenítica, uma dureza adicional e uma camada martensítica altamente pressionada é formada, na qual quanto mais efetivo for, mais fissuras severas existirão (valores α_k). Em contraste, as classes de aços ligados perdem sua resistência e tensões compressivas com o aumento da temperatura de nitretação. Assim, as vantagens relacionadas à

nitretação austenítica relacionadas à melhoria de propriedades mecânicas podem ser atingidas, principalmente, em aços não ligados ou de baixa liga [43].

A nitretação clássica de aços tratáveis termicamente geram tensões residuais compressivas e pontos endurecidos. A geração de tensões está diretamente ligada às mudanças de volume devido às transformações de fase durante a difusão do nitrogênio e o processo de difusão do carbono. A resistência à fadiga pode ser aumentada, limitando a propagação de trinca nos pontos compressivos e pelo melhoramento das propriedades mecânicas intrínsecas das camadas nitretadas. A geração de tensões residuais compressivas leva a nitretação ser utilizada em peças que operam sobre severas cargas e condições de temperatura [43].

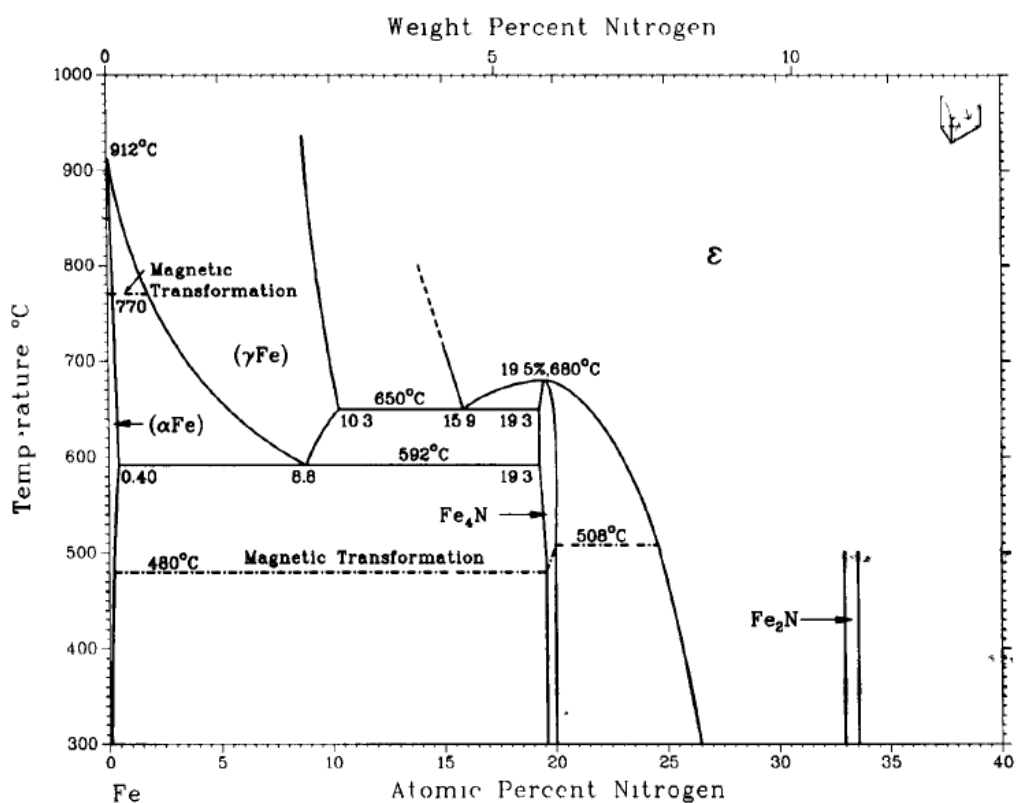


Figura 12 - Diagrama de fases Fe-N [44]

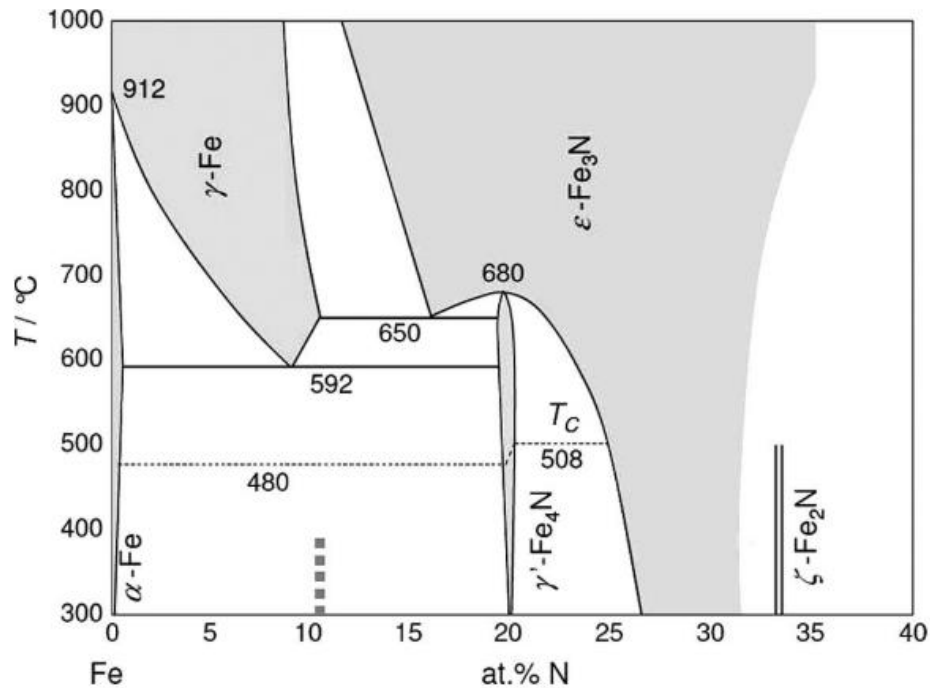


Figura 13 - Diagrama de fases Fe-N com mais descrições das fases presentes, conforme por Widenmayer et al. [45]

É considerado que a solução sólida de Fe-N possa ser elaborada como composto de dois retículos compenetrantes, o sub-retículo de átomos de Fe e sub-retículo para átomos de N. Quando os campos em sub-retículos de Fe podem ser considerados completamente ocupados, os campos nos sub-retículos de N, nos quais constituem interstícios octaédricos do sub-retículo do Fe, são parcialmente ocupados por N e, parcialmente, por vacâncias. O nitreto γ' -Fe₄N_{1-z} possui uma célula cúbica elementar, formada por um sub-retículo fcc de átomos de Fe com arranjo ordenado de átomos de nitrogênio no interstício octaédrico central. Há um estreito grau de homogeneidade entre 19,3-20 at% N e 590°C. O nitreto ϵ possui uma variável estequiométrica de ϵ -Fe₂N_{1-z} com uma estrutura baseada em Fe fcc, onde os átomos de nitrogênio ficam em campos octaedrais e formam um modelo sub-reticular em formato “diamante”. O nitreto ϵ possui a mais ampla abertura de homogeneidade do sistema Fe-N, alcançando de 15 a 33 at% de nitrogênio [42].

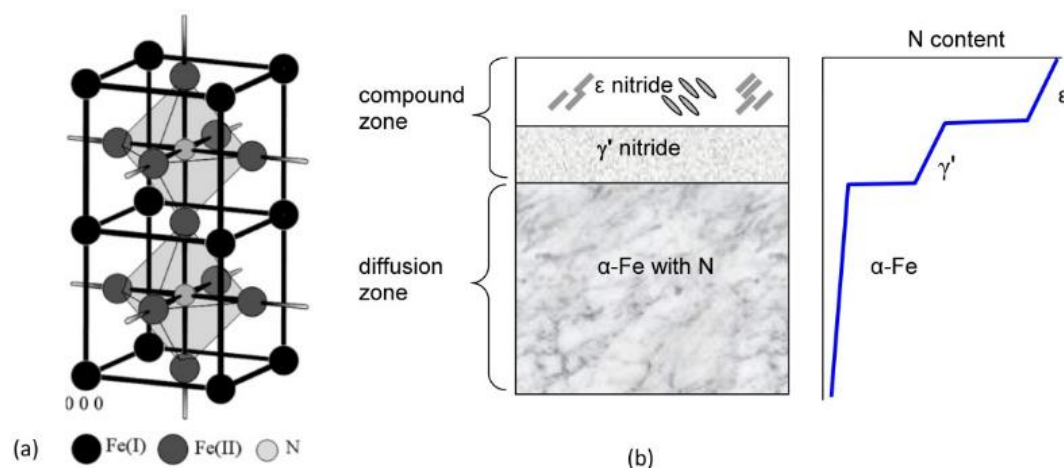


Figura 14 - (a) estrutura cristalina de γ' -Fe₄N mostrando duas células unitárias; (b) distribuição de fase nitretada em aço, acompanhada pela relação de nitrogênio em profundidade e concentração [42]

Em geral, a microestrutura do aço nitretado próxima à superfície consiste em uma zona composta (geralmente, referenciada como camada branca), uma zona de difusão e um aço central, sendo a matriz do molde. A zona composta é rica em várias fases de nitretos de ferro como ϵ e/ou γ' com base ferrosa e é responsável por alta dureza e resistência ao desgaste [42] [46].

A zona de difusão, onde o nitrogênio se difunde intersticialmente é composta de nitretos e elementos de liga geralmente associadas com o aumento da resistência à fadiga. Abaixo da zona de difusão está o aço temperado central. O efeito da solução sólida de nitrogênio próximo à superfície e a formação de precipitados resultam em uma mudança de volume, o que leva à formação de tensões residuais e, conseqüentemente, ao aumento de dureza [42] [46].

A nitretação a gás é um dos métodos mais utilizados para se melhorar a superfície de moldes de extrusão. O processo envolve a difusão atômica do nitrogênio através da dissociação da amônia para dentro da superfície do material a temperaturas entre 450°C e 590°C. A nitretação do aço torna-se possível utilizando NH₃ misturado com gás N₂ ou H₂. A formação da camada nitretada começa através de uma série de áreas de crescimento nucleado na superfície do aço, uma “camada composta” com os nitretos difundidos, a

superfície chamada “zona de difusão” e a área abaixo da zona de difusão, sendo o centro do aço constituído de martensita temperada. Na camada composta, ocorrem as fases épsilon (ϵ -Fe₂₋₃N), fase gamma (γ -Fe₄N) ou fase mista (ϵ + γ) [47].

A Figura 14 demonstra a sequência do processo de formação da camada, começando com a nucleação de fases γ' , seguida pelo desenvolvimento de nitretos ϵ sobre a superfície das fases γ' ; então, acontece o crescimento controlado das fases, formando duas camadas distintas. Ocorre na sequência a precipitação de nitrogênio com a formação de gases nos contornos de grão com a criação de porosidades. Por último, o gás formado é expelido, gerando canais nos poros ao longo dos contornos de grão [43].

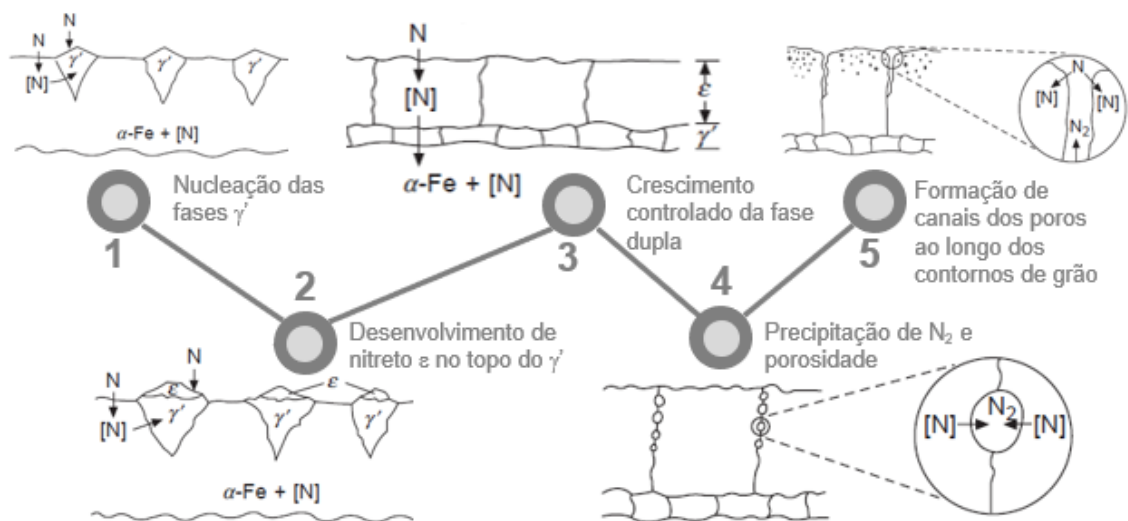


Figura 15 - Etapas da nucleação das fases e formação da camada de nitretação a gás em temperaturas abaixo de 592°C: 1) ocorre a nucleação das fases γ' nitreto; 2) inicia-se o desenvolvimento de fases de γ -nitretos e no topo das fases de nitretos γ' ; 3) crescimento controlado por difusão de camada composta com fase dupla; 4) desenvolvimento de porosidade (N_2 precipitados) ao longo dos contornos de grão; 5) formação de canais em forma de poros através da coalescência de poros ao longo dos contornos de grão e nucleação de N_2 precipitados dentro do interior do grão [43].

O revestimento de nitrocarbonetação por sais fundidos é muito conhecido mundialmente. Os benefícios são: a alta resistência ao desgaste, resistência à fadiga e a particular e excepcional resistência à corrosão. A

temperatura de trabalho da peça é entre 480°C e 630°C. Os principais controles são: temperatura de tratamento, tempo e composição química do sal fundido. Inicialmente, a peça deve ser aquecida a 350°C, a nitrocarbonetação inicia-se a 580°C e o tempo de processamento é de, geralmente, 1 a 2 horas. Os elementos ativos do banho são cianatos alcalinos. Durante a reação, parte da superfície de cianato é transformada em carbonato e a composição do banho se altera lentamente. O tratamento de oxidação é realizado após a nitrocarbonetação em um banho com resfriamento especialmente desenvolvido para uma temperatura de 370°C a 430°C. Durante esse tratamento, uma camada de oxidação negra (magnetita) é produzida na superfície das peças, aumentando consideravelmente sua resistência à corrosão. Caso seja realizado algum tipo de usinagem, retífica ou jateamento superficial, um segundo tratamento de oxidação deverá ser realizado para manter a resistência à corrosão. Esse tratamento utiliza o mesmo sal fundido [48].

A resistência à corrosão da camada nitretada tem relação com camadas compostas monofásicas ϵ -Fe. Além disso, há mais dois fatores importantes, como a espessura mínima de 12 μ m da camada ϵ -nitreto e o óxido de ferro preto (magnetita) formado durante o resfriamento oxidante nos poros da parede da camada externa [48].

A composição do revestimento de nitrocarbonetação consiste em uma camada composta (fase ϵ -Fe) e em uma camada de difusão. Toda formação da camada depende da composição do material-base do substrato, visto que Cr, Mo, Al, V, Ti e W reagem com o nitrogênio. Os nitretos especiais são formados dentro da camada composta e da camada de difusão. A Figura 15 apresenta a sequência de formação da camada nitrocarbonetada. A camada composta é formada com a difusão atômica do nitrogênio e o aumento da absorção do nitrogênio; assim, o limite de solubilidade da camada de contorno é excedido e formam-se nitretos de ferro. Em casos de aços-liga, nitretos especiais são formados em uma camada composta fechada. Dependendo do conteúdo de nitrogênio, podem haver as fases: épsilon (ϵ -Fe₂₋₃N), gamma (γ -Fe₄N) ou mista (ϵ + γ) [48].

Comparada com a nitretação clássica, a nitrocarbonetação enriquece uma pequena quantidade de carbono na camada composta e nitretos de carbono de ferro são formados. Dependendo do material-base, a dureza na seção cortada varia de 800HV a 1500HV [48].

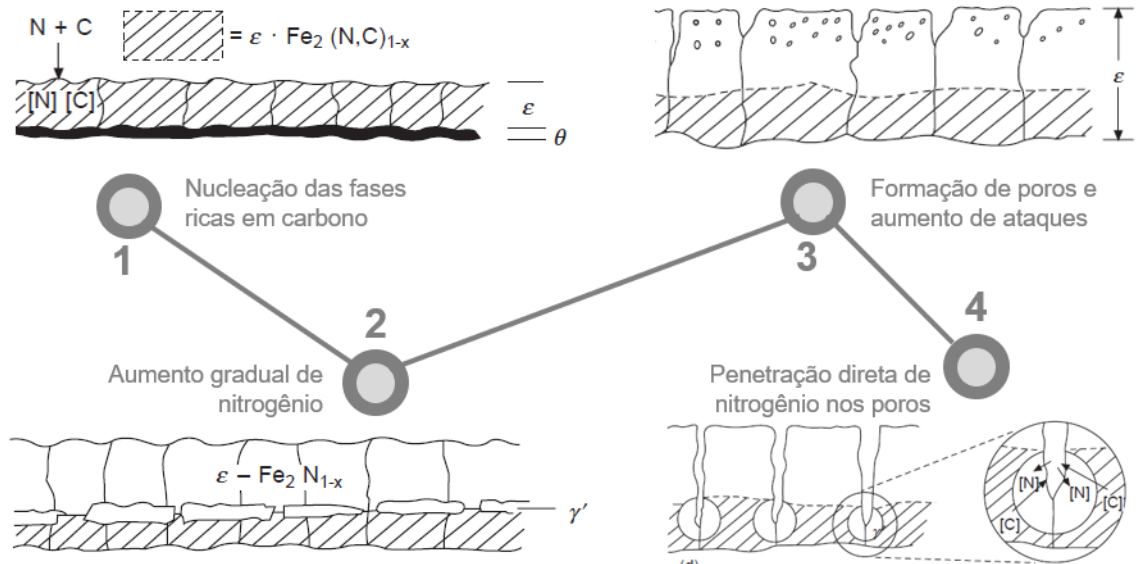


Figura 16 - Apresentação esquemática do desenvolvimento de uma camada composta sobre ferro durante a nitrocarbonetação por banho de sal (de acordo com processo Degussa TF1 a 580°C em cianeto/cianato): 1) nucleação das fases ricas em carbono, cementita diretamente sobre o Fe e ε -carbonitreto sobre o topo; 2) aumento gradual da concentração de nitrogênio leva à aparição de, consecutivamente, nitretos fase γ' e nitretos fase ε ; 3) formação de poros é iniciada pela precipitação de N_2 em nitretos fase ε ; 4) a entrada direta de nitrogênio através do banho de sal nos canais abertos, leva à redistribuição do carbono e formação de fases de nitretos γ' na parte inferior da camada composta [43].

A camada composta fica na superfície e divide-se em parte compacta e parte porosa. A zona de poros é usada como reservatório de lubrificantes, ajudando na lubrificação. Durante o resfriamento da oxidação, os poros são quase todos preenchidos com magnetita; ao mesmo tempo, tensões compressivas residuais na área de contorno aumentam e, em conjunto com os parâmetros de processo, como temperatura, tempo e composição do banho, os

níveis de carbono e elementos de liga do material influenciam na espessura da camada obtida. Apesar do crescimento da camada ser baixo e o conteúdo de elementos de liga ser alto, a dureza, entretanto, aumenta. A área abaixo da camada composta é chamada de camada de difusão e, devido à redução de concentração de nitrogênio da superfície para o centro do material-base, não se forma nitretos de ferro. O resfriamento tem uma notável influência na formação da camada de difusão nos aços-liga, pois o nitrogênio precipita como nitreto especial (nitreto de cromo, nitreto de alumínio), responsável pelo aumento da dureza. A camada de difusão pode ser identificada metalograficamente pelo ataque superficial da amostra, como pode ser visto na diferença de tonalidade de coloração da Figura 12 [48].

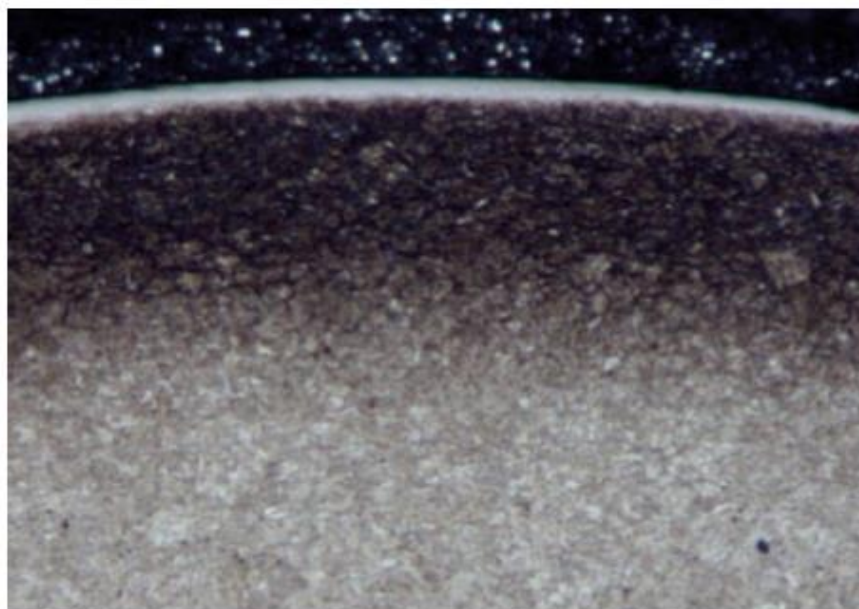


Figura 17 - H13: aço para trabalho a quente de molde, mostrando a camada branca (camada composta), a zona de difusão logo abaixo e o material-base - *Pye Metallurgical Consulting 2005 (avaliação metalúrgica) [49]*

A nitretação a plasma ou nitretação iônica foi inventada por Wehnheldt e Berghause, em 1932, mas foi apenas comercialmente viável no final da década de 70. O processo utiliza o fenômeno de descarga luminescente para introduzir o nitrogênio na superfície de uma liga e, na sequência, a difusão para o interior do material. Um exemplo de processo moderno é uma câmara de vácuo utilizando energia de alta voltagem elétrica para acelerar os íons de nitrogênio e bombardear a superfície da liga. As vantagens do processo de nitretação a

plasma incluem baixa temperatura, baixo tempo de saturação e mascaramento mecânico simples. Devido ao efeito de *sputtering* dos íons positivos na descarga luminescente, a camada protetiva de óxido inerente a materiais, como aço inox, alumínio e ligas de titânio, é removida e, assim, os átomos de nitrogênio podem ser movidos do plasma para a subsuperfície do material. Nos processos convencionais de corrente direta, o componente nitretado é sujeito a um alto potencial de cátodo e o plasma forma-se diretamente na superfície do componente. Esse plasma direto pode criar desvantagens, como temperatura não uniforme e possibilidade de superaquecimentos ou sensibilidade de partes geométricas, causando efeito “parede” (variação na cor e espessura de camada) e danos devido ao arco [50].

2.17 Deposição por arco catódico

A gama de aplicações para processos de PVD vai de revestimento de componentes plásticos com temperaturas de até 50°C até a cerâmicas e carbetos metálicos em temperaturas de 600°C. As aplicações PVD são processos assistidos por vácuo para deposição de camadas, que crescem definitivamente influenciadas pelo processo de evaporação ou *sputtering* com assistência de átomos ou moléculas excitadas ou íons gerados em plasma. O princípio é a deposição de camadas finas compostas primariamente de metais, ligas, nitretos, óxidos, carbetos, boratos, sulfuretos, silicatos, fluoretos e mistura destes em uma espessura de camada de 10nm a 10µm. O equipamento para executar o processo consiste de uma câmara, bomba de vácuo para geração de alto vácuo interno e instrumentação para controles de processo. Os elementos mais importantes são a fonte do revestimento (evaporador ou fonte do *sputter*) incluindo fontes de energia, fixação do substrato junto a sua fonte de energia e o processo de injeção de gás [51].

A aplicação de PVD possui processos variados. Uma das variações é a deposição por arco catódico. A deposição por arco plasma catódico é uma das tecnologias mais antigas e, ao mesmo tempo, mais moderna. Apesar de pertencer à família dos *physical vapor deposition* (PVD), pode ser chamada de

deposição por plasma devido à importante característica de condensação energética de íons de plasma, que é oposto à condensação da fase de vapor [52]. PVD por arco catódico significa uma ignição de plasma entre o cátodo (material a ser evaporado) e um ânodo (parede da câmara muitas vezes). A ignição por plasma pode ser gerada utilizando vários métodos incluindo, por exemplo, arco interrompido, evaporação a laser ou um arco por descarga elétrica de alta voltagem [51].

Um arco pode ser obtido quando uma bateria voltaica sofre curto circuito gerado por 2 eletrodos de grafites separados, porém alinhados horizontalmente no ar, conforme observado por Sir HumphryDavy, em 1810. Uma descarga brilhante formava um arco (pela convecção) e, por isso, o nome arco [52]. O arco catódico também é chamado de arco de vapor de metal ou simplesmente de arco de vácuo. Arcos catódicos também podem ocorrer a elevadas temperaturas de gás, quando este participa significativamente nos processos de descarga [53].

O processo pode ser feito de forma reativa, introduzindo um gás reativo, como o nitrogênio no plasma de argônio [54]. O fluxo de elétrons de 10 a 100 A é gerado e flui através do cátodo, derretendo sua superfície. O fluxo integral é composto por um fractal de fluxos individuais, onde resulta em fusão localizada na superfície. Esse processo ocorre simultaneamente em vários pontos na superfície [51]. Uma vez que a descarga se inicia, minúsculos pontos móveis sobre a superfície do cátodo podem ser observados. Esses são chamados de pontos do cátodo. Os pontos (spots) do cátodo são o centro da emissão de elétrons e a produção de plasma [55].

Por isso, o nome arco catódico é determinado pelo processo no cátodo, onde densidades de corrente associadas a densidades de potência nos spots do cátodo são extremamente altas [52]. Os spots ou pontos do cátodo são a concentração de um pequeno número de campos discretos (1 a 10 μ m), em que a corrente do arco do vácuo do cátodo (densidade de corrente da ordem de 10⁶ a 10⁸ Acm⁻²) é concentrada. O ponto é formado por um explosivo processo de emissão, que tem vida curta, na ordem de microssegundos. Uma característica básica da descarga por arco de vácuo é a relação entre o fluxo

de íons do metal gerado nos pontos do cátodo e a corrente direcionadora do arco [53].

A corrente do arco é composta por elétrons e íons. Os íons do plasma formam a substância requerida para a deposição do filme; assim, parte do fluxo de íons gerados nos pontos do cátodo servem para conduzir a corrente do arco [53]. Átomos e íons são emitidos junto a gotículas, pequenos glóbulos de metal em uma variação de 100nm até 10 μ m [51]. A emissão de elétrons, sozinha, não é suficiente para a operação do arco. Os íons do material do cátodo são produzidos e cruciais para o mecanismo de arco catódico, tanto quanto estabelecer o plasma, no qual, pela definição, é quase-neutro, isto é, o montante de carga positiva e negativa é igual em um dado volume considerado. O plasma pode ser entendido como um fluido condutor entre os eletrodos [55].

O material evaporado do cátodo está presente na forma de plasma altamente ionizado. Os íons são acelerados a velocidades de 104 a 105m/s e, frequentemente, manifestam ionizações múltiplas (Me^{n+} , no qual $n = 1,2,3\dots$) [51]. A fase de transição do material sólido do cátodo para plasma é precisamente quem habilita a operação de descarga do arco, a qual faz a deposição catódica por arco de plasma possível. O arco catódico é genérico para um arco no vácuo ou em gás. Devido aos íons muito energéticos, são promovidos aderência e filmes densos. Os filmes estão sobre altas tensões de compressão e são incorporadas macropartículas [56] [52].

A técnica de deposição por arco catódico filtrado pode ser utilizada para extrair elétrons altamente energéticos e para ionizar o plasma gasoso, tal como pode criar na câmara de revestimento o “envelope de plasma”, que contorna completamente a peça. Utilizando essa técnica, correntes iônicas muito altas podem ser obtidas, se comparado às técnicas, como PVD ou EBPVD e *sputtering*. O grau de ionização do plasma gasoso permite saturação de íons adequados para nitretação iônica. Como o substrato é altamente polarizado, uma significativa implantação iônica pode ser atingida [57].

O coração do processo de deposição a plasma por arco catódico é o processo do cátodo. O plasma raiz no cátodo é localizado em pequenos pontos

que se movem aleatoriamente ou são direcionados sobre a superfície, dependendo da falta ou presença de campo magnético externo. A distribuição da densidade de corrente determina a distribuição da densidade de potência que controla todo processo de emissão de elétrons, fases de transição e produção de plasma. Há evidências que a estrutura dos pontos do cátodo contém centro de atividades interagindo-se, chamados fragmentos. O plasma se expande dentro do vácuo ou regiões com ambiente com baixa pressão de gás. Quanto mais o se plasma expande, menor é a densidade associada com taxa de deposição, mas, maior é a área que pode ser, de modo relativo, revestida uniformemente. Os campos magnéticos são utilizados para colimar e guiar o plasma em direção ao substrato ou ainda facilitar o filtro de macropartículas [52].

Macropartículas são fragmentos de partículas (0,1-10 μ m), líquidos (microgotas) ou sólidos ejetados do cátodo em estado fundido, onde se solidificam rapidamente no ar. São produzidas ao longo dos pontos do cátodo com o plasma [52, 53]. A contaminação de macropartículas do plasma de arco catódico é um defeito fatal para alguns e desvantagem para maioria dos processos [53]. Possuem essa nomenclatura devido a sua natureza massiva comparada a elétrons e íons. Materiais com baixo ponto de fusão têm macropartículas em quantidade e tamanho muito maiores. A carga negativa interage apenas com as menores macropartículas. Para tratar as macropartículas, são utilizados filtros para separar e remover partículas de plasma do arco catódico. Um parâmetro importante do filtro é sua eficiência de transporte de plasma que define a taxa entre o número íons deixando o filtro em relação aos que entram. Esses filtros são tipicamente fabricados com filtros magnéticos curvados [52].

PVD por arco catódico é, geralmente, utilizado para evaporar metais como Ti, Al ou Cr e suas ligas. A descarga em arco também é capaz de evaporar carbono para deposição de camada extremamente duras como ta-C ou ainda nitretos, carbetos ou suas misturas [51]. A mais frequente aplicação de deposição a plasma por arco catódico é a deposição reativa de camadas compostas como TiN e TiAlN. O termo reativo refere-se à criação de ligações

químicas entre o metal originado pelo plasma do cátodo e átomos do gás reativo introduzido entre o cátodo e o substrato. Quando a camada composta é formada, o metal reage com os gases reativos disponíveis, preferencialmente com aqueles em que a energia de formação é grande. O plasma pode conter contaminação de água, típico em sistemas de alto vácuo. Este é um item de atenção, pois o filme de água no arco do cátodo e na parede da câmara pode ter contato com o pulso do plasma e o vapor de água, assim, é parcialmente ionizado. Então, o hidrogênio pode ser incorporado à camada e supostamente se tornar um óxido ou nitreto, afetando as propriedades de dureza e o módulo de elasticidade da camada. Geralmente, esse processo é realizado comercialmente a temperaturas entre 190°C e 270°C, como é o caso do revestimento de TiN. Isso reduz a incorporação de hidrogênio [52].

Muitas aplicações de arco catódico fazem uso de deposição reativa de vários nitretos e óxidos. Por questões comerciais, muitos tratadores comerciais não usam filtros de macropartículas, pois estes têm a função de retê-las e, como são toleradas em muitas aplicações, tornar-se-ia viável tal utilização, porém com maior custo, o que não haveria necessidade. Entretanto, novos desenvolvimentos e restrições levam à necessidade de filtros. O primeiro material a ser utilizado no processo (e ainda popular) foi o TiN, pois combina a coloração decorativa do ouro com excelentes propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste. Com a perfeição do TiN, surgiram outros revestimentos de nitretos binários, como CrN, que exibe um coeficiente de fricção mais baixo, comparado ao revestimento TiN. No final dos anos 80, apareceu o revestimento $Ti_{1-x}Al_xN$, por vezes conhecido como (TiAl)N ou AlTiN, apresentando propriedades de alta dureza, denso e muito bem aderente em insertos de ferramentas de corte. Sua cor é acinzentada [55].

Em estudos realizados por Mitterer [33] via *sputtering* e PACVD sobre revestimentos baseados em TiN, é mostrado um aumento do tempo de vida do molde em muitas vezes devido à redução de erosão, corrosão e processos de soldagem, além do aumento do limite de resistência à fadiga térmica. O melhor desempenho obtido foi por revestimentos de TiN e Ti(C,N), mostrando uma

combinação ótima de dureza, aderência, comportamento de soldagem, resistência à oxidação e estado de tensão [33].

2.18 Revestimento Duplex – Nitretação a plasma mais PVD

A combinação de processos mais importante é também conhecida como “processo duplex”. Esse revestimento consiste em uma nitretação a plasma seguida da aplicação de uma camada de PVD, podendo ser realizada na mesma câmara de processo ou em operações diferentes.

A nitretação demanda temperatura de tratamento moderada; assim, causa distorção leve e leves perdas de resistência mecânica no substrato. Uma superfície nitretada a plasma garante melhor aderência da camada PVD. A melhor condição para formação da camada de PVD é em superfície nitretada livre de camada composta geradoras de riscos de problemas de aderência. Porém, a maioria dos processos de nitretação geram a camada composta de fases de nitretos cerâmicos na superfície. É muito importante buscar inibir, através de parâmetros, a formação da camada composta durante o processo de nitretação ou ainda, se possível, removê-la [51].

A empresa Oerlikon Balzers desenvolveu um processo, onde a nitretação é gerada isenta de camada composta, eliminando o processo de remoção ou polimento.

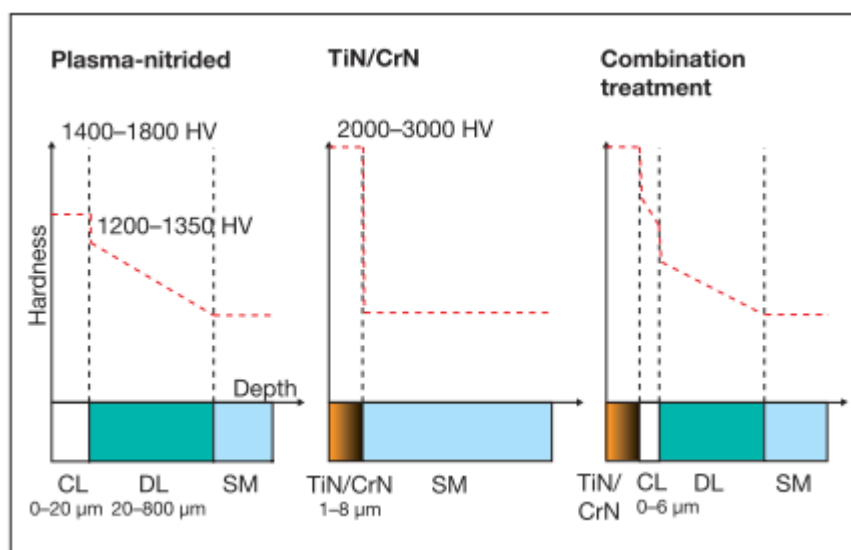


Figura 18 - Relação de dureza combinada com tratamento CL - Camada composta, DL - camada de difusão, SM - Material do substrato.

A nitretação a plasma é potencialmente adequada como pré-tratamento para camada de PVD, desde que a nitretação livre de camada composta seja possível à temperatura tão baixa quanto 350°C e a confiabilidade do tratamento seja garantida. A nitretação e a nitrocarbonetação em plasma são também conhecidas como “nitretação iônica” e “nitretação incandescente”. Significa a incorporação de nitrogênio e carbono, quando necessário, dentro de materiais ferrosos, por vácuo, utilizando plasma de baixa energia [51].

A condutividade elétrica de praticamente todos os revestimentos nitretados com camadas duras é levemente menor que a condutividade do aço inox, assim como a condutividade térmica com correlação bem próxima com a condutividade elétrica [51].

Segundo Lin et al. [58], aplicação de camada duplex ou nitrocarbonetação aumenta a vida útil de moldes em H13, quando se trata de desgaste, porém não há grandes melhorias com relação à fadiga térmica e é improvável que uma camada com revestimento único monolítico possa resolver a questão. A proposta é um sistema de arquitetura multicamada com espessura de 5 a 8 μm, composto de camada de modificação do substrato, camada de aderência, camada intermediária e camada de trabalho, como descrito na Tabela 4. O ponto crítico na deposição multicamada são as trincas

nas camadas, criadas devido à liberação de tensão nos ciclos térmicos. A partir desse ponto, o substrato aço-ferramenta H13 é quimicamente atacado por alumínio fundido, resultando imediatamente em *pittings* químicos abaixo da camada.

Tabela 4 - Estrutura da arquitetura do sistema de multicamadas [58]

N°	Camada	Função
1	Modificação do substrato	Nitretação iônica (plasma) ou nitrocarbonetação ferrítica do substrato aço-ferramenta H13 aumenta a dureza do substrato e promove aumento do suporte mecânico para revestimento tribológica
2	Camada de aderência	Fina camada de Cr ou Ti (100-200nm) é depositada na superfície do H13 para aumentar aderência dos revestimentos no substrato
3	Camadas intermediárias	A composição, microestrutura e propriedades dessas intermediárias e graduais multicamadas, mudam continuamente da camada de aderência até a camada de trabalho, para facilitar a acomodação das tensões térmicas residuais produzidas pelo processo cíclico (<i>shots</i>)
4	Camada de trabalho	A camada de trabalho irá ter contato direto com o alumínio derretido e será exposta a severas condições de trabalho. Por essa razão é necessário que a camada tenha boa resistência ao desgaste, à oxidação e, acima de tudo, seja quimicamente inerte (não molhável) ao alumínio

Dentre as arquiteturas multicamadas, existem dois modelos conhecidos. A arquitetura gradiente de formação de camada ou FGM (*Functionality Graded Materials*): compósitos multifases com variação contínua de frações de volume [58]. Outro modelo é o sistema de deposição através de subcamada e camadas, formando várias camadas independentes sobrepostas [59].

2.19 Revestimento Duplex – Nitretação a plasma mais PVD

As características e propriedades de metais ferrosos e não ferrosos boretados são a resistência ao desgaste, resistência à corrosão e resistência às altas temperaturas. O aço AISI H13 (aço para trabalho a quente)

investigados após boretação possuem na composição fases FeB e Fe₂B. O revestimento obteve dureza de 1650 a 2000HV, a energia de ativação é de, aproximadamente, 186,2 kJ/mol para o processo de boretação e a resistência à fratura fica em torno de 3 a 4,5MPa/m², dependendo do tempo de boretação e da temperatura. A caracterização de tenacidade realizada com um corpo de prova com revestimento boretado de 150 a 200µm teve um alongamento de 4% sem trincar [60].

A dureza na superfície da camada boretada em aços é mantida às altas temperaturas. O desempenho ao desgaste se dá pela extrema dureza nas superfícies. As superfícies de materiais ferrosos boretados possuem resistência à corrosão e à erosão em soluções ácidas ou básicas e sua resistência à oxidação chega à temperatura de 850°C. Além disso, promovem a resistência à corrosão em aplicações com metais derretidos e prolongam a vida útil afetada por fadiga, aumentando a vida útil de serviço em usos normais e em ambientes oxidantes e corrosivos. As aplicações de boretação no material aço H13 (x40CrMoV51) são realizadas em moldes de lingotes, moldes superiores, inferiores e matrizes para conformação a quente [60] [61].

A resistência à oxidação em altas temperaturas, gerada pela boretação aumenta de 3 a 10 vezes a vida útil de ferramentais. O processo pode ser aplicado sobre bases ferrosas e não ferrosas pelo aquecimento da temperatura do material entre 700°C e 1000°C por algumas horas. O resultante é um revestimento boretado de aproximadamente 20 a 300 µm de espessura. Muitos elementos de liga, como alumínio e magnésio, não têm obtido sucesso no processo de boretação existente, pois seu ponto de fusão é baixo. Durante o processo de boretação, os átomos de boro são difundidos e, subsequentemente, absorvidos pela superfície metálica. Como resultado do raio atômico do boro ser muito pequeno (0,46Å), um composto de boro intersticial é formado e, assim, conseqüentemente, uma camada monofásica ou polifásica boretada é formada. A morfologia da camada boretada é de estrutura de serrate, onde se atinge maior aderência mecânica entre interface Fe₂B e substrato [60].

No processo de boretação, os átomos de boro difundem-se através da superfície do material-base criando boretos. A boretação pode ser realizada da mistura de pós, sais e óxidos derretidos, assim como meios gasosos e pastas. Em sólidos, a pasta de boretação é um método de alternativa viável, no qual minimiza o trabalho manual, comparado a boretação a pó e, ainda, pode ser utilizado em altos volumes e tratamentos seletivos [61].

A pasta consiste em B_4C (~76 wt% boro) e criolita como o principal ativador. É possível controlar o potencial de boro, modificando a espessura da pasta que cobre a superfície da peça. Outro fator importante para controle do potencial de boro é a preparação da pasta, seguindo a relação base de água por pó utilizado, considerando que, se essa relação aumentar, o potencial de boro cairá drasticamente, devido à porosidade produzida sobre a pasta [61].

A utilização de uma atmosfera inerte é necessária para realizar a difusão. Dependendo do potencial de boro, composição química do substrato, temperatura e tempo de tratamento, duas fases podem ser identificadas na camada externa FeB (ortorrômbica, estrutura cristalina), com contenção de boro de ~16% em massa e a camada Fe₂B, uma fase interna com estrutura cristalina tetragonal, com contenção de boro de ~9% em massa [61].

A zona de difusão existe abaixo dessas camadas, porque a precipitação massiva de boretos de ferro sem coalescência, essencialmente pequenos precipitados de fase Fe₂B, forma uma interface de coloração escura com a parte interna do material. O baixo grau da fase de boro Fe₂B é desejável para aplicações industriais. Além disso, é possível realizar tratamento térmico posterior sem danificar a resistência da camada de boro. A morfologia da camada depende fundamentalmente da composição química do substrato. Se a cinética dos parâmetros for conhecida, é possível otimizar e automatizar o processo de boretação [61].

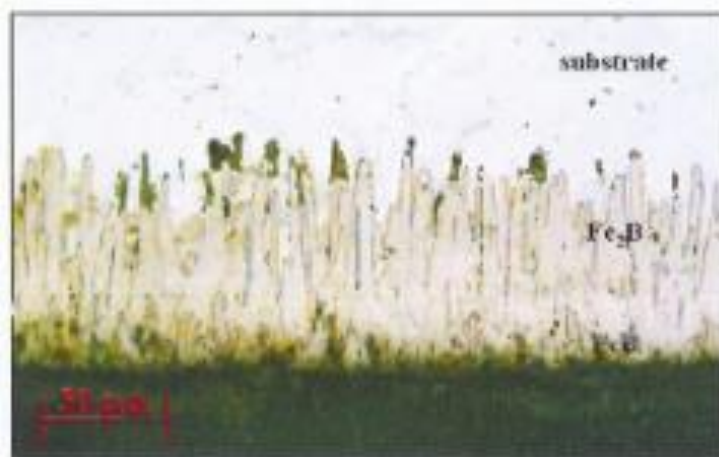


Figura 19 - Estrutura “dente de serra” de camada boretada com fase exterior de FeB e fase interior de Fe_2B sobre AISI 1018 [60]

Durante a boretção, a fase Fe_2B é formada sob altas tensões de compressão, enquanto a fase FeB é formada sob alta tensão de tração. No final do processo de boretção, quando a temperatura é reduzida até a temperatura ambiente, se as fases Fe_2B e FeB são formadas na camada boretada, as tensões entre as duas fases podem levar à formação de trincas na interface entre elas. Uma formação de trinca, pode formar um esboroamento e, subsequentemente, a separação da camada de fase dupla [60].

Para mitigar a formação de trincas, um processo de recozimento pode ser aplicado em dois patamares de temperaturas. Primeiro se busca uma temperatura para reduzir as tensões entre as fases Fe_2B e FeB depois do processo de boretção e o segundo, uma temperatura para transformar a fase FeB em fase Fe_2B . As temperaturas de recozimento são geralmente menores que a temperatura utilizada para a boretção. Tensões mecânicas, choques mecânicos ou térmicos podem causar trincas na camada boretada após boretção, porém o recozimento minimiza essas chances [60].

Apesar de a fase FeB ser mais frágil ou quebradiça que a Fe_2B , a formação da primeira é preferencial, pois pode ser transformada em Fe_2B com o recozimento e assim haver um melhor controle do processo com temperatura, tempo e composição química dos pós do processo [60].

O pacote ou processo de boretação em estado sólido é o processo mais favorável e conhecido devido a sua simplicidade, custo e eficiência. O processo envolve embeber o metal e a liga dentro de uma mistura de pós que consiste em três grupos de substâncias:

Fonte de Boro: carbeto de boro (B_4C), ferro-boro e boro amorfo;

Ativador: $NaBF_4$, KBF_4 , $(NH_4)_3BF_4$, NH_4Cl , Na_2CO_3 , BaF_2 e $Na_2B_4O_7$;

Diluyente: SiC e Al_2O_3 .

Os metais-liga bem limpos e lisos são empacotados com uma mistura de pó boretizante em um container com tampa selado e resistente à temperatura. O tratamento térmico é processado em um forno aquecido até a temperatura de boretação e, então, mantém-se essa temperatura por um determinado período de tempo. A temperatura e o tempo para esse processo variam de acordo com o tipo do substrato. Depois disso, a temperatura dentro do forno é baixada até a temperatura ambiente; então, a peça é removida do forno depois de esfriada. Para evitar o efeito adverso do oxigênio na boretação, o processo deve ser realizado em ambiente protegido por gás inerte, como Ar, N_2 , H_2 ou, ainda, uma mistura Ar- N_2 - H_2 . A relação entre nitrogênio e hidrogênio deve ser de 90:10 ou 95:5 ou, ainda, pode-se utilizar argônio puro. A atmosfera protetora deve ser mantida após boretação até uma temperatura de resfriamento de $300^\circ C$. O pó pode ser reutilizado até 6 vezes, desde que se misture uma taxa de 20 a 50% do pó novo ao pó já utilizado [60] [61].

A notável estrutura de dente de serra da camada boretada é bem observada no ferro puro, aço baixo carbono não ligado e aços de baixa liga. Quando os elementos de liga e/ou carbono no aço-substrato são aumentados, a espessura da camada boretada é reduzida. Uma interface lisa também pode ser observada ao invés de uma estrutura “dente de serra”. Elementos de liga, com exceção de níquel, cobalto e manganês atrasam a difusão do boro dentro do substrato e podem aumentar a proporção de FeB. Um exemplo é a camada de boretação de aço inox, onde os elementos causam uma fina e lisa interface da fase FeB da camada boretada [60].

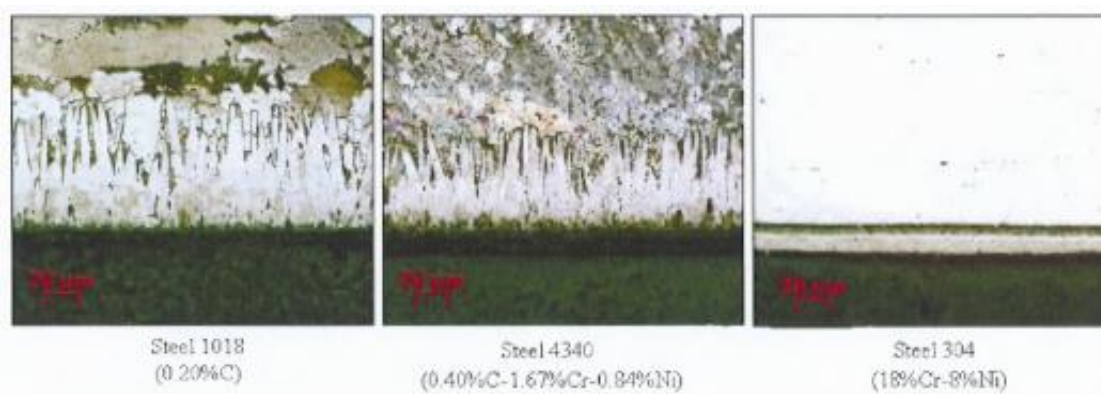


Figura 20 - efeito da composição do aço na morfologia e espessura da camada boretada [60]

Carbono, silício, cobre e alumínio são insolúveis na camada boretada. Durante a boretação, a camada de boreto expelle carbono e silício da superfície para a matriz do substrato [62].

Após ser expelido, o carbono acumulado resultará em alta concentração de perlita. Somente na proximidade do núcleo da liga de aço 42CrMo_4 é obtida a razão da usual de perlita-ferrita em 50/50. Localizado no contorno da camada boretada, o carbono acumulado é tão concentrado a ponto de formar carbeto, podendo crescer sobre a camada de boreto e dissolver uma considerável proporção de boro. Os boretos formados são carboretos de ferro do tipo $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ e $(\text{Fe}_{2-3}(\text{B},\text{C}))_6$. A cementita de boro $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ pode substituir em até 80% do carbono pelo boro a 1000°C , mas somente 60% desse a 700°C [62].

Tanto o alumínio quanto o silício não são solúveis na camada boretada. Esses elementos se acumulam frente a fase $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ e, em circunstâncias extremas, levam à formação de uma zona ferrítica abaixo da camada boretada e acima da zona de difusão. Essa zona ferrítica é muito macia e não pode ser endurecida. Assim, a camada boretada perde o suporte da resistência do substrato. Por isso, o conteúdo de silício maior que 0,8% não é indicado para boretação em determinadas aplicações [62]. Sob uma alta pressão na superfície, pode contribuir para uma falha, devido à camada boretada de alta dureza, penetrando dentro dessa região macia. As formações de precipitações de silicoborato ($\text{FeSi}_{0,4}\text{B}_{0,6}$ ou FeSiB_2) e ferro carboboretado ($\text{Fe}_{2-3}(\text{B},\text{C})_6$) e

$\text{Fe}_3(\text{B,C})$) pode ocorrer abaixo ou entre a estrutura boretada de dente de serra com precipitação subsequente [60].

O níquel restringe a solubilidade dos átomos de boro no ferro, porque este se difunde dentro da camada boretada e precipita Ni_3B da camada boretada para a interface entre Fe_2B e o substrato. Os resultados são a redução da espessura da camada boretada e da estrutura “dente de serra”. Além disso, o níquel causa uma redução no valor da microdureza da camada boretada e ajuda a impedir a formação de fases FeB [60].

A solubilidade do cromo na fase Fe_2B causa a substituição do Fe pelo cromo e formam-se as fases $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ e $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ na superfície. A incorporação de cromo pode aumentar a microdureza da camada boretada, mas também causa difusão de boro para os contornos de grão. Essa difusão leva à redução da espessura da camada boretada e a um aumento da regularização da interface da camada de boreto com o substrato. O cromo também promove a formação de fases ricas em boro, como a FeB , para a camada boretada. Manganês, tungstênio, molibdênio e vanádio são tipicamente usados para reduzir camadas de boretos e para achatar a morfologia “dente de serra” [60].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Objetivo

O objetivo do trabalho realizado foi principalmente determinar através de análises e caracterizações o desempenho dos revestimentos, a fim de definir qual revestimento apresentou maior estabilidade. Uma maior estabilidade resultará em maior vida útil do molde em processo produtivo.

Na Figura 20, é apresentada a estrutura de caracterizações realizadas no projeto de pesquisa. Para se entender as ações realizadas pelo processo, demandar-se-ia muitas simulações e testes em laboratório; ainda assim, não seria possível chegar a uma solução real e segura de forma a prever interação com todas as variáveis. Após análise, foi identificado um item de alta produtividade. Os testes, então, foram realizados em ambiente de produção. Em seu molde foi avaliado a peça que sofre maior degradação de forma que fosse intercambiável; então, o pino do molde foi selecionado. Comparando-se com o revestimento atual e as degradações, foram escolhidos mais dois recobrimentos para comparar a possível maior durabilidade. Assim, conforme a Figura 21, foram realizadas análises após testes em produção e definido o melhor revestimento substituto.

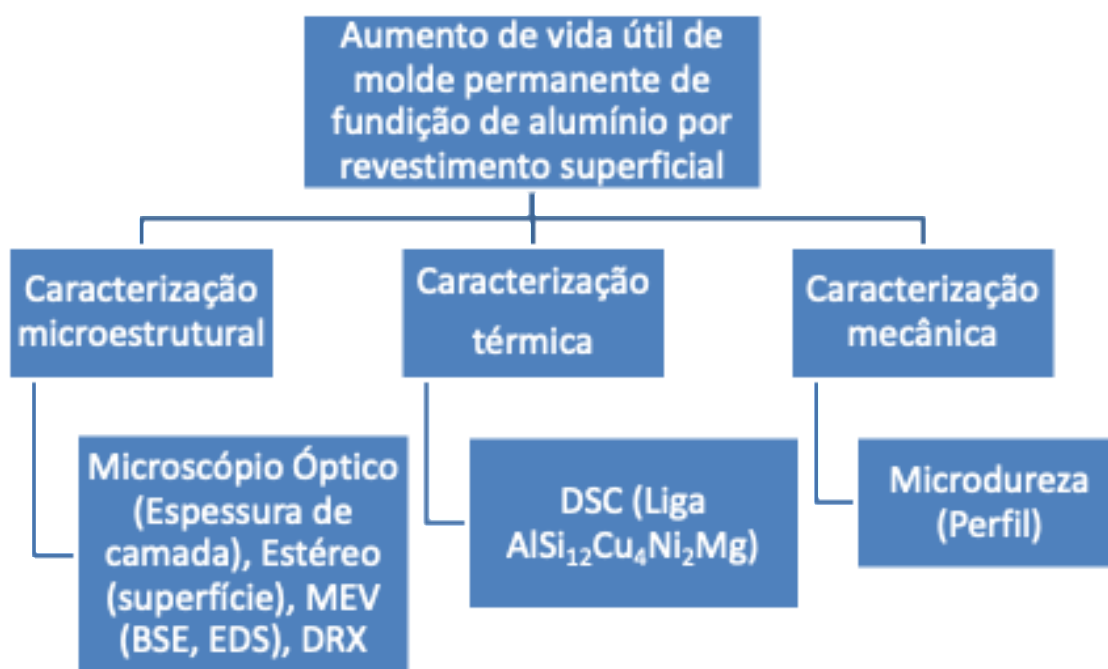


Figura 21 - Estrutura de caracterização dos revestimentos

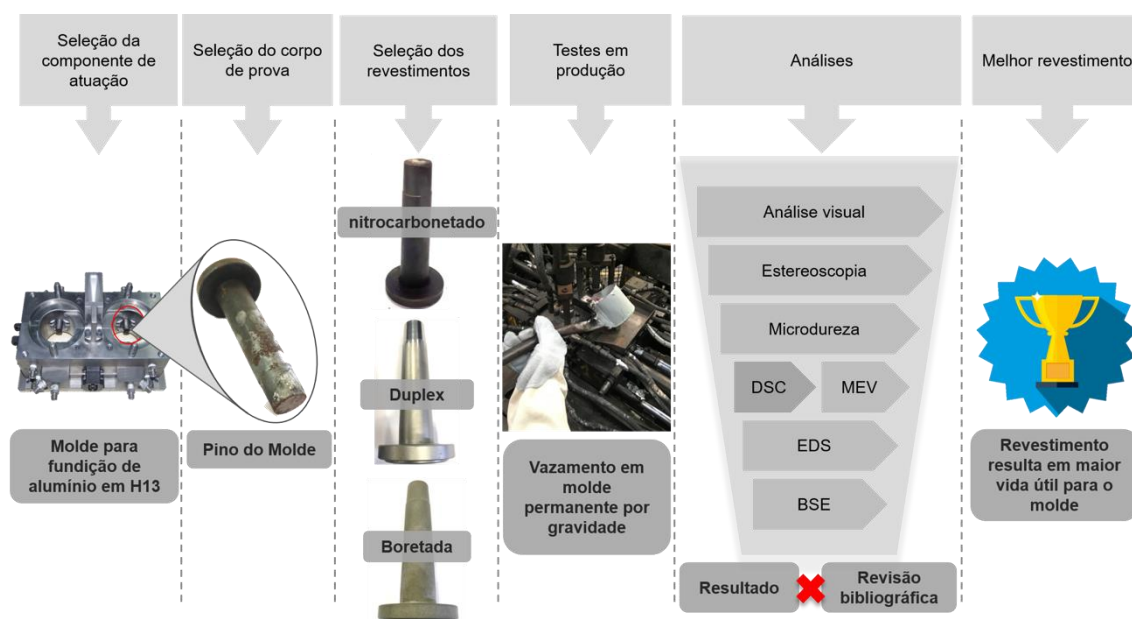


Figura 22 - Fluxograma de condução do trabalho

3.2 Seleção de revestimento para teste

O ponto de partida foi a avaliação da causa do problema. O problema exigia uma inovação tecnológica no processo produtivo com o objetivo de reduzir a ineficiência ocasionada por paradas de produção por questões de qualidade do produto, devido a defeitos causados pelo molde permanente de fundição de alumínio. Partes do molde fora de condições de trabalho foram avaliadas para entender as possíveis causas do problema. Foi notada uma degradação superficial e soldagem em alguns pontos. Como caracterizado por Kim et al [28], Nazari et al [31] e Fraser et al [32], o processo de desgaste inicia-se e potencializa após o contato da liga de alumínio derretido acima de 520°C com o ferro da matriz de aço H13 [3].

O revestimento de nitrocarbonetação é utilizado atualmente nos moldes em produção. Com isso, foram selecionadas mais duas opções de revestimento para se realizar uma comparação. O revestimento de boretado foi escolhido em razão de sua dureza superficial em aço H13 ser de 1650 a 2000HV, ter boa estabilidade de dureza a 950°C (substrato AISI D2 testado por 8h sem alteração na dureza) e ótima aderência ao substrato devido ao

processo de difusão (AISI 316 boretado exposto a 6h em 900°C Kca 4,035 MPam^{1/2}) [63].

Literatura específica em relação a interação química entre FeB e a liga de alumínio fundida não é de fácil localização. O diagrama de fases Al-B-Fe existente possui uma isoterma de 800°C e o processo ocorre inicialmente a 750°C [64]. Revestimentos de base Ti e nitreto de titânio e alumínio (TiAlN® – Lumena Oerlikon Balzers) vêm sendo muito utilizados por sua alta resistência à corrosão, porém foram apontadas falhas a temperaturas acima de 600°C devido à oxidação [65]. Já estudos realizados pela empresa Oerlikon Balzers mostram que, mesmo a 800°C, a taxa de oxidação é abaixo de 100nm. Para que o estudo tivesse foco, uma opção acreditada como mais decisiva foi o revestimento duplex CrAlN/CrTiN com alta estabilidade térmica e química [65].

Para avaliar as condições térmicas que o revestimento estaria sujeito, foi adicionado um termopar na parte interna do molde. Um acompanhamento foi realizado por 10 horas. Como visto na Figura 17, os dados foram plotados em um gráfico que mostra uma variação de temperatura entre 240°C e 295°C. O vale menor representa a parada para troca de turno (essa ação ocorre três vezes ao dia e não é cíclica). Esses valores apresentados viabilizam os testes com os revestimentos selecionados, porém trazem dois pontos importantes a serem levados em questão em relação à temperatura do molde: a variação de 50°C constantemente e a queda de 160°C três vezes ao dia. Esses dois fatores podem contribuir para a geração de tensões por fadiga térmica.

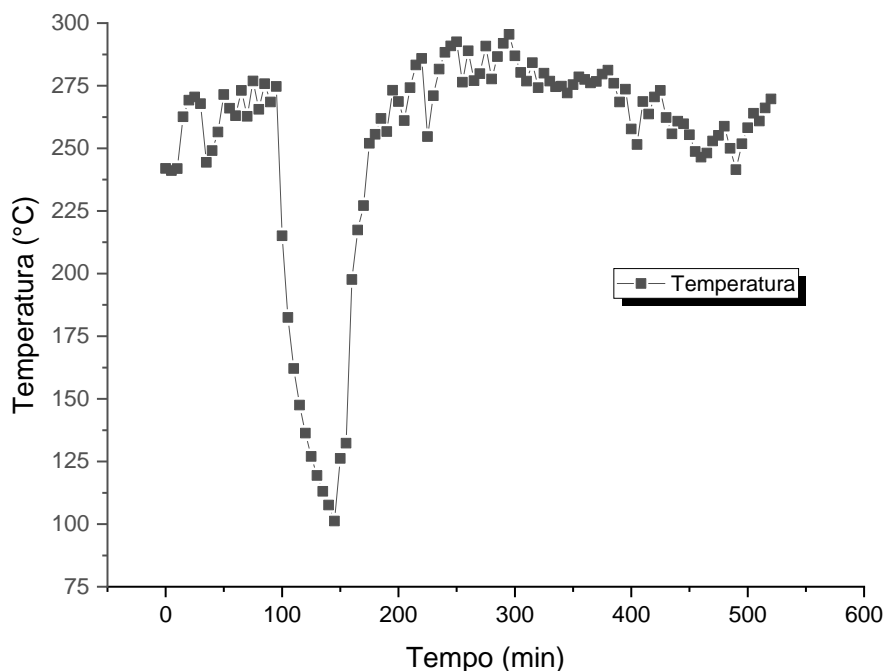


Figura 23 - Dados coletados por termógrafo durante o período de 10 horas.

3.3 Seleção de local de teste e preparação do corpo de prova

O alto valor agregado do ferramental, combinado a pontos de desgaste excessivos em alguns moldes de fundição de alumínio foram a base para escolha dos testes. Visando a um teste completo, sem interferências externas, um molde de alta produção foi escolhido. O molde é modelo permanente para fundição de liga de alumínio e o processo é GDC (fundição por gravidade).

Os equipamentos de alta produtividade possuem sistema de gás inerte para purga da parte interna do molde antes do vazamento da liga. Para prosseguir com o teste, foi identificado um item do molde de maior desgaste que fosse intercambiável e não oferecesse risco de segurança ou ainda não representasse risco ao produto final durante os testes. A escolha foi pelos pinos do molde, responsáveis pela formação do furo para pino fundido que será posteriormente desbastado e acabado no processo de usinagem.

Os pinos foram fabricados em torno CNC. O material utilizado foi o aço H13 (ASTM A681 - CrMoV51) fornecido, recozido com dureza máxima de

235HB. O seu nome comercial é VH13 ISO. A geometria dos pinos de teste não foi modificada, sendo a mesma utilizada em produção. O pino é escalonado e possui cilindro cônico com diâmetro maior de 18 e menor de 14,8mm. A região cônica é a área de contato com o metal fundido que formará o furo da peça fundida. O comprimento total do pino é 80mm e possui um furo cego interno para circulação de água de resfriamento. A rugosidade superficial na usinagem foi Ra 0,8 μ m.

De uma forma geral, apenas a ponta rebaixada do pino sofre contato com a liga de alumínio fundida, enquanto o restante é parte do sistema de fixação e refrigeração.

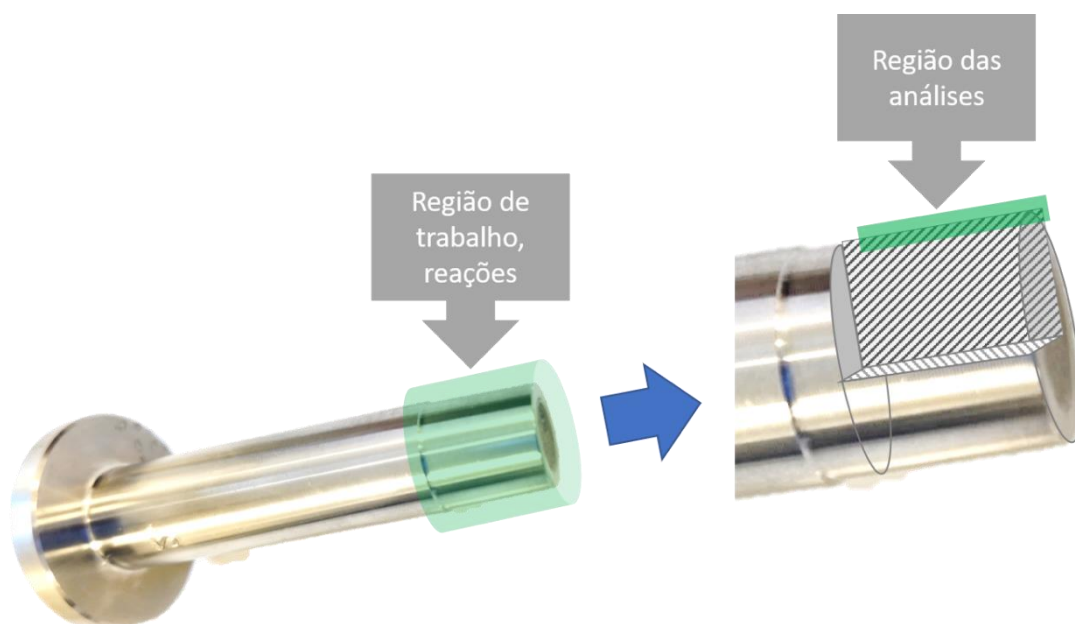


Figura 24 - Pino usinado em material H13, região em verde-claro, onde ocorrem as reações no processo e faixa verde-escuro, identificando onde foram realizadas as análises.

Segue abaixo a composição de literatura e a média encontrada:

Tabela 5 - Composição química do material H13 (CrMoV51) dos corpos de prova utilizados [66].

Comercial	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% V	DIN
VH13 ISO	0,40	1,00	0,35	5,20	1,30	0,85	12344
Encontrado	-	1,06	0,66	5,18	1,34	1,09	-

3.4 Revestimento dos corpos de prova

Segue detalhamento dos revestimentos selecionados para a aplicação no ambiente de fundição, conforme tabelas 5:

Tabela 6 - Revestimentos utilizadas nos corpos de prova

Processo	Fornecedor	Nome Comercial	Revestimento
Nitrocarbonetação	Grupo HEF	Arcor C	$Fe_xN + Fe_3O_4$
Boretação	Grupo HEF	Durborid	Boreto de ferro
Arco catódico	Oerlikon Balzers	Balinit Formera Adv.	Duplex base CrAlN
Arco catódico	Oerlikon Balzers	Balinit Formera Plus	Duplex base CrTiN

3.5 Revestimento de boretação

Para o processamento da camada de boreto de ferro, o Grupo HEF utilizou o processo de boretação a pó. A limpeza do corpo de prova foi realizada através de algodão embebido em álcool, pois a carga de sujidade era baixa.

Em uma caixa de boretação similar ao processo de cementação em caixa, uma camada de pó comercial (composição B_4C e componentes) com aproximadamente 100mm de altura foi depositada no fundo; assim, os pinos foram posicionados sobre a camada de pó. Uma nova camada de pó de boretação em torno de 100mm foi utilizada para cobrir sua superfície dos pinos. A caixa foi fechada e levada para um forno tipo mufla, permanecendo por 7,5h. Do tempo total, 1,5h foi referente à rampa de aquecimento até atingir temperatura de 930°C e 6h foram, então, utilizadas efetivamente na boretação. O ambiente interno da mufla não era estanque, no entanto os gases gerados pelo pó de boretação são suficientes para purgar o ambiente de tratamento das peças. Além disso, a purga com gás N_2 foi utilizada. O controle de temperatura foi realizado tanto na parte interna do forno quanto na peça, por um termopar de inconel tipo-K.

Devido às fáceis condições de tratamento térmico do material H13, a caixa com as peças foi envolvida em uma manta de cerâmica térmica e deixada em ambiente aberto para resfriamento lento. Depois do resfriamento as peças foram retiradas da caixa e limpas.

3.6 Revestimento Duplex base CrAlN/CrTiN por arco Catódico

A empresa Oerlikon Balzers recebeu um lote de pinos para realizar o tratamento proposto em uma primeira etapa e mais um lote de pinos posteriormente em uma segunda etapa. Primeiramente, os pinos foram desembalados e avaliados, seguindo para o pré-tratamento para o processo de revestimento por arco catódico através de limpeza por ultrassom. Essa limpeza consiste em algumas etapas sequenciais para garantir que nenhum resíduo superficial atrapalhe a deposição. O primeiro passo é o desengraxante por aspersão; logo na sequência, acontece a limpeza por ultrassom, enxágue, nova limpeza por ultrassom, enxágue triplo em cascata com água deionizada preparada com inibidor de corrosão, secagem a quente com temperatura maior que 100°C e resfriamento.

Com a superfície das peças preparadas, houve dois tipos de nitretação. As peças preparadas com o revestimento duplex *Formera Advanced* sofreram têmpera; já a nitretação a plasma, subsequente às peças preparadas com revestimento *Formera Plus*, sofreram nitretação a gás.

O próximo passo foi o polimento superficial realizado através de um torno especial para reduzir a rugosidade, com intuito de melhorar a extração da peça na desmoldagem. A peça foi presa na castanha, lixada sequencialmente por lixas de granulometria 600, 1200 e, por último, sofreu o polimento por pasta diamantada.

A última etapa do processo foi o revestimento por arco catódico com deposição seletiva, realizada em equipamento PVD BAI1200. O processo de arco catódico realizou as seguintes etapas: bombeamento do vácuo para remoção dos gases residuais e limpeza da câmara, aquecimento por radiação dos substratos até a temperatura de ativação (decapagem), mantendo entre

250 e 500°C, ativação por bombardeamento de íons de argônio, deposição da camada selecionada, resfriamento controlado e remoção do vácuo. A deposição foi seletiva na região rebaixada com menor diâmetro do pino – região que mantém contato com o material fundido.

Nesse ponto, serão esclarecidos os termos direcionados aos revestimentos duplex. Doravante, o revestimento duplex realizado pela empresa Oerlikon Balzers (de nome comercial “*Formera Advanced*”) será denominado “revestimento duplex base CrAlN” e o revestimento de nome comercial “*Formera Plus*” será denominado “revestimento duplex base CrTiN”. Conforme a Figura 25, a diferença básica entre esses revestimentos é a deposição gradativa na formação de camadas para o revestimento duplex base CrAlN, similar aos estudos de Cooke et al. [67] e a deposição de camadas individuais com maior espessura total do revestimento do revestimento duplex base CrTiN.

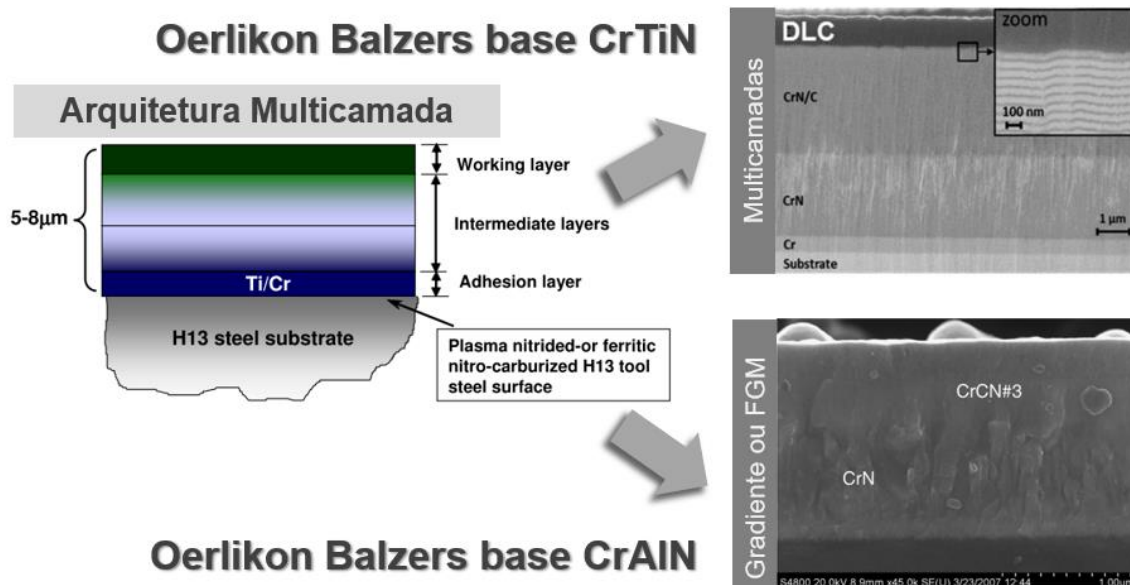


Figura 25 - Correlação entre modelo de aplicação de camada Oerlikon Balzers nos processos multicamada base CrTiN e gradiente base CrAlN

Para efeito de comparação entre as etapas do processo com maiores detalhes, são apresentadas as Tabelas 7 e 8. A diferença entre os detalhes nos processos de aplicação do revestimento dos corpos de prova testados fica evidentemente clara, devido às tonalidades apresentadas.

Tabela 7 - Etapas do processo para revestimento duplex *Formera Advanced*

Seq.	Processo	Equipamento
1	Têmpera a vácuo (48 – 52 HRc)	Forno de têmpera a vácuo
2	Polimento	Politriz manual
3	Nitretação iônica (plasma)	Reator BAI 1200
4	PVD <i>Formera Advanced</i> (base CrAlN)	Reator BAI 1200

Tabela 8 - Etapas do processo para revestimento duplex *Formera Plus*

Seq.	Processo	Equipamento
1	-	-
2	Polimento	Politriz manual
3	Nitretação gasosa de baixa pressão	Forno de nitretação a gás
4	PVD <i>Formera Plus</i> (base CrTiN)	Reator BAI 1200

3.7 Processo de fundição e liga de alumínio utilizada

A liga de alumínio eutética AlSi12Cu4Ni2Mg (M174+) inerente a um produto de alta produção foi utilizada na interação com os revestimentos. Esta liga foi desenvolvida recentemente junto às ligas M142 e M145. Sua característica em comum é a alta proporção relativa de cobre e níquel, que gera alta resistência a elevadas temperaturas e estabilidade térmica. Devido ao aumento de requerimentos em termos de tecnologias de fundição, mesmo com as pequenas desvantagens devido à densidade um pouco maior e condutividade térmica menor, mas apresentando uma alta resistência a elevadas temperaturas e estabilidade térmica, tem levado a uma penetração no mercado em carros de passageiro de alta performance e motores de veículos comerciais.

A liga eutética M174+ é usada cada vez mais em motores a diesel [68]. No processo de fundição foi utilizado N₂ como gás inerte. A temperatura de trabalho foi 750°C. O molde metálico mantém-se em uma temperatura de 300°C, podendo chegar a 250°C, tolerantemente. Assim, o sistema sofre

variações de 750°C no primeiro contato com a interface até 300°C no final da solidificação. Abaixo está a composição química da liga:

Tabela 9 - Composição química dos elementos de liga de Al de estudo [68].

Elementos (%massa)	AlSi ₁₂ Cu ₄ Ni ₂ Mg
Si %	11,0-13,0
Cu %	3,0-5,0
Mg %	0,5-1,2
Ni %	1,0-3,0
Fe %	Máx. 0,7
Mn %	Máx. 0,3
Ti %	Máx. 0,2
Zn %	Máx. 0,3
Zr %	Máx. 0,2
V %	Máx. 0,18
Cr %	Máx. 0,05
Al %	restante
Processo	Fundido

Na produção, há dois modelos de trabalho com refrigeração direcionada no sistema de fundição por gravidade em molde metálico utilizado para melhorar o desempenho de produção com menores ciclos produtivos, conforme Figura 19.

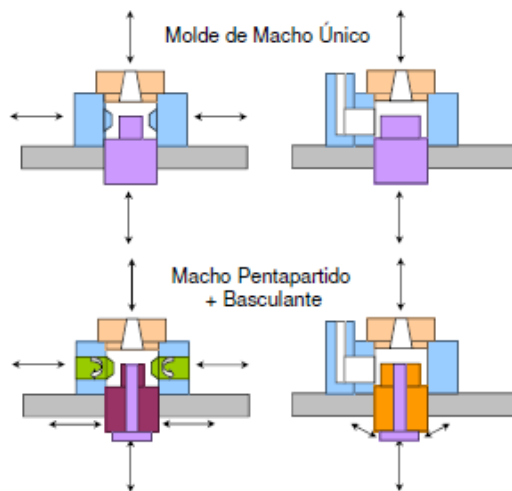


Figura 26 - Conceito de machos de fundição para pistões. a) modelo único e b) modelo pentapartido com refrigeração direcionada [69]

Os pinos testados possuem refrigeração interna por água de torre de resfriamento que varia entre 30 e 40°C e estão representados na cor verde, no item “b” da Figura 19. Durante os testes, os pinos passaram por diferentes operadores, turnos, dias da semana e condições diversas de ambiente. Os pinos receberam camada de grafite periodicamente (a cada 1 hora) para facilitar a desmoldagem, uma vez que a liga se solidifica sobre o pino. Quando o pino é retraído, ele atrita contra o alumínio solidificado e a camada de grafite não se mostra eficiente a longo prazo. Na Figura 20, é possível visualizar um molde permanente de fundição de alumínio por gravidade chamado de coquilha de fundição, com os sistemas de conectores de refrigeração e na condição para ocorrer o vazamento da liga.

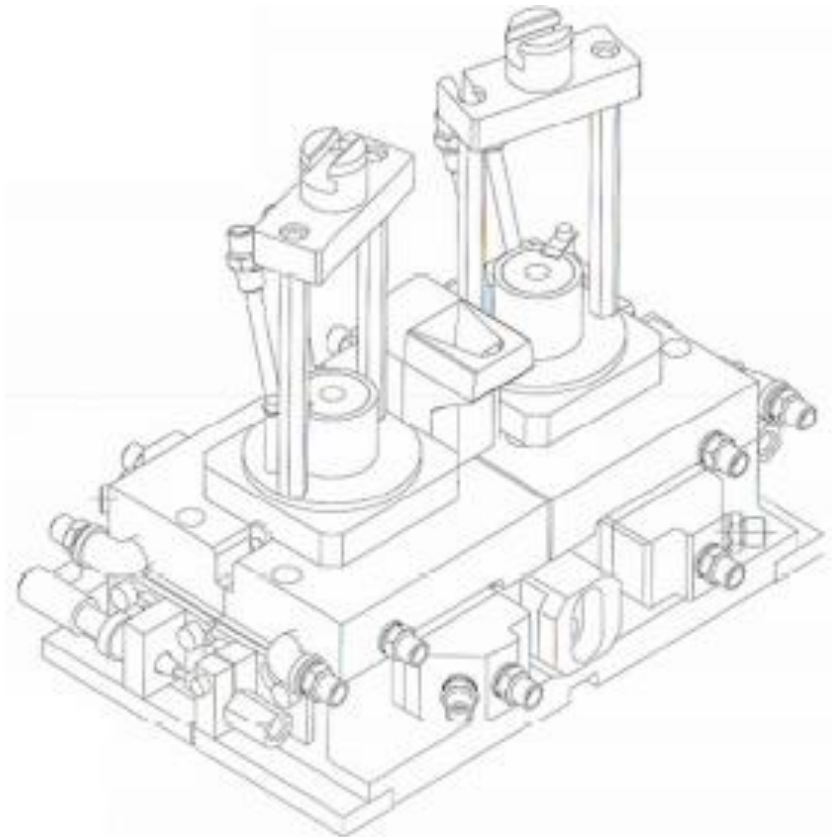


Figura 27 - Coquilha de fundição em modelo esquemático [69]

A Figura 21 apresenta a sequência utilizada pelo operador para vazamento da liga fundida no canal de alimentação, repetida a cada ciclo. Na Figura 21 (a), o pino está com a camada de grafite pronto para moldagem.



Figura 28 - Coquilha metálica (molde permanente) com a) pino montado na janela e b) vazamento de liga de alumínio pelo canal de alimentação

3.8 Processo de fundição e liga de alumínio utilizada

A liga de alumínio eutética $AlSi12Cu4Ni2Mg$ (M174+) inerente a um produto de alta produção foi utilizada na interação com os revestimentos. Um produto de alta produção foi selecionado. Seu molde possui quatro pinos para produção de duas peças fundidas acabadas, por ciclo. Para se ter uma comparação igual entre as mesmas variáveis, diferentes pinos com diferentes tratamentos foram dispostos em um mesmo molde, conforme Figura 29.

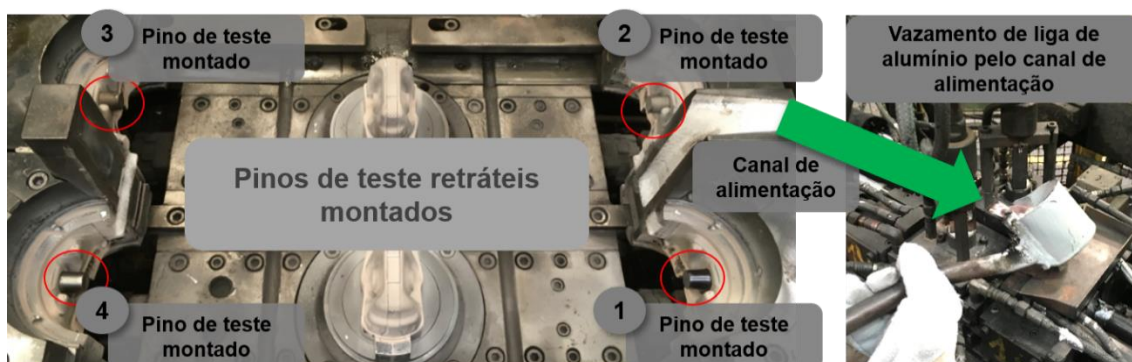


Figura 29 - Método de montagem de pinos de teste no molde permanente para se realizar acompanhamento

3.9 Caracterização por microscopia óptica

Os pinos, após determinado número de ciclos trabalhados, foram enviados para caracterização. Corpos de prova foram posteriormente embutidos e encaminhados para análise de microscopia óptica. As amostras foram analisadas por meio de microscopia óptica com o microscópio estéreo Hirox, modelo KH 1300, localizado no laboratório de metalografia da Mahle Metal Leve de Mogi-Guaçú.

3.10 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram caracterizadas microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando os equipamentos FEI Inspect S50 e Philips XL-30 FEG, localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE). Foi utilizada a técnica BSE para se obter contraste químico e diferenciar as fases formadas em cada um dos revestimentos e também as fases do material soldado. Também foi utilizada a técnica de microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinar, com precisão, a composição química tanto da matriz quanto dos precipitados e das fases encontradas.

3.11 Difração de raio X (DRX)

A análise DRX foi realizada com o objetivo de verificar a formação das fases nas amostras dos revestimentos nitrocarbonetados, boretados e duplex base CrAlN. O equipamento utilizado foi o SIEMENS D5005, o qual está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE. Para interpretação dos gráficos foram utilizados padrões em bases de dados a respeito do JCPDS [70] e ICSD [71].

3.12 Ensaio de microdureza Vickers

Os testes de microdureza foram realizados no equipamento Future Tech, modelo FM-800, localizado no laboratório de solidificação do DEMa. As

amostras foram testadas em seções transversais, com 12 medidas para cada uma e foi obtido, assim, o perfil do valor de dureza. A dureza da camada foi avaliada medindo 5 pontos no topo da amostra; o valor médio foi determinado com dureza. Os testes foram realizados com carga de 10 gf por 15 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados liga de alumínio AlSi12CuNi2Mg (% peso)

4.2 Difração de raio X (DRX)

A liga AlSi12CuNi2Mg é direcionada para trabalhos em altas temperaturas. A literatura disponível não traz análise de difração de raioX. Piatkowski [72] realizou estudos com a liga AlSi9Cu3 e o diagrama de raioX encontrado é similar ao resultado para a liga AlSi12CuNi2Mg. A fase Al₉Fe₂Si mostra a alta afinidade entre os elementos Al e Fe, onde, mesmo com o Fe tão baixo quando possível, é possível identificar suas fases com Al.

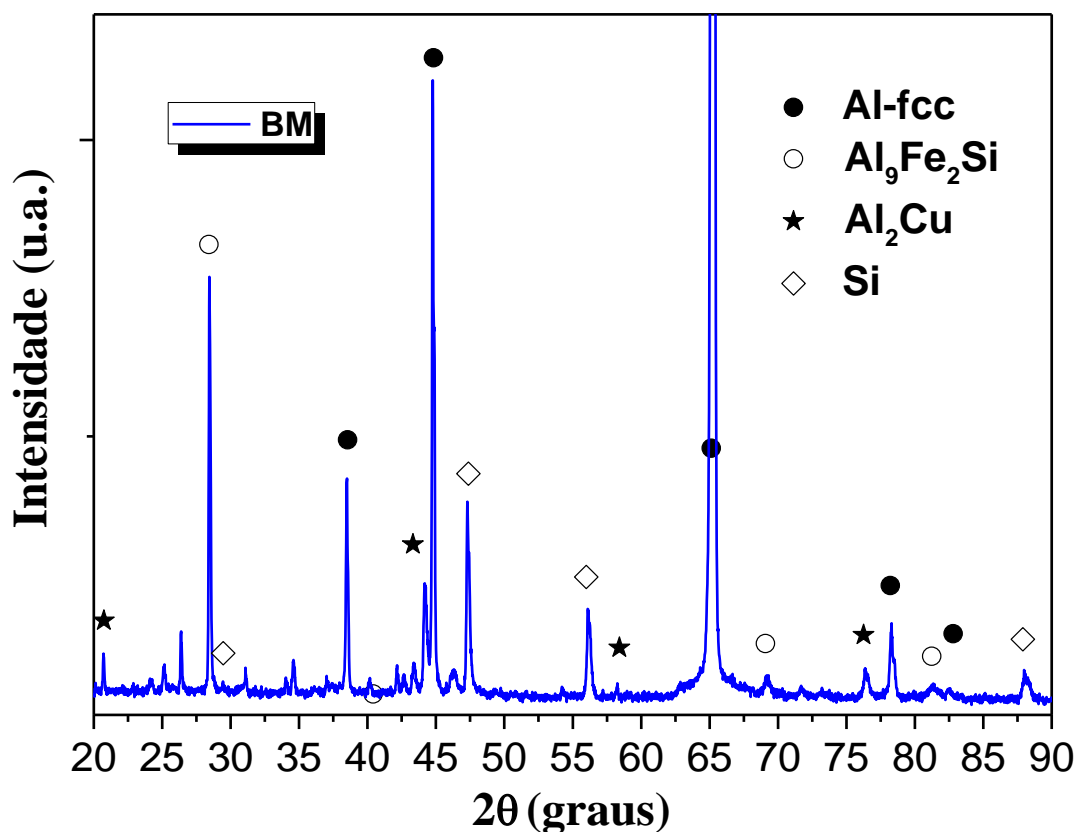


Figura 30 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da liga AlSi12CuNi2Mg. Amostra coletada durante a fase de testes com os pinos revestidos montados no molde permanente.

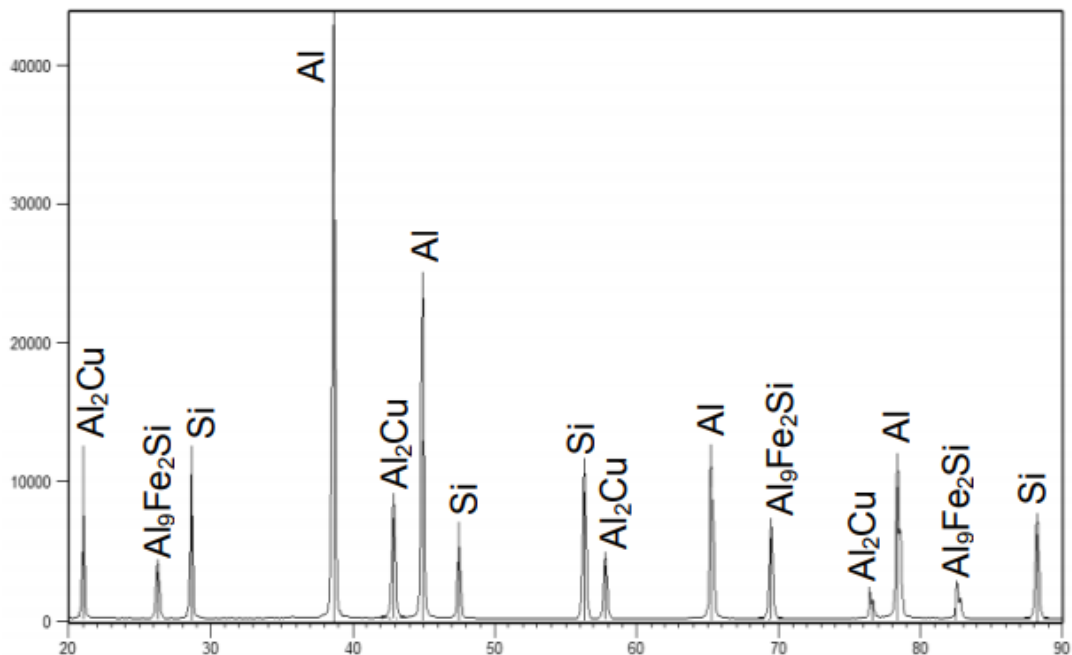


Figura 31 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da liga AlSi9Cu3 [72].

4.3 Microscopia óptica

A liga utilizada para fundição de pistões automotivos é AlSi12CuNi2Mg. Uma amostra das peças utilizadas fundidas com utilização dos pinos de teste apresenta uma liga Al-Si eutética granular inoculada com fósforo com cristais de Si primários e homogênea, isto é, com as fases intermetálicas finamente distribuídas sob uma ampliação de 100x em microscópio óptico. O tamanho máximo dos cristais de Si encontrados foi de 42µm. Porém, cristais de Si primários são inerentes de liga Al-Si hipereutética; isso mostra que a liga em análise, em detalhe, enquadra-se no quadro hipereutético pela sutil concentração de Si (pouco acima da concentração eutética).

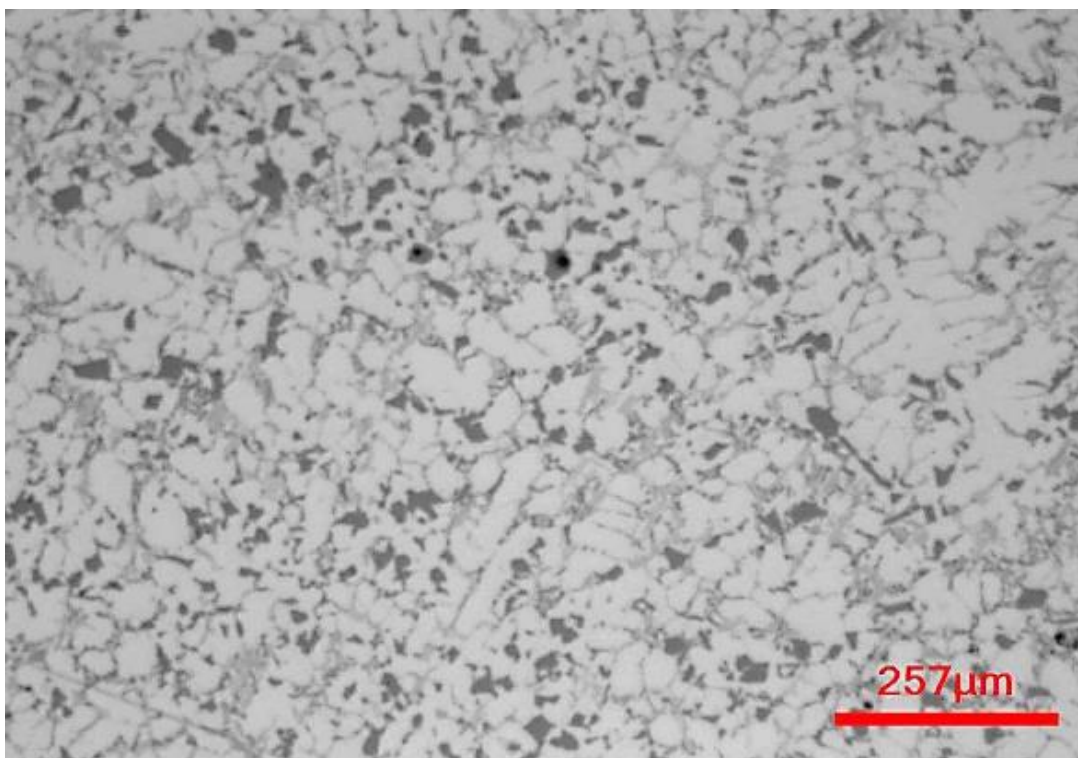


Figura 32 - Microestrutura da liga AlSi12CuNi2Mg com ampliação de 100X. Amostra coletada durante a fase de testes com os pinos revestidos montados no molde permanente.

4.4 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O objetivo da análise de MEV foi idealizado a entender as interações da liga de alumínio AlSi12CuNi2Mg com o revestimento utilizado atualmente em seu final de vida útil.

A Figura 26 mostra, através de uma imagem MEV BSE, as diversas fases formadas durante a exposição do corpo de prova que sofreu exaustão, onde gradativamente o elemento Fe se difundiu e a liga de alumínio se soldou. As numerações de 1 a 4 são fases de uma aresta postiça de alumínio soldada na superfície nitrocarbonetada.

Através de uma análise EDS, fica claro o resultado da formação de fases AlFeNi, nos pontos 1 (81,98% at Al, 7,07% at Fe e 10,95% at Ni) e no ponto 3 (77,63% at Al, 0,4% at Fe e 21,96% at Ni), enquanto que o ponto 2 é uma fase AlSiMgCu (62,02% at Al, 12,55% at Si e 5,64% at Mg e 1,54% at Cu).

Todas essas fases estão envoltas pela matriz, basicamente alumínio, como é mostrada no ponto 4 (96,49% at Al, 1,52% at Si e 1,07% at Mg e 0,91% at Cu). O elemento Fe encontrado acima da superfície nitretada, liga a Al, Mg, Si comprova que, a esse número de ciclos, a camada nitrocarbonetada não é mais eficiente como proteção contra a degradação do molde.

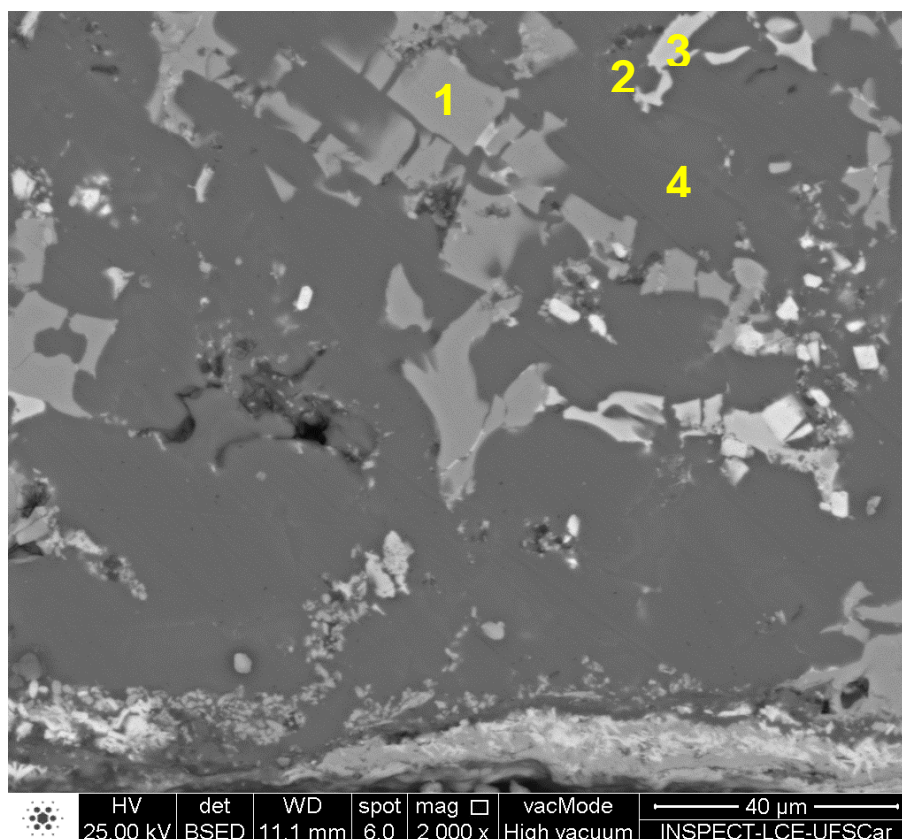


Figura 33 - Imagem BSE em 2.000x, mostrando diferentes fases encontradas no material aderido sobre o revestimento nitrocarbonetado (1), (2), (3) e (4).

Tabela 10 - Concentração de elementos por região analisada

Componente	Composição química (at%)						Fase	Estrutura cristalina
	Al	Si	Fe	Mg	Ni	Cu		
Identificação								
Branca (1)	77,6	0,0	0,4		22,0	-	Al ₃ Ni	
Cinza Facetada (2)	80,9	0,0	7,1		11,0	0,0	Al ₃ Fe	
Cinza Si (3)	34,0	64,0	1,0		0,0	1,0	Si	diamante
Cinza Mg ₂ Si (4)	76,0	15,3		7,0		1,7	Mg ₂ Si	
Matriz	96,5	1,6	0,0	0,9	0,3	2,1	Al-cfc	cfc

4.5 Resultado do corpo de prova material H13 com revestimento nitrocarbonetado

4.6 Difração de raio X (DRX)

Na Figura 22, é apresentado o resultado de DRX para o revestimento nitrocarbonetado aplicado via banho de sal. Essa amostra não sofreu interação com o alumínio fundido. Foram identificadas com referência Czerwinski [42] [50], Almeida et al. [73], Erdogan et al. [74] e base de estruturas cristalinas ICSD [75] as fases esperadas de ϵ -Fe₃N e Cr₂N. A fase Fe₃O₄ [76] também foi observada, provinda do processo de oxidação posterior à nitrocarbonetação a sal fundido, para aumentar a resistência à corrosão, processo complementar para finalizar a nitrocarbonetação com uma camada de magnetita, a fim de aumentar a resistência à corrosão [63].

Esperava-se encontrar a fase ϵ -Fe₂N_{1-z} conforme Czerwinski [42], fase proveniente da camada branca, porém, sua ausência pode ser explicada pela quantidade de concentração de nitrogênio no processo de formação da camada, onde, no ponto avaliado pelo DRX, não houve formação [48].

Do ponto de vista dessa aplicação específica, a fase ϵ -Fe₂N_{1-z} é indesejável. As tensões residuais resultantes do processo de formação de fases ϵ -Fe₂N_{1-z} levam à probabilidade de formação de trincas. Em conjunto com o regime de oscilação de temperatura na superfície de contato com a liga de Al-Si fundida e a refrigeração interna do pino, levam a um aumento do risco de propagação de trincas e exposição do material-base às soldagens.

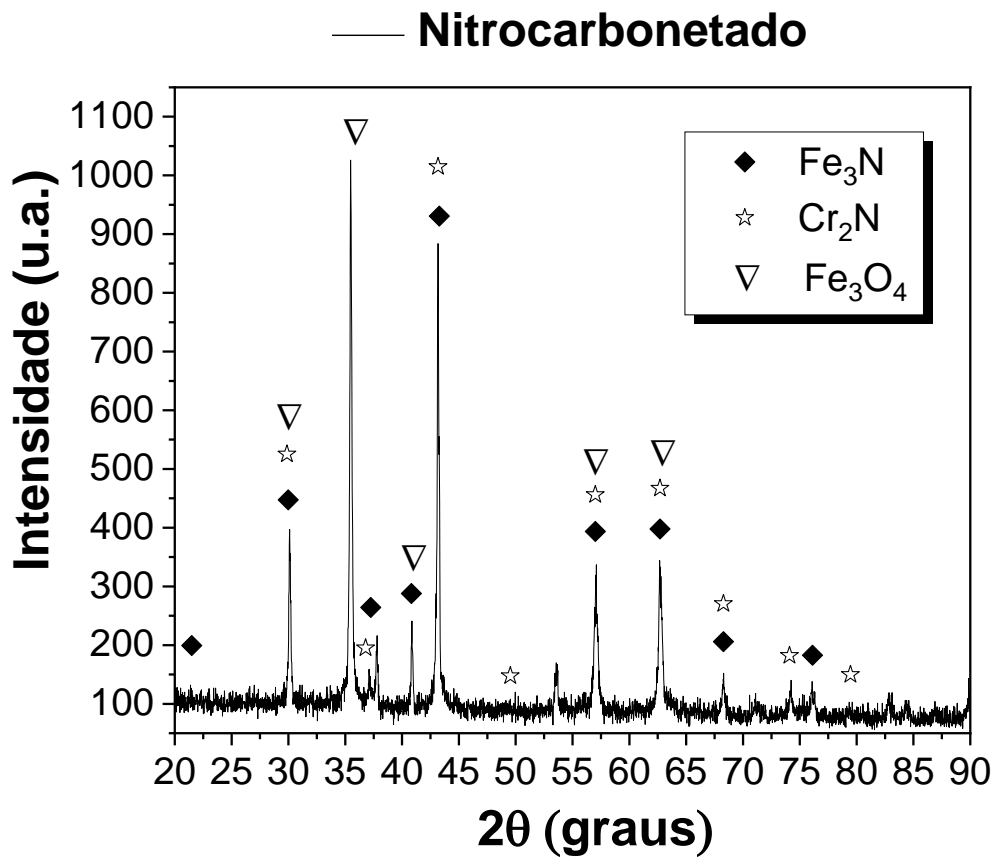


Figura 34 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da amostra com revestimento nitrocarbonetado

4.7 Microscopia óptica

Na Figura 23, são apresentadas fotos em cortes transversais, da superfície da região de trabalho e da região de formato cônico do pino utilizado como corpo de prova em microscópio estéreo nas condições nova e após 40.000 ciclos trabalhados. Essas fotos são referentes ao corpo de prova revestido com camada nitrocarbonetada.

Na Figura 23 (a), é notada a presença da camada composta (camada branca) não identificada no DRX e da camada de difusão [49]. Acima da camada composta, nota-se uma camada cinza-claro, identificada no DRX da Figura 22 como Fe₃O₄, resultante do processo de pós oxidação. Após 40.000 ciclos produtivos, conforme Figura 23 (c), nota-se a ausência tanto da camada de Fe₃O₄ quanto da camada composta. Neste caso, a proteção do molde fica a

cargo da camada de difusão, camada esta que se mostra diferente em espessura entre as Figuras 23 (a) e (c), na ordem de 10%.

O corpo de prova exposto a 40.000 ciclos possui espessura de camada de difusão menor. Essa diferença pode ser explicada pelo tempo de resfriamento diferente entre as peças, em que, dependendo da posição no forno, leva à formação de nitretos especiais com os elementos de liga como Cr e Ni, resultando no aumento pontual de dureza [48]. Em uma escala maior, avaliada pelas Figuras 23 (b) e (d), não é notado um desgaste superficial considerável. Esse desgaste pode ser avaliado pela forma geométrica do vértice da ponta do pino, que continua sem grandes alterações geométricas. O aspecto deteriorado da Figura 23 (d) é referente ao residual de pintura de grafite com algum residual de pintura refratária do processo. A remoção é periodicamente realizada por escova com cerdas de bronze, pois a peça foi retirada do processo sem ser escovada para não se perder uma possível soldagem de alumínio superficial.

Na Figura 24, é apresentado o corpo de prova que suportou inúmeros ciclos produtivos, até sua exaustão. Estudos realizados com pinos similares apontaram uma vida útil de 90.000 ciclos, porém esse item específico apresentou durabilidade de 50.000 ciclos em relatórios de controle de reposições. Em seu corte transversal, não é visível a região nitrocarbonetada, no entanto a nitrocarbonetação será evidenciada pelo perfil de microdureza para certificar a camada residual, ao menos da zona de difusão. A retilineidade superficial já compromete o acabamento do produto fundido, pois, nesse ponto, a superfície está muito degradada. A peça é classificada como exaustão, pois as deformações superficiais são consideráveis, a ponto de refletir em alterações dimensionais no produto fundido acabado ou gerar rebarbas. Por toda a superfície, há soldagens de liga de alumínio, indicando que a camada superficial já não cumpre mais o papel de evitar degradação do material-base.

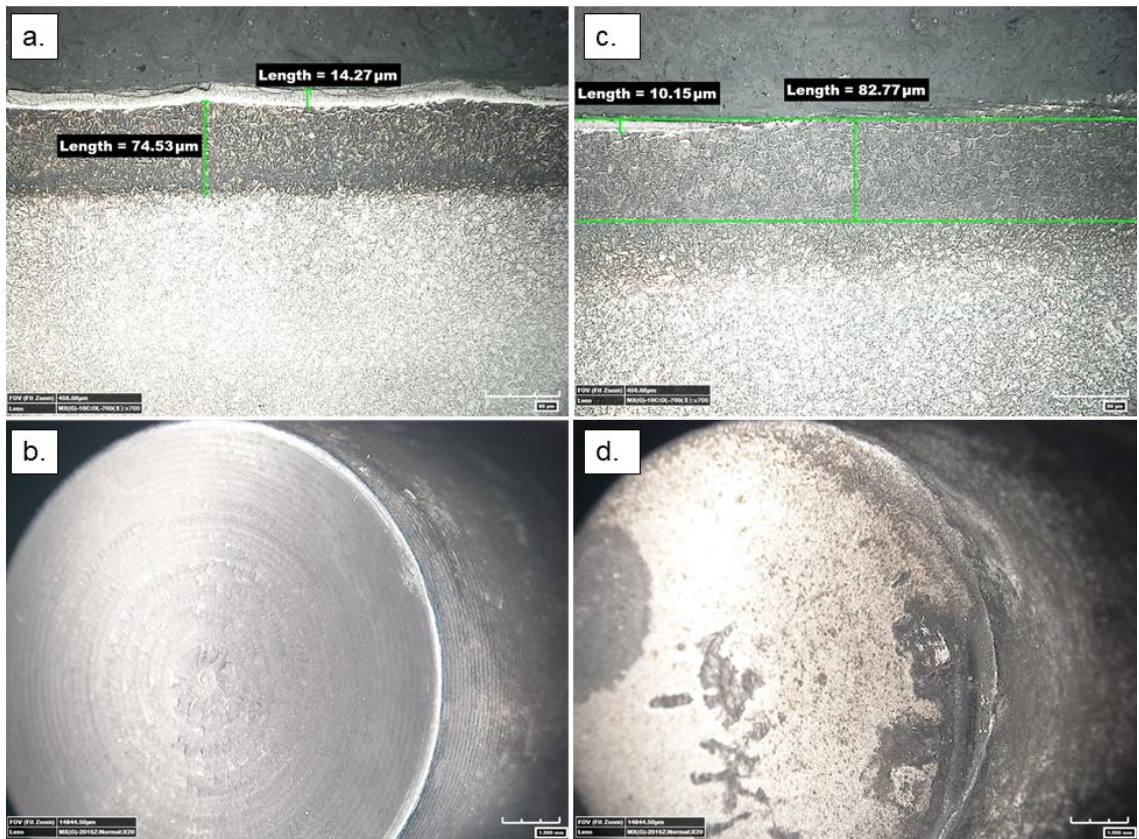


Figura 35 - Imagens em microscopia estéreo representativas da microestrutura transversal da camada nitrocarbonetada em ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova. a) representação da camada nitrocarbonetada a sal fundido sem contato com liga fundida em corte transversal. b) aspecto externo da superfície nitrocarbonetada sem nenhum contato com liga de alumínio fundido. c) representação da camada nitrocarbonetada a sal fundido em corte transversal, após 40.000 ciclos de produção. d) aspecto externo da superfície nitrocarbonetada, após 40.000 ciclos produtivos.

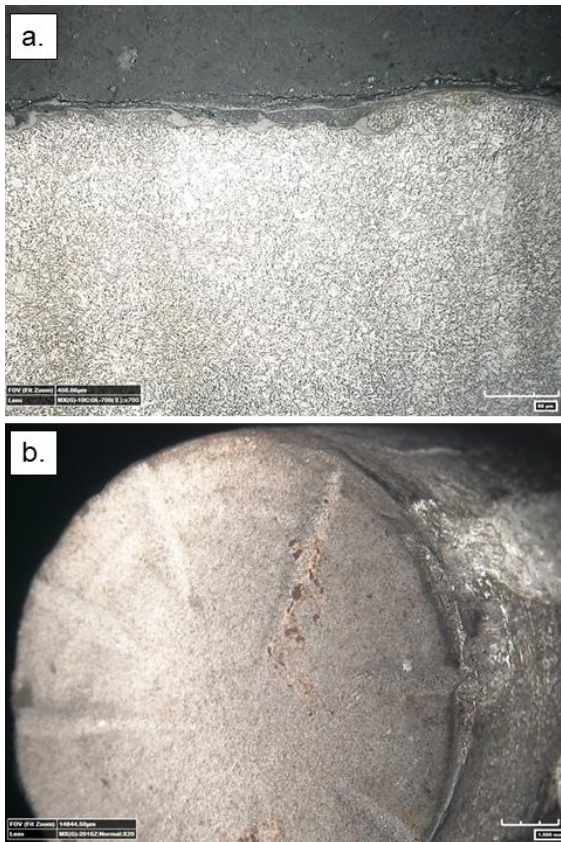


Figura 36 - Imagens em microscopia estéreo representativas, microestrutura transversal da camada de nitrocarbonetada com ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova em busca de exaustão. a) representação da camada nitrocarbonetada a sal fundido em corte transversal após exaustão. b) aspecto externo da superfície com revestimento nitrocarbonetado, com soldagem de liga de alumínio.

4.8 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A Figura 25 ilustra imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) do revestimento nitrocarbonetado convencional em uma visão geral. As Figuras 27 (a), (c) e (e) mostram a evolução da degradação do substrato de Aço H13 causada pelo contato com a liga de alumínio fundida. Com o aumento da exposição aos ciclos, a superfície nitrocarbonetada sofre reações com a liga de alumínio fundida até que ocorra a formação de pitting, visto na Figura 25, como reflexo da reação já iniciada na Figura 23 (c), onde já havia liga de alumínio soldada na superfície nitretada. Os pittings formados crescem até ocorrer a coalescência, como descrito por Nazari et al. [31]. Esse fenômeno é apresentado na Figura 25, onde os pittings adentram ao material-base, aço H13, e iniciam o processo de coalescência.

Na Figura 27, é possível verificar a evolução da degradação da camada nitrocarbonetada em seção de corte transversal. Na Figura 27 (b), a superfície está retilínea, porém com trincas visíveis na superfície da camada. Nesse corpo de prova, não houve interação com a liga de alumínio fundida. Já na Figura 27 (d), uma camada de liga de alumínio é aderida à superfície nitrocarbonetada. A difusão do elemento Fe iniciou-se para a matriz da liga de alumínio e, por fim, na Figura 27 (f), a difusão do Fe e a formação de fases estabeleceram-se tanto acima da superfície quanto na direção do volume da matriz do aço H13, resultando na formação de pittings. Através de uma análise EDS, na região superficial da face da camada nitrocarbonetada – na Figura 27 (b) – foi possível notar a presença de apenas 0,36% at Al, 1,92% at Si, 9,46% at N e 5,63% at Cr. A análise em região abaixo da zona de difusão apresentou 4,93% wt Cr, mostrando estar de acordo com as especificações do fornecedor do aço H13.

Segundo literatura, 9,46% at N é característico da fase de nitrogênio austenítico, que suporta até 10,3% at N, porém não se encaixa com a fase ϵ -Fe₃N encontrada na análise DRX, pois essa fase comporta de 15 a 33% at N [42]. No entanto, a fase de nitrogênio austenita forma-se entre a camada composta e a camada de difusão, dependendo da taxa de resfriamento no processo de nitretação [77].

Na Figura 27 (d), há uma região de soldagem de alumínio. Em uma análise EDS foram apresentados os elementos em taxas de 1,16% at Al, 7,40% at Si, 2,09% at Cr e 25,6% at Fe. Segundo Phongphisutthinan et al. [78], em reações referentes a Fe-intermetálicos com a liga Al-Mg-Si-Fe, a relação próximo de 2:1 indica a fase α -Al₈Fe₂Si; nesse caso, a relação Fe:Si é 3,5:1, mas a probabilidade existe, pois o EDS varreu a região próxima a interface. Com os resultados do EDS, fica evidente que houve difusão de Fe e Cr para o meio, pois estes elementos não fazem parte da composição da liga de AlSi₁₂CuNi₂Mg. Após 40.000 ciclos, os nitretos de Fe e nitretos de Cr degradam-se devido a reações com a liga de alumínio fundida.

Segundo Nazari et al. [31], a partir desse momento, as reações iniciam um processo de formação e dissolução de camadas até o ponto de formação de pitting, conforme apresentado na Figura 27 (e). Dentro do pitting, uma análise de EDS constatou 18,80% at Al, 13,65% at Si, 0,82% at Cr, 5,96% at Mg e 12,46% at Fe, comprovando a existência de formação de soldagem pela possível formação de fases. Segundo Phongphisutthinan et al. [78], a relação Fe:Si próximo de 1:1 indica fases β -Al₅FeSi e, nesse caso, a relação Fe:Si é 0,91.

As Figuras 28, 29 e 30 apresentam mapeamento de raios-X dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (d) N-K, (e) Al-K e (f) Mg-K, através de EDS, onde se evidencia a formação de intermetálicos entre Al, Fe, Si e Mg. Essas reações ocorrem pela difusão do Fe da matriz de nitreto de ferro para a região de interface com o alumínio fundido. Como pode ser observado nas Figuras 29 e 30, uma evolução na aglomeração dos elementos Fe (a), Al (e), Si (c) e Mg (f) mostra uma clara concentração na região de interface entre a superfície da camada nitrocarbonetada e a liga intermetálica soldada. Contudo, é clara a degradação do Cr, como é visto nas Figuras 29 e 30, no item (d), em que esse elemento se torna rarefeito com o aumento da exposição aos ciclos produtivos em fundição de alumínio.

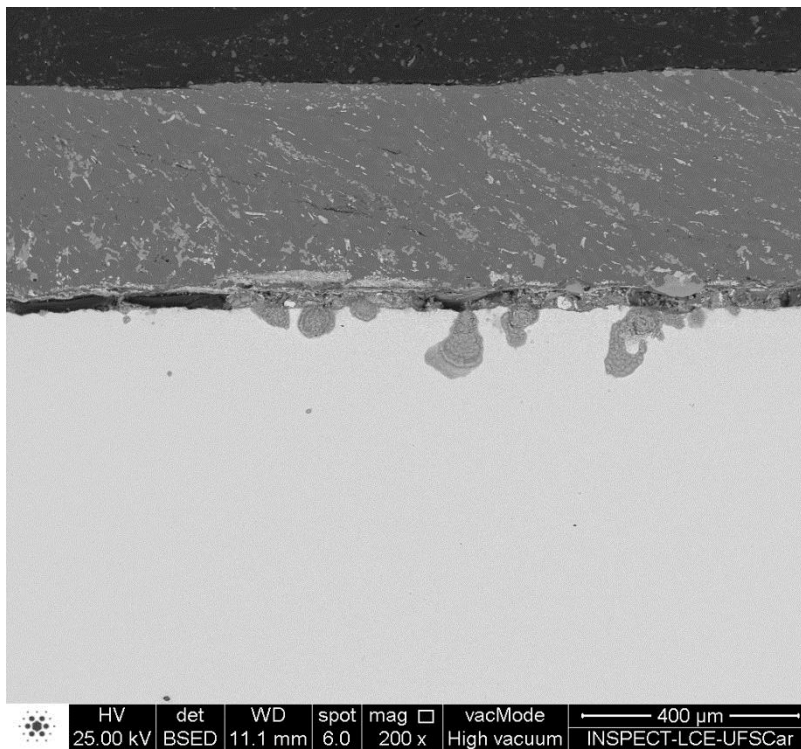


Figura 37 - Imagem MEV com elétrons retroespalhados (BSE) da formação de *pittings* e início do processo de coalescência.

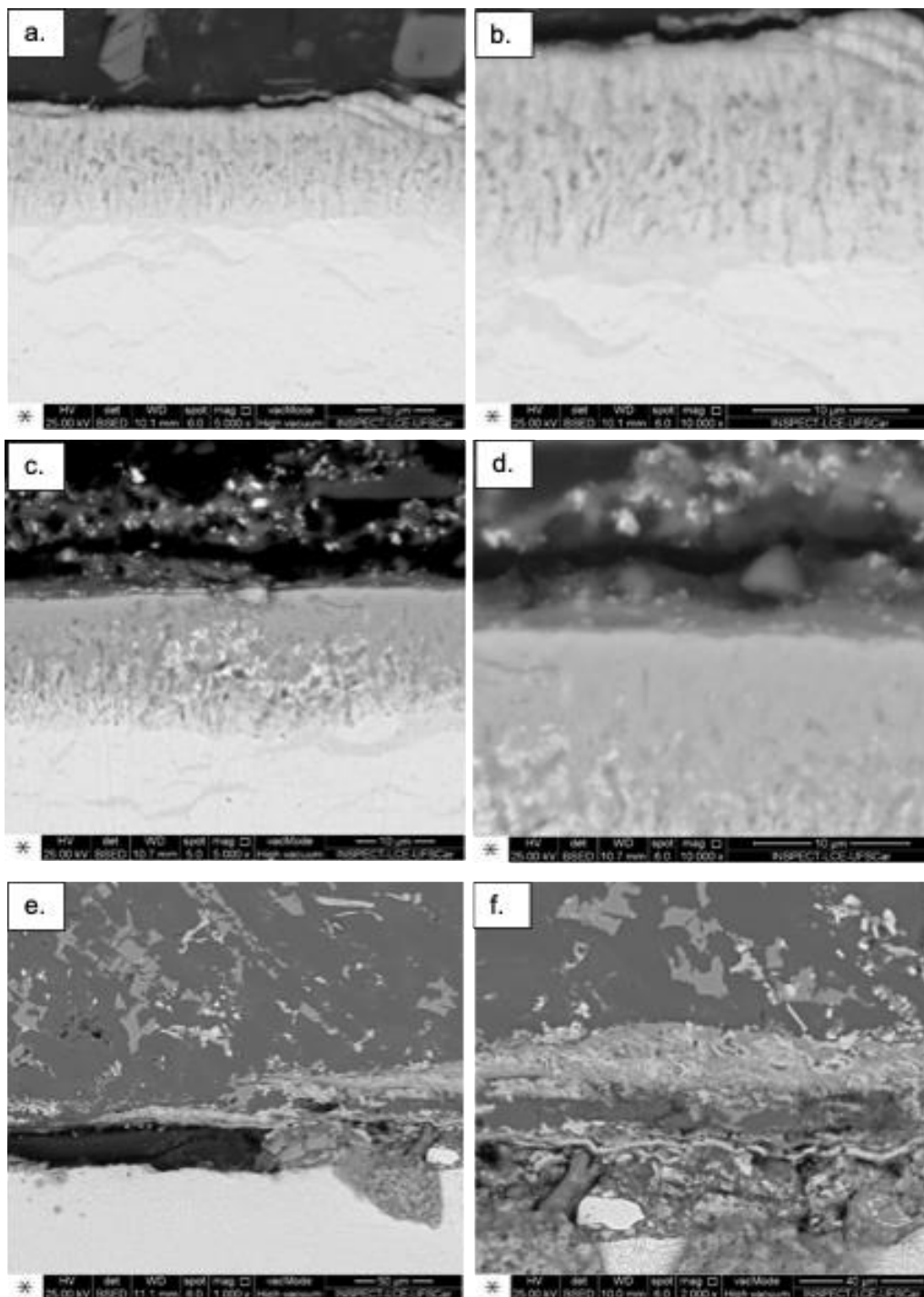


Figura 38 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) do revestimento nitrocarbonetado em ampliações respectivas de 1.000x e 5.000x. (a) e (b): visão geral de corte transversal do revestimento nitrocarbonetado a sal em condição nova; (c) e (d): visão geral de corte transversal do

revestimento nitrocarbonetado a sal após 40.000 ciclos; (e) e (f): visão geral de corte transversal do revestimento nitrocarbonetado a sal do pino descartado.

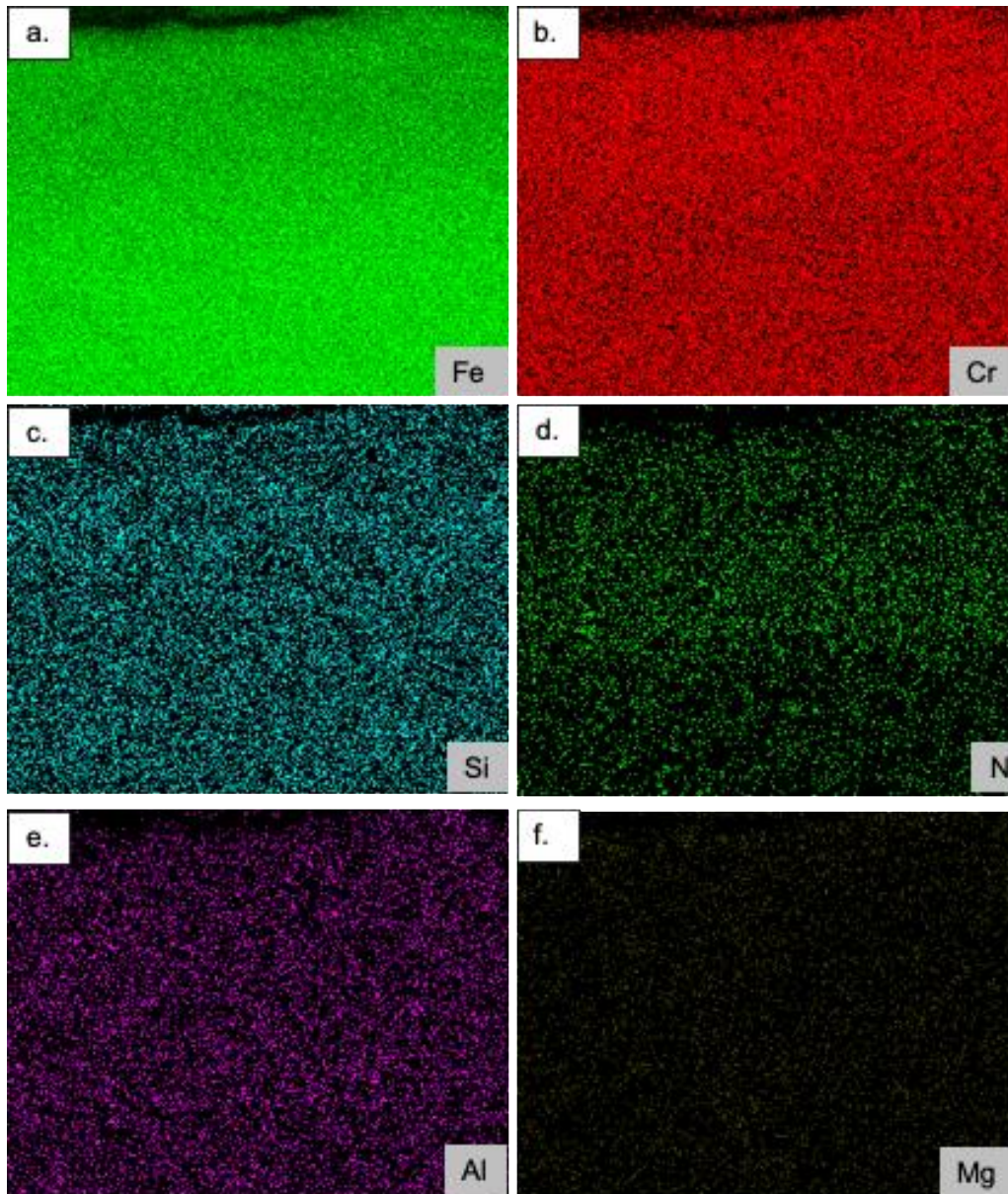


Figura 39 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento nitrocarbonetado em condição nova (d) N-K e (a) Fe-K, com base na Figura 36 (b).

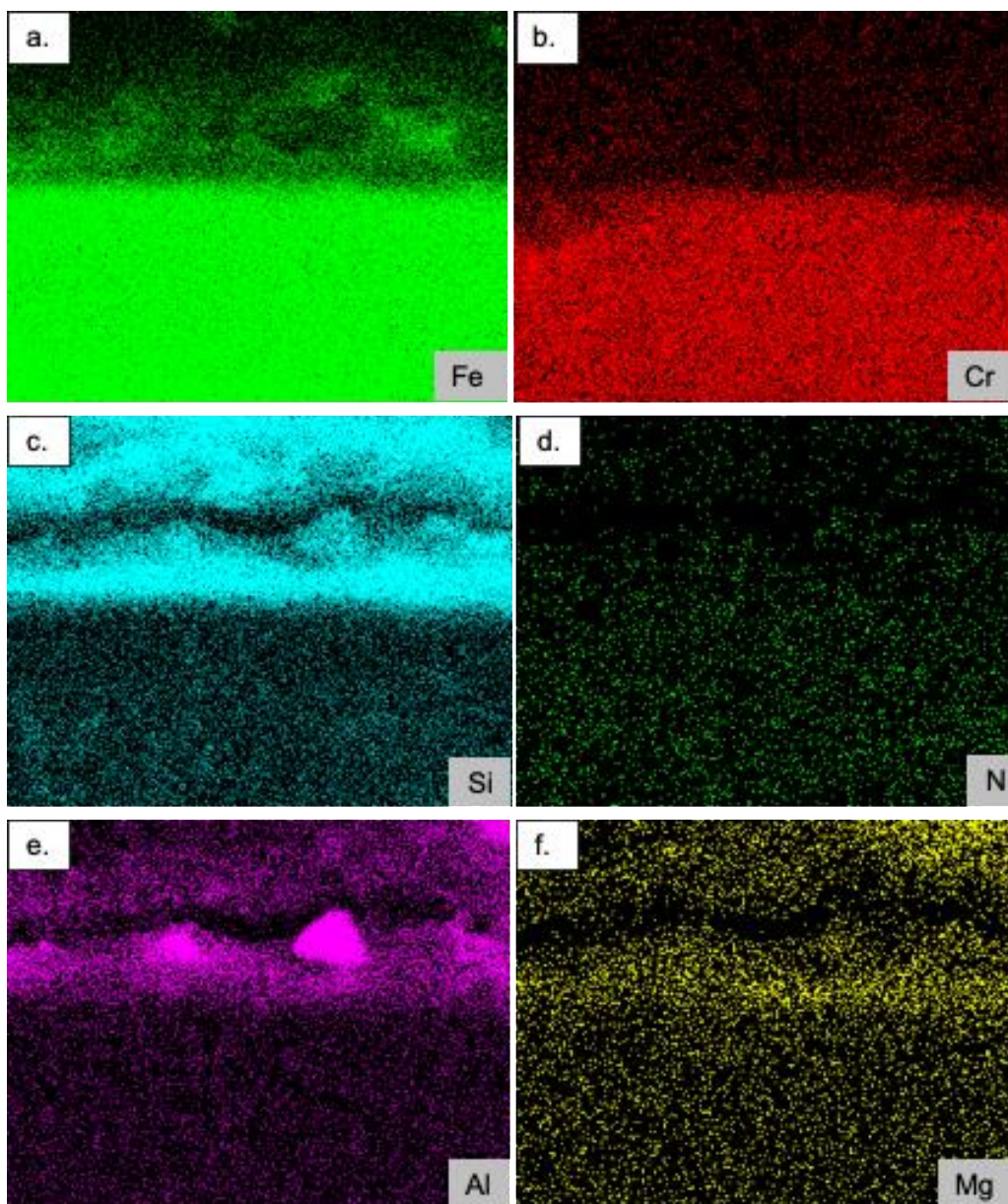


Figura 40 - Imagens mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e dos elementos do revestimento nitrocarbonetado (d) N-K e (a) Fe-K após 40.000 ciclos, com base na Figura 36 (d).

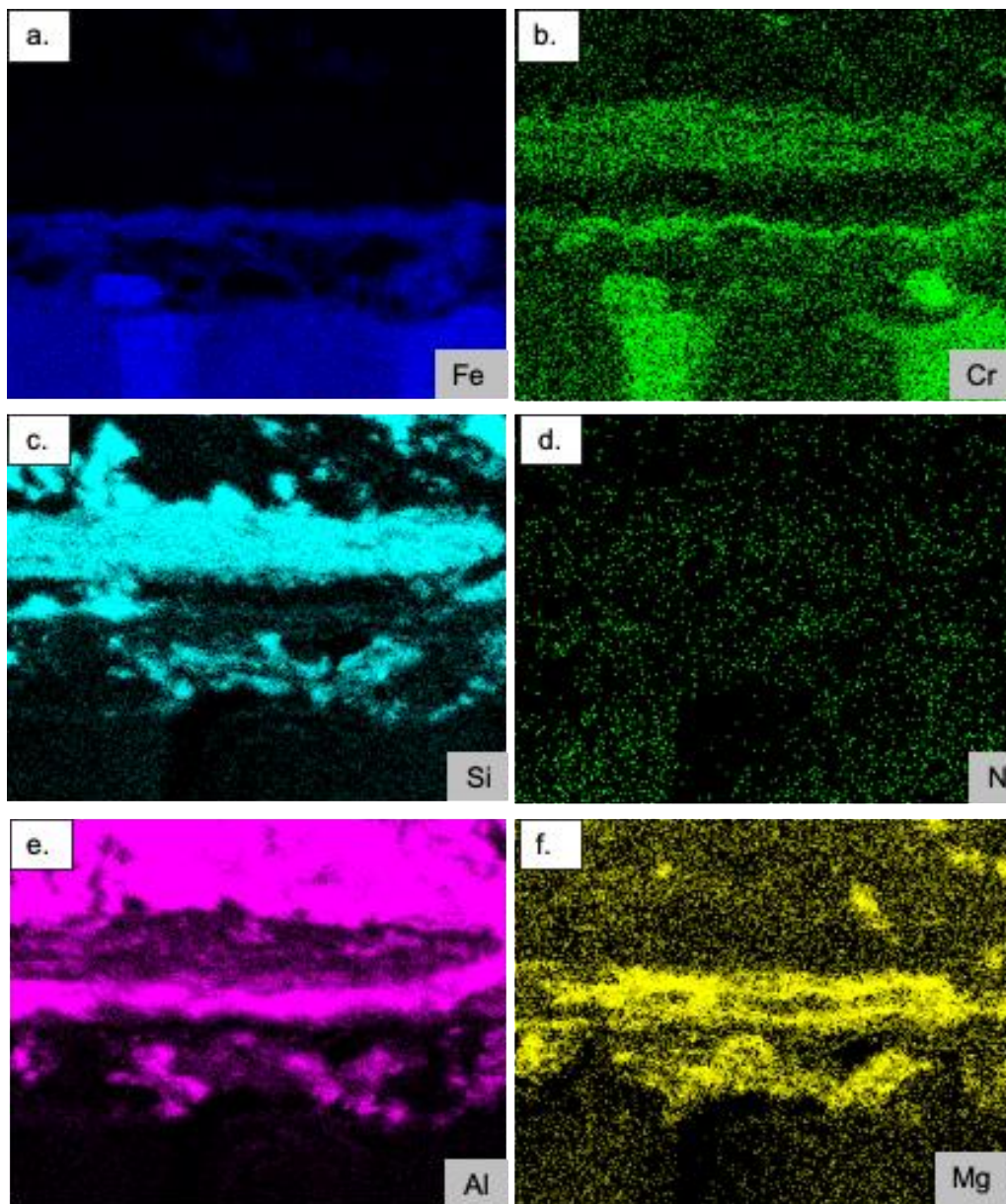


Figura 41 - Imagens mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e do revestimento de nitrocarbonetado (d) N-K e (a) Fe-K na condição de descarte, com base na Figura 36 (f)

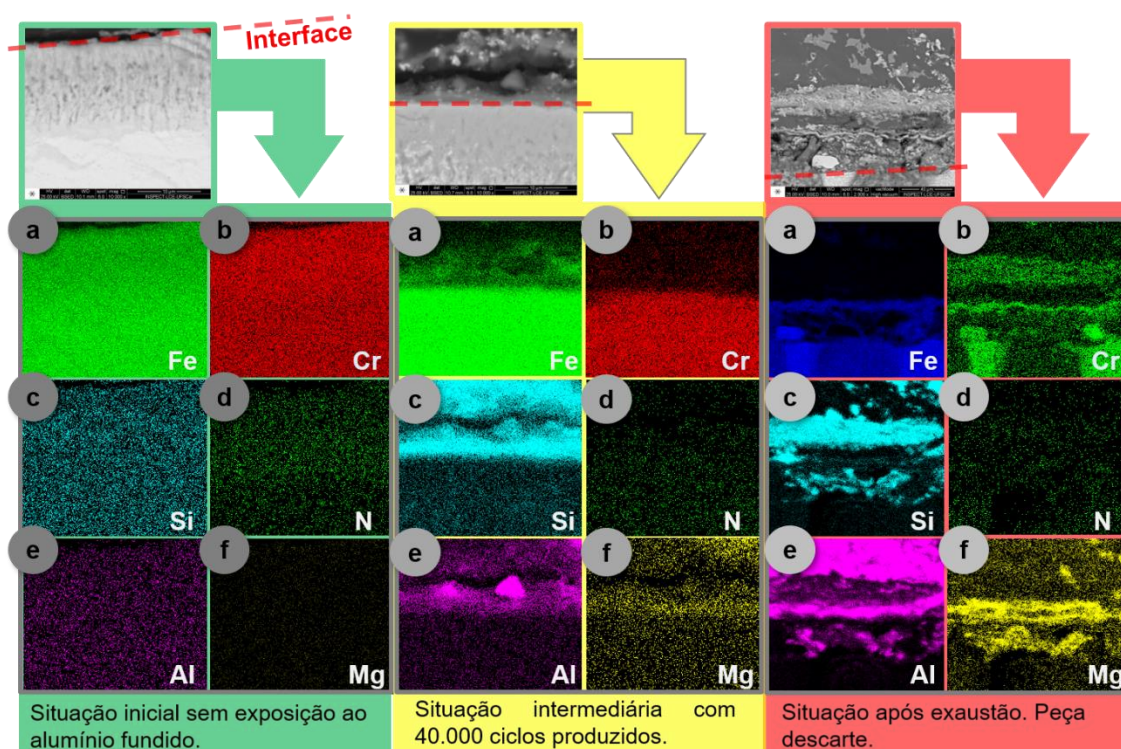


Figura 42 - Imagens mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13 e do revestimento de nitrocarbonetado (d) N-K e (a) Fe-K, comparando as 3 condições de utilização do pino.

4.9 Ensaio de microdureza Vickers

Na Figura 31, encontra-se os valores de microdureza Vickers, com carga de 10gf para o revestimento nitrocarbonetado em condição nova. As amostras foram medidas conforme norma ASTM E384 [79] e os resultados são apresentados em forma de gráfico boxplot. As medições foram realizadas sobre uma amostra que não sofreu contato com alumínio fundido.

É importante mencionar que, segundo a ASTM E384, cargas menores que 20g são consideradas de caráter qualitativo, contudo nas medições realizadas com cargas maiores que 10g, ou causaram trincas ou a endentação não se encaixava nas áreas de medição, devido à espessura das camadas. É visto que as medições realizadas sobre a superfície nitrocarbonetada tiveram valores entre 1017HV_{0,01} e 1109HV_{0,01}, conforme esperado em literatura, onde apresenta valores entre 800 e 1500HV [48]. A variação encontrada foi

pequena, porém a superfície nitrocarbonetada obteve a menor dureza entre os três revestimentos avaliados.

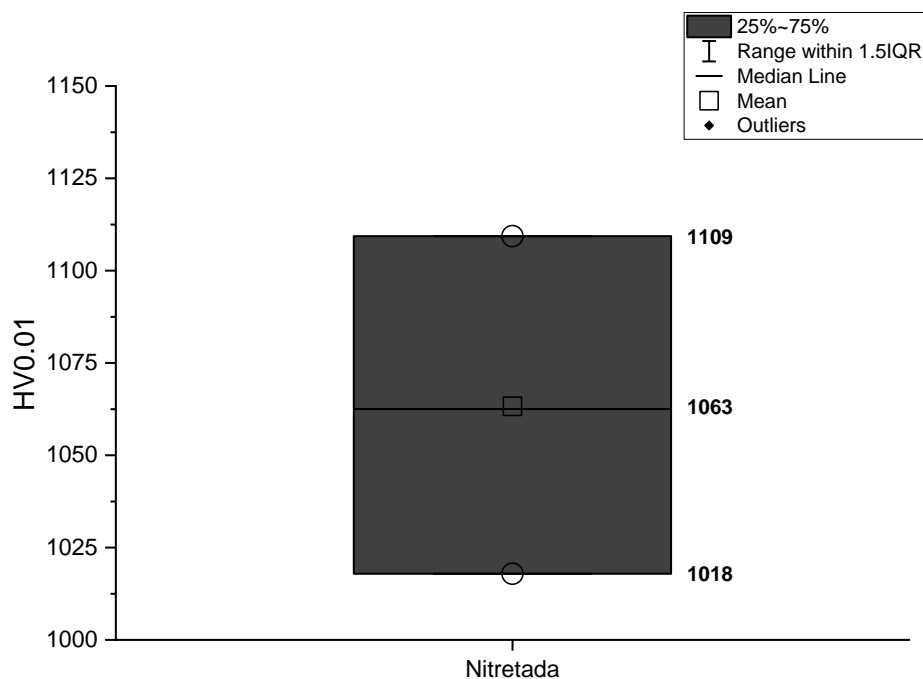


Figura 43 - Gráfico tipo boxplot de valores de microdureza Vickers (HV0.01), mostrando a variação de dureza do topo da camada nitrocarbonetada.

Na Figura 42, é apresentada uma estabilização de microdureza em 200 μm ; esse comportamento caracteriza o processo de nitrocarbonetação até 580°C. Caso fosse nitrocarbonetação austenítica realizada com temperatura entre 600°C e 700°C, a região da zona de difusão teria uma espessura de aproximadamente 500 μm [80]. As curvas até a distância de 75 μm possuem perfis com tendências similares, porém a partir desta, a amostra nitrocarbonetada que sofreu 40.000 ciclos apresentou um comportamento diferente, que correlaciona com a Figura 23 (c), onde foi mostrada uma espessura maior da zona de difusão.

Quanto maior é a taxa de resfriamento da peça após a nitrocarbonetação, maior é a quantidade de nitrogênio mantida em solução sólida de ferrita; assim, aumenta-se a dureza na zona de difusão. Esse efeito é notado somente em aços não ligados ou com baixa liga. Para aços com altas

concentrações de elementos de liga onde se formam nitretos, como cromo e alumínio, o efeito de endurecimento por precipitação de nitretos dominam a contribuição para o aumento da dureza e a solução de efeito de endurecimento é negligenciável [80]. Assim, para o aço H13, o aumento da espessura da camada de difusão pela variação da taxa de resfriamento não explica a diferenciação da curva do corpo de prova nitrocarbonetado perante as outras. Não é disponível literaturas que correlacionam nitrocarbonetação de aços-ferramenta em mesma temperatura com diferentes taxas de resfriamento ou relação à fadiga térmica.

Contudo, uma hipótese é a exposição contínua da interface do aço H13 nitretado a temperatura de vazamento da liga de alumínio fundido até a sua solidificação. A temperatura do corpo do molde varia entre temperaturas de 240 e 295°C; assim, essas variações na superfície do molde, somada com a manutenção da temperatura interna, leva uma difusão de nitrogênio para o interior do aço H13. Essa difusão gera reações com elementos, como Cr, formando nitretos, responsáveis pelo aumento de dureza. Isso explica o aumento da microdureza na região próxima à zona de difusão. Porém, a um determinado número de ciclos, o molde sofre fadiga térmica e a dureza cai.

A medição na distância de 50µm apresenta uma queda considerável no valor de dureza, principalmente nos corpos de prova que suportaram 40.000 ciclos e o corpo de prova que trabalhou até exaustão.

Voorwald et al. [81] obteve um perfil de dureza similar para o material martensítico X45CrSi93 nitretado. Suas análises metalográficas mostraram uma região recristalizada seguida de descarbonetação com queda de dureza para ~250HV0.05 na medição com distância de 60µm da superfície, tendo maior concentração de Fe e menores concentrações de Cr e Si, o que é concomitante com as Figuras 28, 29 e 30 nos itens (b) e (c).

Fica clara a redução de concentração de Si e Cr nas regiões abaixo da zona de interface com a camada de intermetálico de AlFeSi soldado. Nas avaliações da Figura 32, quanto maior o tempo em trabalho através do aumento do número de ciclos realizados, maior é a queda da dureza e o perfil da curva até a distância de 75µm, apresentando a nítida perda de propriedades

de dureza, principalmente na região de possível descarbonetação. A região descarbonetada pode atuar como uma faixa macia, propiciando trincas nas camadas superiores, acelerando o processo de degradação.

De uma forma geral, há uma queda de dureza entre as curvas relacionada ao aumento na quantidade de ciclos. Segundo Liu et al. [82], pode estar ligada à fadiga térmica, promovida pelo ciclo térmicos de solidificação no molde. Por razão da fadiga térmica, a decomposição da camada composta e a desnitretação são os fatores predominantes na redução da dureza em superfícies nitretadas. A partir das curvas, é possível afirmar que o residual de camada nitretada não foi suficiente para impedir a soldagem de alumínio, como mostrado na Figura 27 (f), mesmo com a dureza na face de contato com 800HV.

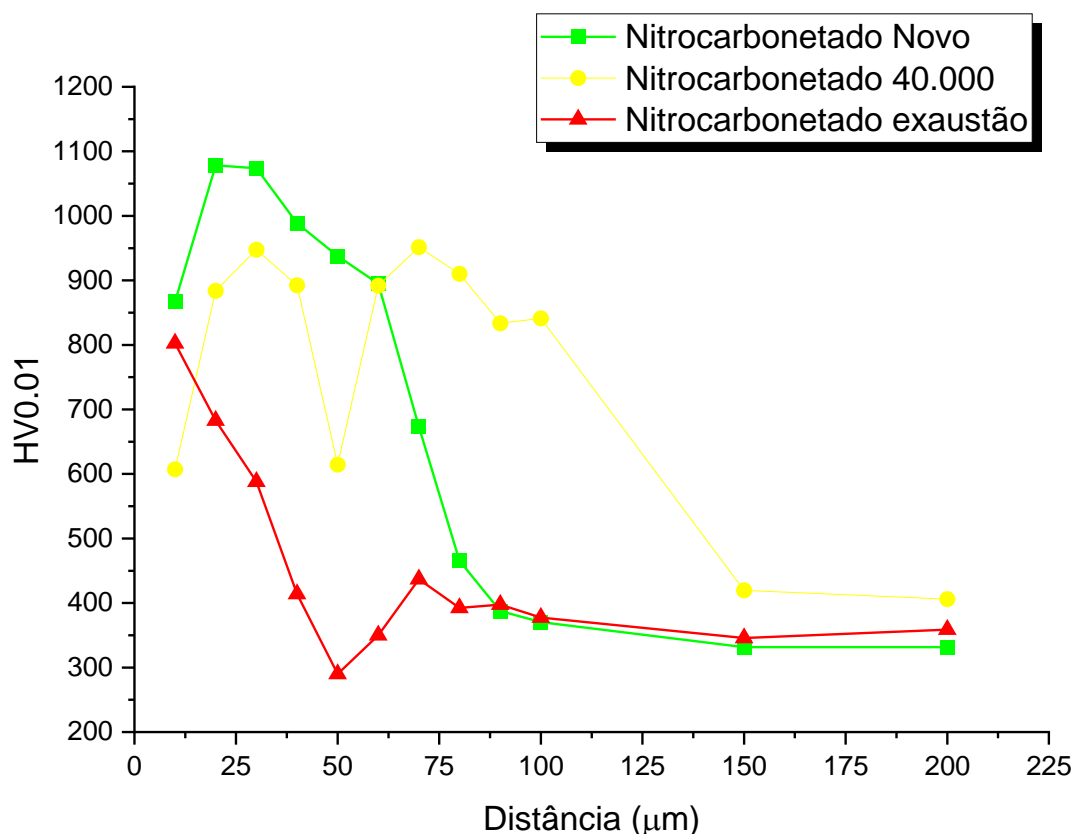


Figura 44 - Gráfico do perfil transversal do revestimento nitrocarbonetado, mostrando valores de microdureza Vickers (HV0.01) da superfície até 200µm de profundidade e comparando 3 condições de uso.

4.10 Resultado do corpo de prova material H13 com revestimento Duplex

4.11 Difração de raio X (DRX)

A superfície do revestimento duplex base CrAlN foi analisada através de DRX, apresentada na Figura 33, com o objetivo de encontrar as fases que a compõe. A referência para interpretação dos picos e reconhecer as fases foi à base de estruturas cristalinas ICSD [75]. Foram observadas as fases CrN, Fe- α e $[\text{Cr}_{0,5}(\text{Al,Ti})_{0,5}\text{N}]$. As fases encontradas eram esperadas, no entanto o elemento Ti não havia sido mencionado na especificação da camada. O elemento Ti, no revestimento multielemento Cr-X (Ti, C, B, Al, Si, Cu, Ta, V, W)-N, modifica a microestrutura da fase bi-elemento Cr-N, aumentando a dureza e melhora a resistência ao desgaste comparada com camada de composição CrN [83]. O Ti faz parte da estequiometria do revestimento base CrAlN, onde contribui para melhora de propriedades em determinadas aplicações. A quantidade de Ti em relação aos outros elementos da camada faz parte do know-how da empresa Oerlikon Balzers.

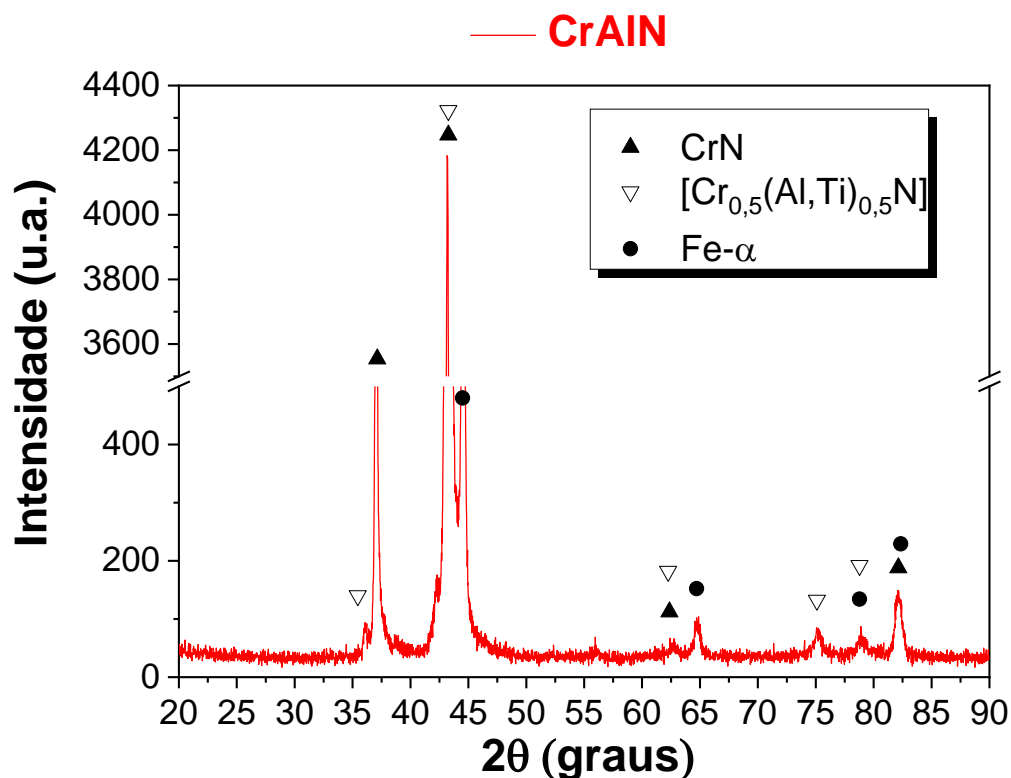


Figura 45 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da amostra com revestimento duplex base CrAlN.

4.12 Microscopia óptica

Na Figura 34, são apresentadas análises do revestimento duplex em cortes transversais e fotos superficiais em microscópio estéreo, representando corpos de prova em condição nova e após 40.000 ciclos produtivos. A Figura 35 contém imagens referentes ao corpo de prova após trabalhar por 112.000 ciclos em produção.

A Figura 34 (a) apresenta uma camada uniforme e fina, com espessura de $3,67\mu\text{m}$. Abaixo da camada de base CrAlN, nota-se a camada de nitretação a plasma, com uma espessura de aproximadamente $53\mu\text{m}$. A Figura 34 (c) refere-se ao corpo de prova que suportou 40.000 ciclos produtivos. Nele, nota-se uma leve degradação na superfície exterior da camada, como é possível verificar através de microcrateras na superfície. Na região pontual analisada, a espessura da camada foi reduzida em 53%, porém, em análise visual externa

macro, não é evidenciada uma degradação superficial que traga problemas ao produto acabado. Da mesma forma, foi o caso do revestimento nitrocarbonetado, onde o material superficial aderido, apresentado na Figura 34 (d), de aparente deformação, é referente à pintura utilizada no processo de fundição de alumínio.

Dentre os testes realizados com corpos de prova, o revestimento duplex base CrTiN foi submetido à avaliação de desempenho por um período de um ano, suportando pouco mais de 112.000 ciclos produtivos. O resultado é apresentado na Figura 35. Até o momento, os estudos realizados em outras oportunidades mostraram que o melhor revestimento aplicado era a nitrocarbonetação com uma vida útil média de 90.000 ciclos, em condições similares à situação “exaustão de final de vida”, apresentado na Figura 24. Essa foi a base de comparação entre os corpos de prova, sendo revestimentos diferentes comparado com um item similar utilizado em produção, gerando o resultado de aumento de 24% na vida útil. Assim, nota-se que o potencial é muito maior que o apresentado.

Na Figura 24, quase não é possível identificar visualmente a camada de difusão nitretada, o que demandou análise de perfil de microdureza e mapeamento em MEV para avaliar a região nitretada residual. Na Figura 24, também é possível notar uma região com liga de alumínio soldada em sua superfície, o que levou a peça a ser descartada. Já na Figura 35 (a), é visto que, sobre a camada de nitretação, foram aplicadas duas camadas, sendo uma base mais fina e uma camada superior identificada como CrN e $[\text{Cr}_{0,5}(\text{Al},\text{Ti})_{0,5}\text{N}]$ na análise DRX. Contudo, com base no processo do fornecedor, acontece, na realidade, um degrade de camada, onde ocorre a deposição de maneira gradativa. É aplicada uma base e o sistema altera os elementos e quantidades a serem depositadas gradualmente até formar o revestimento completo. A camada superior apresentou algumas deformações, porém a camada inferior está praticamente intacta e o material-base continua retilíneo, com a região de nitretação evidente, porém com espessura menor e sem pittings aparentes.

Um ponto de atenção na Figura 35 (a) é a espessura da camada depositada com 9,2 μm , isto é, 5,6 vezes maior que a espessura analisada na camada depositada no pino que trabalhou por 40.000 ciclos. A zona nitretada está menor, com espessura de 33,9 μm , sendo 35% menor comparada com a camada nitretada do pino com 40.000 ciclos. Não faz sentido o mesmo processo de aplicação do revestimento com espessuras de camada aplicada por arco catódico aumentar com o tempo e, mesmo se fosse um erro de preparação da amostra, essa camada não seria uniforme e o revestimento não seria dúctil, como camadas de estanho, para gerar rebarbas durante o polimento. Após levantamento de informações sobre o processo de aplicação dos revestimentos, comprovou-se que havia dois processos distintos, já identificados anteriormente como revestimento duplex base CrAlN e revestimento duplex base CrTiN.

Comparando o desempenho entre as análises realizadas nas peças que sofreram 40.000 e 112.000 ciclos, conforme visto pelas Figuras 34 e 35, avalia-se que os processos de têmpera e de nitretação, tanto a plasma quanto a gás, não têm influência significativa no resultado, pois a região nitretada não foi afetada consideravelmente. A maior diferença está na deposição por arco catódico PVD base CrAlN e base CrTiN. Considerando que a especificação do fornecedor, na estrutura multicamada seja espessura de 6 a 12 μm , pode-se concluir que, no pior caso, o corpo de prova que suportou 112.000 ciclos obteve um desgaste resultante de 23%, consideravelmente inferior aos 53% apresentados no revestimento base CrAlN analisado aos 40.000 ciclos produzidos. O próximo passo é entender, através de imagens BSE de mapeamento no MEV com apoio de análise semiquantitativa EDS, as diferenças nas composições dos componentes das camadas e a sua degradação ao longo dos ciclos trabalhados.

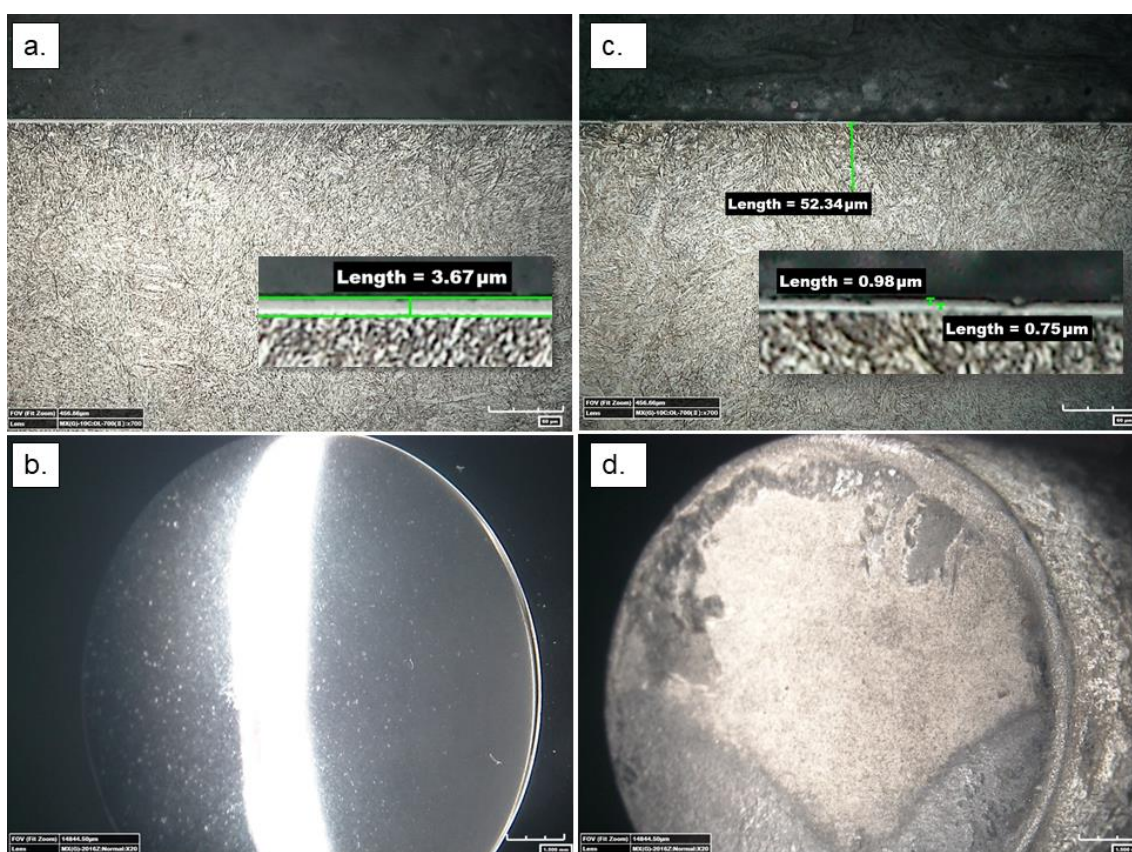


Figura 46 - Imagens representativas da microestrutura transversal da camada duplex (nitretação a plasma e camada fina de base CrAIN) em ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova antes e depois da interação com liga de alumínio fundida. a) representação do revestimento duplex base CrAIN em corte transversal. b) aspecto externo da superfície com revestimento duplex base CrAIN, sem nenhum contato com liga de alumínio fundido. c) representação do revestimento duplex base CrAIN, em corte transversal, após 40.000 ciclos de produção. d) aspecto externo da superfície com revestimento duplex base CrAIN, após 40.000 ciclos produtivos.

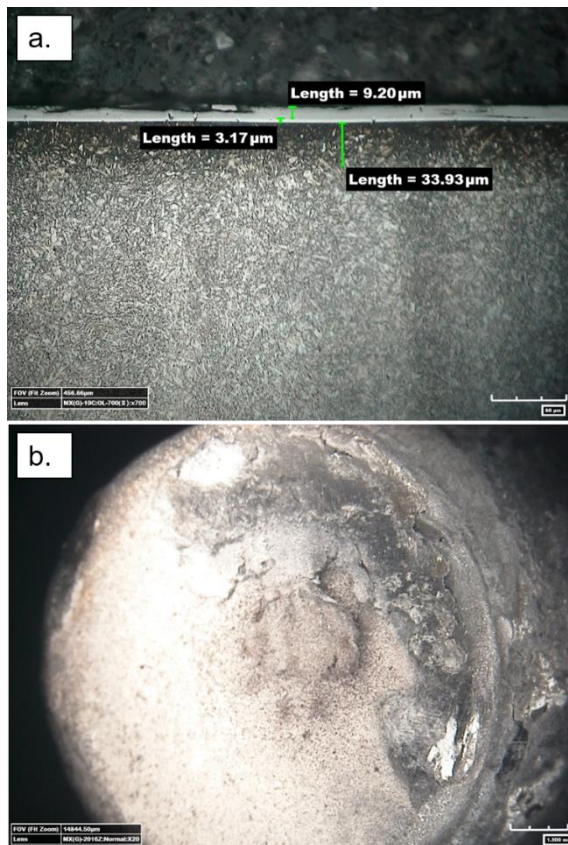


Figura 47 - Imagens representativas da microestrutura transversal do revestimento duplex base CrTiN em ampliação de 700x e a superfície externa do corpo de prova em busca de exaustão. a) representação da camada com revestimento duplex base CrTiN, em corte transversal, após 112.000 ciclos de produção. b) aspecto externo da superfície, com revestimento duplex base CrTiN, após 112.000 ciclos produtivos.

4.13 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Foram avaliadas amostras em cortes transversais em MEV, através de sinal de elétrons retroespalhados BSE. Na Figura 38 (b) e (d), que representam, respectivamente, o revestimento duplex base CrAIN novo, após 40.000 ciclos produtivos e a Figura 38 (f): uma imagem de uma região selecionada com soldagem na superfície do corpo de prova, com revestimento duplex base CrTiN, exposto a 112.000 ciclos. O revestimento de até 40.000 ciclos apresenta poucos danos superficiais, porém após 112.000 ciclos, uma camada superficial intermetálica de AlFeSiMg aparece. No entanto, é

importante lembrar que a região analisada no revestimento, após trabalhar 112.000 ciclos, foi de soldagem pontual.

Nas Figura 38 (b) e (d), encontram-se três composições de camadas depositadas no revestimento duplex base CrTiN, sendo uma camada mais fina adjacente ao material-base, uma camada mais espessa intermediária e uma camada externa. Portanto, o sistema é caracterizado como arquitetura multicamadas, com deposição individual, conforme detalhamento na Tabela 9.

A Figura 36 apresenta um detalhamento de todas as camadas que compõem o sistema. Uma análise EDS apresenta os elementos distribuídos na Tabela 10, nas multicamadas. No revestimento duplex base CrTiN, a camada adjacente ao material-base é de fase CrAlTiN, seguida por uma camada de, provavelmente, Cr_2O_3 / Ti-O e, por fim, a camada externa (que possui fase CrAlTiN). Portanto, com esses resultados, essa camada se enquadra em uma classificação diferente de um simples revestimento duplex e não há nada parecido em literatura disponível.

Segundo Yang et al. [84], o aumento da resistência por arquitetura multicamada está atribuída aos efeitos das interfaces na dissipação de energia e deflexão de trincas. A literatura apresenta arquitetura multicamada com Yang et al. [84], onde foi reportada arquitetura multicamada CrAlTiN-AlTiN, com espessura total de $19,8\mu\text{m}$, sendo 6 camadas de CrAlTiN, com $2,6\mu\text{m}$ de espessura e mais seis camadas de $0,69\mu\text{m}$ de espessura, com composição de AlTiN, aplicadas de forma intercaladas. Através de análise EDS, a composição de CrAlTiN foi identificada como sendo Cr 24,7 at%, Ti 7,4 at%, Al 16,3 at% e N 51,6 at%. A composição da liga AlTiN foi identificada como Cr 11,9 at%, Ti 13,7 at%, Al 23,4 at% e N 51,0 at%. Ao se aumentar o número de camadas intercaladas, passando de 6 para 15, foi apresentada uma ótima resistência à erosão.

Yang et al. [85] realizou mais estudos com arquitetura multicamada CrAlTiN-AlTiN, em espessura de $16,4\mu\text{m}$ (CrAlTiN- $1,75\mu\text{m}$ e AlTiN- $0,67\mu\text{m}$), onde a camada CrAlTiN teve composição de Cr 31,1 at%, Ti 7,2 at%, Al 17,1 at% e N 44,6 at%. Novamente foram obtidos resultados superiores em

corrosão e a desgastes, comparado à camada monolítica CrN ou ao aço inox 17-4PH sem revestimento.

Tam et al. [86] realizou estudo com arquitetura multicamada Cr-Ti-Al-N sobre aço AISI M42 aplicado pelo processo CFUBMSIP (*closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating*). Sobre o substrato foi aplicada uma camada adesiva de Cr, sobre essa camada adesiva foi aplicada uma camada intermediária de CrN e sobre a camada intermediária, uma camada de trabalho de composição Cr-Ti-Al-N (Cr ~40-45 at%, Ti ~3-5 at%, Al ~3-5 at% e N ~50 at%). A espessura total da camada foi de 2-3 μm e o resultado da adição de Ti e Al na estrutura CrN foi a melhoria da integridade da estrutura de camada multicomponente base-CrN, assim como das suas propriedades mecânicas e tribológicas.

Cooke et al. [67] aplicou revestimento de arquitetura multicamada duplex base CrTiAlN sobre aço H13 pelo processo CFUBMSIP (*closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating*). Após a nitretação a gás, uma camada adesiva de Cr foi depositada com espessura de 0,2 μm , seguida de uma camada monolítica intermediária de CrN com espessura de 0,3 μm e, posteriormente, reduzindo a concentração de Cr e aumentando a concentração de Ti e Al, foi depositada uma multicamada CrTiAlN com espessura de 3,0 μm . Em um processo similar, foi realizado a deposição de uma camada oxinitretada base CrTiAlO_xN_y, com a adição de 2-10 sccm de oxigênio durante 20 minutos finais da deposição da multicamada nitretada. No teste de aderência Rockwell, os revestimentos mostraram boa aderência ao material-base aço H13. Nenhum dos revestimentos sofreram desgastes significativos nos testes em laboratório, quando comparados com peças com revestimento apenas nitretados. Os testes foram realizados em temperatura ambiente; assim, o próximo passo era realizar testes em processo de extrusão de alumínio sob a temperatura de trabalho de 450°C.

Polcar et al. [87] realizou um estudo com arquitetura multicamada CrAlTiN depositada pelo processo de arco catódico sobre liga de alta temperatura FeCrAl em carácter de investigação da estabilidade térmica, resistência à oxidação e estudo de tribologia em alta temperatura. A espessura

de camada obtida foi $4\mu\text{m}$ e uma análise EPMA do filme, como um todo, apresentou composição dos elementos em Cr 16 at%, Ti 7 at%, Al 31 at%, O 2 at%, e N 45 at%. Na análise de DRX na superfície foram encontrados picos de CrN e Cr_2O_3 , sub picos AlN e Al_2O_3 e, por fim, o espectro de titânio apresentou TiN, óxidos e oxinitretos. O baixo ganho de massa nos testes de oxidação isotérmicos mostrou excelente resistência à oxidação e o resultado foi uma camada de óxido menor que 100nm, após exposição por 1h a 950°C . Uma boa estabilidade térmica foi confirmada em testes a 900°C , onde apresentou uma redução de tensão residual. A deposição foi através de nanocamadas testadas a temperatura de 800°C , mostrando ser capaz de limitar a propagação de trincas da superfície. Não foram apresentados detalhes referentes à camada de aderência, à intermediária ou à de trabalho.

Cholakova et al. [88] realizou estudos com arquitetura multicamada CrAlTiN em material base HSS, aço inox EN 14436 e aço-ferramenta EN CT105, através do processo CFUBMS. A camada de aderência foi composta de Cr, a camada intermediária composta de Cr-N e, através de deposição gradativa, formou-se a camada Cr-Ti-Al-N e, finalmente, a camada Cr-Al-Ti-N. A espessura total da camada foi de $2,1\mu\text{m}$ e não houve formação de trincas nas camadas. A análise EDS apresentou Cr 30,95 at%, Ti 9,06 at%, Al 6,24 at% e N 53,75 at%. Após processo de recozimento, a análise obtida dos elementos foi de Cr 36,91 at%, Ti 10,44 at%, Al 7,24 at% e N 45,52 at%. Foram encontradas fases de nitretos e óxidos de Cr e Ti, principalmente depois do recozimento. Os estudos mostraram que a estabilidade térmica da camada Cr-Ti-Al-N depende fortemente da concentração dos elementos. Outro resultado foi a possibilidade de o processo de oxidação poder estar ligado pela difusão dos elementos Cr, Al, Ti e N para o exterior da camada e a difusão do elemento O para dentro da camada. Portanto, se a camada for rica em Cr, a formação de óxido preferencial será Cr_2O_3 .

Como é visto na literatura apresentada, o resultado dos testes em produção mostra-se equivalente em resistência ao desgaste, oxidação e principalmente à fadiga térmica, mesmo que as camadas de aderência e intermediária encontradas sejam diferentes das apresentadas na literatura.

Ainda com relação a concentrações de elementos de camada CrAlTiN, conforme a Tabela 10, é verificado que há uma diferença considerável entre os resultados de concentrações da literatura e os resultados encontrados.

Na Figura 37 e na Figura 40, é visto que o material-base, aço H13, está em excelentes condições, mostrando que a arquitetura multicamada executou um importante papel na proteção contra os elementos agressivos do processo de fundição de alumínio. É possível evidenciar residuais de camada aplicada do revestimento base CrTiN na investigação da superfície do corpo de prova de 112.000 ciclos.

A Figura 37 apresenta evidência de elementos de camada Ti, Cr e N, em regiões pontuais de degradação da camada superficial. Na Figura 37, o mapeamento de raio-X através de elétrons retroespalhados BSE apresenta uma concentração de alumínio tanto na camada superficial residual quanto na solda de material aderido, provavelmente liga Al-Fe-Si-Mg. Nesse ponto específico, a camada foi degradada e a função de proteção passou para a camada-base nitretada.

A análise de raio-X através de elétrons retroespalhados da Figura 39 (f), apresenta concentração não esperada do elemento Mg, pois não faz parte da composição do aço H13. A concentração de Mg na Figura 40 (f), muito diferente da Figura 39 (f), faz mais sentido, pois está na região de interface entre a soldagem e a camada depositada. Assim, é sugerida a difusão do elemento Mg da liga AlSi12CuNi2Mg fundida, onde a concentração de Mg é de 0,5-1,2%. Comparando a Figura 39 com a Figura 40 e ainda se baseando na análise de raio-X da Figura 37, fica claro a formação de ilhas de elementos Al, Si e Mg na região de interface entre solda e revestimento e na região de soldagem. A análise dessas figuras mostra que o Cr é o elemento que permanece mais aderido como camada, até mesmo após 112.000 ciclos de produção.

A Figura 40 (a) e a Figura 40 (e) mostram a difusão dos elementos Fe e Ti para a matriz de alumínio soldada na amostra. O corpo de prova teve exposição à liga AlSi12CuNi2Mg, entre vazamento e solidificação da liga, durante 112.000 ciclos, sem grandes degradações sobre análise visual macro.

Além de tudo, uma vantagem dessa tecnologia é a possibilidade de remoção de soldagem e da camada residual antes de uma degradação significativa no material-base, para que se possa depositar novamente uma nova multicamada, aumentando consideravelmente a vida útil do molde. O número de vezes que essa ação poderá ser realizada dependerá do comprometimento da camada-base nitretada e das ações de ciclos térmicos do processo de fundição.

Assim, deixa-se claro que o revestimento duplex base CrAlN e o revestimento duplex base CrTiN possuem tanto diferenças na espessura da camada depositada quanto na composição das camadas bem como no desempenho.

Tabela 11 - Tabela com análises EDS do revestimento duplex base CrAlN

Camada	Elementos % at								
	N-K	O-K	Al-K	Si-K	Mo-L	Ti-K	V-K	Cr-K	Fe-K
Trabalho	21,5	8,6	5,3	0,6	0,2	2,7	0,2	46,6	14,2
Intermediária	0,0	18,9	0,6	0,9	0,0	12,1	1,3	62,3	3,9
Aderência	22,2	8,6	15,5	0,2	0,0	10,8	0,0	41,3	1,4
Composta	-	-	-	2,1	0,8	-	1,2	5,5	89,8
Difusão	3,2	-	-	2,2	0,8	-	1,2	5,8	86,4

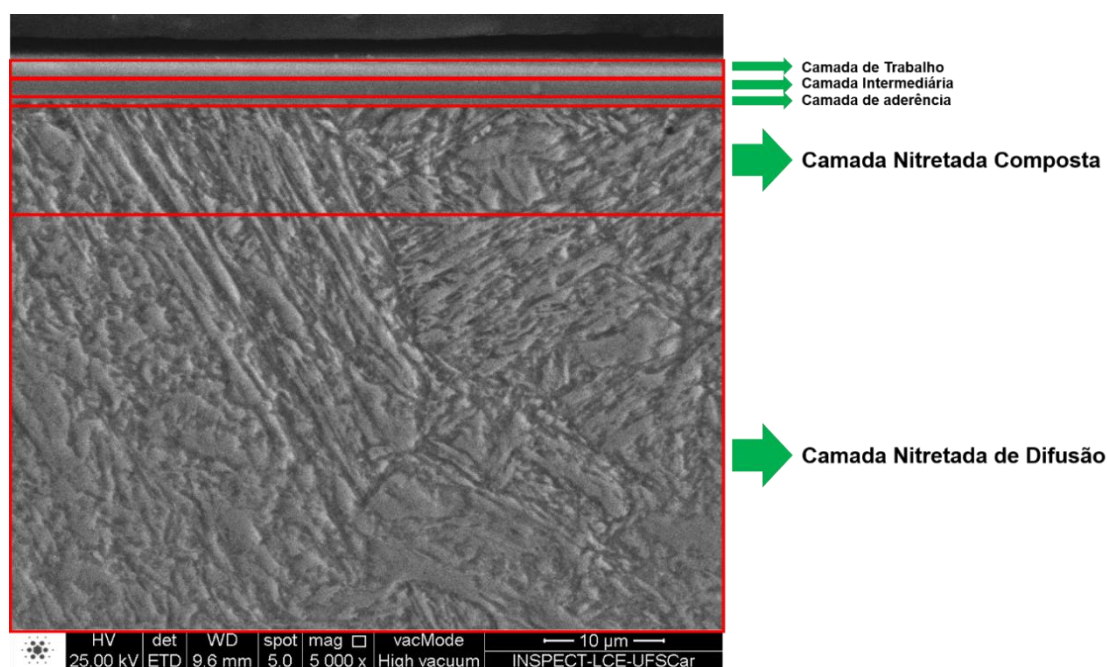


Figura 48 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) do revestimento duplex base CrAlN novo, em ampliações respectivas de 5.000x, com faixas de camada detalhadas.

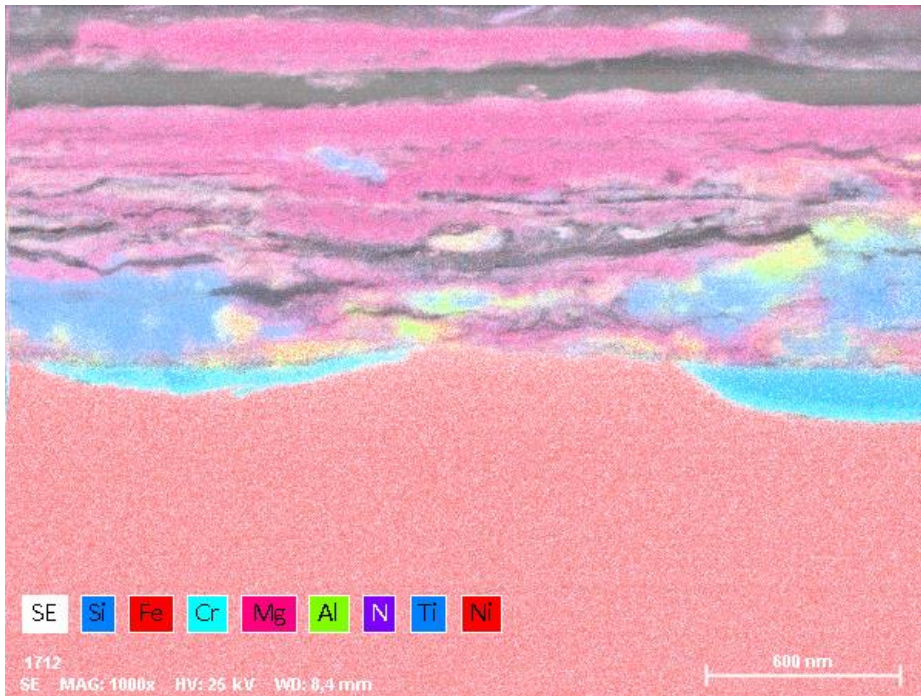


Figura 49 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos Fe-K, Cr-K, Si-K, Al-K, Mg-K, N-K, Ti-K e Ni-K da região com soldagem do corpo de prova que suportou 112.000 ciclos, revestimento duplex base CrTiN, mostrando a interação entre os elementos e sua concentração

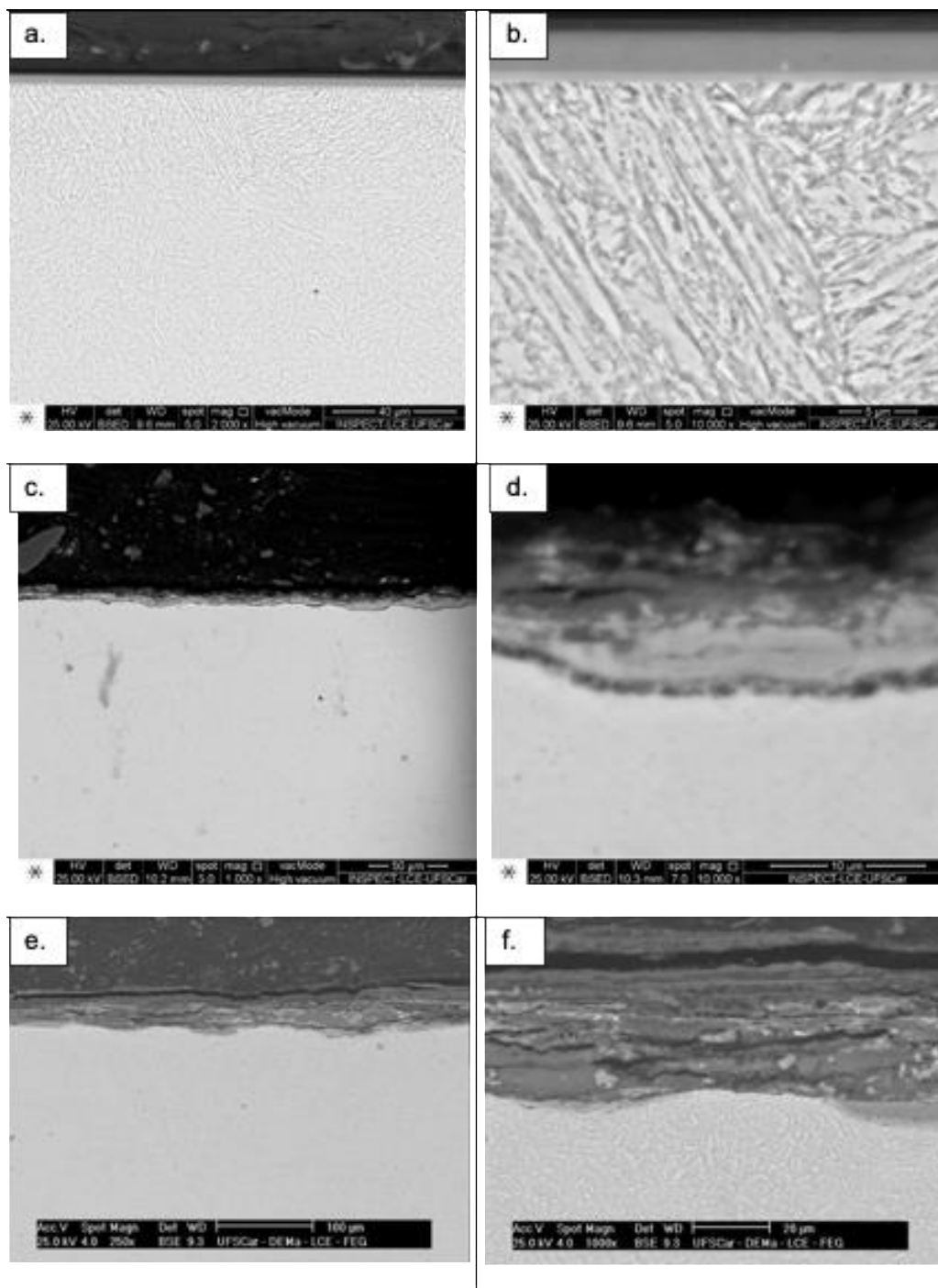


Figura 50 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) dos revestimentos duplex em ampliações respectivas de 1.000x e 5.000x; (a) e (b): visão geral de corte transversal do revestimento duplex base CrAIN novo; (c) e (d): visão geral de corte transversal do revestimento duplex base CrAIN novo;

(c) e (d): visão geral de corte transversal do revestimento após 40.000 ciclos;
(e) e (f): visão geral de corte transversal do revestimento duplex base CrTiN, após ~112.000 ciclos.

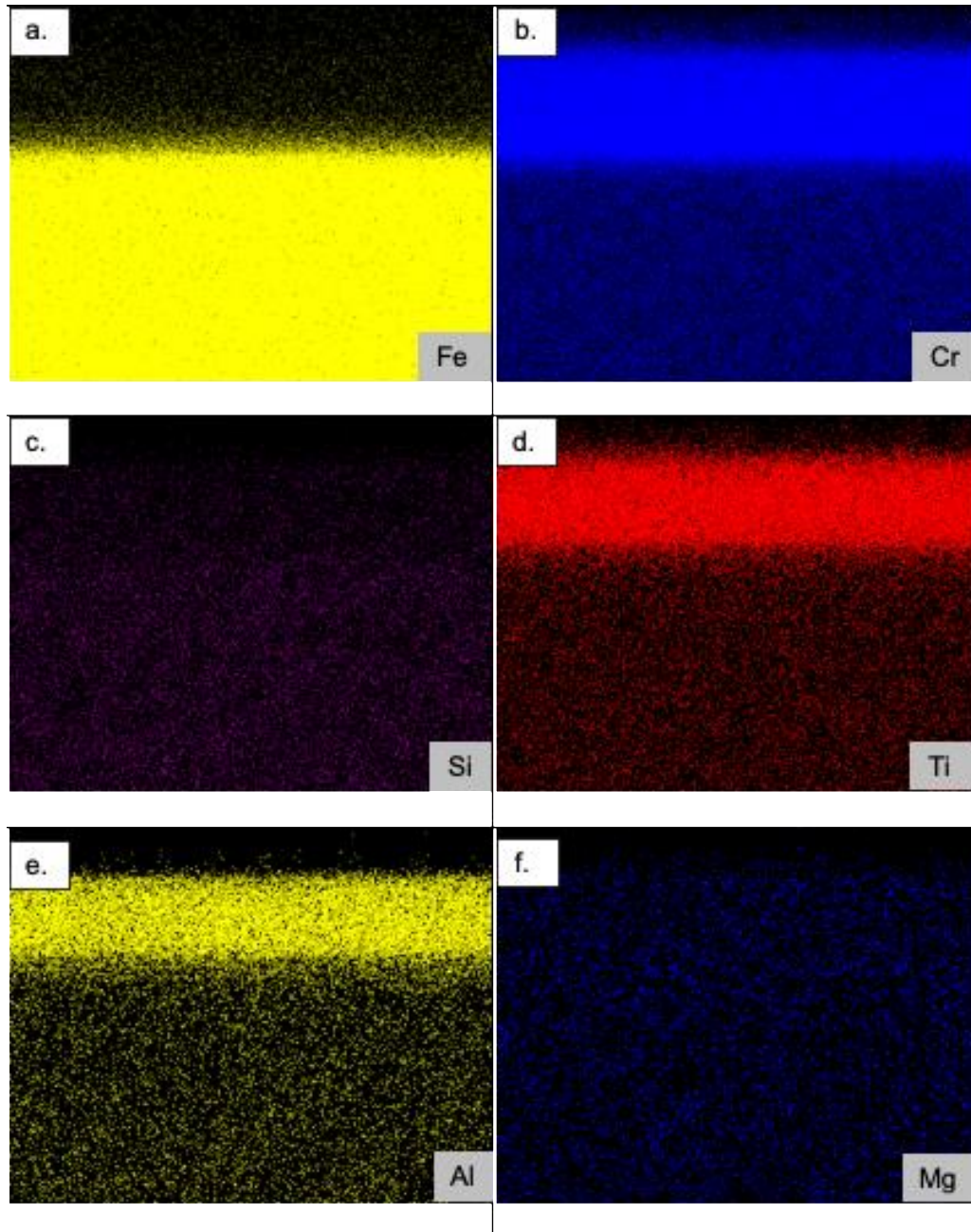


Figura 51 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço

H13, com elementos do revestimento duplex base CrAlN (d) Ti-K e (a) Cr-K novo, sem utilização, com base na Figura 48 (b).

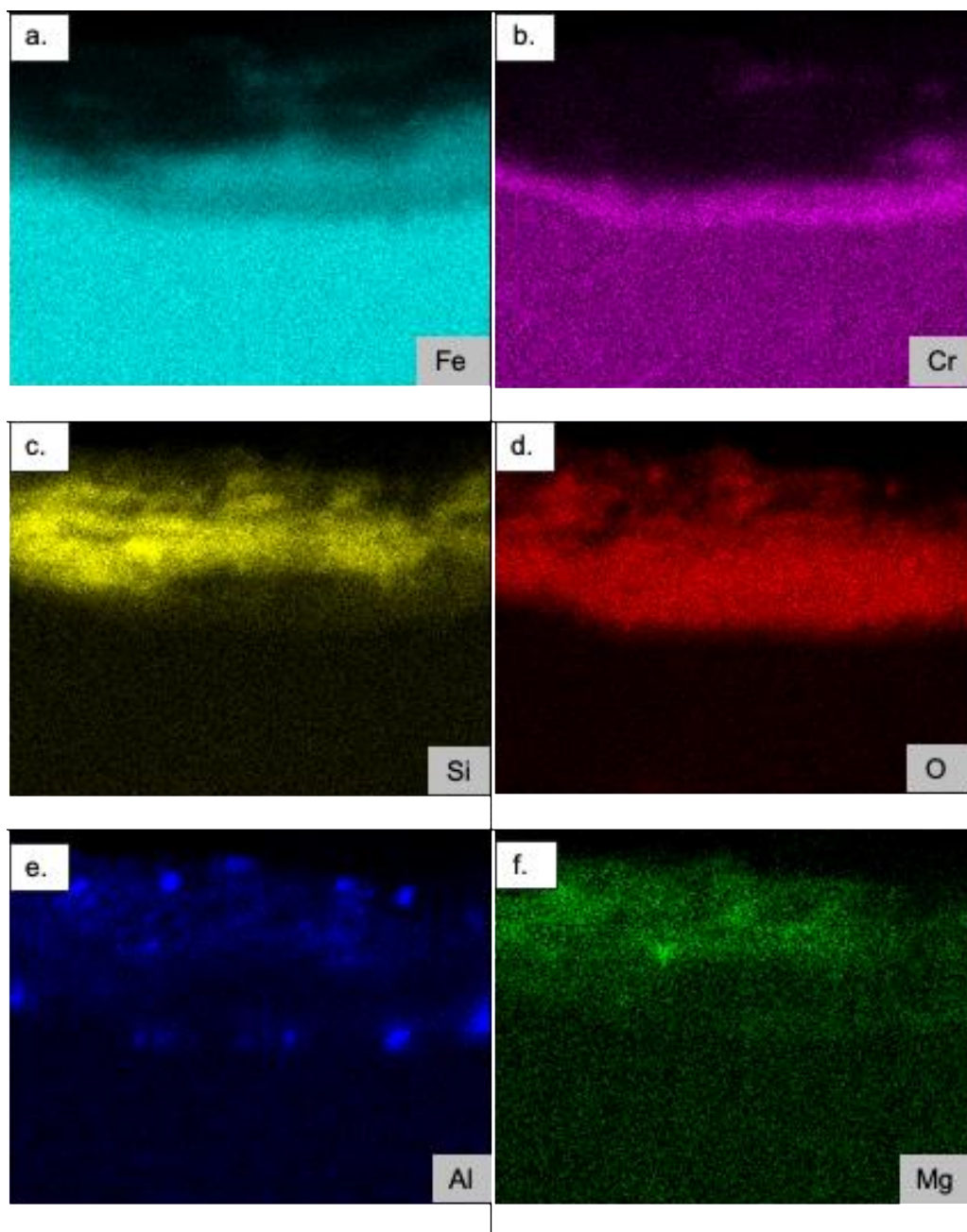


Figura 52 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13, com elementos do revestimento duplex base CrAlN (d) O-K e (a) Cr-K novo, sem utilização, com base na Figura 48 (d).

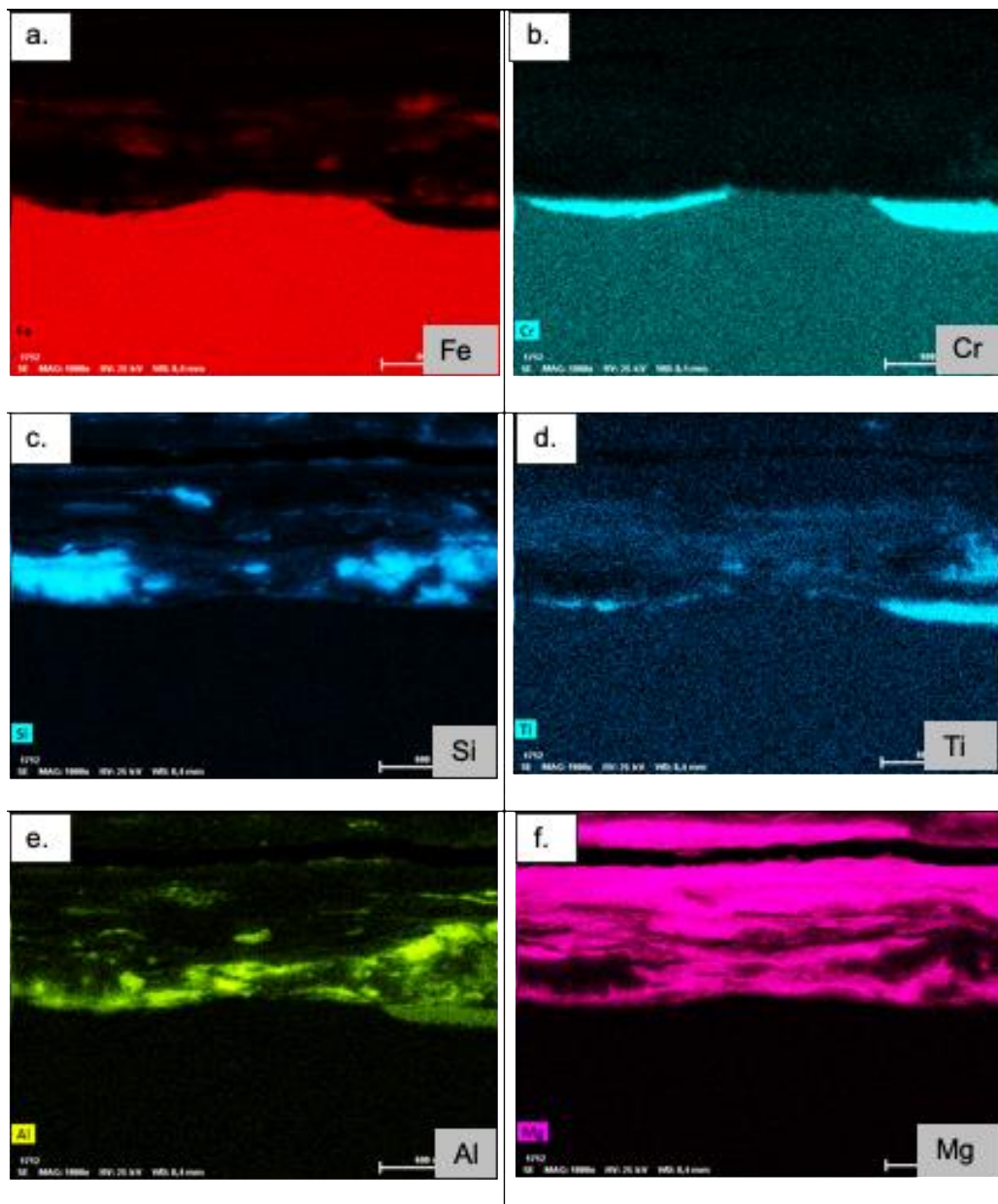


Figura 53 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13, com elementos do revestimento duplex base CrTiN (d) Ti-K e (a) Cr-K, após 112.000 ciclos, com base na Figura 48 (f).

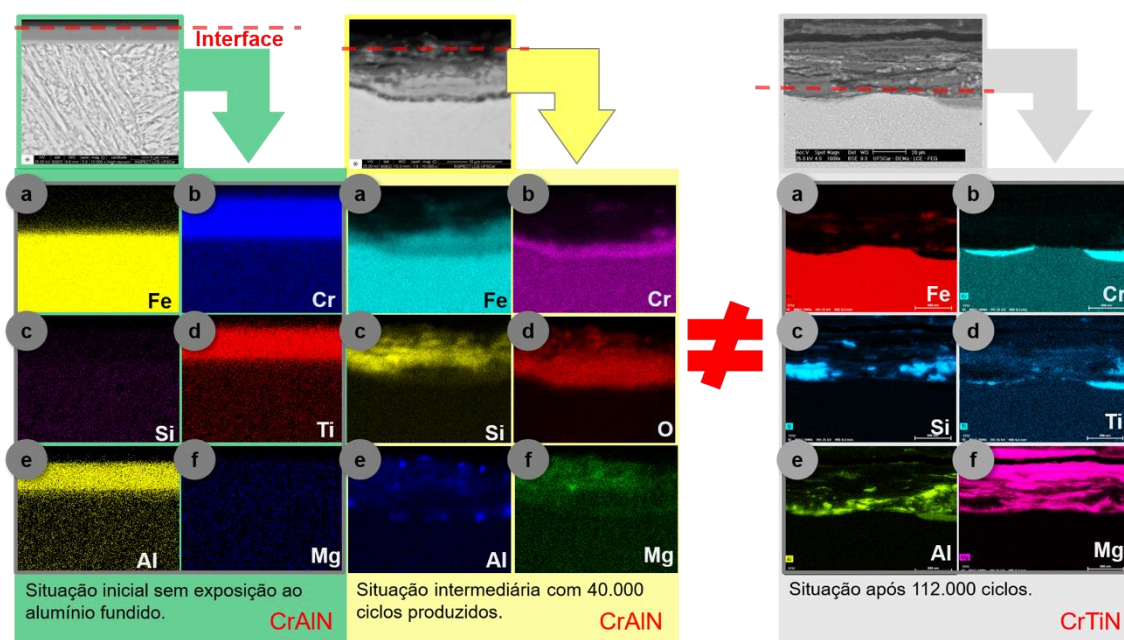


Figura 54 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Al-K e (f) Mg-K do substrato de aço H13, com elementos do revestimento duplex (d) Ti-K e (a) Cr-K comparando as 3 condições de utilização do pino.

4.14 Ensaio de microdureza Vickers

Conforme a Figura 41, as medições de microdureza na superfície da camada duplex apresentou os maiores valores e a maior variação dentre as medições de superfícies de topo dos revestimentos. A variação apresentada foi entre 1930HV0,01 e 3037HV0,01. Foi visto que a endentação apresentou um tamanho muito pequeno com grande variação, dependendo da forma com que se posicionava o endentador na peça ou mesmo a nitidez para posição das régua de medição do microdurômetro.

Assim, uma condição ideal seria uma precisão de medição maior, conseguida através de medições de nanodureza. As medições em literatura disponível são realizadas em nanodureza e os valores são apresentadas em HIT (GPa). Contudo, o motivo de se medir em HV0,01, é manter o mesmo padrão de medição entre os três revestimentos. A superfície da camada em

corte transversal obteve uma variação entre 15492174HV0,01 e 2174HV0,01, apresentando correlação com a literatura, 1650-2000HV [60] [63].

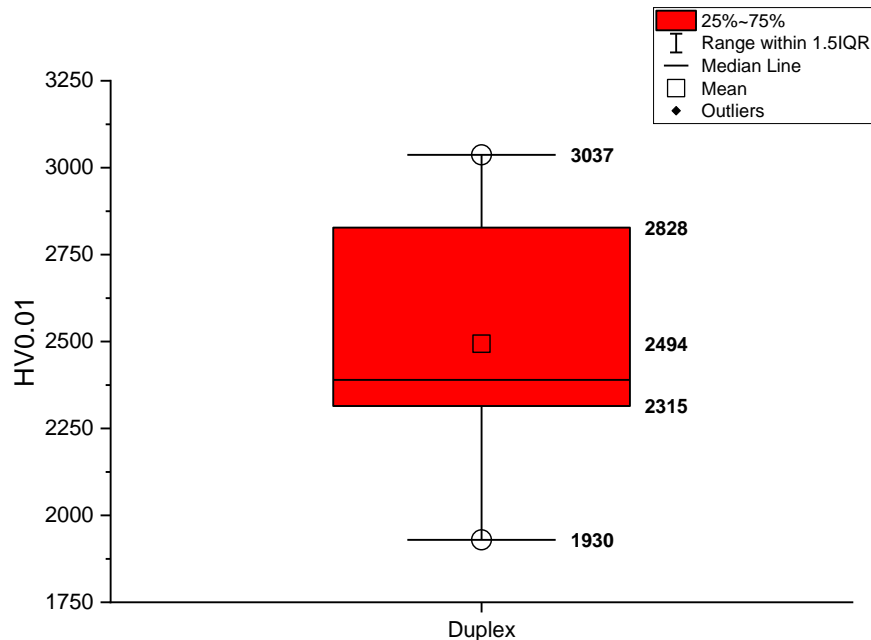


Figura 55 - Gráfico tipo boxplot de valores de microdureza Vickers (HV0.01), mostrando variação de acordo com as diferentes camadas analisadas de topo.

As medidas transversais são resultado relativo à camada de nitretação, pois a camada depositada por arco catódico possui alta dureza e espessura de, no máximo, 9 μm , gerando trincas, inviabilizando a endentação. Deste modo, as medições apresentadas na Figura 42 são relacionadas ao perfil da camada nitretada depositada abaixo da camada depositada por arco catódico. Em se tratando de nitretação, há duas condições de processo no gráfico da Figura 42: a camada nitretada a plasma do revestimento duplex base CrAlN, em condições nova e até 40.000 ciclos e a nitretação a gás do revestimento duplex base CrTiN que trabalhou até 112.000, como já apresentado nas Tabelas 7 e 8. Na Figura 42, é possível visualizar quedas em valores de dureza nas posições de distância de 60 μm e 80 μm para o revestimento duplex base CrAlN de 40.000 ciclos e do revestimento duplex base CrTiN, respectivamente.

Estas são prováveis indicações do efeito de descarbonetação apresentada por Voorwald et al. [81] e de fadiga térmica apresentada por Liu et

al. [82]. Nesse caso, não é possível identificar qual seria o melhor processo de nitretação, seja ele a plasma ou a gás, pois não há como comparar o mesmo volume de trabalho em quantidade de ciclos produzidos.

A curva do revestimento duplex base CrTiN de 112.000 ciclos apresenta um perfil de curva similar à peça nitrocarbonetada que sofreu exaustão. Contudo, o ponto de dureza a 80 μ m na curva do revestimento duplex base CrTiN de 112.000 ciclos representa risco ao sistema, pois, mesmo com regiões de camada íntegras, essa faixa macia pode levar a trincas das camadas superiores mais duras. Quanto maior o tempo de trabalho, maior é o deslocamento entre as curvas. Esse comportamento, segundo Liu et al. [82], é devido a fadiga térmica resultante do número de ciclos expostos a vazamentos de liga de alumínio derretida, solidificação, resfriamento e repetição do ciclo no processo produtivo.

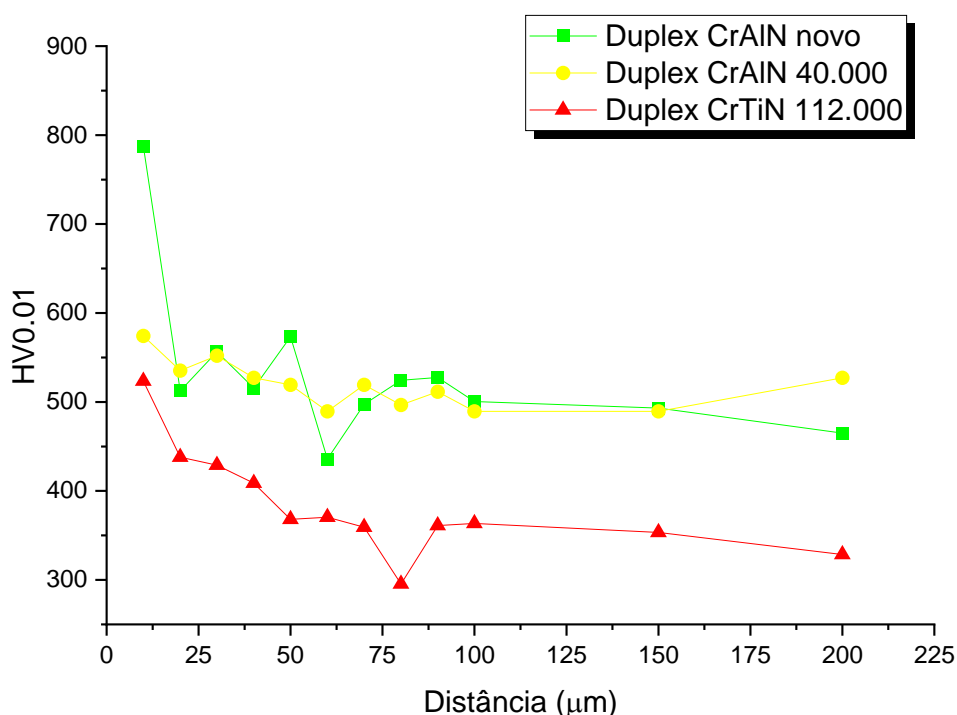


Figura 56 - Gráfico do perfil transversal dos revestimentos duplex base CrAlN e CrTiN, mostrando valores de microdureza Vickers (HV0.01) da superfície até 200 μ m de profundidade, comparando três condições de uso.

4.15 Resultado do corpo de prova material H13 com revestimento boretado

4.16 Difração de raio X (DRX)

A análise da Figura 43 foi realizada com referência na base de estruturas cristalinas ICSD [75], Erdogan et al. [74], Hernández-Sánchez et al. [89] e Rodríguez-Castro et al. [90], onde foram observadas as fases Fe- α , FeB e Fe₂B, assim como identificado por Suwattananont [60].

Considerando que o revestimento analisado possui faixas de camada, o DRX na superfície do topo informa apenas componentes superficiais. É necessária uma avaliação em corte transversal para entender como as camadas estão dispostas e como se comportam ao longo do tempo em exposição ao ambiente, o que será comprovado pela técnica EDS com indicação de cada um desses elementos presentes no revestimento analisado.

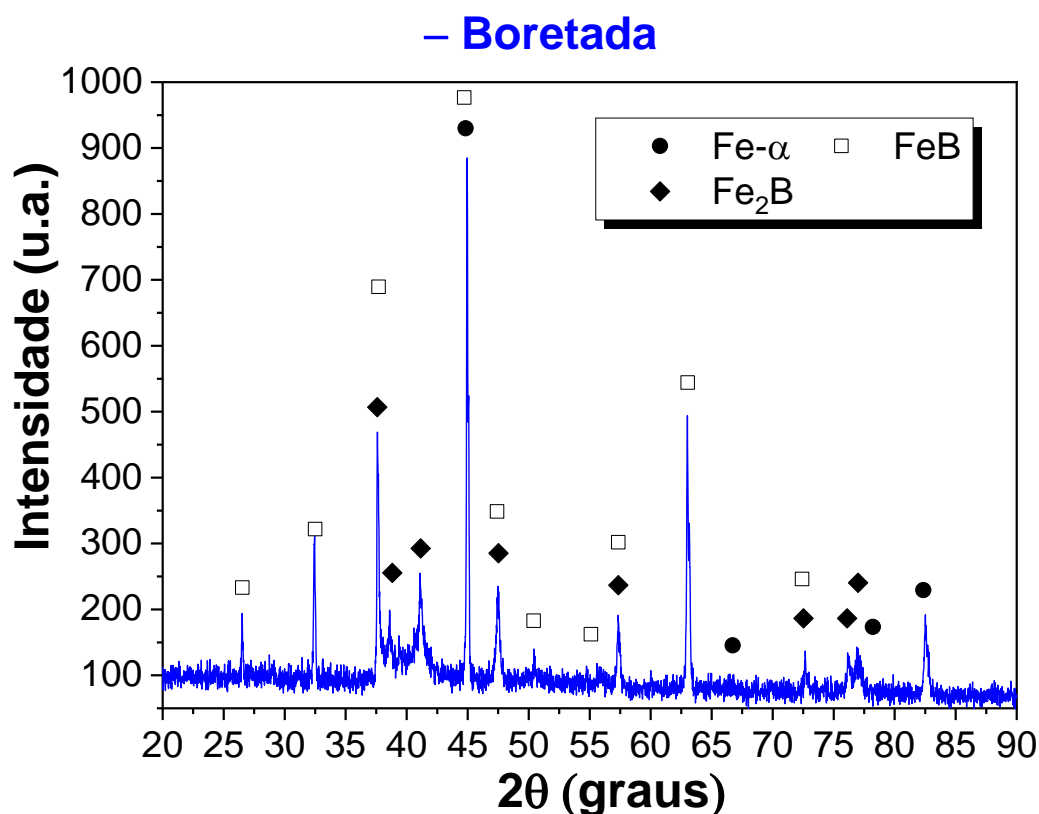


Figura 57 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da amostra com revestimento boretado

4.17 Microscopia óptica

Na Figura 44, são apresentados corpos de prova em cortes transversais e foto superficial em microscópio estéreo, com camada boretada, em condições nova e até 40.000 ciclos de trabalho. A Figura 44 (a) apresenta uma camada de boreto de ferro com espessura de 89 μ m e uma zona de difusão de 67 μ m. São notadas trincas na superfície em que se encontram as fases de FeB e Fe₂B do revestimento de boretado. As fases FeB são formadas sobre alta tensão de tração e as fases Fe₂B estão sobre compressão, o que leva à formação de trincas na interface entre elas, como apontado na literatura por Suwattananont [60]. Na interface entre a zona de difusão e a camada boretada, é observado o perfil “dente de serra” da camada, conforme literatura. Após 40.000 ciclos trabalhados, é notada, na foto 44 (c), uma redução de 25% na

espessura da zona de difusão, e redução de 52,8% da espessura de camada da camada boretada. Uma formação de microestrutura acima da camada boretada possui espessura de 105 μm . Essa região não é identificada na Figura 44 (a), corpo de prova que não sofreu nenhum tipo de interação com o alumínio derretido. Para entender se essa estrutura é resultado de um processo de soldagem, seria necessária a realização de análise em MEV por elétrons retroespalhados, a fim de identificar os elementos e evidenciar matriz de alumínio.

Na interface da formação “dente de serra” entre a camada boretada e a zona de difusão na Figura 44 (a), é possível avaliar uma faixa cinza-escuro com espessura de 67 μm . Segundo Hunger et al. [62], os elementos Si e Al fazem parte do grupo de elementos que são insolúveis na camada boretada; assim, eles se acumulam abaixo da camada composta por FeB e Fe₂B, adjacente à formação de dente de serra, levando à formação de uma zona de ferrita muito macia, que não pode ser endurecida. A concentração crítica de Si para o processo de boretção é de, no máximo, 0,8%. Segundo Wegst et al. [66], a concentração de Si em aço H13 fabricado comercialmente está entre 0,8% e 1,2% e, nas amostras, foi encontrada uma concentração em torno de 1,0 wt%. O agravante dessa região macia é ser responsável por causar trincas na camada superior mais dura. Hunger et al. [62] realizou medidas de dureza HK0,01 em perfil da camada boretada sobre aço X38CrMo51 e o resultado obtido foi 1635HK na camada boretada, 352HK na região de interface e 578HK no material base. A dureza mais baixa comprova que houve redução de dureza na região de interface pela reação com elementos de liga. Como resultado dessa formação em “colchão” de ferrita em conjunto com ciclos produtivos constantes associados a ciclos térmicos, é possível verificar na Figura 44 (c) trincas verticais em direção à região de interface de formato “dente de serra” da camada boretada e zona de difusão.

Assim, como nos demais revestimentos, não houve degradação superficial considerável, como pode ser visto nas Figuras 44 (b) e (d). Considerando uma avaliação visual, é verificado que o produto produzido fundido não possui nenhum problema dimensional, o que indica que ainda

podia-se continuar trabalhando por mais ciclos com segurança, utilizando esse pino com revestimento boretado. Com relação à visão de segurança, há necessidade de um acompanhamento próximo, pois esse sistema de molde possui refrigeração interna; assim, a camada boretada com geração de trincas pode sofrer um esforço e, por consequência, haver propagação de trincas. Ao propagar as trincas, pode-se abrir uma fissura entre o canal da água de refrigeração e o alumínio fundido, no momento do vazamento do metal. Essa interação pode causar acidente ao operador.

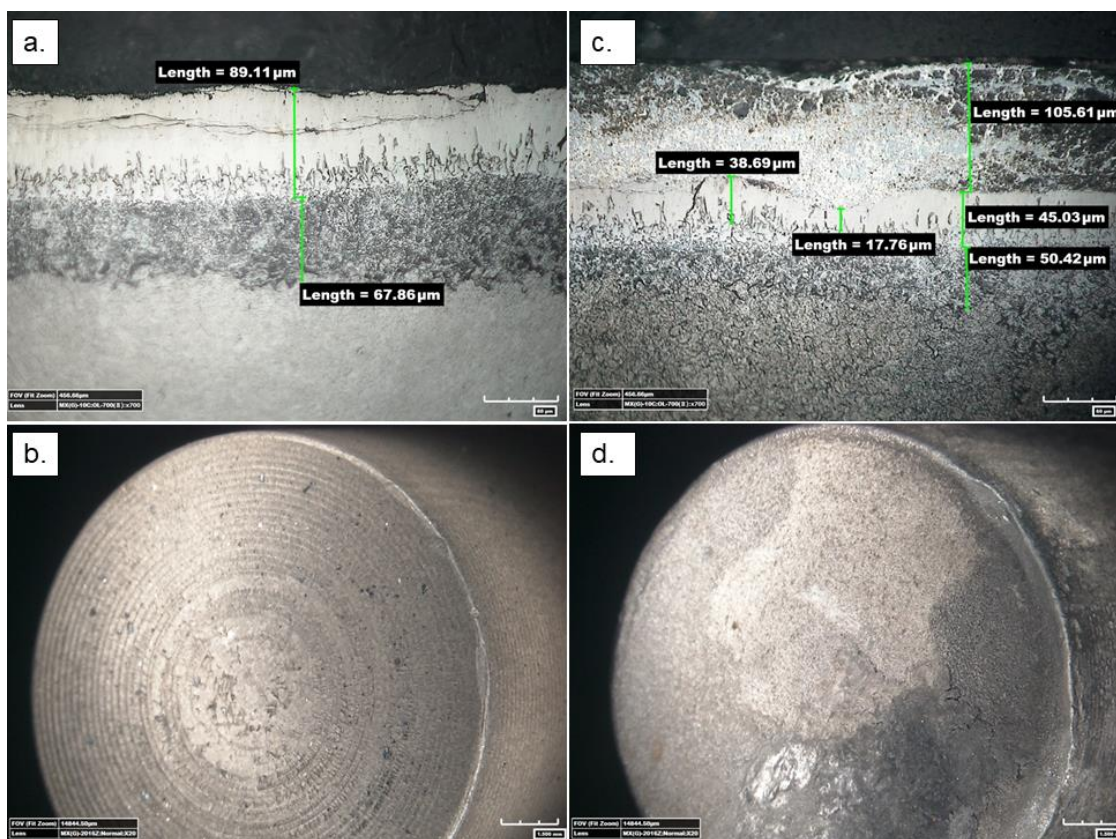


Figura 58 - Imagens representativas da microestrutura transversal do revestimento boretado em ampliação de 700x e a superfície externa do pino antes e depois da interação com a liga de alumínio fundida. a) representação do revestimento boretado em corte transversal. b) aspecto externo da superfície do revestimento boretado, sem nenhum contato com liga de alumínio fundido. c) representação do revestimento boretado, em corte transversal, após 40.000 ciclos de produção. d) aspecto externo da superfície do revestimento boretado, após 40.000 ciclos produtivos.

4.18 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Segundo Hunger et al. [62], o revestimento boretado possui superioridade sobre os outros revestimentos em termos de resistência a desgaste adesivo, particularmente a altas temperaturas. No entanto, seus estudos foram realizados em 1994, comparando revestimentos de nitretação a gás e nitrocarbonetação. Na Figura 45 (c), a imagem de MEV em sinal de elétrons retroespalhados mostra aderência superficial de liga de alumínio sobre o revestimento boretado após 40.000 ciclos produtivos. Essa comprovação é feita pelas Figuras 47 (a), (c), (e) e (f), em que o mapeamento de raio-X através do EDS apresenta a concentração dos elementos Al-Fe-Si-Mg na microestrutura aderida sobre o revestimento boretado. Comparando os corpos de prova de mesmo número de ciclos com revestimento boretado e com revestimento nitrocarbonetado na Figura 29 (a) e na 47 (a), fica claro que a concentração de ferro que difundiu para a região de material aderido é consideravelmente menor no revestimento boretado. Após 40.000 ciclos produzidos, não foi identificado sinal de formação de *pitting* no material-base aço H13, mostrando vantagem contra a degradação e corrosão pela interação química com alumínio. Outra vantagem é a espessura da camada boretada, medida após 40.000 ciclos, que proporcionará proteção contra um número considerável de ciclos posteriores.

O revestimento boretado possui um fator de risco que são as trincas, conforme é visto na Figura 45 (c), tanto em sentido horizontal quanto em sentido vertical. Essas trincas oferecem sérios riscos, como de esboroamento, que pode separar as camadas, levando a liga de alumínio fundido a ter acesso a matriz de aço H13, iniciando o processo de soldagem, quanto de uma trinca se propagar pelo material e gerar danos maiores como rachaduras [60]. Como se pode avaliar na Figura 45 (b), a camada cinza-escuro superior é composta de fase FeB e possui espessura tão alta quanto a camada cinza-claro de fase Fe₂B. A camada FeB possui dureza mais alta que Fe₂B e é bem mais suscetível a trincas [91]. Segundo Suwattananont [60], uma alternativa para reduzir as trincas é realizar um recozimento posterior à boretção em duas faixas de temperatura, para atingir dois objetivos. Na primeira fase é aplicada

uma faixa de temperatura para reduzir as tensões entre as fases FeB e Fe₂B, após boretação. A Segunda fase é aplicar o processo de recozimento em outra faixa de temperatura para transformar a fase FeB em fase Fe₂B. É importante que essas faixas de temperatura sejam inferiores à temperatura do processo de boretação. Outro fator importante que leva à alta tendência de trincas é a região macia na interface entre a camada Fe₂B e a zona de difusão. Uma análise de EDS mostrou que essa região é composta de Cr 5,13 at%, V 3,02 at%, C 28,85 at%, Mo 8,66 at% e Fe 54,34 at%. A Figura 46 (c) apresenta, através de imagens de mapeamento via raio-X, a concentração acentuada de Si na região de interface. A alta concentração de C e Si é justificada na literatura por Hunger et al. [62], pois esses elementos são insolúveis na camada boretada e se difundem para região de interface, formando uma região mais macia de ferrita. Essa região macia reduz a resistência, compressões e choques sobre a camada, o que leva à formação de trincas.

A Figura 46 (b) apresenta uma maior concentração do elemento Cr na região das camadas FeB e Fe₂B. Segundo Pereira et al. [91], provavelmente são formações de boreto de cromo, como CrB e Cr₂B₃ que, segundo Hunger et al. [62], aumenta a dureza da camada consideravelmente. O molibdênio, como pode ser visto na Figura 46 (e), também incorpora parcialmente no boreto de ferro e contribui para o aumento da dureza.

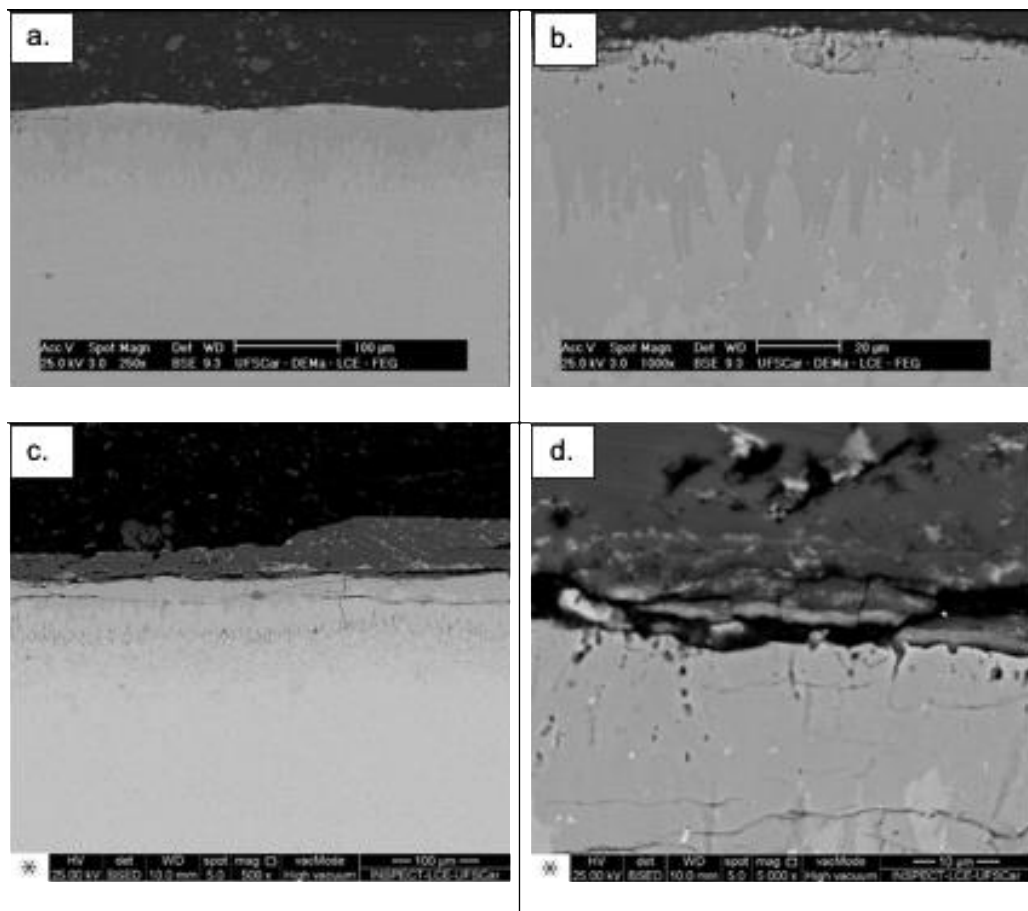


Figura 59 - Imagens de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) do revestimento boretado, em ampliações respectivas de 1.000x e 5.000x; (a) e (b): visão geral de corte transversal do revestimento boretado novo; (c) e (d): visão geral de corte transversal do revestimento boretado, após 40.000 ciclos.

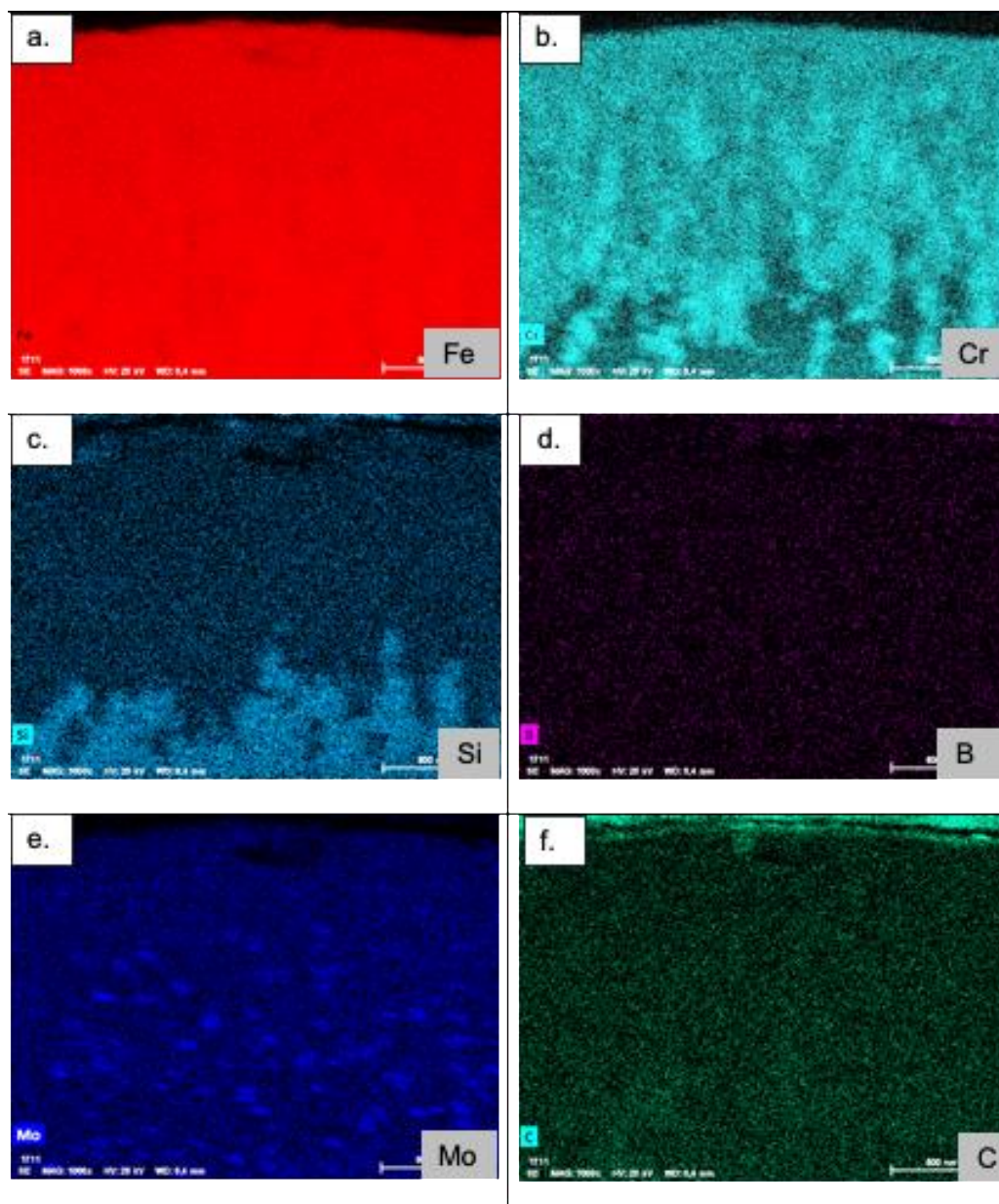


Figura 60 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Mo-K e (f) C-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento boretado, (a) Fe-K e (d) B-K, novo, sem utilização, conforme Figura 56 (b).

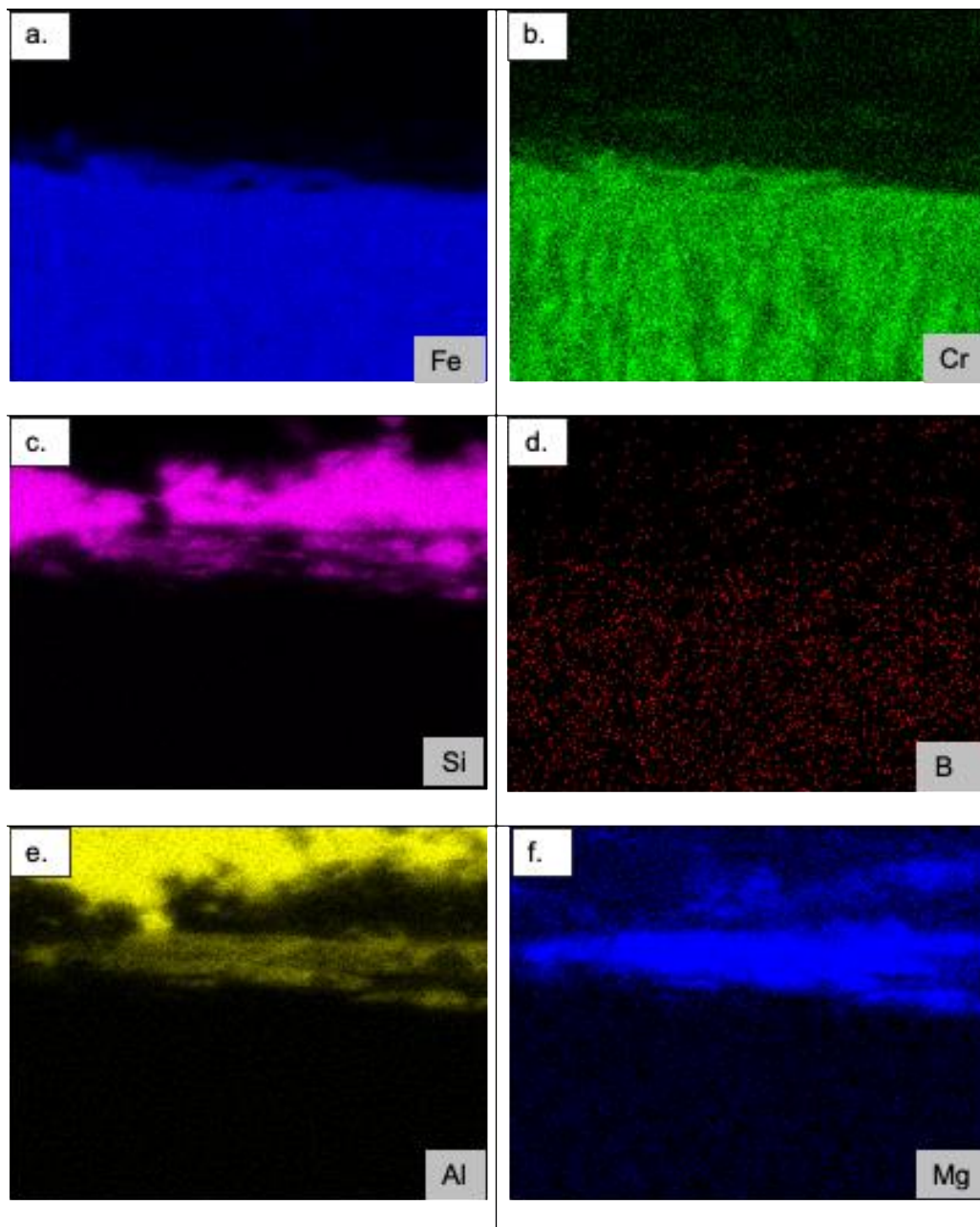


Figura 61 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Mo-K e (f) C-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento boretado, (a) Fe-K e (d) B-K, após 40.000 ciclos, conforme Figura 56 (d).

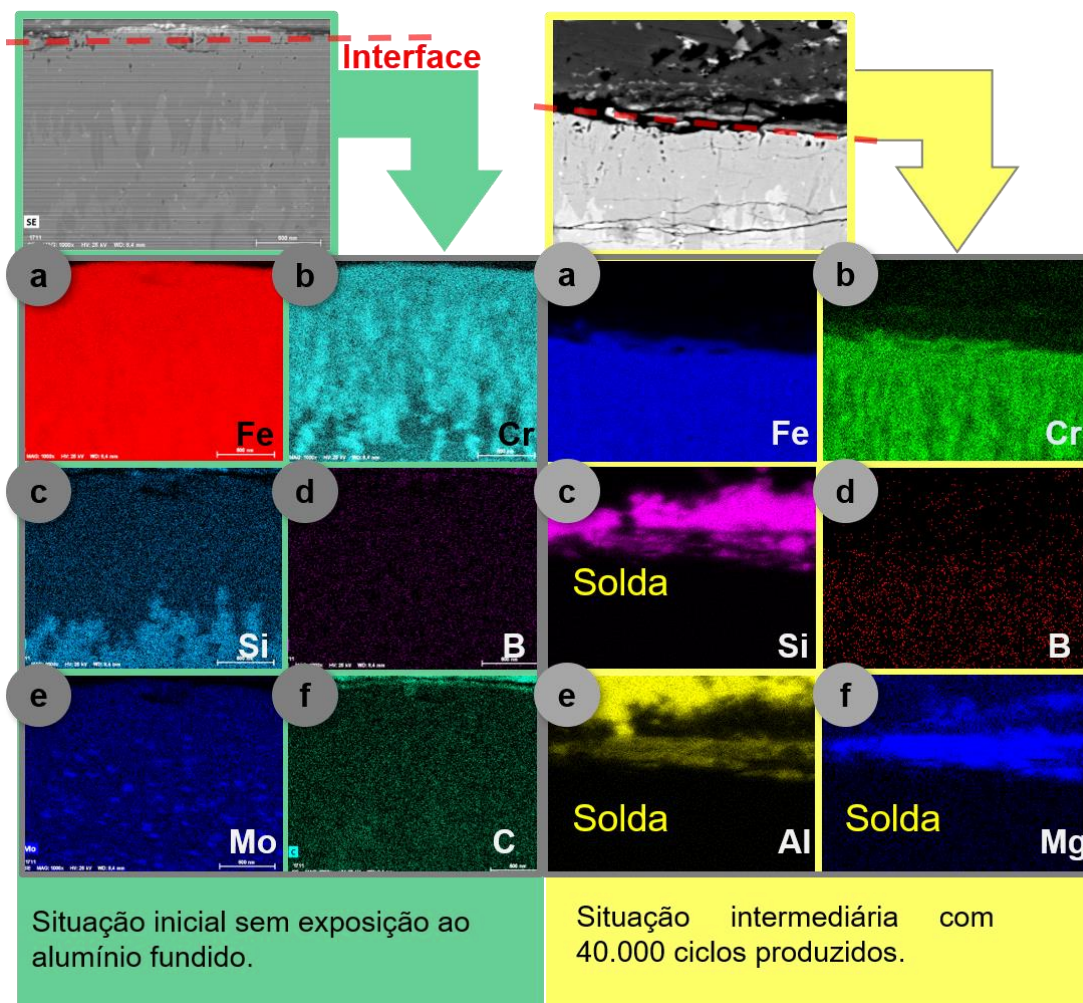


Figura 62 - Imagens de mapeamentos de raios-X através de EDS dos elementos (a) Fe-K, (b) Cr-K, (c) Si-K, (e) Mo-K e (f) C-K do substrato de aço H13 e elementos do revestimento boretado, (a) Fe-K e (d) B-K, comparando duas condições de uso.

4.19 Ensaio de microdureza Vickers

Primeiramente foram realizadas medições de microdureza em superfície plana no topo do corpo de prova com revestimento boretado. Foram encontrados valores entre 1549-2174 HV0,01, conforme é possível verificar em um gráfico boxplot na Figura 48. Em referência à literatura, Hunger et al. [62] apresenta medições que variam entre 1900 HV0,1 e 2100 HV0,1, na região FeB.

Nesse corpo de prova, o material-base não foi discriminado e prejudica a interpretação, pois os elementos de liga do material-base possuem influência na dureza.

Em nitretação sobre aço H13 como material-base, Genel [92] apresenta em seu trabalho valores de dureza entre 1650 HV e 2000 HV. As medições foram realizadas a 15 μ m abaixo da superfície. Kara et al. [93] apresentou em seu estudo valores de microdureza na camada de boretação sobre aço H13. Para processo de boretação realizado a temperatura de 900°C, os valores medidos foram entre 1821 HV0.05 e 1869 HV0.05. Para o processo de boretação realizado a 950°C, os valores variaram entre 1974 HV0.05 e 2004 HV0.05. Portanto, com base na literatura apresentada, os valores encontrados nas mediações, conforme Figura 48, estão 6% abaixo do menor valor apresentado por Genel [92] e 3,4% acima do valor máximo apresentado por Hunger et al. [62]. A faixa de valores diferentes da literatura pode ser justificada pela carga utilizada de 10gf, pois essa carga aumenta consideravelmente a margem de erro de leitura adicionalmente ao fato de que, conforme norma ASTM E384 [79], as medições abaixo de 20gf são consideradas de caráter qualitativo.

Os valores de dureza encontrados são relativamente altos e estão bem próximos à literatura. A camada boretada cumpre muito bem seu papel de proteção contra desgaste, conforme se pode avaliar em sua resistência à degradação, preservando o material-base, sendo evidenciado nas análises apresentadas até esse momento.

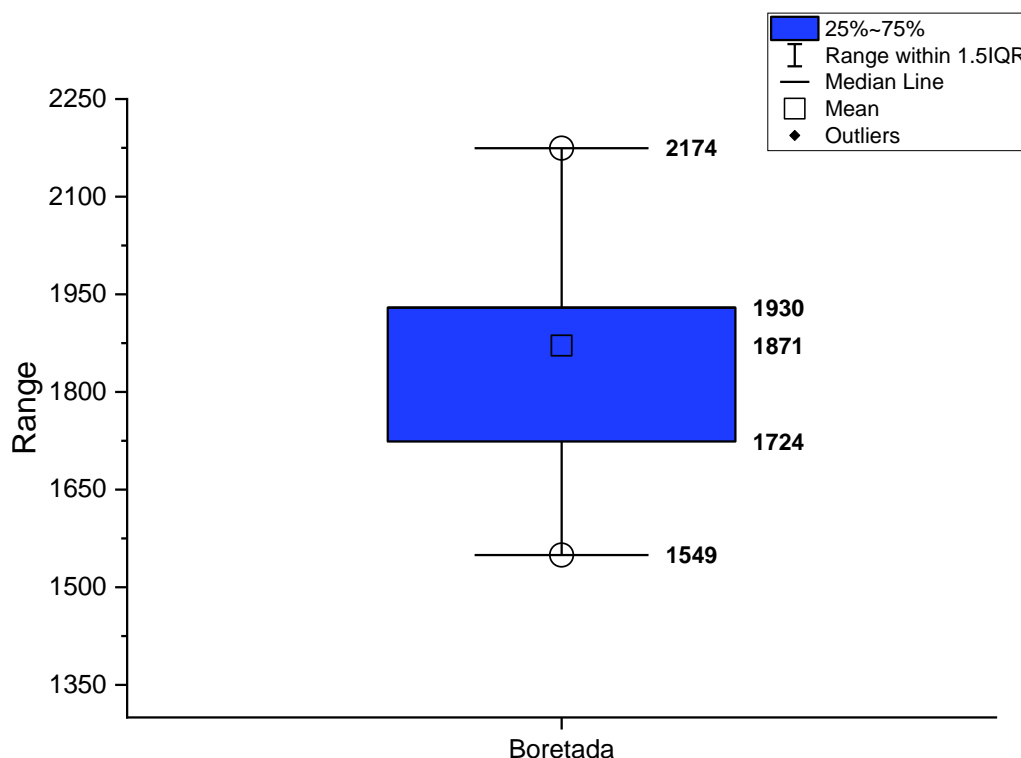


Figura 63 - Gráfico tipo boxplot de valores de microdureza Vickers (HV0.01), mostrando variação de acordo com a medição de topo do revestimento boretado novo.

Na Figura 49, são apresentados os perfis de microdureza entre as duas situações de camadas boretadas: camada nova sem sofrer ciclos produtivos e situação a 40.000 ciclos trabalhados.

As medições foram realizadas em corte transversal. As curvas iniciam-se com durezas na faixa de 2.000 HV0.01, valor próximo ao encontrado na medição de topo.

Conforme literatura, Genel [92] e Hunger et al. [62] apresentam uma explicação aos valores que seguem um perfil onde se decrescem em uma inclinação acentuada para valores menores. A partir de 40 μ m, o perfil das duas condições medidas segue em um perfil similar ao relatado por Genel [92] em seu estudo com boretção em aço H13 a 900°C por um período de 5h. Não há diferença significativa de microdureza entre o perfil de microdureza do corpo de prova que não sofreu interação com o alumínio fundido e o perfil de

microdureza do corpo de prova que sofreu 40.000 ciclos trabalhados. No entanto, conforme abordado por Suwatnonont [60], na faixa de 50 μ m a 100 μ m, há uma região de menor dureza, devido aos elementos carbono e silício presentes na liga de aço H13, insolúveis na camada boretada. Lembrando que, durante a boretação, a camada de boreto expelle carbono e silício da superfície para a matriz do substrato e forma a precipitação de ferro silicoborato ($\text{FeSi}_{0,4}\text{B}_{0,6}$ ou FeSiB_2) e ferro carboboretado ($\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ e $\text{Fe}_3(\text{B,C})$) abaixo ou entre a estrutura boretada de dente de serra, conforme pode ser visto na Figura 44 (a) e (c). O conteúdo de silício do material AISI H13 é maior que 0,8%; comercialmente possui faixa de 0,8% a 1,2% [66], sendo suficiente para formar fases de ferrita macia abaixo da camada boretada, na qual suporta uma baixa capacidade de carga. A faixa de microdureza entre 50 μ m e 100 μ m na Figura 49 reforça a afirmação da região de ferrita macia. Mas, como já mencionado, há outra fonte de formação de trinca: a presença de altas tensões internas entre a camada FeB e a camada Fe_2B , aumentando a formação das mesmas junto à região macia, abaixo das camadas [92] [60] [94].

O perfil de microdureza apresentado na Figura 49 mostra que não houve, até 40.000 ciclos, nenhuma alteração ou deslocamento na comparação entre as curvas. Isso mostra que a camada boretada possui resistência efetiva, nesse caso, contra as variações e os ciclos térmicos. Assim, esse corpo de prova pode continuar em ciclo produtivo sem problemas, porém a propagação de trincas de soldagem de liga de alumínio deve ser acompanhada em detalhes.

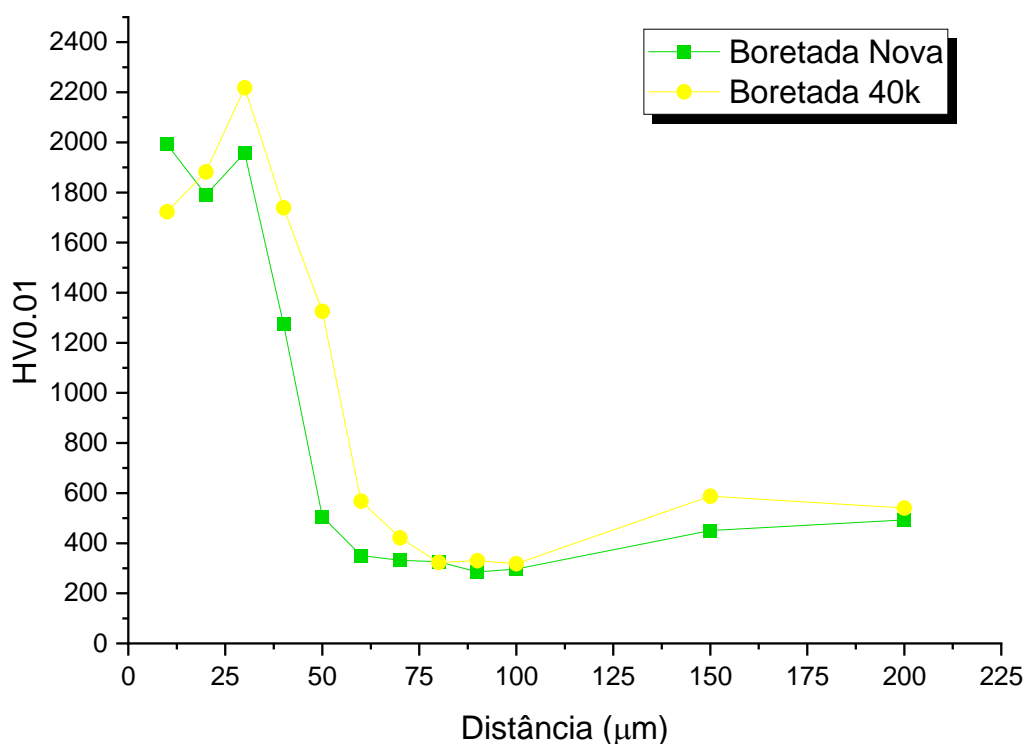


Figura 64 - Gráfico do perfil transversal do revestimento boretado, mostrando valores de microdureza Vickers (HV0.01) da superfície até 200µm de profundidade e comparando 2 condições de uso.

4.20 Ensaio de microdureza Vickers

Após avaliação das análises, conclui-se que os revestimentos duplex obtiveram o melhor resultado. Não houve evidência de formação de trincas nas camadas.

Há diferença entre os dois modelos de revestimentos duplex testados. O revestimento duplex base CrAIN suportou 40.000 ciclos sem apresentar soldagem com uma redução na espessura de camada de 50%.

Os revestimentos aplicados por arco catódico podem ser removidos e depositados novamente, aumentando consideravelmente a vida útil do molde.

O revestimento nitrocarbonetado apresenta formação de soldagem aos 40.000 ciclos. Posteriormente, as soldagens tornam-se *pittings* e após coalescência, degradação.

O revestimento de boretação apresenta formação de soldagem aos 40.000 ciclos. O fator preocupante é a formação de trincas prematuras entre as camadas FeB e Fe₂B e a propagação das mesmas com a exposição a ciclos produtivos.

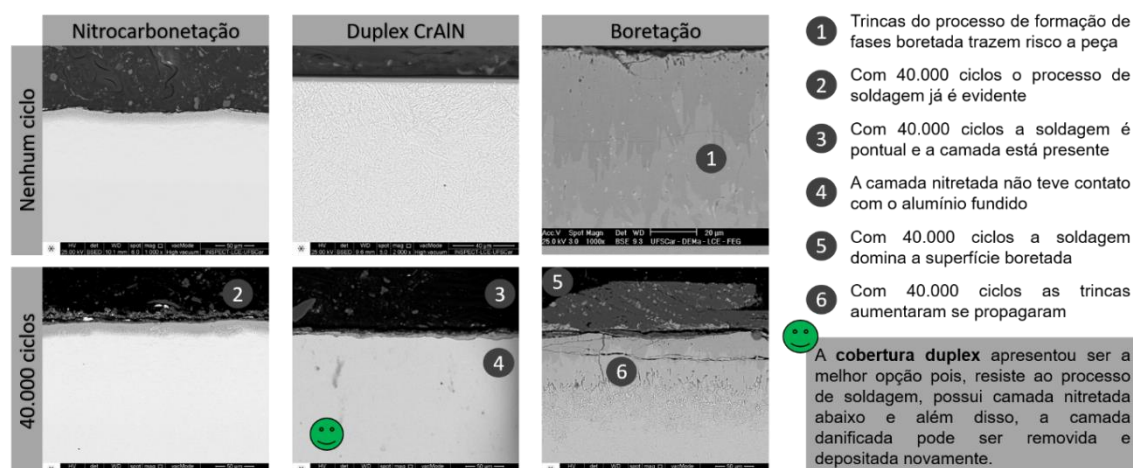


Figura 65 - Resumo final comparando os revestimentos de nitrocarbonetação, duplex e boretação em condições de 40.000 ciclos e de longa vida.

O revestimento duplex base CrTiN suportou 112.000 ciclos com pequenas regiões de soldagem e redução de espessura de camada de 23%, porém, apesar disso, não se tem a base com 40.000 ciclos produzidos.

A nitrocarbonetação possui vida útil limite média de 50.000 ciclos. Nesse ponto apresenta desgaste resultante da coalescência de *pittings*. O processo de Duplex CrTiN com 112.000 ciclos apresenta residual da camada original. A camada nitretada ainda se encontra livre de reações. Nesse ponto a camada residual pode ser removida e depositada novamente.

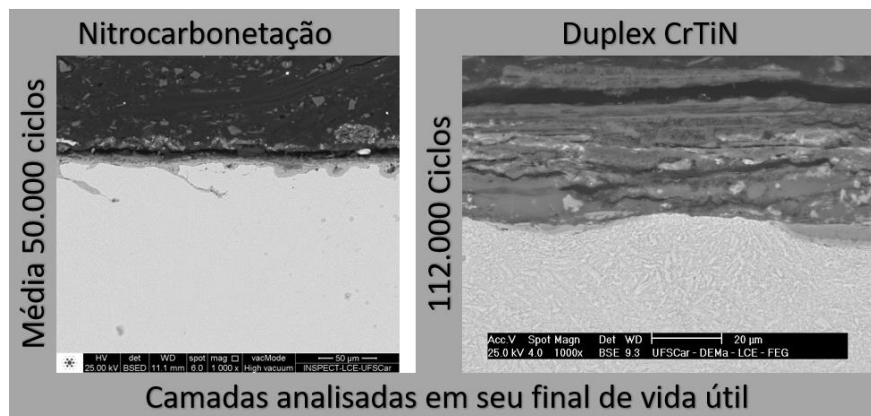


Figura 66 - Comparação entre a camada nitrocarbonetada em final de vida e a camada Duplex CrTiN com 112.000 ciclos.

5 CONCLUSÕES

5.1 Resultados gerais

Impingimento de partículas sobre a superfície do molde, somado a ciclos térmicos e microtrincas intrínsecas de tensões residuais do processo de formação da camada nitrocarbonetada, levam à exposição do material-base com início e propagação do processo de soldagem.

O processo de soldagem promove *pittings* que aumentam em quantidade e coalescem. Após coalescência, as forças de ligação do ferro com a matriz tornam-se insuficientes para segurar o material intermetálico aderido. Assim, a solda desloca-se, gerando a erosão na superfície do molde.

A análise de microscópio estéreo ofereceu a visão da degradação superficial e a espessura de camadas. A análise de MEV e BSE possibilitou compreender a formação de *pittings*, soldagem, propagação de trincas e cinéticas dos elementos, conforme o aumento do número de exposição aos ciclos. A análise de microdureza forneceu o entendimento da perda de propriedades de resistência através da exposição a ciclos térmicos.

Foi comprovado a ocorrência do processo de soldagem, que acontece sobre camadas de nitrocarbonetadas, boretadas e duplex base CrTiN. A diferença é a intensidade com relação ao tempo (número de ciclos).

É evidenciada a formação de região macia abaixo da camada boretada, devido à segregação de Si e C para a matriz do substrato, pois os elementos Si e C são insolúveis na camada boretada. É evidenciada a formação de trincas entre os boretos FeB e Fe₂B, que se propagam com o aumento da exposição aos ciclos térmicos.

Os revestimentos duplex obtiveram resultados superiores.

O revestimento duplex com arquitetura multicamada base CrAlN não apresentou soldagem até 40.000 ciclos trabalhados.

O revestimento duplex com arquitetura multicamada base CrTiN suportou 112.000 ciclos, com leves soldagens superficiais, ou seja, um ano em trabalho contínuo.

O revestimento duplex CrTiN com arquitetura multicamada apresentou rendimento 24% (112.000 ciclos – 90.000 sendo a base de comparação) maior

comparado a camada nitrocarbonetada, podendo chegar acima de 124% (112.000 ciclos – 50.000 sendo a durabilidade média do modelo de pino testado).

Os revestimentos duplex, diferente das outras opções, podem ser removidos e redepositados, mantendo o material-base íntegro. Assim, a vida útil do molde pode ser aumentada ainda mais.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Criar estrutura de estudo pré-teste antes do início em um dos testes em produção, com avaliação de molhabilidade em camadas, análises DSC em cada camada e análise de afinidade química com alumínio, a fim de realizar uma pré-seleção com mais opções de revestimento. Testes em produção são consideravelmente longos e com muitas variáveis;

Configurar e ajustar análise de elementos finitos, com interação de liga de alumínio e camadas selecionadas para analisar comportamento relacionado à soldagem e formação de pittings e fadiga térmica;

Realizar estudo com nitretação sobre camada borexada, para avaliar formação de nitretos de boro e vida útil em processo produtivo;

Realizar estudos de processo para formação de camada borexada, a fim de reduzir espessura de camada FeB e a zona de transição macia, com o objetivo de reduzir formação de trincas na camada;

Promover estudo de comparação a longo prazo entre revestimento duplex base CrAlN e revestimento duplex base CrTiN para comprovar se o resultado apresentado se repete e validar a expectativa do fornecedor;

Elaborar estudo e ensaios para desenvolvimento de arquitetura multicamada aplicada por arco catódico otimizada (*tailor-made*) específica para fundição de alumínio por gravidade, conformação e injeção de alumínio, combinando a camada intermediária melhorada para reduzir efeito de fadiga térmica na região nitretada e camada de trabalho quimicamente inerte à reação com alumínio;

Realizar estudo de camada aplicada pelo processo de revestimento de *Laser Cladding* em substrato, utilizando pó atomizado em multicamadas, com o fim de avaliar o efeito da aderência das camadas, porosidade, resistência à corrosão-soldagem e ao desgaste;

Realizar um estudo e um teste com camada borexada por um período longo (acima de 112.000 ciclos) para comparar com a de revestimentos duplex;

Realizar estudo de custo entre seguir com revestimento duplex até a falha comparado a parar e recobrir o molde antes de afetar camada nitretada base;

Fazer uma caracterização avançada e mais detalhada através de ferramentas como EBSD e TEM para determinar, com precisão, a distribuição das fases formadas do topo do revestimento, passando pela interface até chegar ao substrato de H13.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] John Campbell, *The new metallurgy of Cast Metals - Castings*, 2nd ed., vol. 2, no. 11. Elsevier Science S.A., 2003.
- [2] Q. Han and S. Viswanathan, Analysis of the mechanism of die soldering in aluminum die casting, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 139–146, 2003.
- [3] P. Terek, L. Kovačević, A. Miletić, P. Panjan, S. Baloš, B. Škorić, and D. Kakaš, Effects of die core treatments and surface finishes on the sticking and galling tendency of Al-Si alloy casting during ejection, *Wear*, vol. 356–357, pp. 122–134, 2016.
- [4] Y. Birol, Analysis of wear of a gas nitrided H13 tool steel die in aluminium extrusion, *Eng. Fail. Anal.*, vol. 26, pp. 203–210, 2012.
- [5] M. Yu, R. Shivpuri, and R. A. Rapp, Effects of molten aluminum on H13 dies and coatings, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 4, no. 2, pp. 175–181, 1995.
- [6] G. S. Brady, H. R. Clauser, and J. a. Vaccari, *Materials Handbook: An Encyclopedia for Managers, Technical Professionals, Purchasing and Production Managers, Technicians and Supervisors*. 2004.
- [7] J. R. Kissell, S. G. Pantelakis, and G. N. Haidemenopoulos, Aluminum and aluminum alloys, in *Handbook of Advanced Materials*, J. K. Wessel, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 2004, pp. 321–463.
- [8] J. G. Kaufman and E. L. Rooy, *Aluminum Alloy Castings: Properties , Processes , and Applications*. 2004.
- [9] E. L. Rooy, *ASM HANDBOOK: Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*, ASM Met. Handb., 1990.
- [10] J. G. Kaufman, Chapter 4 Aluminum alloys, in *Handbook of Materials Selection*, 2002.

- [11] A. G. Ingellis and L. Leone, ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials ASM Handbook Committee, Prop. Wrought Alum. Alum. Alloy., 1990.
- [12] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, and M. Qian, Casting of Light Alloys. 2017.
- [13] G. K. Sigworth, Fundamentals of solidification in aluminum castings, Int. J. Met., vol. 8, no. 1, pp. 7–20, 2014.
- [14] G. Ghosh, Aluminium – Iron – Silicon, pp. 184–266, 2008.
- [15] A. Gupta, A Better Way to Cast Aluminium, Machine Design, 2001. [Online]. Available: <http://www.machinedesign.com/metals/better-way-cast-aluminum>.
- [16] J. L. Jorstad, Permanent Mold Casting Processes, Advanced Materials & Processes, Richmond, pp. 30–34, 2008.
- [17] M. Łągiewka, The solidification during flow of AlSi10Mg alloy in an expendable and a permanent mould, Arch. Foundry Eng., vol. 11, pp. 33–36, 2011.
- [18] A. Hamasaiid, M. S. Dargusch, C. J. Davidson, S. Tovar, T. Loulou, F. Rezaí-Aria, and G. Dour, Effect of mold coating materials and thickness on heat transfer in permanent mold casting of aluminum alloys, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci., vol. 38, no. 6, pp. 1303–1316, 2007.
- [19] R. Władysiak, Reengineering of Permanent Mould Casting with Lean Manufacturing Methods, vol. 7, no. 3, pp. 205–212, 2007.
- [20] J. Campbell, Castings Practice. 2004.
- [21] Villares Metals, VH13ISO, 2006.
- [22] P. A. Kobryn, R. Shivpuri, and S. L. Semiatin, Mold wear during permanent-mold casting of Ti-6Al-4V, J. Mater. Eng. Perform., vol. 10, no. 3, pp. 290–298, 2001.

- [23] I. Peter, M. Rosso, and F. S. Gobber, Study of protective coatings for aluminum die casting molds, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, pp. 563–571, 2015.
- [24] G. Metals, GGD H13, GGD H13 - Technical Sheet, 2020. [Online]. Available: <https://ggdmetals.com.br/produto/aisi-h13/>.
- [25] A. Rojo, J. Oseguera, O. Salas, and J. A. Acosta, Process structure properties relationship during formation of CrN and AlN layers on H13 Steel, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 3–4, pp. 217–222, 2008.
- [26] A. E. Miller and D. M. Maijer, Investigation of erosive-corrosive wear in the low pressure die casting of aluminum A356, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 435–436, pp. 100–111, 2006.
- [27] J. E. Spinelli, N. Cheung, P. R. Goulart, J. M. V. Quaresma, and A. Garcia, Design of mechanical properties of Al-alloys chill castings based on the metal/mold interfacial heat transfer coefficient, *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 145–154, 2012.
- [28] B. H. Kim and S. M. Lee, Mechanism and Tendency of Die Erosion in Al-Si Casting Alloy for Permanent Mold Casting Process, *Adv. Mater. Res.*, vol. 421, pp. 77–80, 2011.
- [29] S. Ince, The next step, *Fire Risk Manag.*, no. MAY, pp. 48–49, 2013.
- [30] Z. W. Chen, D. T. Fraser, and M. Z. Jahedi, Structures of intermetallic phases formed during immersion of H13 tool steel in an Al–11Si–3Cu die casting alloy melt, *Mater. Sci. Eng. A260*, vol. 260, pp. 188–196, 1999.
- [31] K. A. Nazari and S. G. Shabestari, Effect of micro alloying elements on the interfacial reactions between molten aluminum alloy and tool steel, *J. Alloys Compd.*, vol. 478, no. 1–2, pp. 523–530, 2009.
- [32] P. Terek, L. Kovačević, A. Miletić, P. Panjan, S. Baloš, B. Škorić, D. Kakaš, H. Xiaoxia, Y. Hua, Z. Yan, P. Fuzhen, Y. Zhu, D. Schwam, J. F. Wallace, S. Birceanu, Z. W. Chen, D. T. Fraser, M. Z. Jahedi, G. Stergioudis, Q. Wang, X. S. Leng, T. H. Yang, J. C. Yan, H. Vachhani, M.

Rathod, R. Shah, Q. Y. Han, J. A. Taylor, I. G. Brodova, O. A. Chikova, I. G. Shirinkina, T. I. Yablonskikh, V. V. Astaf'Ev, S. Frenznick, S. Swaminathan, M. Stratmann, M. Rohwerder, P. A. Hogan, S. Shankar, D. Apelian, Q. Y. Han, S. Viswanathan, C. Mitterer, F. Holler, F. Üstel, and D. Heim, Die soldering: Mechanism of the interface reaction between molten aluminum alloy and tool steel, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 33, no. 3, pp. 465–476, 2002.

- [33] C. Mitterer, F. Holler, F. Üstel, and D. Heim, Application of hard coatings in aluminium die casting - soldering, erosion and thermal fatigue behaviour, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 233–239, 2000.
- [34] V. Cicek and B. Al-Numan, *Corrosion Chemistry*. 2011.
- [35] W. D. Callister Jr, *Materials Science and Engineering - An Introduction*, vol. 9, no. 1. 2014.
- [36] P. R. Roberge, *Corrosion Engineering - Principles and Practice*, vol. 1. 2008.
- [37] A. Groysman, *Corrosion for everybody*. 2010.
- [38] D. H. Buckley, *Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication*, 1st ed., vol. 1, no. 12. Amsterdam: Elsevier, 2000.
- [39] R. Chattopadhyay and M. Park, *Surface Wear: Analysis, Treatment, and Prevention*. ASM International, 2001, 2001.
- [40] Neale M J; Gee J, *A Guide to Wear Problems and Testing for Industry*. Norwich, New York, USA: Elsevier, 2001.
- [41] M. Roy, *Surface engineering for enhanced performance against wear*, vol. 9783709101. 2013.
- [42] F. Czerwinski, *Thermochemical Treatment of Metals, Heat Treat. - Conv. Nov. Appl.*, no. September 2012, 2012.

- [43] E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers, *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*. 2014.
- [44] T. B. Massalski, J. L. Murray, and L. H. Bennet, *Binary alloy phase diagrams: Volume 1*, ASM International. 1986.
- [45] M. Widenmeyer, T. C. Hansen, and R. Niewa, Formation and decomposition of metastable α'' -Fe 16N₂ from in situ powder neutron diffraction and thermal analysis, *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 639, no. 15, pp. 2851–2859, 2013.
- [46] Z. M. Gasem, Cracking in a multiple gas-nitrided H13 aluminum extrusion mandrel, *Eng. Fail. Anal.*, vol. 31, pp. 68–75, 2013.
- [47] S. S. Akhtar, A. F. M. Arif, and B. S. Yilbas, Evaluation of gas nitriding process with in-process variation of nitriding potential for AISI H13 tool steel, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 47, no. 5–8, pp. 687–698, 2010.
- [48] J. Bosslet, *TUFFTRIDE-/QPQ-Process*, Mannheim.
- [49] David Pye, Nitriding and Nitrocarburizing, in *Encyclopedia of Tribology*, Y.-W. C. Q. Jane Wang, Ed. Springer New York, 2013, p. 43.
- [50] F. Czerwinski, Thermochemical Treatment of Metals, in *Heat Treatment - Conventional and Novel Applications*, 1st ed., vol. i, no. 5, IntechOpen, 2012, p. 13.
- [51] J. Vetter, G. Erkens, J. Mueller, T. Brinke, M. Fromme, and A. Mohfeld, *Plasma-Assisted Surface Coating*, no. October 2011. Verlag Moderne Industrie, 2014.
- [52] A. Anders, Cathodic arc plasma deposition, *Vac. Technol. Coat.*, vol. 3, no. 27–35, p. 40, 2002.
- [53] I. G. Brown, Cathodic Arc Deposition of Films, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 243–269, 1998.

- [54] F. Lévy, *Film Growth and Epitaxy: Methods*, Mater. Sci. Eng. A, no. April 2015, pp. 1–16, 2016.
- [55] A. Anders, *Cathodic Arcs*, vol. 50. New York, NY: Springer New York, 2008.
- [56] A. Anders, *Physics of Arc Plasma Devices Cathodic Arcs*, Energy, pp. 1–28, 2010.
- [57] K. Kulkarni, A. Srivastava, R. Shivpuri, R. Bhattacharya, S. Dixit, and D. Bhat, Thermal cracking behavior of multi-layer LAFAD coatings on nitrated die steels in liquid aluminum processing, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 149, no. 2–3, pp. 171–178, 2002.
- [58] J. Lin, A. O. Kunrath, D. Zhong, S. Myers, B. Mishra, and J. J. Moore, Development of Multi-Layered and Graded Die Coatings for Materials Processing Applications, *Adv. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 1145–1154, 2006.
- [59] F. D. Duminica, R. Belchi, L. Libralesso, and D. Mercier, Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 337, no. August 2017, pp. 396–403, 2018.
- [60] N. Suwattananont, *Multi-Component Boron Coatings on Low Carbon Steel AISI 1018*, New Jersey's Science & Technology University, 2010.
- [61] I. Campos, G. Ramírez, U. Figueroa, and C. V. Velázquez, Paste boriding process: evaluation of boron mobility on borided steels, *Surf. Eng.*, vol. 23, no. 3, pp. 216–222, 2007.
- [62] H. J. Hunger and G. Trute, Boronizing to produce wear-resistant surface layers, *Heat Treat. Met.*, vol. 21, no. 2, pp. 31–39, 1994.
- [63] S. Natarajan, *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, vol. 31, no. 11. 2015.

- [64] M. Materials Science International Team, Ternary Alloy Systems - Phase diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, 11th ed. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [65] M. C. R. Guimarães, B. C. N. M. De Castilhoa, C. Cunha, W. R. Correr, P. Mordente, F. Alvarez, and H. C. Pinto, On the effect of aluminum on the microstructure and mechanical properties of CrN coatings deposited by HiPIMS, *Mater. Res.*, vol. 21, no. 3, pp. 1–6, 2018.
- [66] V.S. Wegst, *Stahlschlüssel (Key To Steel)*, 2016th ed. Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 2016.
- [67] K. E. Cooke, S. Yang, C. Selcuk, A. Kennedy, D. G. Teer, and D. Beale, Development of duplex nitrided and closed field unbalanced magnetron sputter ion plated CrTiAlN-based coatings for H13 aluminium extrusion dies, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, no. 1-3 SPEC.ISS., pp. 697–702, 2004.
- [68] M. G. Ed, *Pistons and engine testing*, 2nd ed. Stuttgart: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [69] M. Yamawaki, *Evolução tecnológica dos materiais e geometria de pistões para motores de combustão interna e um estudo de caso de pistão para aplicação em motor diesel com trinca no cubo*, Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2013.
- [70] *CompTech*, 2017. .
- [71] ICDD, International Center for Diffraction Data ICDD, 2017. .
- [72] J. Piątkowski, R. Przeliorz, and A. Gontarczyk, The Study of Phase Transformations of AlSi9Cu3 Alloy by DSC Method, *Arch. Foundry Eng.*, vol. 16, no. 4, pp. 109–112, 2016.
- [73] E. dos A. de S. Almeida, C. E. da Costa, and J. C. G. Milan, Study of the nitrided layer obtained by different nitriding methods, *Rev. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 460–465, 2015.

- [74] I. Gunes, M. Erdogan, and A. G. Çelik, Corrosion behavior and characterization of plasma nitrided and borided AISI M2 Steel, *Mater. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 612–618, 2014.
- [75] G. Bergerhoff, *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, *Comput. Phys. Commun.*, 1984.
- [76] A. Ruíz-Baltazar, R. Esparza, G. Rosas, and R. Pérez, Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles, *J. Nanomater.*, vol. 2015, no. May 2016, 2015.
- [77] R. S. E. Schneider, Austenitic nitriding and nitrocarburizing of steels, in *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*, Woodhead Publishing Limited, 2014, pp. 373–400.
- [78] Werasak Udomkichdecha, A. Mononukul, T. Böllinghaus, and J. Lexow, *Materials for Energy Infrastructure*, 1st ed. Singapore: Springer Singapore, 2016.
- [79] ASTM E384 - 17, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, *ASTM Int.*, pp. 1–40, 2017.
- [80] M. Graf and T. Holm, *Gas nitriding and nitrocarburizing*, Unterschleissheim, 2018.
- [81] H. J. C. Voorwald, R. C. Coisse, and M. O. H. Cioffi, Fatigue strength of X45CrSi93 stainless steel applied as internal combustion engine valves, *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 1256–1261, 2011.
- [82] B. Liu, B. Wang, X. Yang, X. Zhao, M. Qin, and J. Gu, Thermal fatigue evaluation of AISI H13 steels surface modified by gas nitriding with pre- and post-shot peening, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 483, no. January, pp. 45–51, 2019.
- [83] G. A. Zhang, P. X. Yan, P. Wang, Y. M. Chen, and J. Y. Zhang, The structure and tribological behaviors of CrN and Cr-Ti-N coatings, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7353–7359, 2007.

- [84] Q. Yang and R. McKellar, Nanolayered CrAlTiN and multilayered CrAlTiN-AlTiN coatings for solid particle erosion protection, *Tribol. Int.*, vol. 83, pp. 12–20, 2015.
- [85] Q. Yang, L. R. Zhao, and P. Patnaik, Erosion performance, corrosion characteristics and hydrophobicity of nanolayered and multilayered metal nitride coatings, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 375, no. April, pp. 763–772, 2019.
- [86] P. L. Tam, Z. F. Zhou, P. W. Shum, and K. Y. Li, Structural, mechanical, and tribological studies of Cr-Ti-Al-N coating with different chemical compositions, *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5725–5731, 2008.
- [87] T. Polcar and A. Cavaleiro, High temperature behavior of nanolayered CrAlTiN coating: Thermal stability, oxidation, and tribological properties, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 70–77, 2014.
- [88] T. M. Cholakova, L. P. Kolaklieva, R. D. Kakanakov, V. A. Chitanov, B. S. Ranguelov, S. Atanasova-Vladimirova, P. K. Stefanov, G. B. Atanasova, and K. T. Balashev, Effect of the heat treatment on mechanical and structural properties of CrTiAlN coatings deposited at low temperature, *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 197–204, 2018.
- [89] E. Hernández-Sánchez, Y. M. Domínguez-Galicia, C. Orozco-Álvarez, R. Carrera-Espinoza, H. Herrera-Hernández, and J. C. Velázquez, A study on the effect of the boron potential on the mechanical properties of the borided layers obtained by boron diffusion at the surface of AISI 316L steel, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014.
- [90] G. A. Rodríguez-Castro, L. F. Jiménez-Tinoco, J. V. Méndez-Méndez, I. Arzate-Vázquez, A. Meneses-Amador, H. Martínez-Gutiérrez, and I. Campos-Silva, Damage mechanisms in AISI 304 borided steel: Scratch and daimler-benz adhesion tests, *Mater. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 1346–1353, 2015.

- [91] R. G. Pereira, F. E. Mariani, A. L. Neto, G. E. Totten, and L. C. Casteletti, Characterization of Layers Produced by Boriding and Boriding-PVD on AISI D2 Tool Steel, *Mater. Perform. Charact.*, vol. 5, no. 4, p. MPC20150067, 2016.
- [92] K. Genel, Boriding kinetics of H13 steel, *Vacuum*, vol. 80, no. 5, pp. 451–457, 2006.
- [93] R. Kara, F. Çolak, and Y. Kayali, Investigation of Wear and Adhesion Behaviors of Borided Steels, *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 69, no. 6, pp. 1169–1177, 2016.
- [94] A. K. Sinha, Boriding (Boronizing) of Steels, in *ASM Metals Handbook Volume 4 Heat Treating*, 1991.