ADONIAS RIBEIRO FRANCO JÚNIOR

**OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DÚPLEX POR
NITRETAÇÃO A PLASMA E PVD-TiN EM AÇOS
FERRAMENTA AISI D2 E AISI H13**

**Tese Apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
Obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin**

São Paulo

2003

Franco Júnior, Adonias Ribeiro

Obtenção de Revestimentos Dúplex por Nitretação a Plasma e PVD-TiN em Aços Ferramenta AISI D2 e AISI H13, São Paulo, 2003, 178p.

Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Nitretação a Plasma 2. PVD-TiN 3. Nanoindentação
I Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin pela valiosa orientação.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT-USP) por tornar possível o desenvolvimento desta tese de doutorado.

Ao Prof. Dr. Carlos E. Pinedo, Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da UMC, pela sugestão do tema de trabalho e pela realização dos tratamentos de nitretação a plasma.

Ao Prof. Dr. Luiz C. Casteletti, Escola de Engenharia de São Carlos da USP, pela realização de tratamentos de nitretação a plasma complementares.

Ao Prof. Dr. José Daniel B. de Mello, Departamento de Ciências Físicas da UFU, pela utilização do equipamento de microabrasão.

Ao MSc. Paulo K. Vencovsky, Brasimet Com. Ind. S/A, e ao Eng. Júlio C.S. Almeida, Balzers Balinit do Brasil LTDA, pela deposição dos revestimentos de TiN-PVD.

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatora, Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP (PME-USP), pela utilização do equipamento de nanoindentação.

Ao amigo e colega de pós-graduação, MSc. Carlos M. Garzón Ospina, pelo auxílio nas micrografias de MEV e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Henrique Kahn, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, pelas análises de difração de raios X.

Aos eternos colegas de pós-graduação no PMT-USP, Dr. Alejandro O. Toro Betancur, Eng^a Claudia P. Ossa Orozco, MSc. Dairo H. Mesa Grajales, MSc. Eduardo F. de Monlevade, Dr. Edison G. Cueva Galárraga, Tecnólogo José Francisco dos Santos, Dr. Modesto Hurtado Ferrer, Dr. Osvaldo M. Cintho e MSc. Wanderson S. da Silva, pela amizade e troca de informações.

Aos técnicos e funcionários do PMT-USP, Sr. Antônio Lívio da Silva (Lab. de Junção e Soldagem), MSc. Clarice T. Kuniishi (Lab. de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise), Sra. Clélia de Lourdes L. Meguerditchian (Biblioteca), Sra. Márcia P. da Silva, Sra. Maria Cristina Biasoli, Sr. Ivo de M. Gomes (Secretaria) e Sr. José Rubens B. de Carvalho (Oficina Mecânica), pelo apoio técnico e amizade.

Aos colegas MSc. José Flávio da Silva, MSc. Washington M. da Silva Jr. (Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU), Sra. Leila Maria Lamon (Secretaria do IFSC-USP), Dra. Marcia M. Maru, Dr. Giuseppe Pintaúde (Pós-graduação do PME-USP), Dra. Rosamel M. Muñoz Riofano (Pós-graduação da EESC-USP) e Dr. Fabian J. Alvarez (CNEA/JICA, Universidad Nacional de General San Martín), pela troca de informações e amizade.

À Amanda Libânio Figueiredo, pelo carinho, incentivo e paciência.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela Bolsa de Doutorado no País, processo nº 98/15757-8.

VITÆ

- Mestre em Engenharia de Materiais pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar), 1997.
- Engenheiro Metalurgista pela Escola de Minas e Metalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto (EMM-UFOP), 1993.
- Técnico Metalurgista pela Escola Técnica Federal de Ouro Preto (ETFOP), 1986.

RESUMO

No presente trabalho foi avaliado o efeito da microestrutura e da capacidade de suportar carregamento de camadas nitretadas produzidas em aço ferramenta *AISI H13* e *AISI D2* sobre a aderência e a resistência ao desgaste microabrasivo de revestimentos de *TiN-PVD*. Em cada um desses aços, foram produzidas camadas nitretadas de diferentes estruturas e espessuras, e foram determinadas experimentalmente as curvas *potencial início de formação de camada branca*, para a nitretação a 520°C. Para o aço ferramenta *AISI H13*, o emprego de tempos de pré-tratamento de nitretação mais prolongados (aproximadamente 11 h) foi necessário para aprofundar a camada nitretada e, conseqüentemente, aumentar a capacidade de suportar carregamento dos revestimentos, evitando a formação de bordas que provocam o lascamento e a escamação das camadas de *TiN*. Observou-se que esse tipo de falha persiste se a zona de endurecimento for pouco profunda, uma vez que a transição de propriedades mecânicas da camada de *TiN* para o núcleo não nitretado continua abrupta e a capacidade de suportar carregamento da camada nitretada ainda é baixa. Por outro lado, curtos tempos de nitretação (aproximadamente 42 min.) foram suficientes para aumentar a aderência das camadas de *TiN* ao aço ferramenta *D2*, pois o núcleo não nitretado desse aço possui uma capacidade de suportar carregamento razoável. Observou-se que a resistência ao desgaste microabrasivo e a aderência dos revestimentos são prejudicadas com a presença de uma camada preta na interface camada de *TiN*/camada nitretada. Quando a superfície dos revestimentos é carregada, falhas do tipo “casca de ovo” facilmente ocorrem.

ABSTRACT

In this work, the influence of both the microstructure and the load-bearing capacity of nitrided layers, formed on top of *AISI D2* and *AISI H13* tool steels, on adhesion and wear resistance of *PVD-TiN* coatings was studied. The *threshold nitriding potential* curves for the above mentioned steels and the optimum conditions of the pre-treatments which increased the adhesion as well as the wear resistance of the *PVD-TiN* were determined experimentally. By using longer nitriding times (about 11 h) and lower nitrogen contents in the gas mixture (about N_2 -5% vol.), it was possible to minimize the pile-up degree of the *TiN/H13 nitrided substrates* and, consequently, the occurrence of coatings chipping. This flaw persists when the nitrided layer is thin, due to an abrupt transition of mechanical properties at the *TiN coating / steel core interface*. Shorter nitriding times (about 42 min.) and lower nitrogen contents (about N_2 -5% vol.), on the other hand, are sufficient to guarantee a better adhesion of *TiN coatings* on *AISI D2* tool steel, as the core of such steel possesses relatively better load-bearing capacity than the *AISI H13* tool steel. The presence of a black layer at the *TiN/nitrided layer interface* was observed in all coatings deposited over nitrided layers produced above the *threshold nitriding potential* curves. This layer affects adversely the wear resistance and the adhesion of the *TiN coatings*. When higher loads are applied on the coated surface, “egg shell” type flaws easily occur.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.2 - Revestimentos dúplex obtidos por nitretação a plasma e PAPVD.....	2
2 - OBJETIVO.....	4
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 - Histórico dos processos assistidos por plasma.....	4
3.2 - Plasmas usados em processamento de materiais.....	6
3.3 - Nitretação assistida por plasma.....	7
3.3.1 - Descargas luminosas.....	9
3.3.2 - Técnica do plasma pulsado.....	11
3.3.3 - Reações plasma-superfície do catodo.....	12
3.3.4 - Influência do hidrogênio nas reações plasma-catodo.....	14
3.3.5 - Transferência de massa da região de queda do catodo para a superfície do catodo.....	15
3.3.6 - Sistemas <i>Fe-N</i> , <i>Fe-C-N</i> e <i>Fe-C-Cr</i>	16
3.3.7 - Microestrutura das camadas nitretadas.....	21
3.3.8 - Crescimento da camada nitretada.....	23
3.4 - PVD assistido por plasma.....	28
3.4.1 - Vaporização a vácuo assistida por plasma.....	29
3.4.2 - Formação dos revestimentos.....	29
3.4.3 - Sistema <i>Ti-N</i>	31
3.4.4 - Controle da microestrutura dos revestimentos.....	31
3.4.5 - Temperatura do processo de deposição.....	32
3.5 - Propriedades de revestimentos duros.....	33
3.5.1 - Interfaces revestimento-substrato.....	35
3.5.2 - Microestrutura.....	36
3.5.3 - Efeito das variáveis do processo sobre as propriedades dos revestimentos duros.....	37
3.5.3.1 - Variáveis e fatores de controle do processo.....	38
3.5.3.2 - Acabamento superficial.....	39
3.5.3.3 - Limpeza superficial.....	41
3.6 - Técnicas para melhoria da aderência de revestimentos duros.....	41
3.6.1 - Deposição de intercadas de titânio metálico.....	42
3.6.2 - Processo dúplex nitretação a plasma/revestimento com PVD-TiN.....	42
3.7 - Abrasão de revestimentos duros.....	46
3.7.1 - Abrasão de aços ferramenta.....	46
3.7.2 - Abrasão de filmes de TiN.....	49
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1 - Materiais de substrato.....	52
4.2 - Tratamentos térmicos.....	52
4.2.1 - Austenitização.....	52
4.2.2 - Revenimento.....	53
4.2.3 - Metalografia.....	54
4.2.4 - Difração de raios X.....	55
4.3 - Tratamento Termoquímico de Nitretação a Plasma.....	55

4.3.1 - Equipamentos.....	55
4.3.2 - Condicionamento e limpeza das amostras para nitretação.....	56
4.3.3 - Condições de nitretação.....	57
4.3.4 - Perfis de dureza das camadas nitretadas.....	58
4.3.5 - Metalografia.....	58
4.4 - Deposição Física de Vapor PVD.....	59
4.4.1 - Equipamentos.....	59
4.4.2 - Condicionamento das amostras.....	59
4.4.3 - Condições de deposição.....	59
4.4.4 - Identificação dos revestimentos.....	60
4.5 - Microabrasão.....	61
4.5.1 - Condições de ensaio.....	61
4.5.2 - Diâmetros externo (<i>b</i>) e interno (<i>a</i>) das calotas de desgaste.....	62
4.5.3 - Espessura dos revestimentos.....	62
4.5.4 - Distância de deslizamento (<i>L</i>).....	64
4.5.5 - Força normal (F_N).....	66
4.5.6 - Coeficientes de desgaste dos revestimentos (k_c) e dos substratos (k_s).....	66
4.5.6.1 - Equação para determinação dos coeficientes k_c e k_s	67
4.5.6.2 - Exemplo da rotina de cálculo de k_c e k_s	69
4.5.7- Volume de desgaste.....	71
4.6 - Ensaios de aderência Rockwell.....	72
4.7 - Nanoindentação.....	72
4.7.1- Equipamento.....	72
4.7.2 - Procedimento de análise dos dados de nanoindentação para determinação da dureza e do módulo de elasticidade.....	73
4.7.2.1 - Módulo de elasticidade.....	73
4.7.2.2 - Dureza Vickers.....	77
4.7.2.3 - Razão H/E	78
4.7.2.4 - Recuperação elástica.....	79
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
5.1 - Caracterização dos materiais de substrato.....	81
5.1.1 - Estado como recebido.....	81
5.1.1.1 - Aço ferramenta <i>H13</i>	81
5.1.1.2 - Aço ferramenta <i>D2</i>	83
5.1.2 - Têmpera	84
5.1.2.1 - Aço ferramenta <i>H13</i>	84
5.1.2.2 - Aço ferramenta <i>D2</i>	86
5.1.3 - Revenimento.....	87
5.1.3.1 - Aço ferramenta <i>D2</i>	87
5.1.3.2 - Aço ferramenta <i>H13</i>	88
5.1.4 - Ensaios de microabrasão: coeficientes de desgaste e mecanismos de desgaste dos aços ferramenta <i>H13</i> e <i>D2</i>	90
5.2 - Microestrutura das camadas nitretadas.....	93
5.2.1 - Nitretação a 520 °C, com 5% N ₂ , por diferentes tempos.....	93
5.2.2 - Nitretação a 520 °C, com 10% N ₂ , por diferentes tempos.....	98
5.2.3 - Nitretação a 520 °C, com 20% N ₂ , por diferentes tempos.....	103

5.3 - Curvas potencial início de formação de camada branca obtidas experimentalmente para os aços ferramenta D2 e H13 a 520°C.....	106
5.4 - Dureza no topo das camadas nitretadas e perfis de dureza.....	107
5.4.1 - Dureza do topo e perfis de dureza das camadas nitretadas a 520°C, com 5% N ₂ , por diferentes tempos.....	107
5.4.2 - Dureza do topo e perfis de dureza das camadas nitretadas a 520 °C, com 10% N ₂ , por diferentes tempos.....	113
5.4.3 - Dureza do topo e perfis de dureza das camadas nitretadas a 520 °C, com 20% N ₂ , por diferentes tempos.....	116
5.5 - Resistência ao desgaste microabrasivo.....	119
5.5.1- Revestimentos <i>TiN/H13 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis.</i>	119
5.5.1.1 - Volume de desgaste dos revestimentos.....	119
5.5.1.2 - Volume de desgaste das camadas nitretadas.....	120
5.5.1.3 - Coeficiente de desgaste microabrasivo.....	121
5.5.1.4 - Capacidade de suportar carregamento.....	124
5.5.1.5 - Mecanismos de desgaste dos revestimentos e das camadas nitretadas	126
5.5.2 - Revestimentos <i>TiN/D2 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis.</i> ..	129
5.5.2.1 - Volume de desgaste dos revestimentos.....	129
5.5.2.2 - Volume de desgaste das camadas nitretadas.....	130
5.5.2.3 - Coeficiente de desgaste.....	131
5.5.2.4 - Capacidade de suportar carregamento.....	133
5.5.3 - Revestimentos <i>TiN/substratos nitretados acima da curva potencial início de formação de camada branca</i>	134
5.5.3.1 - Volume de desgaste dos revestimentos.....	134
5.5.3.2 - Volume de desgaste das camadas nitretadas.....	135
5.5.3.3 - Coeficientes de desgaste dos revestimentos.....	136
5.5.3.4 - Superfície de desgaste dos revestimentos dúplex de interface com camada branca.....	137
5.5.3.5 - Microestrutura.....	138
5.6 - Aderência.....	142
5.6.1 - Revestimentos <i>TiN/aço ferramenta H13 e TiN/aço ferramenta D2</i>	142
5.6.1.1 - Razão <i>H/E</i> e % recuperação elástica.....	142
5.6.1.2 - Modo de falha.....	142
5.6.2 - Revestimentos <i>TiN/H13 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis.</i> ..	147
5.6.3 - Revestimento <i>TiN/H13 nitretado com 10%N₂, a 520°C, por 3 horas</i>	153
5.6.4 - Revestimentos <i>TiN/D2 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis.</i> ..	155
5.6.5 - Revestimentos <i>TiN/H13 nitretado acima da curva potencial início de formação de camada branca</i>	157
5.6.6 - Revestimentos <i>TiN/D2 nitretado acima da curva potencial início de formação de camada branca</i>	161
6 - CONCLUSÕES.....	164
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	166

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática de um reator típico usado no tratamento termoquímico de nitretação a plasma.....	8
Figura 3.2 - Curva tensão X densidade de corrente elétrica, destacando a região de descarga propícia em que se trabalha na nitretação a plasma (Edenhofer, 1974a).....	10
Figura 3.3 – (a) Aspecto do plasma durante a descarga luminosa anômala e (b) queda de tensão na região do catodo (Edenhofer, 1974a).....	11
Figura 3.4 - Principais interações plasma-superfície do catodo durante bombardeio iônico (Holmberg e Matthews, 1994).....	14
Figura 3.5 - Variação da quantidade de nitrogênio atômico na região de queda do catodo (Leyland et al., 1990).....	16
Figura 3.6 - Diagrama de fases do sistema <i>Fe-N</i> (Levy et al., 1969).....	17
Figura 3.7 - Precipitação <i>in situ</i> do nitreto Fe_4N - γ' (agulhas) a partir do nitreto $Fe_{16}N_2$ - α'' (plaquetas) na microestrutura de um aço baixo carbono (Fe-0,15%C) nitretado a 530 °C, por 6 horas, e envelhecido a 300 °C, por 6 horas (Oliveira et al., 2002).....	18
Figura 3.8 - Corte isotérmico a 575°C do diagrama ternário do sistema Fe-C-N. Sendo: α , ferrita; γ , austenita; χ , Fe_5C_2 e ϵ , Fe_3C carbonetos de ferro; ϵ , $Fe_{2-3}(N,C)$ e γ' , $Fe_4(N,C)$ carbonitretos de ferro (Bell, 1976).	19
Figura 3.9 - Micrografia óptica mostrando a microestrutura de uma camada nitretada obtida em aço ferramenta <i>AISI D2</i> nitretado por 10 horas, com 75%-vol. de N_2 , a 520°C (Pinedo et al., 2002).....	21
Figura 3.10 - Redistribuição do carbono induzida pela difusão do nitrogênio.....	22
Figura 3.11 - Influência do teor de carbono na espessura: (a) camada de compostos e (a) zona difusão (Cho e Lee, 1980).....	24
Figura 3.12 - Influência de elementos de liga na profundidade da zona de difusão. Aço com 0,35%C, 0,3%Si e 0,7%Mn (Barker e Smith, 1973).....	25
Figura 3.13 - Perfis de endurecimento da camada nitretada em função do tempo de nitretação para o aço ferramenta <i>AISI H13</i> nitretado a plasma (Haberling e Rasche, 1992). ..	25
Figura 3.14 - Curva <i>potencial início de formação de camada branca</i> para o aço baixa liga <i>AISI 4140</i> (0,3 %C; 1,0 %Cr; 0,2% Mo). Temperatura de nitretação: 480°C (Sun e Bell, 1991).....	26
Figura 3.15 - Influência do teor de elementos de liga na posição das curvas <i>potencial início de formação de camada branca</i> (Sun e Bell, 1997).....	27
Figura 3.16 - Representação esquemática de um reator típico <i>PVD “ion plating”</i> (Mattox, 1995).	30
Figura 3.17 - Diagrama de fases para o sistema <i>Ti-N</i> (Molarius e Korhonen, 1985).	31
Figura 3.18 - Diagrama de zonas estruturais de Thornton para metais depositados por PVD “magnetron sputtering” (Thornton, 1977).....	32
Figura 3.19 - Tipos de interface: (1) abrupta; (2) composta; (3) de difusão; (4) de união mecânica (Ohring, 1992).....	36
Figura 3.20 - Revestimento <i>TiN/substrato de aço ferramenta D2 polido</i> . Rugosidade relativa (<i>Ra</i>) igual a 0,03 mm e carga crítica de aderência (<i>Lc</i>) igual a 90 N (Franco Jr. et al., 2000).....	40

Figura 3.21 - Revestimento <i>TiN</i> /substrato de aço-ferramenta D2 polido e jateado com Al_2O_3 (500#). $R_a \sim 0,27\mu m$ e carga crítica de aderência maior que 100N. O aumento da aderência do filme está associado ao aumento do grau de ancoramento mecânico (Franco Jr. et al., 2000).....	40
Figura 3.22 - Revestimento <i>TiN</i> /substrato de aço-ferramenta D2 retificado. R_a aproximadamente igual a $0,42\mu m$ e carga crítica de aderência menor que 85 N. Nota-se que o filme de <i>TiN</i> depositado sobre o substrato muito rugoso apresenta poros em regiões dos vales (Franco Jr. et al., 2000).....	41
Figura 3.23 – Propriedades funcionais de revestimentos dúples obtidos por nitretação a plasma e PVD- <i>TiN</i> (Höck et al., 1996)	43
Figura 3.24 - Influência da espessura do revestimento e da dureza do substrato na aderência de revestimentos de <i>TiC</i> depositados em aços (Perry, 1983).	44
Figura 3.25 - Representação esquemática do endurecimento do substrato por nitretação a plasma para aumentar a sua capacidade de suportar carregamento e, com isso, a aderência da camada de <i>TiN-PVD</i> (Hüchel et al.,1995).....	45
Figura 3.26 - Variação da aderência de revestimentos <i>TiN-CVD</i> com o tempo de nitretação (Perillo, 1997).....	46
Figura 3.27 - Mecanismos de desgaste microabrasivo em função da concentração de <i>SiC</i> e da carga de ensaio para um aço ferramenta temperado e revenido (775 HV). Abrasivo: <i>SiC</i> ($4,25\mu m$) (Trezona et al., 1999).....	47
Figura 3.28 - Superfície de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido após ensaio de microabrasão. Fração volumétrica de <i>SiC</i> de $0,237 (1,0 g.cm^{-3})$ e carga aplicada de $0,25 N$ (Trezona et al., 1999).	47
Figura 3.29 - Superfície de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido (775 HV) após ensaio de microabrasão. Fração volumétrica de diamante na lama abrasiva de $0,0009 (0,003 g cm^{-3})$ e carga de ensaio de $0,25 N$. (Trezona et al., 1999)	48
Figura 3.30 – Superfícies desgastada filme de <i>TiN</i> - substrato de aço ferramenta H13 temperado e revenido, após ensaio de microabrasão. Concentração da lama de <i>SiC</i> de $0,35 g.cm^{-3}$ e carga aplicada de $0,25 N$ (Batista et al., 2002).....	50
Figura 3.31 - Mecanismos de desgaste de revestimentos de <i>TiN</i> depositados sobre aços ferramenta ASP 30 (960 HV): (a) microcorte (revestimento muito fino com cerca de $1 mm$ de espessura; (b) falhas coesivas (revestimento muito espesso com espessura em torno de $3,5 mm$) (Hedenqvist et al., 1994).....	51
Figura 4.1 - Curvas de revenimento em função da temperatura de austenitização para o aço ferramenta do tipo D2 (Mendanha et al., 2003).	54
Figura 4.2 - Montagem experimental mostrando equipamento e acessórios para ensaio de microabrasão “calowear” (da Silva, 2003).	61
Figura 4.3 - Cratera de desgaste de microabrasão: b , diâmetro da calota externa (delineada pelo revestimento com a superfície da amostra que não sofreu abrasão); e a , diâmetro da calota interna (delineada pela interface revestimento/substrato).....	62
Figura 4.4 - Relação entre os parâmetros geométricos esfera/revestimento/substrato.....	63
Figura 4.5 - Dimensões do eixo motor usado nos ensaios de microabrasão.	65

Figura 4.6 - Gráfico $L.F_N/b^4$ em função de $pe/4b^2 - pde^2/2b^4$ (Equação 4.18) para os dados listados na Tabela 4.9.	70
Figura 4.7 - Curvas carregamento e descarregamento obtidas experimentalmente para um revestimento TiN/substrato de aço-ferramenta H13. No método Oliver-Pharr a curva de descarregamento (vermelha) é descrita por uma equação do tipo $P = A(h-h_f)^m$	74
Figura 4.8 - Ajuste da curva de descarregamento por uma equação do tipo $P = A(h-h_f)^m$	75
Figura 4.9 - (a) Penetrador Vickers: $A_c(d)=d^2/2$, $b [^\circ (180 - 2a)/2] = 22^\circ$, $d=2a$. (b) Sob carregamento, o ângulo vértice a vértice do penetrador Vickers, $2y$, é de 148° . Para os materiais de engenharia, após alívio e total remoção de carregamento, ocorre aumento de $2y$ e conseqüente diminuição de b	78
Figura 5.1 - Aço ferramenta H13 recozido. Carbonetos globulares distribuídos na matriz ferrítica. Nital 3% (pré-ataque) + Beraha I (10 segundos). Dureza: 210 HB (seção transversal). Aumento: 1000X (seção longitudinal).	81
Figura 5.2 - Aço H13 recozido. Bandas de microsegregação de carbonetos ao longo da seção longitudinal da barra. Nital 3 % (pré-ataque, 20 segundos) + Beraha I (10 segundos). Aumento: 500X (seção longitudinal).	82
Figura 5.3 - Aço ferramenta H13 recozido. Em adição aos picos do Fe-a, aparecem picos correspondentes ao carboneto M_7C_3	82
Figura 5.4 - Aço ferramenta D2 recozido. Carbonetos globulares (pequenos) e grandes (formato irregular) distribuídos na matriz ferrítica (amarelo). Nital 3 % (pré-ataque) + Beraha I (10 segundos). Dureza: 222 HB (seção transversal). Aumento 1000X (seção longitudinal).....	83
Figura 5.5 - Aço D2 recozido. Além dos picos da ferrita, são identificados picos correspondentes ao carboneto M_7C_3	84
Figura 5.6 - Aço H13 austenitizado a 1020 °C, por 30 minutos, e resfriado em óleo. A austenita retida e os carbonetos, embora presentes, não são evidenciados.....	85
Figura 5.7 - H13 austenitizado a 1020 °C, por 30 minutos, e resfriado em óleo. Pequenos carbonetos globulares não dissolvidos numa matriz martensítica. Picrato de sódio (pré-ataque, 3 minutos) + Beraha I (20 segundos). Dureza: 55 HRC (seção transversal). Aumento: 1000X (seção transversal).....	85
Figura 5.8 - Aço ferramenta D2 austenitizado a 1080 °C, por 30 minutos, e resfriado em óleo. Carbonetos grandes e pequenos carbonetos globulares numa matriz de martensita. Os contornos de grão são revelados e a austenita retida está presente, mas não é revelada pelo ataque e aumento usados. Nital 10 % (pré-ataque, 30 segundos) + Beraha II (20 segundos). Dureza: 65 HRC (seção transversal). Aumento: 1000X (seção transversal).	86
Figura 5.9 - Difrátograma do aço ferramenta D2 austenitizado a 1080 °C e resfriado em óleo. Em adição aos picos da martensita, são identificados picos da austenita residual e dos carbonetos M_7C_3	87
Figura 5.10 - Difrátograma para o aço D2 austenitizado a 1080°C, resfriado em óleo e duplo revenido a 540°C.....	88

Figura 5.11 - Aço ferramenta D2 austenitizado a 1080 °C, resfriado em óleo e duplo revenido a 540°C. Martensita revenida e carbonetos M_7C_3 . Ataque químico: Nital 3% (20 segundos) + Beraha III (10 segundos). Dureza: 58 HRC (seção transversal). Aumento: 1000X (seção longitudinal).....	88
Figura 5.12 - Aço H13 austenitizado a 1020°C, resfriado em óleo e duplo revenido a 600°C. Martensita revenida e pequenos carbonetos globulares. Picrato de sódio (pré-ataque, 6 minutos) + Beraha I (10 segundos). Dureza: 47 HRC (seção transversal). Aumento: 1000X (seção longitudinal).....	89
Figura 5.13 - Difratoograma para o aço H13 austenitizado a 1020°C, resfriado em óleo e duplo revenido a 600°C.	89
Figura 5.14 - Taxa de desgaste em função da distância deslizada. Verifica-se que para os dois materiais a taxa de desgaste tende a se estabilizar somente após uma distância percorrida de aproximadamente 195 m (30 minutos) de ensaio.....	90
Figura 5.15 - Linearização dos parâmetros dos ensaios de microabrasão para determinação dos coeficientes de desgaste dos aços H13 e D2.	91
Figura 5.16 - Superfície de desgaste do aço ferramenta H13 após ensaio de microabrasão. Condições de ensaio: concentração de SiC na lama abrasiva de 0,75 g.cm ⁻³ (fração volumétrica de SiC de 0,189, aproximadamente), força normal de 0,26 N, distância deslizada de 195 m. Região central da cratera de desgaste.....	92
Figura 5.17 - Superfície de desgaste do aço ferramenta D2 após ensaio de microabrasão. Condições de ensaio: concentração de SiC na lama abrasiva de 0,75 g.cm ⁻³ (fração volumétrica de SiC de 0,189, aproximadamente), força normal de 0,29 N, distância deslizada de 195 m. Região central da cratera de desgaste.....	92
Figura 5.18 - Difratoograma de raios X dos aços ferramenta D2 (a) e H13 (b) nitretados com 5% de N ₂ , a 520 °C, por diferentes tempos.....	93
Figura 5.19 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço ferramenta H13 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 5% de N ₂ na mistura gasosa.....	95
Figura 5.20 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço ferramenta D2 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 5% de N ₂ na mistura gasosa.....	97
Figura 5.21 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço H13 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 10% de N ₂ na mistura gasosa.....	100
Figura 5.22 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço ferramenta D2 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 10% de N ₂ na mistura gasosa.....	103
Figura 5.23 - Detalhes da camada nitretada do aço ferramenta D2, obtida após nitretação a 520°C, por 1 hora, com 20% de N ₂	104
Figura 5.24 - Camada nitretada do aço ferramenta D2, obtida após nitretação a 520°C, por 1 hora, com 20% de N ₂ na mistura gasosa. Ataque químico: Beraha I (20 segundos).....	104
Figura 5.25 - Detalhes da camada nitretada do aço H13 nitretado a 520°C, com 20% de N ₂ na mistura gasosa, por 1 hora.	105

Figura 5.26 - Detalhes da camada nitretada do aço <i>H13</i> nitretado a 520°C, com 20% de N_2 na mistura gasosa, por 6 horas.....	106
Figura 5.27 - Curvas <i>potencial início de formação de camada branca</i> levantadas experimentalmente para: (a) aço <i>H13</i> e (b) aço <i>D2</i>	107
Figura 5.28 - Variação da dureza no topo da camada nitretada com o tempo de nitretação, para tratamentos realizados com 5% de N_2 , a 520°C.....	108
Figura 5.29 - Indentações <i>Vickers</i> no topo das camadas nitretadas (matriz nitretada e região dos antigos carbonetos). Carga de ensaio: 50 mN. (a) Aço <i>D2</i> nitretado por 42 minutos e (b) aço <i>D2</i> nitretado por 6 horas.....	109
Figura 5.30 - Perfis de dureza das camadas nitretadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 5% de N_2 na mistura gasosa, para o aço ferramenta <i>H13</i>	110
Figura 5.31 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 5% de N_2 na mistura gasosa, para o aço ferramenta <i>D2</i>	111
Figura 5.32 - Dureza do topo da camada nitretada do aço ferramenta <i>D2</i> (nitretado por 42 minutos, 52 °C, 5 % N_2) em função da carga aplicada: (a) 50 mN e (b) 300 mN.....	113
Figura 5.33 - Variação da dureza no topo da camada nitretada com o tempo de nitretação, para tratamentos realizados com 10% de N_2 a 520°C.....	114
Figura 5.34 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 10 % de N_2 na mistura gasosa, para o aço ferramenta <i>H13</i>	115
Figura 5.35 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 10 % de N_2 na mistura gasosa, para o aço ferramenta <i>D2</i>	116
Figura 5.36 - Variação da dureza no topo da camada nitretada com o tempo de nitretação, para tratamentos realizados com 20% de N_2 , a 520°C.....	117
Figura 5.37 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 20% de N_2 na mistura gasosa, para o aço ferramenta <i>H13</i>	118
Figura 5.38 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 20% de N_2 na mistura gasosa, para o aço ferramenta <i>D2</i>	118
Figura 5.39 - Variação do volume total de desgaste dos revestimentos da série <i>TiN/aço H13</i> nitretado com 5% de N_2 , a 520 °C.....	119
Figura 5.40 - Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos <i>dúplex TiN/substratos de H13</i> nitretados com 5% N_2 , a 520°C, por tempos de 42 min, 3 horas, 6 horas e 11 horas.....	120
Figura 5.41 - Perfis de dureza das camadas nitretadas dos revestimentos <i>dúplex TiN/H13</i> nitretado por tempos de 42 min., 3, 6 e 11 horas	123
Figura 5.42 - Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos <i>TiN/H13</i> nitretado por 3 horas e <i>TiN/H13</i> nitretado por 6 horas: (a) Pequenas distâncias de deslizamento (calotas com aproximadamente 4-6 mm de profundidade); (b) grandes distâncias de deslizamento (calotas com aproximadamente 10-14 mm de profundidade).	124

Figura 5.43 - Variação da capacidade de suportar carregamento das camadas nitretadas (dos revestimentos dúplex <i>TiN/substratos de H13 nitretados com 5% N₂, a 520 °C, por tempos de 42 min, 3, 6 e 11 horas</i>) com a profundidade.....	125
Figura 5.44 - Superfície de desgaste do revestimento <i>TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5% N₂</i> , após ensaio de microabrasão. Filme desgastado (região compreendida entre a calota externa - superfície do filme que não sofreu desgaste - e a calota interna - interface filme desgastado e substrato desgastado) . Condições de ensaio: distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de <i>SiC</i> » 4,5 mm; fração volumétrica aproximada de 0,189; carga de ensaio de 0,27 N.....	126
Figura 5.45 - Detalhes das superfícies desgastadas do revestimento dúplex <i>TiN/H13 nitretado por 6 horas, com 5% de N₂</i> , após ensaio de microabrasão. Fração volumétrica de <i>SiC</i> de 0,189 e carga aplicada de 0,27 N	127
Figura 5.46 - Superfície desgastada da camada nitretada do revestimento <i>TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5%N₂, 520°C</i> . Distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de <i>SiC</i> » 4,5 mm; fração volumétrica de <i>SiC</i> de aproximadamente 0,189; carga de ensaio de 0,27N.....	128
Figura 5.47 - Superfície desgastada do substrato do revestimento <i>TiN/H13 não nitretado</i> . Distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de <i>SiC</i> » 4,5 mm; fração volumétrica de <i>SiC</i> de aproximadamente 0,189; carga de ensaio de 0,27 N.....	128
Figura 5.48 - Variação do volume de desgaste dos revestimentos <i>TiN/D2 nitretado por tempos variáveis, 5% N₂, a 520°C</i> , em função da distância deslizada	129
Figura 5.49 - Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas produzidas no aço D2 em função do tempo de nitretação.....	130
Figura 5.50 - Detalhes dos perfis de dureza das camadas nitretadas dos revestimentos da série <i>TiN/D2 nitretado com 5% de N₂, a 520 °C, por tempos de 42 min., 3 e 6 horas</i>	133
Figura 5.51 - Variação da capacidade de suportar carregamento das camadas nitretadas (dos revestimentos dúplex <i>TiN/substratos de D2 nitretados com 5% N₂, a 520 °C, por tempos de 42 min, 3 e 6 horas</i>) com a profundidade.....	134
Figura 5.52 - Comparação entre o volume de desgaste do aço ferramenta D2 não revestido com os de revestimentos depositados sobre camadas nitretadas com camada branca.	135
Figura 5.53 - Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos dúplex <i>TiN/D2 nitretado por 1 h e com 20%N₂; TiN/D2 nitretado por 11 h e com 5% de N₂; e TiN/H13 nitretado por 3 h e com 20% de N₂</i>	136
Figura 5.54 - Superfície desgastada da camada nitretada do revestimento dúplex <i>TiN/H13 nitretado por 3 horas, 20%N₂, 520°C</i> . Distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de <i>SiC</i> » 4,5 mm; fração volumétrica de <i>SiC</i> de 0,189 e carga de ensaio de 0,27 N	138
Figura 5.55 - Detalhes da camada nitretada do revestimento dúplex <i>TiN/H13 nitretado por 6 horas, a 520°C, com 20%N₂</i> , antes da deposição da camada de <i>TiN</i>	139

Figura 5.56 - Detalhes da camada nitretada do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado por 6 horas, a 520°C, com 20%N₂</i> , após a deposição da camada de <i>TiN</i> . Nota-se que a parte superior da camada branca se decompõe numa camada de estrutura diferente da camada branca.....	139
Figura 5.57 - Perfis de dureza da camada nitretada do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado com 20%N₂, por 6 horas, a 520 °C</i> , antes e após a deposição da camada de <i>TiN</i>	140
Figura 5.58 - Detalhes da camada nitretada do revestimento <i>dúplex TiN/D2 nitretado por 6 horas, 20% de N₂</i> , antes da deposição da camada de <i>TiN</i>	141
Figura 5.59 - Detalhes da camada nitretada do revestimento <i>dúplex TiN/D2 nitretado por 6h, 20% de N₂</i> , após a deposição da camada de <i>TiN</i> . Nota-se que a parte superior da camada branca se decompõe numa camada de estrutura diferente da camada branca.....	141
Figura 5.60 - Superfície do revestimento <i>TiN/aço H13</i> após ensaios de indentação estáticos <i>Rockwell</i> com cargas de 15 a 250 kgf.....	143
Figura 5.61 - Superfície do revestimento <i>TiN/aço D2</i> após ensaios de indentação estáticos <i>Rockwell</i> com cargas de 15 a 250 kgf.....	144
Figura 5.62 - Interface <i>camada de TiN/aço H13</i> após ensaio de indentação estático <i>Rockwell</i> com carga de 150kgf.....	147
Figura 5.63 - Superfície do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado por 42 min, 5% de N₂</i> , após ensaios estáticos de indentação <i>Rockwell</i> com cargas de 15 a 250 kgf.....	149
Figura 5.64 - Superfície do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado por 11 horas</i> após ensaios de indentação <i>Rockwell</i> com cargas de 15 kgf a 250 kgf.....	150
Figura 5.65 - Detalhes da interface <i>camada de TiN/camada nitretada</i> do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado por 11 h, 5% de N₂</i> após ensaio de indentação estático <i>Rockwell</i> com carga de 150 kgf.....	152
Figura 5.66 - Superfície do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado por 3 horas, 10% N₂</i> , após ensaios de indentação <i>Rockwell</i> com cargas de 15 kgf a 250 kgf.....	154
Figura 5.67 - Superfície do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado por 6 horas, 20% N₂</i> , após ensaios de indentação <i>Rockwell</i> com cargas de 15 kgf a 250 kgf.....	158
Figura 5.68 - Detalhes da interface <i>camada de TiN/camada nitretada</i> do revestimento <i>dúplex TiN/H13 nitretado por 6 h, 20% de N₂</i> após ensaio de indentação estático <i>Rockwell</i> com carga de 150 kgf.....	159
Figura 5.69 - Superfície do revestimento <i>dúplex TiN/D2 nitretado por 6 horas, 20% N₂</i> , após ensaios de indentação <i>Rockwell</i> com cargas de 15 kgf a 250 kgf.....	162
Figura 5.70 - Superfície do revestimento <i>dúplex TiN/D2 nitretado por 3 horas, 10% N₂</i> , após ensaios de indentação <i>Rockwell</i> com cargas de 15 kgf a 250 kgf.....	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Fases presentes no sistema <i>Fe-N</i> e solubilidade máxima do nitrogênio a 500°C (Jack e Jack, 1973).....	18
Tabela 3.2 – Alguns carbonetos presentes no sistema ternário <i>Fe-C-Cr</i> (Kuo, 1953)....	20
Tabela 3.3 - Coeficientes de difusão do nitrogênio no <i>Fe-a</i> e nos nitretos de ferro, a 530 °C (Rozendaal et al., 1983; Somers e Mittemeijer, 1995).....	23
Tabela 4.1 - Composição química (em %-massa) dos aços <i>D2</i> e <i>H13</i>	52
Tabela 4.2 - Condições de austenitização dos aços ferramenta <i>H13</i> e <i>D2</i>	53
Tabela 4.3 - Condições de revenimento dos aços ferramenta <i>H13</i> e <i>D2</i>	53
Tabela 4.4 - Parâmetros utilizados na nitretação das amostras (<i>NPT-UMC</i>).....	57
Tabela 4.5 - Parâmetros utilizados na nitretação das amostras (<i>EESC-USP</i>).....	57
Tabela 4.6 - Parâmetros empregados na deposição dos revestimentos de <i>TiN</i>	60
Tabela 4.7 - Identificação dos revestimentos de experimentos <i>PVD</i> obtidos usando tempo de deposição de 100 minutos conforme Tabela 4.6	60
Tabela 4.8 - Identificação dos revestimentos de experimentos <i>PVD</i> obtidos usando tempo deposição de 70 minutos conforme Tabela 4.5.....	60
Tabela 4.9 - Resultados de ensaio de microabrasão (amostra <i>TiN/H13 nitretado com 5% De N₂, por 6 horas</i>).	69
Tabela 4.10 - Exemplo do procedimento adotado de análise dos resultados de microabrasão.....	71
Tabela 4.11 - Condições de indentação usadas.....	72
Tabela 5.1 – Dureza da matriz e dos antigos carbonetos dos aços ferramentas <i>D2</i> nitretados.	109
Tabela 5.2 – Espessura das camadas nitretadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520°C, com 5% de <i>N₂</i> na mistura gasosa, para os aços ferramenta <i>H13</i> e <i>D2</i>	112
Tabela 5.3 - Comparação entre os coeficientes de desgaste dos filmes de <i>TiN</i> , entre os coeficientes de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos <i>TiN/H13 nitretado por tempos de 42 min., 3, 6 e 11 horas, com 5% de N₂, a 520°C</i>	121
Tabela 5.4 - Dureza dos revestimentos <i>TiN/H13 nitretado com 5% de N₂, a 520 °C por diferentes tempos</i> ,.....	122
Tabela 5.5 - Influência da dureza e da espessura da camada nitretada sobre a resistência ao desgaste microabrasivo de revestimentos de <i>TiN/substratos de aço H13 nitretados com 5%N₂, a 520°C, por tempos de 42 min, 3, 6, e 11 horas</i>	125
Tabela 5.6 - Comparação entre os coeficientes de desgaste dos revestimentos dúplex da série <i>TiN/D2 nitretado por tempos de 42 min., 3, e 6 horas, com 5%N₂, a 520°C</i>	131
Tabela 5.7 - Dureza dos revestimentos dúplex <i>TiN/D2 nitretado com 5% de N₂, a 520°C, por tempos de 42 min., 3 e 6 horas</i>	132
Tabela 5.8 - Coeficientes de desgaste de revestimentos dúplex de interface com camada branca.....	137
Tabela 5.9 - Propriedades elásticas dos revestimentos <i>TiN/H13 não nitretado e TiN/D2 não nitretado</i>	142

Tabela 5.10 - Influência da capacidade de suportar carregamento do substrato sobre a aderência dos revestimentos <i>TiN/PVD</i>	145
Tabela 5.11 – Aderência dos revestimentos <i>dúplex TiN/substratos de H13 nitretados a 520 °C com 5% de N₂ por tempos de 42 min, 3, 6 e 11 horas</i>	151
Tabela 5.12 - Comparação entre os revestimentos <i>TiN/ H13 nitretado por 3 horas, 10% N₂ e TiN/ H13 nitretado por 6 horas, 5% N₂</i>	155
Tabela 5.13 - Aderência dos revestimentos <i>dúplex TiN/substratos de D2 nitretados a 520 °C com 5% de N₂ por tempos de 42 min, 3, e 6 horas</i>	156
Tabela 5.14 - Aderência dos revestimentos <i>dúplex TiN/substratos de H13 nitretados a 520 °C com 20% de N₂ por tempos de 1, 3 e 6 horas</i>	160
Tabela 5.15 - Aderência dos revestimentos <i>dúplex TiN/substratos de D2 nitretados acima da curva potencial início de formação de camada branca</i>	161

1 - INTRODUÇÃO

Desde meados da década de 1970, os revestimentos duros de nitreto de titânio (*TiN*), produzidos por *deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD)*, vêm sendo uma solução para a melhoria do desempenho tribológico de ferramentas de corte (**Vogel e Bergmann, 1986; Randhawa, 1986**).

No decorrer das décadas de 1970 e 1980, o controle e a otimização dos principais parâmetros de deposição *PAPVD* permitiram a produção de camadas de *TiN* mais compactas, menos porosas e com espessura mais uniforme (**Bunshah e Raghuram, 1972; Thornton, 1977; Sundgren e Hentzell, 1986**). Grandes progressos na melhoria da aderência dos revestimentos também foram alcançados com a inclusão de etapas de limpeza dos substratos nos processos industriais (**Mirtich, 1981; Mattox, 1982; Suri et al., 1979, Mattox e Rebarachi, 1968**).

Na usinagem em alta velocidade ou com corte intermitente, no entanto, as ferramentas de corte revestidas continuam a apresentar altas taxas de desgaste (**Knotek et al., 1993**). A principal causa do fim de vida dessas ferramentas não está associada ao desgaste abrasivo dos revestimentos por si só, mas a falhas adesivas na interface camada de *TiN*/substrato, em regiões próximas ao gume das ferramentas e à saída do cavaco (**Trent, 1988; Almond, 1984; Kramer, 1983; Arnell, 1990**).

Em geral, as camadas de *TiN* aplicadas em ferramentas de corte têm espessura de 2 a 8 μm , dureza na faixa de 2000-2500 HV e uma razão *H/E* (relação entre dureza e módulo de elasticidade) de aproximadamente 0,06 (**Leyland e Matthews, 2000; Sun et al., 1995**). São sempre aplicadas em substratos de dureza sensivelmente menor; por exemplo, em aços rápidos com 800-900 HV e razão *H/E* de aproximadamente 0,04. Nas ferramentas de corte, portanto, ocorre uma transição abrupta dessas propriedades na interface revestimento/substrato, a partir de onde geralmente iniciam as falhas.

O desenvolvimento de novos tipos de substratos com propriedades compatíveis com as das camadas de *TiN* torna-se uma necessidade para tais aplicações. O uso de substratos de alta dureza não é uma solução para resolver a falta de compatibilidade existente. Substituições realizadas desse modo podem resultar em revestimentos com uma melhor aderência, mas a tenacidade da ferramenta de corte pode ser comprometida (**Leyland e Matthews, 1998**).

Uma boa opção para aproximar as propriedades do substrato e da camada de *TiN*, sem causar prejuízo à tenacidade das ferramentas, é modificar as propriedades do substrato, somente em regiões próximas à interface com o revestimento (Sun et al., 1995).

1.2 - Revestimentos dúplex obtidos por nitretação a plasma e PAPVD

Sabe-se que a nitretação de aços-ferramenta resulta em camadas que apresentam propriedades intermediárias entre o núcleo do aço não nitretado e o revestimento de *TiN*. Em razão da facilidade de controle dos parâmetros de tratamento e da grande reprodutibilidade microestrutural, a nitretação a plasma torna-se, portanto, uma ótima alternativa para aumentar a aderência dos revestimentos de *TiN*.

No ano de 1982, foi feita por um grupo de pesquisadores finlandeses a primeira tentativa de deposição de *TiN* sobre aços ferramenta nitretados (Sirvio e Sulonen, 1982; Korhonen e Sirvio, 1982). As peças nitretadas e revestidas (revestimentos dúplex) apresentaram nos ensaios de desgaste, no entanto, desempenho inferior às peças não nitretadas e revestidas. Anos depois, Matthews (Matthews, 1985) repetiu experimentos similares e verificou que os revestimentos dúplex apresentavam bons resultados nos ensaios de abrasão desde que o pré-tratamento de nitretação fosse conduzido com pouco nitrogênio na mistura de gás. Assim como o grupo precedente, Matthews usou um equipamento que permitiu realizar em sequência ambos os tratamentos superficiais, ou seja, nitretação a plasma seguida de PAPVD (*tratamento dúplex*). Matthews conclui seu trabalho indicando o potencial de implantação industrial dessa “técnica híbrida”, logo que se conseguisse a otimização dos parâmetros do pré-tratamento de nitretação. Desde então, isso tem motivado o interesse de vários centros de pesquisa no desenvolvimento dos tratamentos dúplex (Milic et al., 1988; Kadleč et al., 1990; Zlatanovic et al., 1990; Leyland et al., 1991).

Apesar dos esforços feitos, na maioria das vezes as ferramentas com revestimentos dúplex apresentam resistência ao desgaste menor até do que aquelas que não foram revestidas. Já no início dos anos de 1990, a falta de compatibilidade entre os dois tratamentos superficiais é reconhecidamente associada não só a uma *camada preta* formada na interface revestimento-substrato nitretado como também à presença de precipitados em contornos de grão da austenita prévia (Navinsek et al., 1991; Sun e Bell, 1991; D’Haen et al., 1993). Essa intercamada, localizada entre o revestimento de *TiN* e o substrato, apresenta uma baixa razão

H/E, sendo pouco aderida tanto à camada de *TiN* como à camada branca sobre a qual ela se forma. Para evitar a decomposição da camada branca nessa camada durante processo de revestimento, foram propostos vários procedimentos, como remoção dela por retífica, diminuição da temperatura de deposição dos revestimentos, entre outros (**Sun e Bell, 1991**). Esses procedimentos na maioria das vezes se mostraram ineficientes, resultando em revestimentos dúplex de propriedades inferiores. Alguns pesquisadores também argumentam que etapas intermediárias podem encarecer o processo.

Uma alternativa é apresentada por Dingremont e colaboradores (**1993**): como o problema de aderência está associado à camada branca, por quê não evitá-la durante o pré-tratamento de nitretação a plasma? A partir de então, pode-se notar que a nitretação realizada com misturas de gás com pouco nitrogênio e por curtos tempos tornou-se a prática mais utilizada para atingir tal propósito. A formação de camada branca pode ser evitada com esse procedimento na maioria dos aços nitretados, melhorando, com isso, a aderência dos revestimentos (**Höck et al., 1995; Hüchel et al., 1995; Dingremont et al., 1995**).

Nos últimos anos, nota-se um desenvolvimento crescente de reatores que permitem realizar não só a nitretação como também o revestimento *PAPVD*. No entanto, os trabalhos continuam restritos a centros de pesquisas e a técnica híbrida ainda não chegou a ser aplicada em escala industrial (**Van Stappen et al., 1993; Leyland e Matthews, 1998; Vetter et al., 1999**). Na América Latina, à exceção do trabalho pioneiro de Perillo (**1998**) e de um realizado recentemente por Batista (**2001**), há poucos trabalhos dirigidos ao desenvolvimento dessa tecnologia.

Na maioria dos trabalhos, percebe-se que ainda não estão bem definidas as condições ótimas do pré-tratamento de nitretação para diversos tipos de aço, como quantidade de nitrogênio na mistura de gás, tempo e temperatura de nitretação. A confusão existente se deve ao fato de que os mecanismos de nitretação, as condições ótimas de nitretação para cada aço e os mecanismos responsáveis pela melhoria da aderência e da resistência ao desgaste dos revestimentos dúplex sejam pouco entendidos.

2 - OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo principal contribuir para o conhecimento da melhoria da aderência e da resistência ao desgaste microabrasivo de revestimentos dúplex, obtidos por nitretação a plasma e *PAPVD-TiN*, em substratos de aços ferramenta *AISI H13* e *AISI D2*.

Propõe-se avaliar o efeito da microestrutura da camada nitretada sobre a aderência dos filmes de *TiN*, bem como sobre a resistência ao desgaste microabrasivo dos materiais revestidos. Para os dois substratos de aços ferramenta, foram definidos parâmetros de nitretação (*tempo de nitretação e % de nitrogênio na mistura de gás*) que permitem aumentar a resistência ao desgaste microabrasivo e a aderência das camadas de *TiN* e analisados os principais fatores responsáveis por essa melhoria.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Histórico dos processos assistidos por plasma

Os primeiros revestimentos metálicos foram produzidos já no final do século XIX por *vaporização a vácuo* (Mattox, 2002). Essa técnica constitui a base das técnicas denominadas *PVD*. Nos processos *PVD* (inglês: *Physical Vapor Deposition*; *deposição física na fase vapor*) são utilizados meios físicos para obter diretamente do alvo o material de revestimento. Cabe destacar que a diferença entre as técnicas *PVD* e *CVD* (inglês: *Chemical Vapor Deposition*; *deposição química na fase vapor*) está fundamentalmente no mecanismo de geração e transporte do vapor (material de revestimento) e na forma que a seguir esse vapor é depositado sobre o substrato (Pierson, 1987).

A *nitretação a gás* foi desenvolvida nas primeiras décadas do século XX para o endurecimento da superfície de ligas ferrosas (Fry, 1929). O potencial de aplicação de descargas luminosas (plasma) como fonte de energia para o endurecimento de ligas ferrosas provavelmente foi reconhecido pela primeira vez por Bason (Bason, 1928). Este pesquisador observou que anéis coletores de motores elétricos usados para o acionamento de bombas a vácuo eram bombardeados por íons de nitrogênio, o que resultava na sua nitretação. A técnica,

que ficaria conhecida como *nitretação em descarga luminosa* ou *nitretação assistida por íons*, seria desenvolvida e patenteada em 1932 por Berghaus (**Edenhofer, 1974(a)**). Portanto, a nitretação iônica (ou nitretação a plasma) pode ser considerada a primeira técnica a plasma usada para a modificação da superfície de materiais. Embora Berghaus tenha tentado cerca de 30 anos comercializar a sua técnica, ele não chegou a vê-la aplicada em escala industrial. Os transistores que permitem gerar campos elétricos c.a., e que possibilitaram o controle e a manutenção da descarga luminosa por longos períodos de tempo, foram inventados no final da década de 1950 e comercializados somente na década seguinte (**Edenhofer, 1974(a)**).

No início do século XX foram registrados avanços em várias técnicas de tratamento de superfície. Em 1925 foi desenvolvida a *eletrodeposição de níquel-cromo*, que atingiu o seu auge com a produção industrial de revestimentos decorativos e protetores, o que continua até a data presente (**Lieberman e Lichtenberg, 1994**). A partir de 1910 estabeleceu-se comercialmente a técnica de revestimentos de metais por *aspersão térmica*, utilizando-se uma chama de oxiacetileno, a qual deu origem em meados da década de 1950 à técnica de *aspersão a plasma* (“*plasma spray*”). Esses desenvolvimentos, relativamente isolados, foram intensificados pouco depois da *Segunda Grande Guerra Mundial* quando começou a produção de revestimentos em escala industrial, utilizando principalmente a técnica de *vaporização a vácuo* que permitiu a produção de diferentes revestimentos com propriedades bem definidas (**Pierson, 1987**).

Independentemente das técnicas mencionadas, a partir da metade do século XX começaram as pesquisas para o desenvolvimento de reatores de fusão nuclear, baseados no confinamento magnético de plasmas de alta temperatura. Essas atividades deram um grande avanço para o conhecimento da física de plasmas e, como resultado, suas aplicações tecnológicas (**Chapman, 1980**).

No início da década de 1960, Mattox (**Mattox, 1964**) introduz em escala industrial o processo PVD “*ion plating*”, que é baseado no uso do plasma na técnica clássica de *vaporização a vácuo*. Assim, se inicia a utilização industrial de plasmas em processos de modificação de superfície de materiais. As aplicações se concentraram na produção de circuitos integrados e de diversos dispositivos de uso na microeletrônica. A força motora que permitiu o rápido crescimento da indústria eletrônica nas últimas décadas foi precisamente a utilização de plasmas nos processos de fabricação a partir dessa época.

Isso fez com que a partir da década de 1970 rapidamente ocorresse a incorporação de plasmas não só às técnicas clássicas *PVD* como também às de *CVD*, com excelentes resultados no que diz respeito à qualidade e à variedade dos revestimentos produzidos (**Bunshah e Raghuram, 1972; Thornton, 1977; Sundgren e Hentzell, 1986**). A partir de então essas técnicas passam a ser denominadas *PVD e CVD “assistidas por plasma”* ou *PAPVD e PACVD* (inglês: *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition e Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*, respectivamente).

As técnicas nas quais se incorporam plasmas vêm substituindo gradativamente as técnicas convencionais em grande parte do campo de tratamentos superficiais. Prevê-se que o seu campo de aplicação industrial cresça e se diversifique significativamente no futuro, juntamente com outras técnicas de modificação superficial baseadas em “*lasers*”, feixes de elétrons e íons (**Spalvins, 1989**).

3.2. - Plasmas usados em processamento de materiais

Para compreender as vantagens resultantes da incorporação de plasmas aos tratamentos superficiais convencionais, é necessário definir o que são os plasmas propriamente ditos e quais são as suas principais características.

Plasma é uma classe particular de gás ionizado. O termo plasma (do grego *πλάσμα*, *modelado* ou *aquilo que se ajusta*) foi usado pela primeira vez por Tonks e Langmuir (**1929**) para descrever descargas elétricas em gases geradas na faixa de descargas luminosas (descargas “*glow*”). Por ocasião de estudos que visavam prolongar a vida útil de filamentos de tungstênio em lâmpadas a vácuo, eles “inventaram” esse termo: assim como nos vasos sanguíneos a circulação *de glóbulos vermelhos e glóbulos brancos* se dá através do *plasma sanguíneo*, em tubos sob vácuo o transporte de *elétrons e íons* pode ser facilitado quando o gás rarefeito se encontra parcial ou totalmente ionizado (no estado plasma).

Os plasmas de interesse para o processamento de materiais são formados e mantidos por campos elétricos com corrente alternada (c.a) ou contínua (c.c). No caso dos campos c.a, as frequências típicas vão de 100 kHz a 13,56 MHz na faixa de r.f, podendo chegar a 2,45 GHz na faixa de microondas (**Chapman, 1980**). Nestes tipos de plasma, a transferência de energia de elétrons a partículas pesadas (íon, átomo, molécula) via colisões elásticas é muito

lenta devido à grande diferença de massa. Com isso, a uma baixa pressão (baixa frequência de colisões) os elétrons podem acumular energia tal, que na colisão dos mesmos com partículas pesadas são produzidas ionização e excitação. Desta forma, é possível produzir espécies muito reativas (radicais, átomos) que participam das reações químicas e interagem com as superfícies do sólido. Isso explica o crescente uso de plasmas em uma grande quantidade de tratamentos superficiais.

A condição para que um gás possa ser definido como *plasma* é que suas espécies carregadas eletricamente tenham um *comportamento coletivo*. Nessa condição, a concentração de cargas positivas é praticamente igual à de cargas negativas; portanto, o gás é eletricamente neutro (**Chapman, 1980**). Entende-se por *comportamento coletivo* à capacidade das cargas livres de se distribuir espacialmente e de produzir uma perturbação eletrostática no gás, de maneira que o plasma é isolado desta perturbação e a sua condição neutra é preservada. Por exemplo, se se aproxima do plasma um corpo carregado negativamente, é produzido um fluxo de íons positivos em direção a esse corpo e um fluxo de elétrons em direção contrária – as duas regiões de carga espacial (positiva e negativa) são denominadas “bainhas”. Com isso, gera-se uma bainha em torno do cátodo com carga espacial positiva que, juntamente com a bainha anódica, anula a perturbação eletrostática; assim, a neutralidade elétrica do plasma é mantida.

Cabe ressaltar que em decorrência de obter-se uma carga total positiva na bainha catódica, o gás ionizado nela não satisfaz a definição de “plasma”. Este efeito permite gerar um bombardeio de íons positivos sobre o corpo (substrato), quando aplicado a ele um potencial negativo em relação ao plasma.

3.3 - Nitretação assistida por plasma

As técnicas assistidas por plasma, bem como os processos envolvidos, podem ser mais bem entendidos quando se conhece o princípio básico de funcionamento dos equipamentos. A *Figura 3.1* representa esquematicamente um reator típico usado na geração de plasma para o tratamento termoquímico de nitretação.

Para o tratamento termoquímico de nitretação, o reator deve ser constituído por um sistema de vácuo, um gerador e uma câmara de vácuo (**Grün e Günther, 1991**).

O reator deve conter:

- saídas para medidas de pressão, temperatura e outras variáveis para o controle do processo;
- entradas para os gases de tratamento;
- dois eletrodos (o catodo é o porta – amostras ou a amostra a ser tratada);
- bomba de vácuo.

No interior da câmara, os níveis de pressão devem atingir aproximadamente 10^{-2} torr (1 Pa). O controle de vazão dos gases pode ser feito através de válvulas externas.

A fonte de potência deve ter uma saída c.a., com d.d.p. máxima de aproximadamente 1.500V e uma corrente capaz de fornecer energia às peças de tal forma a aquecê-las em temperaturas entre 300 e 600 °C (Grün e Günther, 1991).

Inicialmente, produz-se vácuo no reator de aproximadamente 1 Pa, aplica-se uma diferença de potencial de 400 a 1.200 V entre os eletrodos, e então se introduz o gás de tratamento.

Figura 3.1 – Representação esquemática de um reator típico usado no tratamento termoquímico de nitretação a plasma.

3.3.1 - Descargas luminosas

Os processos de colisão entre as partículas do gás dissociam as moléculas, excitando e ionizando átomos e moléculas. Para que haja esse estágio inicial de ionização, são necessárias uma baixa pressão do gás e a aplicação de uma d.d.p de no mínimo 300 V entre os dois eletrodos contidos na câmara que deve estar hermeticamente fechada. Com isso, novas cargas são continuamente produzidas através de reações de ionização e excitação. Por exemplo, se o gás de tratamento for uma mistura de nitrogênio e hidrogênio:

onde N_2 , N_2^+ , H_2 e H_2^+ correspondem a molécula de nitrogênio, íon de nitrogênio, molécula de hidrogênio e íon de hidrogênio, respectivamente. As espécies N_2^* e H_2^* representam as moléculas de nitrogênio e hidrogênio nos seus estados excitados.

Por causa da produção de cargas elétricas, é gerada uma corrente elétrica que varia com a d.d.p. entre eletrodos. Para o caso de um plasma de argônio, na *Figura 2.2* são mostradas as características da curva *tensão X densidade de corrente* para os diferentes tipos de descarga.

Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao anodo e os íons positivos, ao catodo.

Os íons de argônio, gerados através de excitações e ionizações de moléculas e átomos do gás, produzem a *descarga luminosa* (descarga “glow”) (**Edenhofer, 1974**).

A densidade de corrente elétrica é extremamente baixa nas regiões A-B (faixa do tubo contador Geiger), B-C (descarga Townsend), C-D e D-F.

As descargas luminosas normais ocorrem na região de descarga luminosa estável, denominada *E-F* na *Figura 3.2*, e podem ser mantidas com baixas energias e densidades de

correntes fracas. Essas descargas podem ser utilizadas em lâmpadas ou em tubos fluorescentes para iluminação industrial ou mesmo residencial.

Os processos de modificação de superfície, no entanto, estão associados a uma corrente elétrica de alta densidade e são realizados na região de descarga luminosa anômala de alta densidade de corrente (denominada no gráfico F-G). Nota-se que na região de descarga anômala a relação linear existente entre a tensão e a densidade de corrente elétrica favorece o controle sobre esses dois importantes parâmetros.

Figura 3.2 - Curva tensão X densidade de corrente elétrica, destacando a região de descarga propícia em que se trabalha na nitretação a plasma (**Edenhofer, 1974(a)**).

Na região de descarga anômala, há a formação de zonas luminosas e escuras, caracterizadas por parâmetros elétricos distintos (potencial elétrico, densidade de cargas e corrente), *Figura 3.3*. Entre o catodo e a luminescência catódica, o espaço escuro existente é a bainha catódica (*Seção 3.2, página 7*). A bainha catódica possui uma baixa concentração de cargas devido a baixa taxa de colisão entre as partículas do gás.

A espessura da bainha catódica representa o livre caminho médio para a formação de íons capazes de manter a descarga luminosa e é determinada pela pressão, temperatura e tipo

do gás. Leyland e colaboradores (**Leyland et al., 1990**) mostram que a espessura da bainha catódica (grau de ionização do plasma) é uma variável de processo que exerce uma influência muito importante sobre o crescimento da camada nitretada. A bainha catódica e o catodo, juntamente com a luminescência negativa, são responsáveis pela queda de tensão aplicada entre os eletrodos. É na bainha catódica - interface plasma/superfície do catodo - onde ocorrem os principais fenômenos como transferência de carga, produção de elétrons secundários, excitações e ionizações, responsáveis pela geração do nitrogênio atômico.

Figura 3.3 – (a) Aspecto do plasma durante a descarga luminosa anômala e (b) queda de tensão na região do catodo (**Edenhofer, 1974(a)**).

3.3.2 - Técnica do Plasma Pulsado

O grande obstáculo que dificultou a implantação da nitretação a plasma em escala industrial, nas décadas de 1930 a 1960, estava relacionado com a dificuldade no controle da descarga luminosa anômala. Os sistemas c.c. usados para geração de potência nos antigos reatores eram muito limitados e não permitiam a manutenção da descarga luminosa por muito tempo. Muitas peças eram danificadas devido à abertura de arcos elétricos. Como se vê na *Figura 3.2*, a região de geração de arcos elétricos (região G-H) segue a região de descarga anômala; portanto, a abertura de arcos elétricos, que pode superaquecer localmente algumas partes das peças, danificando-as, é de grande probabilidade.

Esses inconvenientes foram eliminados na década de 1960 com a utilização de sistemas eletrônicos (geradores c.a.), frequências típicas de *100 a 10.000 Hz*, capazes de interromper a descarga luminosa por períodos muito curtos de tempo, tornando-a estável (**Edenhofer, 1974**). O uso de geradores c.a. previne a abertura de arcos, possibilitando a manutenção de uma descarga luminosa de alta densidade de corrente.

A tensão pulsada deve apresentar as seguintes características (**Grün e Günther, 1991**):

- forma quadrada para permitir um salto do valor de tensão zero à de descarga e vice-versa;
- duração do pulso menor que o tempo de desenvolvimento do arco;
- tempo de relação do pulso curto, o suficiente para permitir uma fácil re-ignição da descarga para o próximo pulso;
- razão *duração do pulso/tempo de relaxação do plasma* variável para controle da potência cedida ao sistema e conseqüente controle da temperatura do catodo.

Outro problema tecnológico importante, como baixa taxa de aquecimento das peças até a temperatura de tratamento, principalmente quando se tem um grande volume de peças a tratar, foi contornado com a utilização dos chamados “reatores de parede quente”, ou seja, com a colocação de resistências elétricas nas paredes das câmaras de tratamento, de maneira que as peças podem ser aquecidas por convecção e radiação (**Grün e Günther, 1991**).

3.3. 3 - Reações plasma-superfície do catodo

Embora a técnica de nitretação a plasma tenha mais de 70 anos, o controle da estrutura das camadas nitretadas ainda é exercido empiricamente através do monitoramento de variáveis como pressão, temperatura e composição da mistura gasosa.

Os modelos teóricos de nitretação a plasma encontrados na literatura são contraditórios (**Jones et al., 1973; Leyland et al., 1990; Boudgira et al., 1991**). O mais conhecido é o de Kölbel, proposto no final da década de 1960. No entanto, muitos pesquisadores argumentam que esse modelo tem poucas evidências experimentais (**Lampe et al, 1991; Rie, 1999**).

Os principais modelos teóricos propostos para a nitretação a plasma estão baseados nos seguintes mecanismos:

- 1) “Sputtering” do Fe, condensação de nitretos e absorção do nitrogênio (Modelo de Kölbel);
- 2) Impacto de íons moleculares (NH^+ , NH_2^+) e subsequente penetração do nitrogênio;
- 3) Absorção e difusão do nitrogênio.

Por não se conhecer bem as espécies presentes no plasma, os mecanismos de absorção do nitrogênio não são inteiramente entendidos, não existindo expressões analíticas universais que permitam descrever o fenômeno de transporte de massa do plasma para a superfície da peça (catodo). Os vários eventos que ocorrem simultaneamente na interface plasma / superfície do catodo também dificultam a análise matemática do fenômeno.

Nos processos convencionais (por exemplo, nitretação a gás), a absorção do nitrogênio ocorre por ativação térmica. No entanto, na nitretação a plasma o impacto dos íons contra a superfície do catodo provoca uma série de reações, produzindo uma camada endurecida de características bem distintas. Entre as interações dos íons com a superfície do catodo, destacam-se a vaporização (“sputtering”) de átomos, ejeção de elétrons secundários, e introdução de defeitos cristalinos, *Figura 3.4*.

O processo de “sputtering” leva a uma limpeza superficial e à introdução de defeitos cristalinos, acentuando a transferência de massa plasma-superfície (**Inal, 1989**).

É difícil desenvolver uma expressão para calcular a taxa de “sputtering” em razão do “sputtering” depender de várias condições superficiais (orientação cristalográfica, contaminação, topografia, entre outras).

Há um crescimento irregular da camada de nitretos em superfícies com diferentes elementos químicos devido ao sputtering “preferencial”, isto é, a taxa de “sputtering” das diferentes espécies vaporizadas não é proporcional à concentração de nitrogênio atômico na superfície (**Inal et al, 1987; Marchand et al, 1989**). Átomos mais leves são preferencialmente arrancados em relação aos átomos mais pesados. O “sputtering” preferencial também é influenciado pela diferença de energia de ligação dos átomos que compõem as diferentes fases policristalinas (grãos com diferentes orientações cristalográficas). Além disso, devido à formação de nitretos na superfície, durante o bombardeio iônico, a taxa de “sputtering” é continuamente modificada. Segundo Inal e co-autores (**Inal et al, 1987**), na nitretação a

plasma ocorre uma formação dinâmica e simultânea da camada de compostos, sendo que parte dela pode ser dissociada pelo bombardeio iônico.

Figura 3.4 – Principais interações plasma–superfície do catodo durante bombardeio iônico (Holmberg e Matthews, 1994).

3.3. 4 - Influência do Hidrogênio nas Reações Plasma-Catodo

Diagnósticos do plasma (Bougdira et al, 1991; Jones et al, 1973; Leyland et al. 1990) mostram que a adição de hidrogênio na mistura gasosa provoca um aumento da população de espécies excitadas no plasma e, em consequência, alterações no suprimento de nitrogênio atômico. Bougdira e colaboradores (1991) mostram que a adição de hidrogênio provoca um aumento populacional das espécies NH^+ , Fe , N^+ , N_2^+ , N_2^* e N . As maiores populações das espécies NH^+ e Fe são encontradas em pontos próximos à superfície do catodo (peça), decrescendo rapidamente para menores concentrações conforme se distancia da superfície do catodo.

Com concentrações em torno de 10 % - vol. de H_2 , há um aumento da corrente de descarga e da temperatura da amostra, promovendo um aumento da taxa de “sputtering” e da difusão do nitrogênio (Bougdira et al, 1991). A corrente de descarga aumenta com a emissão de elétrons secundários pela superfície do catodo (amostra). Esse aumento de elétrons secundários se deve à redução de óxidos na superfície pelo hidrogênio. Ou seja, a corrente

aumenta com o fluxo molecular de hidrogênio devido a uma mudança da mobilidade iônica na bainha catódica.

3.3.5 - Transferência de massa da região de queda do catodo para a superfície do catodo

O atraso no desenvolvimento de modelos matemáticos para uma previsão da quantidade de nitrogênio transferida para a superfície do catodo se deve à antiga crença no mecanismo proposto por Kölbel nos anos de 1960 (Rie, 1999; Lampe et al, 1991). No modelo Kölbel supõe-se que haja “sputtering” do Fe e elementos de liga, formação do nitreto FeN “na fase gasosa” seguida de sua condensação na superfície das peças. O fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de “sputtering” e a difusão do nitrogênio se dá somente após ele ser liberado do processo de condensação de nitretos. Muitos pesquisadores tem contestado o mecanismo de Kölbel (Rie, 1999, Lampe et al, 1991).

Leyland e colaboradores (Leyland et al., 1990) usaram algumas expressões propostas na década de 1920 por Langmuir para uma previsão do grau de ionização do plasma e da quantidade de nitrogênio atômico que chega à superfície do catodo. Na *Figura 3.5*, é mostrada a variação da quantidade relativa de nitrogênio atômico em função da distância ao catodo. Leyland e colaboradores (Leyland et al, 1990) argumentam que a cinética de nitretação pode ser controlada simultaneamente por transferência de massa do nitrogênio atômico, impacto das espécies excitadas e ionizadas de nitrogênio e reações na interface catodo – plasma.

Por isso, um modelo matemático que permita prever a quantidade de nitrogênio atômico que chega à superfície do catodo ainda não está disponível na literatura em razão da complexidade das espécies presentes na descarga luminosa e das interações entre essas espécies, bem como de suas reações com a superfície do catodo, que no caso é a própria peça a ser nitretada. Os vários eventos concorrentes são responsáveis pela maior rapidez no crescimento da camada nitretada, comparada com a nitretação gasosa convencional.

Figura 3.5 – Variação da quantidade de nitrogênio atômico na região de queda do catodo (Leyland et al, 1990).

3.3.6 - Sistemas Fe-N, Fe-C-N e Fe-C-Cr

O conhecimento dos sistemas *Fe-N*, *Fe-C-N* e *Fe-C-Cr*, da solubilidade do nitrogênio nos interstícios do reticulado da ferrita, bem como das estruturas cristalinas das fases presentes nesses sistemas é de grande utilidade para um melhor entendimento dos mecanismos de endurecimento envolvidos na nitretação de aços.

Na *Figura 2.6* é mostrado o diagrama de equilíbrio para o sistema binário *Fe-N*. Na *Tabela 3.1* estão apresentadas algumas fases presentes em função da solubilidade do nitrogênio.

O nitrogênio atômico se difunde através dos interstícios da ferrita devido ao seu tamanho suficientemente pequeno (Inokuti et al., 1969). Nas temperaturas usuais dos processos industriais de nitretação, a solubilidade máxima do nitrogênio na ferrita é de aproximadamente 0,1% em massa.

O início da precipitação de nitretos ocorre quando a quantidade de nitrogênio em solução sólida ultrapassa esse valor.

Figura 3.6 - Diagrama de fases do sistema Fe-N (Levy et al., 1969).

Nos processos industriais de nitretação, atmosferas com baixos níveis de nitrogênio e isentas de carbono tendem a favorecer a formação da fase Fe_4N - γ' (Edenhofer, 1974). Esta fase tem uma solubilidade limitada, Tabela 3.1. Conforme se vê na Figura 3.6, ela é estável para temperaturas inferiores a 680°C e para uma composição aproximada de 5,5% em massa (20%-at.) de nitrogênio. Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (Jack e Jack, 1973).

Jack (1973) mostra que a formação do nitreto $Fe_{16}N_2$ - α'' precede a do nitreto Fe_4N - γ' . O nitreto α'' possui estrutura cristalina tetragonal de face centrada e a sua precipitação ocorre na faixa de 100-220 °C. Essa fase se apresenta na forma de plaquetas, diferentemente do nitreto Fe_4N - γ' que possui morfologia acicular, conforme se vê na Figura 3.7 (Oliveira, 1999; Oliveira et al., 2002).

Figura 3.7 - Precipitação *in situ* do nitreto Fe_4N - γ' (agulhas) a partir do nitreto $Fe_{16}N_2$ - α'' (plaquetas) na microestrutura de um aço baixo carbono ($Fe-0,15\%C$) nitretado a $530^\circ C$, por 6 horas, e envelhecido a $300^\circ C$, por 6 horas (Oliveira et al., 2002).

A principal característica do sistema $Fe-N$ é a existência de um extenso campo do nitreto $Fe_{2,3}N$ - ϵ . Esse nitreto pode dissolver até 11,5%-massa de nitrogênio em temperaturas abaixo de $500^\circ C$. Os átomos de ferro formam uma rede hexagonal compacta, com os átomos de nitrogênio ocupando os sítios octaédricos. Os átomos intersticiais guardam a máxima distância entre si.

A fase ξ aparece para uma concentração de 11,0 a 11,35 % em massa de nitrogênio em temperaturas abaixo de aproximadamente $500^\circ C$. Seu arranjo cristalino é ortorrômbico.

Tabela 3.1 - Fases presentes no sistema $Fe-N$ e solubilidade máxima do nitrogênio a $500^\circ C$ (Jack e Jack, 1973).

Fase	Fórmula	Rede de Bravais	Tamanho da célula unitária, Å	N, %-at	N, % em massa
ferrita (α)	Fe	ccc	$a=2,8664$	0,4	0,10
austenita (γ)	Fe	cfc	$a=3,572$	11	2,8
α''	$Fe_{16}N_2$	tetragonal	$a=5,72$ $c/a=1,10$	11,1 (a $200^\circ C$)	2,8 (a $200^\circ C$)
γ'	Fe_4N	cfc	$a=3,795$	20	5,77-5,88
ϵ	$Fe_{2,3}N$	hexagonal compacta	$a=2,764$; $c/a=1,599$	18 a 32	7,5 - 11,0
ξ	Fe_2N	ortorrômbica	$a=5,530$ $b=4,480$ $c=4,425$	33,3	11,14

Sistema Fe-C-N

Na *Figura 3.8*, é mostrado um corte isotérmico a 575°C para o sistema Fe-C-N. Vê-se que a formação do carbonitreto ϵ é favorecida pelo carbono, presente como soluto intersticial no aço ou como elemento constituinte dos carbonetos. A adição de hidrocarbonetos ao gás de nitretação também propicia a sua formação.

Segundo Jack e Jack (1973), é possível a substituição progressiva do nitrogênio pelo carbono no Fe_{2-3}N - ϵ , por exemplo, durante processo de cementação. Pela nitretação pode ocorrer a substituição do carbono pelo nitrogênio na cementita ou no carboneto de Hägg (Fe_5C_2 - χ), produzindo carbonitreto ϵ (33% at. (C + N)), que tem os mesmos parâmetros de rede do nitreto Fe_{2-3}N - ϵ . (Cho e Lee, 1980).

Figura 3.8 - Corte isotérmico a 575°C do diagrama ternário do sistema Fe-C-N: **a**, ferrita; **g**, austenita; **c**, Fe_5C_2 e **z**, Fe_3C carbonetos de ferro; **e**, $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ e **g'**, $\text{Fe}_4(\text{N},\text{C})$ carbonitretos de ferro (Bell, 1976).

Sistema ternário Fe-C-Cr

Os elementos de liga presentes nos aços causam modificações como expansão/contração dos campos austenítico e ferrítico, deslocamento das curvas de transformação e formação de novas fases (**Wilson, 1975**).

Quando adicionado aos aços, o cromo pode promover uma contração do campo austenítico, favorecendo a formação de carbonetos complexos de elementos de liga. Ele pode ser dissolvido na cementita formando o carboneto $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ (ou M_3C) ou pode constituir outros tipos de carbonetos de cromo: $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, (ou M_{23}C_6), $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ (ou M_7C_3). M corresponde ao Cr ou qualquer elemento de liga formador de carboneto presente em menor quantidade. A *Tabela 3.2* mostra as principais características desses carbonetos.

Tabela 3.2 – Alguns carbonetos presentes no sistema ternário Fe-C-Cr (Kuo, 1953).

Carboneto	Rede de Bravais	Parâmetro de reticulado, Å	Obs.
M_3C	ortorrômbica	a=2,8664 b=5,079 c=6,730	dissolve até 18% em massa de Cr
M_{23}C_6	cúbica	a=01,640	dissolve até 35% em massa de Fe
M_7C_3	hexagonal	a=13,980 b=4,523	dissolve de 30 a 50% em massa Fe

Sistema Fe-Cr-N

A presença de elementos de liga, como o cromo, leva à formação de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr_2N). Devido à alta afinidade do nitrogênio pelo cromo, esses nitretos se formam rapidamente, fazendo assim fazer parte da camada nitretada (**Alves Jr. et al., 2000**). O CrN possui 21,2%- massa de nitrogênio e sua estrutura é cúbica de face centrada, enquanto o Cr_2N possui 11,85 % em massa de nitrogênio e sua estrutura é hexagonal compacta (**Jack, 1973**).

3.3. 7 - Microestrutura das camadas nitretadas

As camadas nitretadas obtidas por nitretação a plasma têm praticamente a mesma macroestrutura que as obtidas por processos de nitretação convencionais. No entanto, quando essas camadas são analisadas microscopicamente, aparecem diferenças significativas. Na nitretação a plasma, parâmetros de tratamento como proporção de nitrogênio na mistura gasosa, d.d.p. entre eletrodos, corrente elétrica, temperatura e pressão parcial de nitrogênio podem ser facilmente selecionados. Isso possibilita um maior controle sobre o crescimento e a microestrutura da camada nitretada em relação à nitretação gasosa convencional. Por isso, ao contrário da nitretação convencional, na nitretação a plasma existe uma maior possibilidade de modificação de ambas as regiões (camada de compostos e zona de difusão).

Na *Figura 3.9* é apresentado um exemplo da microestrutura de uma camada nitretada produzida por nitretação a plasma.

Figura 3.9 - Micrografia óptica mostrando a microestrutura de uma camada nitretada obtida em aço ferramenta AISI D2 nitretado por 10 horas, com 75% de N_2 , a $520^\circ C$ (Pinedo et al., 2002).

Em geral, as camadas nitretadas possuem diferentes zonas ou sub-camadas. A formação dessas zonas é influenciada por fenômenos diferentes: um associado à interação das espécies excitadas e ionizadas com a superfície do sólido e outro ao processo difusivo.

A zona mais externa da camada nitretada é chamada camada de compostos (camada branca). Ela pode ser constituída por nitretos de diferentes estruturas. A camada de compostos pode ser monofásica ($\text{Fe}_4\text{N} - \gamma'$ ou $\text{Fe}_{2,3}\text{N} - \epsilon$) ou polifásica ($\text{Fe}_4\text{N} - \gamma' + \text{Fe}_{2,3}\text{N} - \epsilon +$ nitretos de elementos de liga).

A zona logo abaixo da camada de compostos é chamada zona de difusão. Ela é o resultado de vários eventos que ocorreram durante a penetração do nitrogênio, como saturação da ferrita com nitrogênio, precipitação de nitretos, geração de tensões residuais, redistribuição de carbono e formação de fases nos contornos de grão (**Lightfoot e Jack , 1973**).

A precipitação de nitretos (seja nitretos de ferro ou nitretos de elementos de liga) resulta da interação dos átomos de nitrogênio com o ferro ou com os elementos de liga quando presentes no aço. A saturação de nitrogênio na ferrita e a precipitação de nitretos geram tensões residuais. A difusão continuada do nitrogênio e as tensões residuais de transformação é que são responsáveis pela redistribuição do carbono: átomos de carbono, inicialmente na matriz, difundem para regiões livres de tensões, em direção à frente de nitretação, levando à descarbonetação da superfície e à formação de uma região rica em carbono na frente de nitretação. Essa sequência de eventos pode resultar na formação de fases (carbonitretos) nos contornos de grão da austenita prévia (**Lightfoot e Jack, 1973**). A *Figura 3.10* mostra esquematicamente este fenômeno.

Figura 3.10 - Redistribuição do carbono induzida pela difusão do nitrogênio.

3.3. 8 - Crescimento da camada nitretada

Como o processo de nitretação é controlado por difusão, a cinética de crescimento da camada nitretada, assim como a da camada de compostos, obedecem a uma lei parabólica. No entanto, a formação da camada de compostos e as várias reações que ocorrem na zona de difusão no decorrer da nitretação provocam uma mudança no coeficiente de difusão do nitrogênio.

A Tabela 3.3 mostra os valores dos coeficientes de difusão do nitrogênio na ferrita, no $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ e no $\text{Fe}_{2,3}\text{N} - \epsilon$. Nota-se que o intersticial nitrogênio difunde-se com maior dificuldade através dos nitretos. Portanto, com o aumento da espessura da camada de compostos (constituída de nitretos), a velocidade de crescimento da zona de difusão tende a diminuir.

Tabela 3.3 - Coeficientes de difusão do nitrogênio no Fe- α e nos nitretos de ferro , a 530 °C (Rozendaal et al.,1983; Somers e Mittemeijer, 1995).

Fase	Coeficiente de difusão do nitrogênio, D (cm ² /s)
Fe- α	$5,697 \times 10^{-8}$
$\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$	$1,16 \times 10^{-9}$
$\text{Fe}_{2,3}\text{N} - \epsilon$	$1,8 \times 10^{-10}$

A Figura 3.11 mostra a variação da espessura da camada de compostos e da profundidade da zona de difusão em função do teor de carbono. Até uma certa quantidade, o carbono não influencia na difusão do nitrogênio, não interferindo no crescimento da camada de compostos nem no da zona de difusão. No entanto, acima de uma certa quantidade, a competição entre os intersticiais carbono e nitrogênio resulta em variação da cinética de difusão do nitrogênio. O carbono dificulta a difusão do nitrogênio, provocando o seu acúmulo na superfície. Um estágio inicial de dissolução dos carbonetos pelo nitrogênio para formação de carbonitretos também contribui para o retardamento da difusão do nitrogênio. Em consequência, o carbono aumenta a espessura da camada de compostos e diminui a da zona de difusão.

Figura 3.11 - Influência do teor de carbono na espessura: (a) camada de compostos e (a) zona difusão (Cho e Lee, 1980).

A penetração do nitrogênio não depende apenas de variáveis como temperatura, tempo e % de nitrogênio na mistura gasosa.

A Figura 3.12 mostra a variação da zona de difusão em função dos elementos de liga V, Al, Ti e Cr. Com a adição de elementos de liga, a profundidade da zona de difusão diminui. Isso se deve ao fato de esses elementos de liga serem forte formadores de nitretos, fixando o nitrogênio nos nitretos e impedindo a difusão do mesmo.

A Figura 3.13 mostra o endurecimento da camada nitretada em aço ferramenta AISI H13 em função do tempo de nitretação. A forma dos perfis de endurecimento depende da quantidade, tamanho e distribuição dos precipitados formados na zona de difusão, e o endurecimento diminui gradualmente em direção ao núcleo com a diminuição do teor de nitrogênio difundido

Figura 3.12 - Influência de elementos de liga na profundidade da zona de difusão. Aço com 0,35%C, 0,3%Si e 0,7Mn (Barker e Smith, 1973).

Figura 3.13 - Perfis de endurecimento da camada nitretada em função do tempo de nitretação para o aço-ferramenta H13 nitretado a plasma (Haberling e Rasche, 1992).

Para um aço de baixa liga, a *Figura 3.14* mostra que o controle sobre a microestrutura da camada nitretada pode ser exercido em função do tempo, temperatura e %de nitrogênio na mistura gasosa (Sun e Bell, 1991). Nesta *Figura*, a curva *potencial início de formação de nitretos de ferro* representa o período de tempo necessário para formação de nitretos de ferro (camada branca) em função da proporção de nitrogênio na mistura gasosa. A escolha de um conjunto % de nitrogênio X tempo de nitretação, abaixo da curva potencial, permite obter uma camada nitretada isenta de camada branca, constituída somente pela zona de difusão. Isso pode ser obtido pelo uso de misturas gasosas ($N_2 + H_2$) constituídas predominantemente por H_2 . Nesta condição, a cinética do processo é controlada apenas pela difusão intersticial dos átomos de nitrogênio e precipitação de nitretos de elementos de liga, se presentes.

Quando a curva *potencial* é ultrapassada, inicia-se a precipitação de nitretos de ferro (no caso, $Fe_4N - \gamma'$). Portanto, a escolha de um conjunto % de nitrogênio X tempo de nitretação abaixo da *curva potencial limite* permite obter peças isentas de camada branca. Para o caso do aço 4140, o uso de misturas gasosas constituídas predominantemente por nitrogênio possibilita a formação de uma camada branca monofásica (apenas $Fe_4N - \gamma'$).

Figura 3.14 - Curva potencial início de formação de camada branca para o aço baixa liga AISI 4140 (0,3%C; 1,0%Cr; 0,2%Mo). Temperatura de nitretação: 480°C (Sun e Bell, 1991).

Sun e Bell (**Sun e Bell, 1997**) mostram que a posição da *curva potencial início de formação de camada branca* é influenciada pela temperatura de nitretação e pelos teores de elementos de liga e de carbono. Na *Figura 3.15*, verifica-se que os elementos de liga formadores de nitreto (no caso, Cr e Mo) deslocam a curva potencial para cima, aumentando o período de incubação para a formação de nitretos de ferro.

Figura 3.15 - Influência do teor de elementos de liga na posição das curvas potencial início de formação de camada branca (**Sun e Bell, 1997**).

Embora não sejam inteiramente entendidos os mecanismos de transporte de massa do plasma para a superfície do material (substrato), um modelo numérico para a previsão da cinética de nitretação a plasma em aços baixa liga foi proposto por Sun e Bell (**Sun e Bell, 1997**). Esse modelo permitiu prever com relativo sucesso a resposta à nitretação de aços com até 4% de elementos de liga.

Recentemente, Franco Jr. e colaboradores (**Franco Jr. et al., 2003**) desenvolveram um modelo numérico para calcular a cinética de nitretação na superfície e no interior de aços alta liga. Esse modelo consistiu na resolução de equações de transporte de massa, com o auxílio dos programas computacionais Thermocalc[®] e Dictra[®]. No modelo se leva em consideração o empobrecimento em soluto da matriz durante o tratamento prévio de têmpera e durante a nitretação, assim como o efeito retardador dos precipitados na difusão de nitrogênio na matriz. O modelo permite estabelecer não só o tempo máximo de nitretação - dadas a história térmica dos aços, a temperatura e a composição dos gases de nitretação - para obter peças sem camada de compostos, como também a composição e as fases formadas em função dos parâmetros de

nitretação e da distância à superfície nitretada. A curva *potencial início de formação de camada branca*, t_{cr} , pode ser expressa por uma equação do tipo:

$$\% N_2 = K(t_{cr})^{-0.5}$$

onde K é uma constante que depende da temperatura de nitretação e da temperatura de austenitização, realizada previamente.

3.4 - PVD assistido por plasma

Nos processos *PAPVD (deposição física de vapor assistida por plasma)*, os materiais de revestimentos podem ser gerados por *vaporização ou “sputtering”*. Vale lembrar que existem muitas variações em cada um desses métodos e também combinações entre eles. Na *vaporização por aquecimento resistivo ou por bombardeio eletrônico* de alta energia, funde-se o material de revestimento (alvo) que logo depois é depositado por condensação sobre o substrato. No “*sputtering*”, o bombardeio do alvo é feito por íons incidentes, que arrancam átomos que a seguir são depositados no substrato (**Pierson, 1987**).

Evaporar e depositar os revestimentos sobre as peças significa que não são necessárias reações químicas para formar os revestimentos a partir de um composto gasoso como no processo *CVD*. Por isso, nos processos *PVD* são exigidas temperaturas bem mais baixas ($200 < T < 600$ °C) que nos processos *CVD* ($800 < T < 1100$ °C).

Uma vez que o transporte dos materiais de revestimento é realizado por meios físicos, é necessário um alto vácuo para que os átomos e as moléculas de gás percorram no menor tempo possível (livre caminho médio) a distância *alvo / peça a ser revestida* e as dimensões da câmara de trabalho. Por outro lado, a vantagem de se utilizar baixas temperaturas de deposição, em virtude de facilidades técnicas - como impedimento de transformações de fases indesejáveis e ausência de resíduos das reações químicas -, tem estimulado o crescimento da técnica *de vaporização a vácuo assistida por plasma*. Atualmente, a aplicação dessas técnicas predomina em algumas áreas, como revestimentos de aços com nitretos e carbonitretos de titânio (**Pierson, 1987**).

3.4.1 – Vaporização a vácuo assistida por plasma

A deposição de revestimentos por *vaporização a vácuo* é realizada em alto vácuo (10^{-5} Torr). Os átomos do material vaporizado têm, do alvo à peça a ser revestida, um percurso livre, o que possibilita a sua propagação em trajetórias retilíneas. Nestas condições, o método se adapta muito bem para o revestimento de peças planas; porém apresenta sérias limitações para o revestimento de peças de geometria complexa (Pierson, 1987). Além disso, é muito limitado o controle da estrutura do revestimento, que determina suas propriedades e desempenho em serviço.

3.4.2- Formação dos revestimentos

O processo de *vaporização a vácuo assistida por plasma* (“PVD ion plating”) foi descrito pela primeira vez por Mattox em 1964 (Mattox, 1964). A Figura 3.16 ilustra esquematicamente um equipamento típico PAPVD.

A técnica inovadora de Mattox consistiu na introdução de um fluxo de argônio na região compreendida entre o vaporizador e o substrato e na geração do plasma por uma descarga elétrica de alta tensão ($\approx 3 - 10$ kV), com pressões de argônio da ordem de 10^{-3} Torr. A peça a ser revestida (substrato) era colocada sobre o cátodo, e sobre a sua superfície se produzia um bombardeio de íons positivos provenientes do plasma.

Segundo Mattox, os principais eventos que ocorrem no processo PVD ion plating são: antes da deposição:

- O bombardeio de íons de argônio sobre a peça a ser revestida (substrato) produz uma limpeza que elimina camadas superficiais de óxido e gases adsorvidos, deixando assim uma superfície limpa que ajuda a promover uma boa aderência do revestimento.

durante a deposição:

- O bombardeio de íons de argônio sobre o substrato produz uma limpeza permanente que elimina átomos de impurezas fracamente unidos à superfície.

- O aporte de energia térmica resultante do bombardeio iônico promove a mobilidade superficial dos átomos depositados, o que leva ao desenvolvimento de revestimentos com uma

estrutura mais perfeita (ou seja, camadas de maior densidade, maior aderência, maior dureza etc). Através do potencial do substrato (voltagem BIAS) pode-se assim controlar o desenvolvimento da estrutura do revestimento.

- O impacto de íons positivos conduz ao desenvolvimento de estruturas com átomos guardando posições mais próximas entre si, em relação aos revestimentos obtidos convencionalmente por *vaporização a vácuo*. Com isso, são geradas tensões internas compressivas no material de revestimento, cuja intensidade pode ser controlada através do potencial do substrato. A possibilidade de produzir um revestimento com tensões internas compressivas melhora, em certas condições, o desempenho em serviço do mesmo.

Frente à técnica clássica de *vaporização a vácuo*, a técnica proposta por Mattox tem um maior “poder de cobertura” para o revestimento de substratos de geometria tridimensional, uma vez que o processo é realizado a uma pressão maior em duas ordens de grandeza, o que reduz substancialmente o livre caminho médio das espécies vaporizadas.

Figura 3.16 – Representação esquemática de um reator típico PVD “ion plating” (Mattox, 1995).

3.4.3 - Sistema Ti-N

Na *Figura 3.17* é apresentado o diagrama de fases para o sistema *Ti-N*, com as possíveis fases e suas respectivas estruturas cristalinas.

A principal característica do sistema *Ti-N* é a existência de um grande número de fases. A principal é o TiN_x que dissolve de 20 a 55%at. de nitrogênio. A cor característica do TiN estequiométrico ($Ti:N \Rightarrow 1:1$) é a dourada. O excesso de *N* no revestimento produz um revestimento de coloração marrom, enquanto uma deficiência de *N*, prateada (**Perry e Schoenes, 1986**).

Figura 3.17 - Diagrama de fases para o sistema *Ti-N* (**Molarius e Korhonen, 1985**).

3.4.4 - Controle da microestrutura dos revestimentos

Considerando o processo de fabricação, é possível controlar características importantes dos revestimentos, tais como aderência, dureza, espessura, tensões internas, densidade, estrutura e tamanho de grão, orientação cristalográfica preferencial, entre outras. Essa

possibilidade constitui uma vantagem importante, não só da técnica *PVD ion plating* como também das demais técnicas de plasma para o processamento de materiais.

Os principais aspectos que podem ser controlados através do processo são: limpeza superficial do substrato, controle da interface e controle da estrutura.

3.4.5 - Temperatura do processo de deposição

No processo *PVD ion plating* pode-se controlar um grande número de variáveis que exercem uma influência direta sobre a estrutura dos revestimentos obtidos. Entre essas variáveis, a temperatura do substrato constitui uma variável fundamental de controle, uma vez que, juntamente com a temperatura de fusão do material depositado, T_f , determina os processos de difusão das espécies depositadas tanto na superfície como no sólido, bem como os processos de dessorção.

O efeito da temperatura sobre a morfologia do filme pode ser interpretado com base nos chamados “modelos de zonas” (**Thornton, 1977**), onde a estrutura do revestimento é analisada em função da relação T/T_f (temperatura do substrato/temperatura de fusão do material de revestimento). A *Figura 3.18* mostra os resultados do modelo clássico desenvolvido por *Thornton* (**Thornton, 1977**). Embora existam outros modelos de zonas mais recentes, este ilustra adequadamente os efeitos da temperatura sobre a morfologia do revestimento.

Figura 3.18 - Diagrama de zonas estruturais de Thornton para metais depositados por PVD “magnetron sputtering” (**Thornton, 1977**).

Para baixas temperaturas de deposição ($T/T_f < 0,1$) tem-se a denominada zona 1, na qual os efeitos de difusão não são importantes. Esta zona é caracterizada por uma estrutura colunar com grãos pequenos e alongados, fracamente unidos entre si, o que estabelece uma porosidade longitudinal na estrutura do filme.

Na zona 2, com o aumento da temperatura do substrato, aumentam os efeitos de difusão, produzindo uma estrutura mais densa. As colunas ficam mais próximas e são formados contornos entre as mesmas, parecidos com contornos de grãos.

A zona 3 é constituída por uma estrutura mais perfeita, caracterizada por efeitos de recristalização e por grãos equiaxiais.

A resistência do filme a falhas coesivas, sua dureza e seu comportamento mecânico, em geral, dependem da estrutura do filme.

Outras características que podem ser controladas com base no processo de deposição são as tensões internas, que dependem fortemente do bombardeio de íons positivos sobre o filme quando o substrato tem um potencial negativo em relação ao plasma. É importante frisar que nos filmes produzidos por *Vaporização* convencional as tensões internas geradas são geralmente de tração, ao passo que no processo *ion plating* as tensões internas são compressivas (Mattox, 1982).

Quanto maior for o potencial do substrato, maiores são as tensões internas. Em geral, um estado de tensões internas compressivas determina uma boa aderência, mas além de um certo limite as tensões internas podem chegar a produzir o desprendimento espontâneo do filme.

3.5 - Propriedades de revestimentos duros

Do ponto de vista funcional, a capacidade de um revestimento permanecer unido ao substrato em determinadas condições de serviço é fundamental. Para definir esta propriedade geralmente são usados na literatura os termos “*aderência*” ou “*resistência ao desgaste adesivo*” (Holmberg e Matthews, 1994). No entanto, esses parâmetros não são suficientes para definir esta propriedade cujo entendimento não é trivial e que engloba vários fatores.

Em sentido *strictu*, a aderência é uma propriedade associada à interface substrato/revestimento e depende de forças de natureza atômica – que podem ser entendidas em termos de energia de ligação– ou de forças de natureza mecânica entre os dois materiais. Estas forças são resultantes de interações físicas ou químicas (**Holmberg e Matthews, 1994**). Essa definição está de acordo com a da norma **ASTM/D907-70**: “a aderência é uma condição na qual duas superfícies estão unidas por forças de valência, forças de entrave mecânico ou por ambas”.

Mittal (**1976**) prefere usar “*aderência prática*”, levando em consideração a existência de defeitos cristalinos ou de tensões internas. No entanto, a *aderência prática* depende da aplicação ou do tipo de ensaio. Holmberg e Matthews aconselham o uso do termo “*aderência efetiva*”, uma vez que revestimentos com energia de ligação iguais a do substrato podem exibir diferentes comportamentos de “*aderência efetiva*”.

Embora seja de extrema importância, a aderência é uma das propriedades menos entendidas. Em parte, isso ocorre pela falta de métodos adequados para medi-la quantitativamente, o que dificulta a verificação de modelos teóricos para a sua análise (**Weiss, 1995; Mehrotra e Quinto, 1986; Arnell e Efeoglu, 1993; Burnett e Rickerby, 1988; Rodrigo e Ichimura, 2001**). Do ponto de vista científico, a aderência é abordada em termos da natureza das ligações e dos detalhes microscópicos das interações eletrônicas e químicas na interface revestimento-substrato (**Ohring, 1992**). Daí, um entendimento detalhado da interface é necessário para uma previsão mais segura do comportamento do sistema mecânico (conjunto revestimento-substrato).

O conjunto revestimento/substrato comporta-se como um único sistema mecânico que reage sob deformações produzidas por solicitações externas em condições de serviço. Com isso, podem ocorrer falhas mecânicas do sistema do tipo *coesiva* (falhas no revestimento ou no substrato) ou falhas do tipo *adesiva* (falhas na interface). Ambas levam a uma perda da utilidade da peça revestida. Logo, deve-se considerar que, embora seja importante a análise da aderência a nível interfacial, este é apenas um dos aspectos a considerar do ponto de vista da integridade do conjunto revestimento-substrato como sistema mecânico em condições de serviço.

As duas abordagens são importantes para tratar desse assunto difícil. Deste modo, quando se realizam medidas de *aderência relativa*, é importante definir bem as condições de contato.

Conforme visto, a aderência entre duas superfícies depende de forças de valência e de forças de entrave mecânico. Mas existe também um grande número de fatores macroscópicos que determinam a aderência. Por exemplo, uma maior grau de *entrelaçamento por unidade de superfície* produz uma melhor aderência interfacial; portanto, é importante que se tenha uma superfície de contato maior possível entre o revestimento e o substrato. Isso sugere que um filme compacto depositado sobre um substrato com uma certa rugosidade apresenta uma melhor aderência que um filme poroso sobre um substrato altamente polido.

Os principais fatores macroscópicos que determinam a *aderência* são:

- 1) tipo de interface estabelecida entre o revestimento e o substrato
- 2) microestrutura do revestimento
- 3) tensões intrínsecas no revestimento
- 4) efeito de degradação em longo prazo

3.5.1 - Interfaces revestimento-substrato

Conforme ilustra a *Figura 3.19*, as interfaces revestimento – substrato podem ser de diferentes tipos.

- **Interface abrupta.** No caso da interface abrupta, não existe uma afinidade química nem efeitos de difusão entre os átomos do revestimento e substrato; com isso, a interface fica limitada a uma região de poucas dimensões atômicas de espessura onde dominam principalmente as forças de ligação fracas do tipo *van der Waals*, o que determina uma aderência relativamente baixa (Ohring, 1992).
- **Interface composta.** Por outro lado, se ocorrerem reações químicas entre os átomos de ambos os materiais do sistema, forma-se uma interface composta; geralmente este tipo de interface é frágil devido às tensões internas geradas pelas transformações volumétricas que

acompanham as reações químicas – neste caso somente interfaces muito finas têm um comportamento de aderência satisfatório.

- **Interface de difusão.** Se o efeito dominante é a difusão das espécies do revestimento no material do substrato, forma-se uma interface de difusão, que se caracteriza por uma transição gradual das propriedades de ambos os materiais. As interfaces de difusão têm uma alta aderência e em certos casos é possível produzi-las intencionalmente através de, por exemplo, implantação iônica realizada previamente ao revestimento.
- **Interface de união mecânica.** Enfim, a rugosidade do substrato é importante. Para os revestimentos duros, estas forças estão associadas à rugosidade superficial do substrato, sendo importantes quando a rugosidade superficial atinge um certo valor. Nestas condições, é estabelecida uma união mecânica entre as superfícies em contato.

Figura 3.19 - Tipos de interface: (1) abrupta; (2) composta; (3) de difusão; (4) de união mecânica (Ohring, 1992).

3.5.2 - Microestrutura

A estrutura de um revestimento determina a sua vida útil em termos de falhas coesivas. Quanto maior a perfeição estrutural, melhor é o comportamento mecânico do revestimento.

Os principais fatores que devem ser levados em consideração com relação às propriedades estruturais são a morfologia e as tensões residuais.

A morfologia de um revestimento é controlada principalmente pelas características do processo de deposição, pela rugosidade superficial do substrato e pela sua temperatura. Dado o caráter atomístico do processo de formação do revestimento, existem efeitos de direcionalidade na incidência das espécies do plasma que se depositam sobre o substrato, cuja importância relativa depende da técnica de deposição utilizada. A combinação de direcionalidade na deposição com a rugosidade superficial do substrato tende a produzir uma morfologia do tipo colunar no revestimento, com espaços vazios entre as colunas, o que determina uma camada pouco densa e com propriedades mecânicas pobres. Uma vez que a mobilidade superficial das espécies depositadas sobre o substrato aumenta com a temperatura, uma alta temperatura do substrato ajuda a anular o efeito indicado e promove uma maior perfeição estrutural (**Mattox, 1996**).

Já as tensões internas do revestimento dependem fortemente das características do processo de deposição (**Mattox, 1996**). Em geral, os revestimentos obtidos em processos nos quais o substrato está sujeito a um bombardeio iônico durante a formação do revestimento caracterizam-se por ter altas tensões internas compressivas.

3.5.3 - Efeito das variáveis do processo sobre as propriedades dos revestimentos duros

As propriedades de um revestimento ou de uma superfície modificada dependem de uma maneira complexa não só das variáveis de controle do processo como também das características dos próprios materiais envolvidos. A aderência do revestimento ao substrato depende simultaneamente das condições de limpeza prévia do substrato, de sua rugosidade superficial e das propriedades mecânicas (dureza, tenacidade à fratura, tensões internas) e da compatibilidade físico-química dos materiais do substrato e do revestimento, do potencial de referência e da temperatura do substrato durante o processo de formação do filme e de condições tais como quantidade de impurezas presentes no plasma, velocidade de formação do revestimento, entre outros (**Thornton, 1977**).

Do ponto de vista da otimização do processo, o conhecimento das leis de dependência funcional que regem estas relações e dos mecanismos responsáveis pelas mesmas é muito importante para obter-se um produto final ótimo conforme a sua aplicação específica.

As variáveis existentes dificultam a análise teórica do problema. Por isso, para um dado processo, o procedimento adotado é determinar as relações de dependência

experimentalmente, modificando uma variável de cada vez dentro de uma faixa e observando o efeito resultante sobre as propriedades de interesse do material processado. Os resultados obtidos são, por sua vez, importantes para uma análise teórica e para a modelação dos mecanismos envolvidos (Holmberg e Matthews, 1994).

3.5.3.1 - Variáveis e fatores de controle do processo

Existe um número limitado de variáveis de controle direto do processo de revestimento, que podem ser ajustadas previamente ou no decorrer do processo de deposição. As condições do processo também dependem de outros fatores que não podem ser controlados durante a deposição e que estão relacionados fundamentalmente às dimensões do equipamento de deposição e ao substrato. Estas variáveis e fatores são os seguintes:

1) Variáveis de controle direto do processo.

- Fluxo de entrada dos gases no reator.
- Concentração e energia cinética média (ou seja, temperatura) dos elétrons do plasma. Estes valores dependem da pressão total da mistura gasosa e das características da descarga elétrica que produz o plasma.
- Potencial elétrico de referência do substrato em relação ao potencial local do plasma.
- Temperatura do substrato

2) Fatores associados às dimensões do reator de plasma

- Geometria do fluxo de gás no interior do reator e, particularmente, na região do plasma e na vizinhança do material a ser processado.
- Simetria da descarga elétrica no substrato, quando este tem um potencial de referência.

- Concentração de impurezas na fase gasosa. Depende da pureza dos gases ou vapores de trabalho, da vedação do sistema de vácuo e de óleos do sistema de vácuo até a câmara de reação.

3) Fatores associados ao substrato a ser processado

Finalmente, o grau de limpeza, o acabamento superficial e a geometria do substrato, juntamente com as suas propriedades mecânicas e sua compatibilidade físico-química com o material de revestimento, são também fatores que devem ser levados em conta, uma vez que afetam sensivelmente as propriedades do revestimento.

3.5.3.2 - Acabamento superficial

A aderência de revestimentos duros é determinada pela resistência mecânica dos materiais envolvidos (substrato e filme), bem como pelo grau de trabalho mecânico entre ambos os materiais (**Mattox, 1982**).

Para aumentar a aderência de revestimentos duros, um procedimento muito usado é revestir substratos de superfícies rugosas (**Franco Jr. et al, 2000**). As *Figuras 3.20 a 3.22* apresentam revestimentos de *TiN* depositados respectivamente sobre substratos de aço ferramenta *AISI D2* de baixa rugosidade (substrato polido), de rugosidade intermediária (substrato jateado) e de rugosidade muito alta (substrato retificado).

Como se pode verificar na *Figura 3.22*, revestimentos depositados em substratos muito rugosos tendem a ser porosos. Esse efeito está associado às “sombras” produzidas pelos “picos altos” da superfície, os quais dificultam a deposição dos átomos incidentes nos “vales” do substrato. A deposição preferencial nos pontos altos da superfície de um substrato rugoso tende a produzir um revestimento com uma estrutura colunar, com espaços vazios entre as colunas, o que determina o desenvolvimento de um filme pouco denso (**Mattox, 1996**). Além disso, um revestimento poroso tem uma menor superfície de contato com o substrato. Com isso, ocorre uma menor contribuição das forças de valência à aderência e, simultaneamente, é facilitada a migração de vapores e líquidos corrosivos para a interface, o que não é desejado do ponto de vista da degradação da interface em longo prazo (**Mattox, 1996**).

Figura 3.20 - Revestimento TiN/substrato de aço-ferramenta D2 polido. $R_a = 0,03 \text{ mm}$ e carga crítica de aderência = 90N (Franco Jr. et al., 2000).

Figura 3.21 - Revestimento TiN/substrato de aço-ferramenta D2 polido e jateado com Al_2O_3 (500#). $R_a \sim 0,27 \text{ mm}$ e carga crítica de aderência maior que 100N O aumento da aderência do filme está associado ao aumento do grau de ancoramento mecânico (Franco Jr. et al., 2000).

Figura 3.22 - Revestimento TiN/substrato de aço-ferramenta D2 retificado. Ra aproximadamente igual a 0,42mm e carga crítica de aderência menor que 85 N. Nota-se que o filme de TiN depositado sobre o substrato muito rugoso apresenta poros em regiões dos vales (FrancoJr. et al., 2000).

3.5.3.3 - Limpeza superficial

A aderência do revestimento ao substrato depende de propriedades superficiais e da compatibilidade físico-química de ambos os materiais (Milic et al., 1988; Helmersson et al, 1984). A presença de sujeira na forma de substâncias que modificam as características químicas superficiais do substrato pode modificar a energia de ligação superficial em relação àquela que é característica dos materiais do substrato e do revestimento, diminuindo assim a aderência. Por isso, é imprescindível um processo de limpeza escrupuloso do substrato antes do processo de revestimento, para eliminar qualquer vestígio de óleo e de camadas de óxidos ou de outras impurezas (sujeiras) (Mattox, 1982).

3.6 - Técnicas para melhoria da aderência de revestimentos duros

Além do controle de diferentes parâmetros do processo de deposição, Seção 3.5.3, existem procedimentos específicos que permitem aumentar a aderência do revestimento ao

substrato. Dentre esses procedimentos que são realizados previamente à deposição do revestimento, estão a deposição de uma intercamada de *Ti* (Cheng et al, 1989; Leyland e Matthews, 1994) e o endurecimento do substrato por *nitretação*.

3.6.1 - Deposição de intercamadas de titânio metálico

A deposição de *Ti* sobre o substrato realizada antes do revestimento de *TiN* permite aumentar a aderência do revestimento de *TiN* ao substrato (Cheng et al, 1989; Weiss, 1995; Perillo, 1998). Atribui-se a melhoria da aderência à combinação dos seguintes fatores:

- a) “**gettering**”. O titânio sofre uma reação química na superfície do substrato, retirando óxidos da superfície e outras impurezas que afetam a aderência do *TiN*. Produz-se uma camada relativamente dura de *TiC* entre o revestimento de *TiN* e o substrato que dificulta a propagação de trincas interfaciais (Cheng et al, 1989).
- b) “**supporting load**”. A intercamada de titânio transformada em *TiC* após revestimento age como um suporte duro cujos limites de escoamento e resistência são maiores que os do substrato, de tal modo que as tensões de cisalhamento são reduzidas através da interface substrato-revestimento, o que também dificulta a propagação de trincas na região interfacial (Sun et al, 1995).

3.6.2 – Processo dúplex nitretação a plasma/revestimento com PVD-TiN

O tratamento dúplex *nitretação a plasma/revestimento com PVD-TiN* consiste na nitretação da peça a ser revestida e posterior *revestimento PVD-TiN*.

O revestimento dos substratos pré-nitretados pode ser realizado (i) no mesmo reator utilizado para a nitretação (processo híbrido) ou (ii) em reator diferente do usado na nitretação (Leyland e Matthews, 1995). Nos últimos anos estes processos vêm ganhando um crescente interesse industrial. No Japão existe o processo *Radical Nitriding*TM (Ishi, 1996) que vem sendo desenvolvido especificamente para o pré-tratamento de substratos de aços-ferramenta e na Europa há vários institutos de pesquisa desenvolvendo processos de revestimento híbridos (Leyland e Matthews, 1995).

A combinação do tratamento termoquímico de nitretação com a deposição de *TiN-PVD* permite obter duas camadas que têm diferentes funções para aplicações onde a ferramenta pode ser submetida a diferentes tipos de solicitação. A *Figura 3.23* mostra esquematicamente as propriedades funcionais que podem ser obtidas através da combinação dos dois tratamentos superficiais.

Figura 3.23 – Propriedades funcionais de revestimentos dúplex obtidos por nitretação a plasma e PVD-TiN (Höck et al, 1996).

Da mesma forma que o aumento da espessura de revestimentos, o endurecimento do substrato se traduz em aumento da capacidade de suportar carregamento do sistema, melhorando a aderência dos revestimentos de *TiN*. A *Figura 2.24* mostra que para revestimentos duros (no caso *TiC*), a aderência aumenta com a dureza do substrato e/ou com a espessura da camada de *TiC*.

Figura 3.24 - Influência da espessura do revestimento e da dureza do substrato na aderência de revestimentos de TiC depositados em aços (Perry, 1983).

A melhoria da aderência com o aumento da dureza do substrato pode ser interpretada como um resultado direto do aumento da capacidade de suportar cargas (“supporting load”) do substrato (Sun et al., 1995; Perry, 1983, Rodrigo e Ichimura, 2001).

A camada nitretada, que possui dureza intermediária entre a camada de TiN e o substrato não nitretado, atua como uma “almofada dura”, o que melhora a aderência da camada de TiN à ferramenta, Figura 3.25.

A nitretação como pré-tratamento, além de promover o endurecimento do substrato, determina também a dureza, a densidade e as tensões residuais, as quais têm uma relação direta com a aderência das camadas de TiN. Portanto, é interessante determinar até que ponto o aumento da dureza do substrato é realmente o principal fator responsável pela melhoria observada na aderência dos revestimentos produzidos sobre os substratos de aços nitretados, ou se existem outros fatores que influenciam nos resultados.

É fundamental que após o tratamento de nitretação, a superfície a ser revestida esteja bem limpa, livre de camadas de óxido e de camada de compostos.

Várias pesquisas sobre revestimentos de TiN em substratos de aços nitretados têm demonstrado que o processamento prévio determina as propriedades do revestimento obtido (D’Haen et al, 1993; Batista, 2001; Zlatanovic, 1990).

Figura 3.25 - Representação esquemática do endurecimento do substrato por nitretação a plasma para aumentar a sua capacidade de suportar carregamento e, com isso, a aderência da camada de TiN-PVD (Hüchel et al, 1995).

A Figura 3.26 apresenta a variação da aderência de revestimentos duplex TiN-CVD em função do tempo de nitretação para um substrato de aço rápido M2. Perillo (1998) verificou que a aderência da camada de TiN é prejudicada com o aumento do tempo de nitretação devido ao amolecimento superficial do substrato e, para tempos ainda mais longos, pela presença de camada branca.

Usando o mesmo tipo de teste em material semelhante, esse efeito foi observado também por Kadléc e colaboradores (1990) em um aço rápido M2. Através de avaliações por esclerometria eles observaram que tempos muito curtos (30 minutos) dão ao revestimento os melhores resultados de aderência. A dureza superficial do M2 nitretado por apenas 30 minutos era de 1500HV enquanto a do M2 nitretado por longos tempos caía para cerca de 1050 HV.

Höck e colaboradores (1995) conseguiram resultados excelentes de aderência de revestimentos de TiN depositados sobre aços D2 pré-nitretados a 510 °C com pouco nitrogênio na mistura gasosa. Esses autores verificaram que após duas horas de nitretação, a dureza superficial da camada nitretada produzida no D2 atingia aproximadamente 1500HV. A dureza do filme de TiN depositado sobre essa camada se manteve na faixa de 24-26 GPa. Esses pesquisadores também observaram que temperaturas baixas (360 - 410 °C) não eram

suficientes para as camadas atingirem a dureza de pico. Nas avaliações esclerométricos, os filmes depositados sobre tais camadas nitretadas apresentaram os menores graus de aderência.

Figura 3.26 - Variação da aderência de revestimentos TiN-CVD com o tempo de nitretação (Perillo, 1997).

3.7 – Abrasão de revestimentos duros

3.7.1 - Abrasão de aços ferramenta (substrato)

Trezona e colaboradores (Trezona et al., 1999) estudaram o efeito dos parâmetros do ensaio de microabrasão sobre os mecanismos de desgaste abrasivo de aços ferramenta. Esses pesquisadores mostram que o mecanismo de desgaste predominante depende da força normal aplicada, da concentração de partículas do abrasivo na lama, da dureza do material ensaiado e de fatores relacionados à natureza, ao tamanho e ao formato das partículas do abrasivo. Assim como Gates (Gates, 1998), eles fazem uma análise crítica sobre a tradicional classificação da abrasão em dois-corpos e três-corpos e propõem a classificação dos mecanismos de desgaste em *desgaste abrasivo por deslizamento* e *desgaste abrasivo por rolamento* (da Silva, 2003).

No desgaste abrasivo por deslizamento, a partícula abrasiva, que atua como uma aspereza dura, fica aderida à esfera de ensaio (contra-corpo), deslizando sobre a superfície do material. Com isso, na direção do desgaste é produzida uma série de riscos paralelos. Já no

desgaste abrasivo por rolamento, a partícula abrasiva rola sobre a superfície da amostra, produzindo uma grande quantidade de indentações. Diferentemente do desgaste abrasivo por deslizamento, neste tipo de desgaste não fica evidenciada a direção do desgaste.

Para um aço ferramenta temperado e revenido, a *Figura 3.27* apresenta parte dos resultados de *Trezona e colaboradores*, na forma de mapas de mecanismos de desgaste, e as *Figuras 3.28 e 3.29* aspectos típicos da superfície das crateras de desgaste produzidas em cada uma das regiões destacadas na *Figura 3.27*.

Figura 3.27 – Mecanismos de desgaste microabrasivo em função da concentração de SiC e da carga de ensaio para um aço ferramenta temperado e revenido (775 HV). Abrasivo: SiC (4,25 μ m) (*Trezona et al.,1999*).

Figura 3.28 - Superfície de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido após ensaio de microabrasão. Fração volumétrica de SiC de 0,237 (1,0 g.cm⁻³) e carga aplicada de 0,25 N (*Trezona et al.,1999*).

Figura 3.29 - Superfície de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido (775 HV) após ensaio de microabrasão. Fração volumétrica de diamante na lama abrasiva de 0,0009 ($0,003\text{ g cm}^{-3}$) e carga de ensaio de 0,25 N. (Trezona et al,1999).

O rolamento, característico do desgaste abrasivo a três-corpos, é dominante quando são usadas lamas abrasivas com altas concentrações de SiC e quando são aplicadas cargas baixas, *Figura 3.27*. Neste tipo de desgaste, não é possível distinguir a direção do movimento da esfera (contra-corpo) sobre a superfície da amostra, conforme se pode observar na *Figura 3.28*. As partículas de SiC rolam sobre a superfície da amostra, provocando uma grande quantidade de indentações. Segundo Trezona e colaboradores, com o aumento da carga de ensaio e da concentração de SiC na lama, o mecanismo de rolamento ainda prevalece uma vez que a indentação da superfície da amostra por cada uma das partículas se dá suavemente.

Na *Figura 3.27*, verifica-se que o riscamento, característico do desgaste abrasivo a dois-corpos, é dominante quando são usadas lamas abrasivas com baixas concentrações de SiC e/ou altas cargas. No movimento do contra-corpo (esfera), o riscamento ocorre quando uma grande quantidade de partículas do abrasivo fica engastada na superfície da esfera, as quais atuam como penetradores fixos. Com o aumento do carregamento, as partículas indentam mais profundamente a superfície do material e, com isso, é produzida uma série de riscos finos e paralelos, como mostra a *Figura 3.29*. Trezona e colaboradores (1999) argumentam que os riscos são de fato formados pela ação das partículas do abrasivo, não pela ação das aspererzas da esfera, uma vez que existe uma correspondência entre o tamanho dos riscos formados e o tamanho do abrasivo usado.

Na *Figura 3.27* nota-se uma região de transição de mecanismos na qual podem ocorrer concomitantemente o deslizamento e o rolamento das partículas de *SiC*. Na caracterização das crateras de desgaste, Trezona e co-autores (1999) mostram que o centro das crateras apresenta sulcos e a sua periferia, além dos riscos, algumas indentações. Até cargas de 1 N , a ocorrência simultânea dos dois mecanismos de desgaste pode ser prevista por uma equação linear, na qual a fração volumétrica do abrasivo de *SiC* deve ser cerca de sete vezes a carga aplicada.

3.7.2 - Abrasão de filmes de TiN

Após ensaios de microabrasão, nos trabalhos de *Rutherford e Hutchings (1996)* e de *Batista e co-autores (2002)* pode-se observar que o aspecto das superfícies desgastadas na calota interna (substrato) é parecido com o das superfícies desgastadas na região compreendida entre a calota externa e a calota interna (filme). Quando o mecanismo de desgaste é controlado predominantemente por deslizamento, *Batista e colaboradores* mostram que os riscos formados no filme são mais estreitos e menos espaçados que os produzidos no substrato, indicando que os riscos (produzidos por sulcamento e/ou microcorte) tornam-se menos profundos no filme, conforme mostra a *Figura 3.30*.

Batista e colaboradores mostram também que com o aumento da capacidade de suportar carregamento do substrato, através do seu endurecimento por nitretação, o mecanismo de rolamento tende a controlar o processo de desgaste, sendo observados poucos riscos tanto no filme quanto no substrato. Portanto, a nitretação dos substratos de aço ferramenta *AISI H13* se mostra efetiva, fazendo com que haja uma transição do mecanismo de deslizamento para o de rolamento.

Rickerby e Burnett (1987) mostram que a capacidade de suportar carregamento do conjunto filme/substrato e, com isso, a sua resistência ao desgaste abrasivo podem ser melhoradas com o aumento da espessura do revestimento. Esses pesquisadores mostram que nos estágios iniciais de desgaste, filmes muito finos (espessura menor que $1\text{ }\mu\text{m}$) tendem a falhar por microcorte (deslizamento das partículas do abrasivo) nas interseções dos riscos produzidos pelas partículas abrasivas.

Figura 3.30 – Superfícies desgastadas filme de TiN - substrato de aço ferramenta H13 temperado e revenido, após ensaio de microabrasão. Concentração da lama de SiC de $0,35 \text{ g.cm}^{-3}$ e carga aplicada de $0,25 \text{ N}$ (Batista et al, 2002).

Por outro lado, filmes mais espessos (2-3 μm) têm a capacidade de suportar as tensões de contato elasticamente e sofrer desgaste por “micropolimento” (rolamento do abrasivo) com pouca ou nenhuma deformação plástica do substrato subjacente.

No entanto, quando a espessura do filme ultrapassa um certo valor (aproximadamente 3 μm), esses pesquisadores mostram que a taxa de desgaste tende a aumentar. Segundo Burnett e Rickerby (1987), esse efeito pode estar relacionado à microestrutura do filme, uma vez que o aumento da espessura do filme é acompanhado por uma diminuição da densidade do filme - aumento do grau de porosidade - e/ou aumento do tamanho de grão. Esta argumentação é sustentada por Hedenqvist e colaboradores (1994) que verificaram que para filmes de TiN depositados em aço rápido ASP 30 (960 HV), o mecanismo dominante depende fortemente da estrutura do filme (grau de porosidade e tamanho de grão). Eles mostram que para filmes muito finos, a falha ocorre predominantemente pelo mecanismo de microcorte (deslizamento das partículas do abrasivo), Figura 3.31(a), enquanto para filmes mais espessos o desgaste do filme se dá não só pelo mecanismo de micropolimento e microcorte, como também por falhas coesivas, Figura 3.31(b).

Portanto, existe um valor ótimo de espessura dos revestimentos duros, que depende dos materiais de revestimento-substrato e do tipo de aplicação, conforme destacado por Posti e Nieminen (1989).

Figura 3.31 - Mecanismos de desgaste de revestimentos de TiN depositados sobre aço ferramenta ASP 30 (960 HV): (a) microcorte (revestimento muito fino com cerca de 1 μm de espessura; (b) falhas coesivas (revestimento muito espesso com espessura em torno de 3,5 μm) (Hedenqvist et al., 1994).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Materiais de substrato

Composição Química

Os dois aços ferramenta *AISI H13* e *AISI D2* foram fornecidos no estado recozido na forma de barras cilíndricas com 31 mm de diâmetro pela empresa *Villares Metals S.A.* A *Tabela 4.1* apresentada a composição química dos dois materiais.

Tabela 4.1 - Composição química (% em massa) dos aços D2 e H13.

<i>Aço</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>Cr</i>	<i>V</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Al</i>
<i>H13</i>	0,38	0,28	0,92	0,10	1,25	5,13	0,80	0,019	0,001	0,25	0,02	0,03
<i>D2</i>	1,53	0,53	0,07	0,07	0,89	11,70	0,77	0,027	0,0012	0,27	0,03	0,025

Corpos de prova

Das barras recozidas, foram retirados corpos de prova com aproximadamente 31 mm de diâmetro por 3,0 mm de espessura. A face lateral dos corpos de prova foi torneada e as das bases retificadas e lixados até 600# para dimensões de aproximadamente 30 mm de diâmetro por 2,5 mm de espessura.

4.2 - Tratamentos Térmicos

4.2.1 - Austenitização

A *Tabela 4.2* indica os ciclos térmicos usados na austenitização das amostras dos aços ferramenta *D2* e *H13*.

Os tratamentos foram realizados em forno do tipo mufla. Para cada um dos materiais, foram realizadas cinco séries de tratamentos utilizando essas condições, sendo dez corpos de prova tratados em cada uma das séries.

No total, foram austenitizadas cinquenta amostras de aço *H13* e cinquenta amostras de aço *D2*.

A decarbonetação e a oxidação dos corpos de prova foram evitadas colocando-os numa câmara metálica, sob vácuo, de 50 mm de diâmetro por 500 mm de comprimento.

Tabela 4.2 – Condições de austenização dos aços ferramenta H13 e D2.

Material	Temperatura e tempo de austenitização	Meio de resfriamento
aço H13	1020 °C , 30 min	óleo
aço D2	1080 °C , 30 min	óleo

4.2.1 - Revenimento

Para o aço ferramenta D2, o fabricante recomenda o emprego de temperaturas de revenimento de 200 a 300°C e para o aço H13, de 500 a 550°C (**Villares Metals, 1992(a); Villares Metals, 1992(b)**). No entanto, deve-se lembrar que a nitretação e os processos de revestimento em geral são realizados em temperaturas de 450 a 550°C. O revenimento deve ser realizado em temperaturas superiores a essas para que não haja queda de dureza no núcleo dos aços após nitretação e/ou revestimento.

A *Tabela 4.3* indica os ciclos térmicos usados no revenimento das amostras dos aços ferramenta D2 e H13 assim como a dureza visada após os tratamentos.

Tabela 4.3 - Condições de revenimento dos aços ferramenta H13 e D2.

Material	temperatura e tempo de duplo revenimento	resfriamento	Dureza, HRC (valores previstos)
Aço H13	600°C , 2 horas	ar	46-48
Aço D2	540°C , 2 horas	ar	58-60

Para o aço ferramenta D2, as temperaturas de austenitização e revenimento indicadas nas *Tabelas 4.2 e 4.3* foram definidas com base em trabalhos de Mendanha e co-autores (**Mendanha et al., 2003**). A *Figura 4.1* mostra parte desses resultados, apresentados na forma de curvas de revenimento. Pode-se estimar que com o uso das condições da *Tabela 4.3* (temperatura de austenitização de 1080 °C e temperatura de revenimento de 540 °C) esse aço apresentará após os tratamentos uma dureza de 58 a 60 HRC.

Para o aço ferramenta H13, as temperaturas de austenitização e revenimento foram escolhidas com base em trabalhos de Fuchs e colaboradores (**Fuchs et al., 1990**) e de Rose e colaboradores (**Rose et al., 1960**). Espera-se obter uma dureza de 46-48 HRC para o H13

O uso das condições da *Tabela 4.3* deve permitir a manutenção da dureza do núcleo de ambos os aços após os tratamentos de nitretação e os processos de revestimento, realizados posteriormente.

Figura 4.1 - Curvas de revenimento em função da temperatura de austenitização para o aço ferramenta do tipo D2 (Mendanha et al., 2003).

4.2.3 - Metalografia

Para a análise microestrutural dos aços ferramenta *H13* e *D2*, as amostras foram retiradas das barras recozidas, de corpos de prova após tratamentos térmicos de austenitização e de corpos de prova após austenitização seguida de revenimento.

Essas amostras foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometria 6 , 3 e 1 μm . Os exames metalográficos foram realizados por metalografia óptica convencional.

Para os materiais recozidos, um pré-ataque por 20 segundos, com *Nital* 3%, seguido de um ataque com o reagente *Beraha I*¹(Beraha e Shpigler, 1997), por 10 segundos, permitiu um bom contraste entre os carbonetos e a matriz.

Para as amostras de aço *H13* no estado de têmpera, foram utilizados os reagentes *picrato de sódio*, para o pré-ataque, (3 minutos, em ebulição) e *Beraha I* (20 segundos). Para o aço ferramenta *D2*: *Nital* 10% (30 segundos) + *Beraha II*² (20 segundos).

¹ Beraha I: 1g de molibdenato de sódio e 400 mg de biftuoreto de amônia em 100ml de água destilada, acidificada para o *pH* ~3 com ácido nítrico.

Para as observações da microestrutura do aço *D2* após têmpera e revenimento, foi usado o reagente *Beraha III*³ (10 segundos) e, como reagente de pré-ataque, o *Nital 3%* (20 segundos). Na preparação das amostras do aço *H13* no estado de têmpera e revenimento para observações por microscopia óptica, foi realizado um pré-ataque com picrato de sódio, por 6 minutos, seguido de um ataque com o reagente *Beraha I*.

4.2.4 - Difração de raios x

O equipamento utilizado foi um *Difratômetro Philips PW 1810*, pertencente ao *PMI-USP*, operando com radiação de cobre (*Cu Ka*., $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). A excitação da fonte foi efetuada com corrente de 40 mA e *ddp* aplicada de 40kV. Os diagramas de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,04°/segundo e ângulo de varredura (2θ) de 30 a 120°. A identificação dos picos foi feita com base em informações disponíveis na literatura e banco de dados da *JCPDS-ICDD*®.

4.3 - Tratamento Termoquímico de Nitretação a Plasma

4.3.1 – Equipamentos

Foram realizadas séries de experimentos de nitretação no Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes (*NPT-UMC*) e na Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (*EESC-USP*).

O equipamento pertencente à *EESC-USP* é um reator de *Nitretação Assistida por Plasma Pulsado*, de fabricação interna. Esse equipamento constitui-se:

- câmara cilíndrica de aço inoxidável (300mm de altura por 300 mm de diâmetro).
- dois eletrodos, sendo o anodo as paredes da câmara e o catodo o porta - amostras (disco de 90 mm de diâmetro por 4 mm de espessura);
- saídas para medidas de pressão, temperatura e outras variáveis para controle do processo;

² *Beraha II* - Solução de estoque 1:5 v/v ácido clorídrico e água destilada. 100 ml da solução-estoque mais 1 g de metabissulfito de potássio.

³ *Beraha III* - 3 g de metabissulfito de potássio, 1g de ácido sulfâmico em 100 ml de água destilada

- entradas para os gases de tratamento;
- bomba de vácuo e outros acessórios necessários à nitretação das amostras.

A fonte de potência fornece tensão máxima de saída de 800 V e corrente contínua com uma potência de 2 kVA, permitindo aquecer as amostras a temperaturas no máximo de 600 °C. Essa fonte consiste de um sistema de retificação que recebe tensão alternada da rede elétrica de 220V. Além da tensão contínua, o equipamento é dotado de sistema de tensão pulsada, de formato quadrado, com frequência variável de 1 a 10 kHz (**Riofano, 1997**).

O equipamento pertencente ao *NPT-UMC* é um reator de *Nitretação Assistida por Plasma Pulsado* da marca *ELTROPULS GmbH*. A capacidade interna da câmara de nitretação, 400 mm de diâmetro por 850 mm de altura, permite o tratamento de peças de diferentes tamanhos e dimensões (**Pinedo, 2000**).

Esse equipamento possui um sistema de aquecimento externo (parede quente), permitindo o aquecimento das amostras até a temperatura de trabalho não só por bombardeio iônico. Dentre as vantagens do sistema de aquecimento, pode ser mencionada a grande uniformidade de temperatura das peças no interior do reator (**Grün e Günther, 1991**).

O sistema para aquisição e controle dos parâmetros do processo está interfaceado a um microcomputador dotado de um programa que permite no decorrer do processo a seleção, o monitoramento e registro de variáveis como pressão no interior da câmara, vazão dos gases de tratamento (N₂, N₂ e Ar), fração volumétrica dos gases de tratamento, temperatura da parede interna do reator, temperatura das amostras, tempo de tratamento, tensão entre eletrodos, duração e tempo de repetição do pulso de tensão, corrente elétrica, taxa de aquecimento da câmara, taxa de aquecimento da carga (amostras) e taxa de resfriamento.

4.3.2 – Condicionamento e limpeza das amostras para nitretação

Para os tratamentos de nitretação, uma das faces das amostras, 30 mm de diâmetro por 2,5 mm de espessura, foi lixada com a lixa 600# e adicionalmente polida até pasta de diamante de 1 µm. A limpeza das amostras consistiu na sua imersão em álcool etílico por 10 minutos numa cuba de ultra-som seguida de secagem em ar quente.

4.3.3 - Condições de nitretação

Foram realizados tratamentos de nitretação na temperatura de 520 °C, por tempos de 42 minutos, 3, 6 e 11 horas. Para cada uma dessas condições, foram realizadas três séries de experimentos, usando três diferentes proporções de nitrogênio na mistura gasosa: 5, 10 e 20% de N_2 . O uso dessas condições permitiu determinar experimentalmente as curvas *potencial início de formação de camada branca*, na temperatura de 520 °C, para cada um dos aços ferramenta, produzindo-se camadas nitretadas de diferentes estruturas e espessuras.

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros empregados na nitretação das amostras, para os experimentos realizados no NPT-UMC.

Tabela 4.4 - Parâmetros utilizados na nitretação das amostras (NPT-UMC).

tempo (horas)	42 minutos, 3, 6 e 11 horas
composição da mistura gasosa	* (5%-vol. N_2 + 95 %-vol. H_2)
temperatura	520 °C
pressão	250 Pa
tensão entre eletrodos	500 V
duração do pulso	200 μ s
tempo de relaxação do plasma	50 μ s

* Nas mesmas condições desta Tabela, foi realizada outra série de experimentos de nitretação por tempos de 42 minutos, 3, 6 e 11 horas, usando uma mistura gasosa com (10%-vol. N_2 + 90 %-vol. H_2).

O resfriamento após nitretação foi feito com as amostras no interior da câmara sob vácuo até a temperatura ambiente. A cada tratamento, foram nitretadas quatro amostras de aço D2 juntamente com outras quatro amostras de aço H13.

Na Tabela 4.5 são mostrados os parâmetros utilizados na nitretação das amostras, para os experimentos realizados na EESC-USP.

Tabela 4.5 - Parâmetros utilizados na nitretação das amostras (EESC-USP).

tempo	1, 3 e 6 horas
composição da mistura gasosa	(20%-vol N_2 + 80 %-vol H_2)
temperatura	520 $\pm$ 5°C
pressão	400 Pa
tensão entre eletrodos	500V
duração do pulso	185 μ s
tempo de relaxação do plasma	46 μ s

O resfriamento após nitretação foi realizado sob vácuo até a temperatura ambiente. No total foram nitretadas doze amostras, sendo duas de cada material para cada condição.

4.3.4 - Perfis de dureza das camadas nitretadas

Com discos de corte diamantados *ISOMET*, as amostras foram extraídas dos corpos de prova nitretados. Essas amostras foram embutidas em baquelite, juntamente com uma lâmina de níquel para reter o abaulamento de regiões da zona nitretada, lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometria 6, 3 e 1 μm .

Para o delineamento do perfil de dureza da zona nitretada as medidas foram realizadas a 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300 μm da superfície nitretada usando um equipamento de nanoindentação da marca Fischerscope HV100, com carga de 50 mN (aproximadamente 5gf). A espessura das camadas nitretadas foi determinada conforme norma *DIN 50.190*.

Também foram realizadas medidas no topo (superfícies) das amostras nitretadas. As indentações foram realizadas mantendo-se um espaçamento de no mínimo três diagonais de indentação para evitar a interferência das indentações vizinhas. Cada ponto lançado nos perfis de dureza corresponde à média de 20 determinações.

4.3.5 - Metalografia

Para a análise microestrutural das camadas nitretadas, as amostras foram retiradas e preparadas de corpos de prova nitretados. Os exames metalográficos foram realizados com o auxílio de Microscópio Óptico (MO) Olympus e em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Phillips, pertencentes ao *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP*.

Na preparação das amostras para observações no *MEV*, as amostras foram atacadas com Nital 4%, enquanto para a revelação da microestrutura para análises no *MO* foram utilizados os seguintes reagentes:

Beraha I (20 segundos), Beraha I (5 segundos) + Beraha II .

4.4 – Deposição Física de Vapor *PVD*

4.4.1 - Equipamentos

Os corpos de prova, de 30 mm de diâmetro por 2,5 mm de espessura, foram revestidos em reator industrial *Ion Plating Reativo Balzers*, constituído de um vaporizador à base de feixe de elétrons, pertencente à *Empresa Brasimet*, unidade de Santo Amaro, São Paulo-SP e outros corpos de prova foram revestidos em reator industrial *Ion Plating Reativo* pertencente à empresa *Balzers*, Jundiaí-SP. As condições de deposição das camadas de *TiN* foram muito similares.

4.4.2- Condicionamento das amostras

As amostras passaram por etapas de limpeza química e física. A limpeza química, realizada em tanques industriais, consistiu nas principais etapas sequenciais:

- desmagnetização,
- imersão assistida por ultra-som em desengraxante alcalino,
- enxágüe com água deionizada,
- imersão assistida por ultra-som em detergente alcalino,
- novamente enxágüe com água deionizada,
- enxágüe assistido por ultra-som com água deionizada; e
- secagem em estufa.

Após essas etapas de limpeza química, as amostras foram transferidas para a câmara de vácuo *PVD* onde foram limpas por “sputtering”: pressão de argônio de 18×10^{-4} mbar, tempo de “sputtering” de 20 min., tensão de 200V e corrente de arco de 20 A.

4.4.3 - Condições de Deposição

A *Tabela 4.6* indica os principais parâmetros de deposição utilizados no revestimento das amostras de aço ferramenta. O controle da pressão foi realizado indiretamente, ou seja, ajustando-se a vazão de N_2 até os níveis de pressão indicados nessa *Tabela*.

Tabela 4.6 - Parâmetros empregados na deposição dos revestimentos de TiN.

temperatura do substrato	450-500°C
tempo de deposição	* 70 e 100 min
pressão inicial (com a entrada de N ₂)	14x10 ⁻⁴ mbar
pressão no interior da câmara	18x10 ⁻⁴ mbar
corrente de arco (DCP)	180A
tensão aplicada ao catodo	+/-50 V

* Na empresa Balzers o tempo de deposição usado foi de 100 minutos e na Brasimet, de 70 minutos.

4.4.4 – Identificação dos revestimentos

Foram revestidos substratos nitretados conforme condições mostradas na *Tabela 4.4* e substratos nitretados nas condições da *Tabela 4.5*. Para estabelecer critérios de comparação, também foram revestidos substratos não nitretados dos aços ferramenta. A identificação dos revestimentos depositados em cada um desses substratos é apresentada nas *Tabelas 4.7 e 4.8*.

Tabela 4.7 - Identificação dos revestimentos de experimentos PVD realizados usando tempo deposição de 100 minutos, conforme *Tabela 4.6*.

<i>Designação do revestimento</i>	<i>Substrato antes de revestimento</i>
<i>TiN/H13 não nitretado</i>	<i>H13 polido até pasta diamante de 1µm</i>
<i>TiN/D2 não nitretado</i>	<i>D2 polido até pasta diamante de 1µm</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 42 min, 5% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 42 min, 5% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 3 horas, 5% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 3 horas, 5% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 6 horas, 5% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 11 horas, 5% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 11 horas, 5% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.4</i>

Tabela 4.8 - Identificação dos revestimentos de experimentos PVD obtidos usando tempo de deposição de 70 minutos, conforme *Tabela 4.6*.

<i>Designação do revestimento</i>	<i>Substrato antes de revestimento</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 3 horas, 10% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 3 horas, 10% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.4</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 1 hora, 20% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.5</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 1 hora, 20% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.5</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 3 horas, 20% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.5</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 3 horas, 20% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.5</i>
<i>TiN/H13 nitretado por 6 horas, 20% de N₂</i>	<i>H13 nitretado conforme Tabela 4.5</i>
<i>TiN/D2 nitretado por 6 horas, 20% de N₂</i>	<i>D2 nitretado conforme Tabela 4.5</i>

4.5 - Microabrasão

Os ensaios de microabrasão, que permitiram determinar tanto a espessura dos revestimentos como avaliar o comportamento dos mesmos sob condições de desgaste microabrasivo, foram realizados em equipamento de microabrasão (da marca CSEM) pertencente ao *Laboratório de Tribologia e Materiais, Departamento de Ciências Físicas da Universidade Federal de Uberlândia*.

Esta técnica tem uma grande vantagem para determinação de coeficientes de desgaste devido à simplicidade da geometria das crateras de desgaste produzidas e, no caso de amostras revestidas, por permitir avaliar simultaneamente a resistência ao desgaste dos revestimentos ($1/k_c$) e a dos substratos ($1/k_s$) (da Silva et al., 2002).

4.5.1 - Condições de ensaio

A *Figura 4.2* mostra uma fotografia do equipamento utilizado nos ensaios. A rotação da esfera sobre a amostra se dá por transmissão de rotação do eixo motor, cuja velocidade tangencial foi fixada em 150 RPM (velocidade de deslizamento $\approx 0,1\text{m/s}^2$). A lama abrasiva de SiC é bombeada por uma bomba peristáltica sobre a esfera (aço 52 100; HV0,3= 960) a uma vazão de 1 gota a cada 3 segundos. A carga de ensaio é determinada pelo peso da esfera, pela inclinação da mesa porta-amostra e pela posição do conjunto em relação ao eixo motor. Em todos os ensaios ela foi mantida em 0,27N para os revestimentos (0,29N para o substrato de aço H13 temperado e revenido e 0,26N para o substrato de aço D2 temperado e revenido) e monitorada por um sensor de carga (precisão: $\pm 0,005\text{ N}$).

Figura 4.2 - Montagem experimental mostrando equipamento e acessórios para ensaio de microabrasão “calowear” (da Silva, 2003).

O abrasivo usado foi uma lama de SiC (tamanho médio das partículas de aproximadamente $4,5\ \mu\text{m}$) de concentração aproximada de $0,75\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (75g de SiC em 100 ml de água destilada).

4.5.2 –Diâmetros externo (b) e interno (a) das calotas de desgaste

As crateras de desgaste foram produzidas na superfície dos revestimentos em intervalos interrompidos de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10 e 15 minutos. Em cada um desses intervalos os diâmetros das calotas interna e externa eram medidos com o auxílio de *um microscópio óptico calibrado* (detalhe na *Figura 4.2*). Esse procedimento foi similar ao dos trabalhos de Rutherford e Hutchings (1997).

A *Figura 4.3* mostra um exemplo típico da cratera de desgaste produzida na superfície de amostras revestidas após ensaio.

Os testes dos materiais não revestidos foram realizados em intervalos interrompidos de 2, 3, 4, 5, 6, 7 10 e 15, 20, 30, 40 e 60 minutos. O emprego de longos tempos de ensaio foi necessário, pois verificou-se que somente após cerca de 30 minutos (distância deslizada de 195 m) a taxa de desgaste tendia a um valor constante.

Figura 4.3 – Cratera de desgaste de microabrasão: **b**, diâmetro da calota externa (delineada pelo revestimento com a superfície da amostra que não sofreu abrasão); e **a**, diâmetro da calota interna (delineada pela interface revestimento/substrato).

4.5.3 - Espessura dos revestimentos

Considere a *Figura 4.4*. Nessa *Figura*, ϕ é o diâmetro da esfera de ensaio, a é o diâmetro da calota interna, b é o diâmetro da calota externa, e é a espessura do revestimento.

Figura 4.4 – Relação entre os parâmetros geométricos esfera/revestimento/substrato.

Como $h = h' + e$, então a espessura e do filme:

$$e = h - h' \quad (4.1)$$

Os valores de x e y podem ser expressos:

$$x = (b - a)/2 \quad \therefore \quad b = 2x + a \quad (4.2)$$

$$y = x + a \quad (4.3)$$

O raio da esfera R ($=\phi/2$), o diâmetro da calota externa b e a profundidade h da calota externa se relacionam:

$$R^2 = \left(\frac{b}{2}\right)^2 + (R - h)^2 \quad \therefore \quad h(2R - h) = \frac{b^2}{4} \quad (4.4)$$

Como $h \ll 2R$, pode-se considerar $2R - h \approx 2R$, de modo que (4.4) pode ser escrita assim:

$$h \cong \frac{b^2}{8R} \quad (4.5)$$

Esta aproximação dá uma boa estimativa de h , introduzindo nos cálculos finais erros menores que 1% (**Rutherford e Hutchings, 1996**).

Da mesma forma que se obteve (4.5):

$$h' \cong \frac{a^2}{8R} \quad (4.6)$$

Substituindo (4.5) e (4.6) em (4.1):

$$e = \frac{b^2}{8R} - \frac{a^2}{8R} \quad \therefore \quad e = \frac{b^2 - a^2}{8R} \quad (4.7)$$

Substituindo (4.2) em (4.7):

$$\begin{aligned} e &= \frac{(2x+a)^2 - a^2}{8R} \Rightarrow e = \frac{4x^2 + 4xa}{8R} \Rightarrow \\ \Rightarrow e &= \frac{4x(x+a)}{8R} \Rightarrow e = \frac{x(x+a)}{2R} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Substituindo (4.3) em (4.8), finalmente obtém-se:

$$e = \frac{xy}{f} \quad (4.9)$$

Portanto, a espessura e dos revestimentos pode ser determinada usando um microscópio óptico calibrado, *Figura 4.2*, medindo os valores de x e y , *Figura 4.3*.

4.5.4 - Distância de deslizamento (L)

Para cada tempo de desgaste, a distância deslizada, L , pela esfera sobre a superfície das amostras foi determinada usando a seguinte expressão:

$$L = \frac{19,95 \cdot n'' \cdot f}{\sqrt{\left(\frac{f^2}{4} - 25\right)}} \quad (4.10)$$

onde: n'' , número de voltas realizado pelo eixo motor do equipamento de ensaio; e f , diâmetro da esfera de ensaio.

A Equação 4.10 é obtida da seguinte forma:

Considere a *Figura 4.5*. O eixo ($d''=12,7$ mm de diâmetro e comprimento de 10mm) do equipamento transmite seu movimento de rotação para a esfera (de raio $R = f/2$) girar e desgastar a superfície da amostra.

A distância de deslizamento L da esfera pode ser expressa:

$$L = n \cdot p f \quad (4.11)$$

$$\text{Sabe-se que: } L' = L'' \Rightarrow n' \cdot 2pR' = n'' \cdot 2pR'' \quad (4.12)$$

e

$$n = n' \quad (4.13)$$

Substituindo (4.13) em (4.12):

$$n = \frac{n'' \cdot 2p \cdot R''}{2p \cdot R'} \Rightarrow n = n'' \cdot \frac{R''}{R'} \quad (4.14)$$

Substituindo (4.14) em (4.11):

$$L = p \cdot f \cdot n'' \cdot \frac{R''}{R'} \quad (4.15)$$

Figura 4.5– Dimensões do eixo motor usado nos ensaios de microabrasão.

Da Figura 4.5:

$$\frac{f^2}{4} = R'^2 + 25 \Rightarrow R' = \sqrt{\left(\frac{f^2}{4} - 25\right)} \quad (4.16)$$

Substituindo (4.16) em (4.15), obtém-se:

$$L = \frac{p \cdot R'' \cdot n'' \cdot f}{\sqrt{\left(\frac{f^2}{4} - 25\right)}} \quad (4.17)$$

Como R'' é igual a 6,35mm, a distância deslizada, L , pela esfera sobre a superfície da amostra pode ser escrita assim (4.10):

$$L = \frac{19,95 \cdot n'' \cdot f}{\sqrt{\left(\frac{f^2}{4} - 25\right)}}$$

onde: ϕ : diâmetro da esfera; L : distância de deslizamento; L' : distância de deslizamento da esfera hipotética (flange) de raio R' , L'' : distância deslizada pelo eixo motor, n : número de voltas feitas pela esfera, n' : número de voltas da esfera hipotética, n'' : número de voltas do eixo, R' : raio da esfera hipotética, R'' : raio do eixo motor.

4.5.5 - Força normal (F_N)

Para cada seqüência de ensaios, a força normal à amostra, determinada principalmente pelo peso da esfera e pelo posicionamento lateral do eixo motor, foi monitorada com o auxílio de um medidor conectado a uma célula de carga situada abaixo da amostra (precisão de $\pm 0,005N$). Ajustes no posicionamento do eixo permitiram realizar os ensaios aplicando forças (F_N) de 0,26-0,29 N (0,27N para os revestimentos, 0,29N para o substrato de aço *H13* temperado e revenido e 0,26N para o substrato de *D2* temperado e revenido).

4.5.6 – Coeficientes de desgaste dos revestimentos (k_c) e dos substratos (k_s)

Os coeficientes de desgaste dos revestimentos (k_c) e dos substratos (k_s) foram determinados simultaneamente por intermédio da equação de desgaste por deslizamento de Archard (1953), modificada para revestimentos por Kåssman e colaboradores (1991) e rearranjada por Rutherford e Hutchings (1996b) na seguinte forma analítica:

$$\frac{L.F_N}{b^4} = \left(\frac{k_s - k_c}{k_s k_c} \right) \left(\frac{p.e}{4b^2} - \frac{pfe^2}{2b^4} \right) + \left(\frac{1}{k_s} \right) \left(\frac{p}{32f} \right) \quad (4.18)$$

onde: L , distância de deslizamento; F_N , força normal à superfície da amostra; b , diâmetro da calota de desgaste externa; e , espessura do revestimento; e f , diâmetro da esfera de ensaio.

4.5.6.1 - Equação para determinação dos coeficientes k_c e k_s

Rabinowicz e colaboradores (1961) expressam a equação de Archard (1953) da seguinte forma:

$$L.F_N = \frac{V}{k} \quad (4.19)$$

onde: F_N , força normal à amostra; L , distância de deslizamento; V , volume de material removido pelo desgaste; k , coeficiente de desgaste.

No caso de uma calota esférica, o volume da mesma é muito pequeno em relação ao volume da esfera. Então, o volume da calota esférica pode ser aproximado por (Rutherford e Hutchings, 1996):

$$V \cong \frac{p \cdot b^4}{32 f} \quad \text{para } b \ll \phi \quad (4.20)$$

Substituindo (4.20) em (4.19):

$$L \cdot F_N = \frac{1}{k} \left(\frac{p \cdot b^4}{32 f} \right) \quad (4.21)$$

onde: b é o diâmetro da cratera de desgaste e f , o diâmetro da esfera de ensaio.

Rearranjando (4.21):

$$k = \frac{p \cdot b^4}{32 L \cdot F_N \cdot f} \quad (4.22)$$

Kåssman e colaboradores (1991) estenderam a aplicação da Equação 4.22 para materiais revestidos, o que permitiu determinar simultaneamente os coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato na mesma série de ensaios:

$$L \cdot F_N = \left(\frac{V_c}{k_c} + \frac{V_s}{k_s} \right) \quad (4.23)$$

onde: os índices **c** e **s** se referem respectivamente ao revestimento e ao substrato.

A Equação 4.23 expressa em termos do volume total V e do volume do revestimento V_c pode ser escrita assim:

$$L \cdot F_N = \frac{V_c k_s + (V - V_c) k_c}{k_c k_s} \quad (4.24)$$

Rutherford e Hutchings (1996) rearranjaram essa equação, expressando o volume total de desgaste $V_{(substrato + revestimento)}$ e o volume de desgaste do revestimento V_c em função de b (diâmetro externo da cratera de desgaste) e de e (espessura do revestimento):

- volume total de desgaste V em função de b :

$$V = p \frac{b^4}{64R^2} \left(R - \frac{b^2}{8R} \right) \quad (4.25)$$

Como $b \ll R$, então $R - \frac{b^2}{8R} \cong R$

Então:

$$V \approx p \frac{b^4}{64R} \quad (4.26)$$

- volume do revestimento, $V_c = V - V_s$:

$$V_c = p \frac{b^4}{64R^2} \left(R - \frac{b^2}{8R} \right) - p \frac{a^4}{64R^2} \left(R - \frac{a^2}{8R} \right) \quad (4.27)$$

A partir de (4.7), obtém-se:

$$e^2 = \frac{(b^2 - a^2)^2}{64R^2} \quad (4.28)$$

Rearranjando (4.28) e substituindo em (4.27) e fazendo aproximações semelhantes a (4.26), obtém-se:

$$V_c \approx \mathbf{p}.e \left(\frac{b^2}{4} - R.e \right) \quad (4.29)$$

Substituindo (4.29) e (4.26) em (4.24), obtém-se a Equação 4.18:

$$\frac{L.F_N}{b^4} = \left(\frac{k_s - k_c}{k_s k_c} \right) \left(\frac{\mathbf{p}.e}{4b^2} - \frac{\mathbf{p}fe^2}{2b^4} \right) + \left(\frac{1}{k_s} \right) \left(\frac{\mathbf{p}}{32f} \right)$$

Deste modo, $(L.F_N/b^4)$ em função de $(\pi e/4b^2 - \pi \phi e^2/2b^4)$ deve ser linear, sendo os valores da constante da equação e da tangente usados para determinar k_c e k_s . k_s pode ser obtido diretamente a partir da constante da reta. O valor de k_s é então usado juntamente com o valor da tangente para fornecer o valor de k_c .

4.5.6.2– Exemplo da rotina de cálculo de k_c e k_s

A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros de ensaio de microabrasão, medidos durante para uma amostra revestida (TiN/H13 nitretado com 5% de N_2 , por 6 horas, a 520°C), bem como os determinados para os cálculos de k_s e k_c .

Na Figura 4.6 é feita a linearização de $(L.F_N/b^4)$ em função de $(\pi e/4b^2 - \pi \phi e^2/2b^4)$.

Tabela 4. 9 - Resultados de ensaio de microabrasão (amostra TiN/H13 nitretado com 5% de N_2 , por 6 horas).

b <i>mm</i>	a <i>mm</i>	F_N <i>N</i>	N <i>voltas</i>	e $10^{-6}m$	L <i>m</i>	$\pi e/4b^2 - \pi \phi e^2/2b^4$ m^{-1}	$L.F_N/b^4$ $10^{-12} Nm^{-3}$
1090	726	0,27	302	6,50	13,1	3,1	2,51E+12
1194	858	0,27	450	6,80	19,5	2,8	2,59E+12
1270	954	0,27	600	6,90	26,0	2,6	2,70E+12
1330	1046	0,27	750	6,60	32,6	2,4	2,81E+12
1374	1110	0,27	900	6,50	39,1	2,2	2,96E+12
1436	1160	0,27	1050	7,00	45,6	2,2	2,89E+12
1556	1312	0,27	1500	6,90	65,1	1,9	3,00E+12
1690	1480	0,27	2250	6,60	97,7	1,6	3,23E+12

$\phi=2,54.10^{-3}m$

Figura 4.6- Gráfico $L.F_N/b^4$ em função de $\pi e/4b^2 - \pi f e^2/2b^4$ (Equação 4.18) para os dados listados na Tabela 4.9.

Desse modo:

$$\left(\frac{1}{k_s} \right) \left(\frac{p}{32f} \right) = 3,96 \times 10^{12} \quad \text{E} \quad k_s = 9,77 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{N}^{-1}$$

$$\left(\frac{k_s - k_c}{k_s k_c} \right) = -4,74 \times 10^{11} \quad \text{E} \quad k_c = 1,82 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{N}^{-1}$$

Segundo Rutherford e Rutchings (1996a), dependendo de fatores como espessura dos revestimentos, execução bem feita das medidas, entre outros, os resultados dos ensaios podem ser reproduzidos com uma margem de segurança superior a 95%. No entanto, para verificar se isso era mesmo verdade, foi desenvolvida uma rotina para avaliar a confiabilidade dos resultados, conforme exemplo apresentado na Tabela 4.10 para a amostra *TiN/substrato de H13 nitretado com 5% de N₂, por 6 horas*. Os resultados das repetições sempre caíam dentro do intervalo de confiança. Concluiu-se que realmente o ensaio é bem reprodutível, não necessitando repetições. Cabe destacar que esse procedimento foi adotado para o cálculo dos coeficientes de desgaste de todos os revestimentos ensaiados.

Tabela 4.10 – Exemplo do procedimento adotado de análise dos resultados de microabrasão.

ks (m²/N) 9,77E-13	kc (m²/N) 1,82E-12	constante 3,96E+12 Erro 2%	tangente -4,74144E+11 Erro 6%	correlação 98%
Espessura média do revestimento: 6,7				
		μm		
Tratamento estatístico: (Avaliação a partir % erro tangente sobre kc)				
Incerteza tangente:		intervalo de confiança		
6%		tangente	kc	
-2,9	0,970716722	-4,60259E+11	1,77E-12	
0		-4,74144E+11	1,82E-12	
2,9	1,029283278	-4,88028E+11	1,87E-12	
Tratamento estatístico: (Avaliação a partir % erro tangente sobre ks)				
Incerteza constante		intervalo de confiança		
2%		constante	ks	
-0,8	0,99	3,92E+12	9,85E-13	
0		3,96E+12	9,77E-13	
0,8	1,01	3,99E+12	9,68E-13	

4.5.7- Volume de desgaste

O volume de desgaste total (revestimento/substrato) após cada intervalo de distância de deslizamento, foi determinado usando a expressão (Gåhlin et al., 1997).

$$V \cong \frac{p \cdot b^4}{32 f} \quad (4.30)$$

onde: b , diâmetro da calota de desgaste externa; e φ, diâmetro da esfera de ensaio.

O volume de desgaste das camadas nitretadas (V_s) e o volume de desgaste do filme de TiN (V_c) foram avaliados usando as expressões:

$$V_s \cong p \cdot \frac{f}{2} \left(\frac{b^2}{4 f} - e \right)^2 \quad (4.31)$$

$$V_c \approx \frac{p}{4} (b^2 e - 2 f e^2) \quad (4.32)$$

onde: e é a espessura do filme; a, diâmetro da calota de desgaste interna; e φ, diâmetro da esfera de ensaio.

4.6 - Ensaios de aderência Rockwell

Para avaliar a aderência e o modo de falha dos revestimentos, foram realizados ensaios de indentação estáticos *Rockwell* (Heinke et al., 1995; Michler et al., 1998; Vetter et al., 1999). Os valores de carga crítica de aderência (L_c), correspondente à falha dos revestimentos, foram determinados em durômetro dotado de penetrador cônico com ponta de diamante *Rockwell* de 0,2 mm de raio. Foram usadas cargas de 15, 30, 60, 100, 125, 150, 187 e 250 kgf.

4.7 - Nanoindentação

4.7.1. Equipamento

Para a determinação do módulo de elasticidade, dureza Vickers, grau de recuperação elástica das camadas de *TiN* e das camadas nitretadas, foi utilizado um nanodurômetro Fischerscope, modelo H100V, pertencente ao *Laboratório de Fenômenos de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP*. Esse equipamento permite a aplicação de cargas de 1 mN a 1000 mN e possui um programa que registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada. Outras características importantes de ensaio permitidas pelo equipamento são:

- controle das taxas de carregamento e descarregamento (dP/dt ou $d\ddot{O}P/dt$) até a carga máxima;
- manutenção à carga máxima por longos ou curtos tempos de espera;
- passo mínimo entre indentações de 10 μm ;
- definição do número e posição das indentações (ensaio sequenciais).

A Tabela 4.11 lista as principais condições usadas nos ensaios.

Tabela 4.11 – Condições de indentação usadas.

número de medidas	20
espaçamento entre medidas	10 μm
tempo e taxa de carregamento até carga máxima	12 s, $d\sqrt{P}/dt$
tempo de manutenção à carga máxima (“creep”)	20 s
tempo e taxa de descarregamento	20s, $d\sqrt{P}/dt$
carga máxima	30 mN (<i>TiN</i>), 50 mN(camadas nitretadas)

Os contornos da zona de deformação plástica abaixo do penetrador são circulares, segundo modelo da concavidade semi-esférica de Johnson (1970). O comprimento máximo do raio da zona elasto-plástica, c , pode ser estimado usando a expressão (Zielinski et al.; 1993):

$$c = \sqrt{(3P_{\max}) / 2ps_y} \quad (4.33)$$

onde: $P_{\max}$, carga máxima de ensaio e σ_y , limite de escoamento do material.

Admitindo que o *TiN* possui limite de escoamento de 10 GPa (Cheng e Cheng, 1999; Zhang e He, 2001), para uma carga de 30 mN, por intermédio da Equação 4.33 obtém-se um valor de c de aproximadamente 1,2 μm .

Com a aplicação de cargas de 30 mN (~ 3 gf), verificou-se que são atingidas profundidades de penetração máximas ($h_{\max}$) de aproximadamente 0,18 μm e profundidades de impressão residual (h_f) de aproximadamente 0,08 μm . Portanto, a contribuição da parcela elástica é de aproximadamente 0,10 μm (100 nm). Então, a extensão total da zona elasto-plástica é de aproximadamente 1,3 μm . Dado que a espessura de todos os filmes de *TiN* analisados neste trabalho é maior do que 5 μm , com a aplicação de cargas de 30 mN não ocorre deformação elasto-plástica do substrato. Portanto, não há influência do substrato sobre as medidas de dureza e de módulo de elasticidade dos filmes de *TiN*, podendo assim usar cargas de ensaio iguais a 30 mN.

4.7.2 - Procedimento de análise dos dados de nanoindentação para determinação da dureza e do módulo de elasticidade

4.7.2.1 – Módulo de elasticidade

Em geral, quando os testes são realizados com penetradores do tipo Vickers ou Berkovich, os dados registrados são analisados usando o método proposto por Oliver e Pharr (1992) que teve suas origens no de Doerner e Nix (1986). Vale lembrar que tanto o método de análise de Doerner e Nix quanto o de Oliver e Pharr são aceitos para a análise das curvas de penetração pela norma ISO/FDIS 14577-1.

Considere a curva de descarregamento obtida experimentalmente para um filme de *TiN* depositado sobre aço-ferramenta H13, Figura 4.7. Doerner e Nix observaram que essa

curva para muitos materiais é linear em grande parte do descarregamento. No entanto, há muitos materiais, como o *TiN*, que apresentam curvas de descarregamento não lineares. Pharr e colaboradores (1992) mostram que até mesmo os metais apresentam curvas de descarregamento com comportamento não linear. A curva de descarregamento é mais bem descrita por relações não lineares.

No método proposto por Oliver e Pharr, toma-se uma parte da porção superior da curva de descarregamento e considera-se o comportamento descrito por uma equação potencial do tipo:

$$P = A(h - h_f)^m \quad (4.34)$$

onde: P , carga de ensaio; m e A são constantes empíricas obtidas após ajuste dos dados de descarregamento; h_f , profundidade de penetração residual; h profundidade elástica.

Embora no método Oliver-Pharr se façam ajustes dos dados de descarregamento correspondentes a 80% da carga máxima a partir da porção superior da curva de descarregamento, o ajuste usado no presente trabalho foi de 52 %. Para vários materiais de diferentes comportamentos elasto-plásticos, constatou-se que ajustes superiores a esse valor tendem a subestimar a rigidez de contato, S (Franco et al., 2003). É provável que isso esteja associado a uma limitação do equipamento Fischer que não permite a inclusão de ciclos múltiplos de carregamento e descarregamento para minimizar os efeitos de dilatação térmica (“thermal drift”) e de reversão plástica, como nos equipamentos da Nano Instruments e da CSEM (fabricantes de equipamentos de nanoindentação).

Figura 4.7 - Curvas carregamento e descarregamento obtidas experimentalmente para um revestimento *TiN*/substrato de aço-ferramenta H13. No método Oliver- Pharr a curva de descarregamento (vermelha) é descrita por uma equação do tipo $P = A(h - h_f)^m$.

Ajustando a curva de descarregamento da *Figura 4.7*, obtêm-se $m=1,2976$ e $A=0,0726$, *Figura 4.8*. Rearranjando a *Equação 4.34*:

$$\left(\frac{P}{A}\right)^{1/m} = h - h_f \Rightarrow h_f = h - \left(\frac{P}{A}\right)^{1/m} \quad (4.35)$$

Figura 4.8 - Ajuste da curva de descarregamento por uma equação do tipo $P = A(h - h_f)^m$.

Para carga igual à máxima ($P=P_{max}$), $P=30$ mN, a profundidade máxima de penetração, $h=h_{max}$ alcançada pelo penetrador é de 180 nm. Substituindo os valores de m , A , P e h na *Equação 4.35*, obtém-se $h_f=76$ nm.

A rigidez de contato S é obtida derivando P em relação a h (*Equação 4.34*):

$$S = \frac{dP}{dh} = mA(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (4.36)$$

Substituindo os valores encontrados de m , A , h_f , obtém-se a rigidez, para $P=P_{max}$:

$$S=0,375 \text{ mN/nm}$$

Para a obtenção da profundidade h_c correspondente ao contato penetrador/amostra, basta usar uma das soluções de Sneddon (**Harding e Sneddon, 1945**):

$$h_c = h_{máx} - e \frac{P_{max}}{S} \quad (4.37)$$

onde $e = 0,75$ (Pharr et al., 1992) para o penetrador Vickers, Então, substituindo os valores de e , P_{max} e S nessa expressão, obtém uma profundidade de contato, h_c , igual a 120 nm.

A área A_c de contato penetrador/amostra, usada na determinação tanto do módulo de elasticidade como da dureza, é obtida substituindo h_c na função de área do penetrador:

$$A_c(h_c) \approx 24,5h_c^2 + 6300h_c + 3150h_c^{1/2} + 3150h_c^{1/4} + 3150h_c^{1/8} + 3150h_c^{1/16} + 3150h_c^{1/32} \quad (4.38)$$

Essa função de área foi determinada seguindo procedimento de calibração sugerido por Oliver e Pharr (1992) e, para o ajuste final das constantes da equação, por procedimento complementar (Franco Jr. et al., 2003).

Substituindo h_c nessa expressão, obtém-se :

$$A_c = 1245211 \text{ nm}^2 \text{ ou } 1,245211 \text{ mm}^2$$

Definidos os valores de A_c e S , pode-se determinar o módulo reduzido (conjunto diamante/TiN), através da Equação 4.39:

$$E_r = b \frac{\sqrt{P}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (4.39)$$

onde $b = 1,0124$ (King, 1987) para o penetrador Vickers. Então, substituindo, obtém-se:

$$E_r = 3,015 \times 10^{11} \text{ Pa ou } 301,5 \text{ GPa}$$

Considerando o módulo de elasticidade do penetrador de diamante E_i igual a 1029 GPa e o seu coeficiente de Poisson igual a 0,07, o módulo de elasticidade pode ser determinado por intermédio da Equação de Hertz:

$$\frac{(1-u^2)}{E} = \frac{(1-u_i^2)}{E_i} - \frac{1}{E_r} \quad (4.40)$$

Logo:
$$\frac{E}{(1-\nu^2)} = 425,6 \text{ GPa}$$

Admitindo o coeficiente de Poisson do *TiN* igual a 0,19, obtém-se:

$$E = 412 \text{ GPa}$$

4.7.2.2- Dureza Vickers

Estimativa da diagonal de indentação

A dureza na *escala Vickers*, H_V , que se baseia na área projetada da impressão residual, pode ser expressa:

$$H_V = \frac{P}{A_{Vickers}} \quad (4.41)$$

onde P é a carga máxima de ensaio e $A_{Vickers}$ a área da impressão residual.

Pode-se expressar a área da impressão residual na escala Vickers em função da diagonal média da seguinte forma:

$$A_{Vickers} = \frac{d^2}{2 \cos 22^\circ} = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}} = \frac{d^2}{1,854368} \quad (4.42)$$

Conforme pode-se verificar da *Figura 4.9 (a)*, sob carregamento máximo, a área de contato projetada, A_c , pode ser expressa em termos da diagonal, d , na altura de contato da seguinte forma (Loubet et al., 1984):

$$A_c = \frac{1}{2} d^2 \quad (4.43)$$

Figura 4.9 – (a) Penetrador Vickers: $A_c(d)=d^2/2$, $b [^\circ (180 - 2a)/2] = 22^\circ$, $d=2a$. (b) Sob carregamento, o ângulo vértice a vértice do penetrador Vickers, $2y$, é de 148° . Para os materiais de engenharia, após alívio e total remoção de carregamento, ocorre aumento de $2y$ e conseqüente diminuição de b .

Considerando que não haja recuperação das diagonais após alívio e remoção do carregamento, mas somente recuperação da profundidade da indentação, pode-se estimar o comprimento médio das duas diagonais da indentação, d , a partir das curvas de carga X profundidade de penetração. Substituindo a Equação 4.43 na Equação 4.39 (Solução de Sneddon):

$$d = b \frac{S}{E_r} \sqrt{\frac{p}{2}} \quad (4.44)$$

onde: d , comprimento médio da diagonal de indentação; S , rigidez de contato no carregamento máximo; E_r , módulo de elasticidade reduzido; e b , constante relacionada à assimetria de eixo do penetrador, sendo igual a 1,0124 para o penetrador Vickers.

4.7.2.3 – Razão H/E

A razão entre a dureza e o módulo de elasticidade (H/E) fornece uma indicação qualitativa de resistência ao desgaste de materiais (Oberle, 1951; Lancaster, 1963; Leyland e Matthews, 2000). Quanto mais alta for essa taxa, maiores serão a recuperação

elástica do material e a carga necessária para produzir deformações plásticas. Isso resulta no máximo possível de resistência ao desgaste (**Lancaster, 1963**).

No caso de revestimentos, quanto mais próximos forem os valores de dureza do revestimento/módulo de elasticidade do revestimento (H/E) e dureza do substrato/módulo de elasticidade do substrato (H/E), maior será a aderência entre os dois materiais envolvidos (**Sun et al., 1995, Leyland e Matthews, 2000; Sundgren et al, 1986, Zlatanovic et al, 1996**).

Neste trabalho, os valores de H/E foram obtidos a partir de análises dos dados de nanoindentação. O módulo de elasticidade foi determinado conforme procedimento descrito na *Seção 4.7.2.2* e a dureza conforme procedimento na *Seção 4.7.2.1*.

4.7.2. 4 – Recuperação elástica

O grau de recuperação elástica das camadas nitretadas e das camadas de *TiN* foi determinado usando a seguinte expressão:

$$rec.elástica (\%) = \left(1 - \frac{h_f}{h_{max}} \right) \times 100 \quad (4.45)$$

onde: h_f , profundidade residual da indentação após total alívio do carregamento e h_{max} , profundidade máxima de penetração correspondente à carga máxima de ensaio.

A recuperação elástica está relacionada a propriedades elasto-plásticas, tais como módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, limite de escoamento e coeficiente de encruamento (**Bolshakov e Pharr, 1998**). Ela influencia na deformação do material durante carregamento/descarregamento e pode ser usada como critério para avaliar se a ocorrência de empilhamento de material ao redor da indentação com conseqüente formação de bordas (efeito “pile-up”) é um fator dominante (**Bolshakov e Pharr, 1998; Zeng et al., 1996; Giannakopoulos e Suresh, 1999; Pintaúde e Sinatora, 2003**).

Através de simulação por elementos finitos, Bolshakov e Pharr (**1998**) analisaram materiais de diferentes comportamentos elasto-plásticos e verificaram que:

- Materiais com recuperação elástica abaixo de 28%, de coeficiente de encruamento (η) muito baixo ou igual a 0, apresentam bordas ao redor da indentação devido ao efeito “pile-up”.
- Materiais com recuperação elástica acima de 32% e de coeficiente de encruamento (η) intermediário, apresentam abatimento superficial ao redor da indentação (efeito “sinking in”).
- Materiais com recuperação elástica de 28 a 32% tendem a não apresentar bordas nem abatimento quando submetidos a indentação.

5– RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização dos Materiais de Substrato

5.1.1 - Estado como recebido

5.1.1.1 – Aço ferramenta H13

A *Figura 5.1* mostra a microestrutura do aço ferramenta H13, no estado como recebido. Nota-se que os carbonetos são predominantemente globulares e que boa parte deles se encontra nas regiões dos contornos de grãos.

A *Figura 5.2* ilustra melhor o aspecto da distribuição dos carbonetos na microestrutura do material, na qual são observadas bandas desses carbonetos.

Na *Figura 5.3* são apresentados os resultados de análises por difração de raios X. Nessas análises são evidenciadas reflexões correspondentes ao carboneto M_7C_3 .

Figura 5.1 – Aço ferramenta H13 recozido. Carbonetos globulares distribuídos na matriz ferrítica. Nital 3 % (pré-ataque) + Beraha I (10 segundos). Dureza: 210 HB (seção transversal). Aumento:1000X (seção longitudinal).

Figura 5.2 – Aço H13 recozido. Bandas de microsegregação de carbonetos ao longo da seção longitudinal da barra. Nital 3 % (pré-ataque, 20 segundos) + Beraha 1 (10 segundos). Aumento: 500X (seção longitudinal).

Figura 5.3 – Aço ferramenta H13 recozido. Em adição aos picos do Fe- α , aparecem picos correspondentes ao carboneto M_7C_3 .

5.1.1.2 – Aço ferramenta D2

A *Figura 5.4* mostra a microestrutura do aço ferramenta D2, no estado como recebido. Devido ao alto grau de deformação do material, nota-se que os carbonetos secundários e os carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 estão na forma de partículas isoladas. Eles possuem diferentes formatos e tamanhos e encontram-se distribuídos como bandas alinhadas com a direção de conformação.

A *Figura 5.5* apresenta os resultados de difração de raios X. Nas análises são evidenciadas reflexões correspondentes ao carboneto M_7C_3 .

Figura 5.4 – Aço ferramenta D2 recozido. Carbonetos globulares (pequenos) e grandes (formato irregular) distribuídos na matriz ferrítica (amarelo). Nital 3 % (pré-ataque) + Beraha I (10 segundos). Dureza: 222 HB (seção transversal). Aumento 1000X (seção longitudinal).

Figura 5.5 – Aço D2 recozido. Além dos picos da ferrita, são identificados picos correspondentes ao carboneto M_7C_3 .

5.1.2 - Têmpera

5.1.2.1 - Aço H13

Após austenitização e resfriamento, conforme ciclos térmicos mostrados na *Tabela 4.2*, *Seção 4.2*, a estrutura de têmpera do aço ferramenta *H13* foi caracterizada por microscopia óptica e por difração de raios X. As *Figuras 5.6 e 5.7* apresentam os resultados das análises por difração de raios X e das observações por microscopia óptica.

Com relação aos carbonetos, não se detecta a presença do carboneto M_7C_3 , pois uma parte desse carboneto se solubilizou na temperatura de $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a outra se decompôs em carbonetos MC e M_6C (Fuchs et al., 1990).

Como a fração volumétrica desses carbonetos está abaixo dos limites de detecção da técnica de análise, os picos de difração referentes aos mesmos não são evidenciados. Na *Figura 5.7*, por outro lado, nota-se na estrutura do aço a presença de pequenos carbonetos globulares em meio à martensita. Verifica-se que eles estão presentes tanto no interior como nos contornos de grãos da austenita prévia, onde está uma boa parte deles.

Da mesma forma que os carbonetos, a presença da austenita retida também não foi evidenciada nas análises de difração.

Figura 5.6 – Aço H13 austenitizado a 1020 °C, por 30 minutos, e resfriado em óleo. A austenita retida e os carbonetos, embora presentes, não são evidenciados.

Figura 5.7 - H13 austenitizado a 1020 °C, por 30 minutos, e resfriado em óleo. Pequenos carbonetos globulares não dissolvidos numa matriz martensítica. Picrato de sódio (pré-ataque, 3 minutos) + Beraha I (20 segundos). Dureza: 55 HRC (seção transversal). Aumento: 1000X (seção transversal).

5.1.2.2 - Aço ferramenta D2

A *Figura 5.8* apresenta a microestrutura de têmpera do aço ferramenta D2 e a *Figura 5.9* os resultados da análise de difração de raios X.

Na microestrutura do material, *Figura 5.8*, podem ser vistos carbonetos de grandes dimensões e com vários formatos, levemente arredondados nos cantos, assim como pequenos carbonetos globulares. Isso indica que os carbonetos são parcialmente dissolvidos por ocasião da austenitização. As análises de difração indicam que esses carbonetos são do tipo M_7C_3 .

Foram evidenciadas quantidades detectáveis de austenita retida em adição à martensita, conforme indicado na *Figura 5.9*. No entanto, os reagentes de ataque utilizados e a resolução disponível não permitiram um bom contraste de modo que na matriz não se distingue nitidamente a austenita da martensita, *Figura 5.8*.

Figura 5.8 – Aço ferramenta D2 austenitizado a 1080 °C, por 30 minutos, e resfriado em óleo. Carbonetos grandes e pequenos carbonetos globulares numa matriz de martensita. Os contornos de grão são revelados e a austenita retida está presente, mas não é revelada pelo ataque e aumento usados. Nital 10 % (pré-ataque, 30 segundos) + Beraha II (20 segundos). Dureza: 65 HRC (seção transversal). Aumento 1000X (seção transversal).

Figura 5.9 – Difratoograma do aço ferramenta D2 austenitizado a 1080 °C e resfriado em óleo. Em adição aos picos da martensita, são identificados picos da austenita residual e dos carbonetos M_7C_3 .

5.1.3 - Revenimento

5.1.3.1 Aço ferramenta D2

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam respectivamente os resultados de difração de raios x e de microscopia óptica para o aço ferramenta D2 após duplo revenimento. As análises de difração indicam a presença de carbonetos do tipo M_7C_3 e da martensita revenida ($Fe-\alpha$). Não puderam ser evidenciados picos de difração referentes à austenita retida, uma vez que a fração volumétrica dessa fase está muito abaixo dos limites de detecção da técnica de análise. Quando se compara a Figura 5.10 com a Figura 5.5, verifica-se que os picos de difração do $Fe-\alpha$ (matriz) sofrem um afinamento, que decorre do alívio de tensões na matriz.

Figura 5.10 – Difratoograma para o aço D2 austenitizado a 1080°C, resfriado em óleo e duplo revenido a 540°C.

Figura 5.11 – Aço ferramenta D2 austenitizado a 1080 °C, resfriado em óleo e duplo revenido a 540°C. Martensita revenida e carbonetos M_7C_3 . Ataque químico: Nital 3% (20 segundos) + Behara III (10 segundos). Dureza: 58 HRC (seção transversal). Aumento: 1000X (seção longitudinal).

5.1.3.2 Aço ferramenta H13

As Figura 5.12 mostra a microestrutura do aço ferramenta H13 após duplo revenimento. Em meio à martensita revenida, nota-se a presença de pequenos carbonetos globulares.

A *Figura 5.13* apresenta os resultados das análises de difração de raios X. Assim como ocorreu com a matriz do aço *D2*, os picos referentes ao Fe- α (martensita revenida) também sofrem um afinamento em razão do alívio de tensões.

Figura 5.12 – H13 austenitizado a 1020°C, resfriado em óleo e duplo revenido a 600°C. Martensita revenida e pequenos carbonetos globulares. Picrato de sódio (pré-ataque, 6 minutos) + Beraha I (10 segundos). Dureza: 47 HRC (seção transversal). Aumento: 1000X (seção longitudinal).

Figura 5.13 – Difrátograma para o aço H13 austenitizado a 1020°C, resfriado em óleo e duplo revenido a 600°C.

5.1.4 – Ensaios de microabrasão: coeficientes de desgaste e mecanismos de desgaste dos aços ferramenta H13 e D2

Conforme indicado na *Figura 5.14*, é necessário um “running-in” de cerca de 30 minutos para que a taxa de desgaste dos aços H13 e D2 entre em regime permanente. Embora não houvesse a necessidade de ensaiar os aços ferramenta não revestidos, pois os coeficientes k_s desses materiais podem ser extraídos usando a *Equação 4.18* (*Seção 4.5.6*), os ensaios foram realizados para verificar se ocorrem alterações no valor dos coeficientes de desgaste dos materiais de substrato após os processos de revestimento PVD.

Os valores de k_s dos substratos foram obtidos por extrapolação, conforme *Figura 5.15*. O coeficiente de desgaste de microabrasão determinado para o aço H13 (480 HV0,005) foi de $1,17 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ (IC: $1,15 \times 10^{-12}$ — $1,19 \times 10^{-12}$) e o determinado para o aço D2 (648 HV0,005) foi de $1,03 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ (IC: $1,01 \times 10^{-12}$ — $1,05 \times 10^{-12}$).

Figura 5.14 - Taxa de desgaste em função da distância deslizada. Verifica-se que para os dois materiais a taxa de desgaste tende a se estabilizar somente após uma distância percorrida de aproximadamente 195 m (30 minutos) de ensaio.

Figura 5.15 - Linearização dos parâmetros dos ensaios de microabrasão para determinação dos coeficientes de desgaste dos aços H13 e D2.

A Figura 5.16 mostra a superfície desgastada do aço ferramenta H13 e a Figura 5.17 a do aço ferramenta D2, após distância deslizada de 195 m. Comparando essas duas superfícies, observa-se que elas são muito parecidas.

Nota-se que não fica evidenciada a direção do movimento da esfera de ensaio sobre a superfície desgastada dos materiais. São observados riscos pouco profundos em várias direções, assim como uma grande quantidade de indentações nas crateras de desgaste. Pode-se inferir que o desgaste de ambos os materiais é controlado simultaneamente por rolamento e deslizamento.

Para o aço ferramenta H13, portanto, o emprego de cargas de ensaio de 0,29N e de concentrações de SiC de 0,75 g.cm⁻³ (fração volumétrica aproximada de 0,189) leva à ocorrência de ambos os mecanismos de desgaste (região de transição indicada na Figura 3.27, Capítulo 3).

Para o aço ferramenta D2, com as condições de ensaio empregadas (força normal de 0,26N e concentração de SiC de 0,75 g.cm⁻³), o desgaste também é controlado por rolamento e deslizamento das partículas de SiC.

Figura 5.16 - Superfície de desgaste do aço ferramenta H13 após ensaio de microabrasão. Condições de ensaio: concentração de SiC na lama abrasiva de $0,75 \text{ g.cm}^{-3}$ (fração volumétrica de SiC de 0,189, aproximadamente), força normal de 0,26 N, distância deslizada de 195 m. Região central da cratera de desgaste.

Figura 5.17 - Superfície de desgaste do aço ferramenta D2 após ensaio de microabrasão. Condições de ensaio: concentração de SiC na lama abrasiva de $0,75 \text{ g.cm}^{-3}$ (fração volumétrica de SiC de 0,189, aproximadamente), força normal de 0,29 N, distância deslizada de 195 m. Região central da cratera de desgaste.

5.2 – Microestrutura das camadas nitretadas

5.2.1 – Nitretação a 520 °C, com 5% N₂, por diferentes tempos

A Figura 5.18 apresenta os resultados da caracterização por difração de raios X dos aços ferramenta *H13* e *D2* nitretados com 5% de N₂, a 520 °C, por tempos de 42 min, 3, 6 e 11 horas.

Para o aço ferramenta *D2*, na Figura 5.18(a) pode-se observar que o M_7C_3 não é detectado nas análises após 3 horas de tratamento. Isso sugere que com o tempo de nitretação ocorre dissolução desse carboneto e engrossamento de nitreto CrN no topo das amostras no intervalo de 42 minutos a 3 horas. Picos correspondentes ao nitreto $Fe_{2-3}N$ - ϵ são evidenciados somente após 11 horas de nitretação. Isso indica que o ponto de início de formação de camada branca foi ultrapassado.

Já para o aço ferramenta *H13*, não se verifica a presença do $Fe_{2-3}N$ - ϵ nem a do Fe_4N - γ em nenhuma das condições de nitretação usadas. Isso indica que o período de incubação para a formação de camada branca se estende para além de 11 horas.

Figura 5.18 - Difratograma de raios X dos aços ferramenta *D2* (a) e *H13* (b) nitretados com 5% de N₂, a 520 °C, por diferentes tempos.

Para o aço *H13*, na sequência da *Figura 5.19* são mostrados detalhes das camadas nitretadas do aço ferramenta *H13* em função do tempo de nitretação. Pode-se notar que o topo das camadas nitretadas não apresenta vestígios de camada branca, nitretos Fe_4N - γ' e Fe_{2-3}N - ϵ . Também não se observa a presença de nitretos nos contornos de antigos grãos austeníticos.

Na *Figura 5.19(d)* nota-se que os precipitados de CrN são mais visíveis na microestrutura da camada nitretada. Isso indica que ocorreu engrossamento dos mesmos com o tempo de nitretação.

(a) 42 minutos

(b) 3 horas

(c) 6 horas

(d) 11 horas

Figura 5.19 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço ferramenta H13 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 5% de N_2 na mistura gasosa.

Para o aço ferramenta D2, a sequência de Figuras, 5.20(a) a 5.20(d), mostra detalhes das camadas nitretadas em função do tempo de nitretação.

(a) 42 minutos

(b) 3 horas

(c) 6 horas

(d) 11 horas

Figura 5.20 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço ferramenta D2 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 5% de N_2 na mistura gasosa.

Na *Figura 5.20(d)*, já pode ser vista a presença de camada branca (*CC*) no topo da camada nitretada. Essas observações corroboram as análises de difração de raios X, cujos resultados também indicaram que a formação de nitretos de ferro se dá entre 6 e 11 horas (*Figura 5.18(b)*). Na *Figura 5.20(d)*, também pode-se notar na microestrutura da camada nitretada o aparecimento de alguns precipitados em contornos de grão (*NCG*) da austenita prévia.

Conforme indicam setas nas *Figuras 5.20(a)*, *5.20(b)* e *5.20(c)*, a formação do nitreto de cromo se dá também às custas dos carbonetos grandes M_7C_3 . Nos exames de difração os carbonetos não são detectados na amostra nitretada por 3 horas, como pode-se verificar consultando a *Figura 5.18(a)*. Isso porque, como mostra a *Figura 5.20(b)* e *5.20(c)*, a porção superior dos carbonetos de grandes dimensões se encontra transformada em *CrN*. Os carbonetos que afloram à superfície, de dimensões menores, se encontram praticamente transformados, conforme indica uma das setas na *Figura 5.20(b)*.

Com base nesses resultados, pode-se dizer que não ocorre precipitação de nitretos nos contornos dos antigos grãos austeníticos do aço *H13*, nem formação sensível de camada branca, quando os tratamentos de nitretação são realizados com 5% N_2 , a 520°C, para tempos menores ou iguais a 11 horas. Já para o aço *D2*, a ocorrência de camada branca juntamente com a precipitação de nitretos em contornos de grão se dá quando se usam tempos de tratamento mais prolongados.

5.2.2 - Nitretação a 520 °C, com 10% N_2 , por diferentes tempos

Aço ferramenta *H13*

Para o aço ferramenta *H13* nitretado por 42 minutos, 3, 6 e 11 horas, as *Figuras 5.21(a)* a *5.21(d)* mostram detalhes da microestrutura das camadas nitretadas.

Na *Figura 5.21(c)*, a camada branca, embora muito fina, já pode ser vista no topo da camada nitretada.

Após 11 horas de tratamento, a camada branca já se encontra totalmente fechada e alguns precipitados contínuos em contornos de grão (*NCG*) da austenita prévia podem ser vistos na zona de difusão, *Figura 5.20(d)*. Quando se compara a *Figura 5.21* com a *Figura*

5.19, infere-se que o engrossamento do CrN na microestrutura da camada nitretada foi afetado pela formação da camada branca e/ou dos nitretos contínuos. Portanto, o aumento da quantidade de nitrogênio na mistura gasosa de 5 para 10%-vol. favorece a formação de camada branca e de nitretos em contornos de grão, restringindo o engrossamento do CrN .

(a) 42 minutos

(b) 3 horas

(c) 6 horas

(d) 11 horas

Figura 5.21 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço H13 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 10% de N_2 na mistura gasosa.

Nas análises de difração de raios X, foi evidenciada na camada nitretada por 6 horas, *Figura 5.21 (c)*, a presença dos nitretos $Fe_{2-3}N$ - ϵ e CrN , enquanto na camada nitretada por 3 horas, apenas o nitreto CrN . Os resultados de difração juntamente com os de microscopia indicam que o início de formação de camada branca (“threshold nitriding potential”) está entre 3 e 6 horas quando se usa 10% de N_2 na mistura gasosa. Portanto, em relação aos tratamentos realizados com 5% de N_2 na mistura gasosa, os tratamentos com 10% de N_2 encurta o período de incubação para a formação de camada branca.

Aço ferramenta D2

Para o aço ferramenta D2 nitretado por 42 minutos, 3, 6 e 11 horas, as *Figuras 5.21(a) a 5.21(d)* mostram detalhes da microestrutura das camadas nitretadas.

Na camada nitretada obtida após 3 horas de tratamento, *Figura 5.21(b)*, já se observa a existência de precipitados em contornos de grão (NCG) da austenita prévia. Nota-se também em alguns regiões do topo a presença de camada branca (CB), muito fina e irregular. Os carbonetos grandes M_7C_3 perto da superfície já se encontram totalmente transformados em CrN , como pode-se ver na *Figura 5.21(b)*. Após 11 horas de tratamento, a camada branca já se encontra praticamente fechada, como se cobrisse o topo da camada nitretada, *Figura 5.21 (d)*.

Os difratogramas acusaram a presença do nitreto $Fe_{2-3}N$ - ϵ e do CrN na amostra nitretada por 3 horas, enquanto na amostra nitretada por 42 minutos, a do CrN juntamente com a do M_7C_3 , mas com muita dificuldade.

Isso indica que o fim do período de incubação para a formação de camada branca está entre 42 minutos e 3 horas. Portanto, a camada branca começou a se formar entre 42 minutos e 3 horas.

(a) 42 minutos

(b) 3 horas

(c) 6 horas

(d) 11 horas

Figura 5.22 - Evolução da microestrutura das camadas nitretadas do aço ferramenta D2 em função do tempo de nitretação. Tratamentos de nitretação realizados a 520°C, com 10% de N_2 na mistura gasosa.

5.2.3 – Nitretação a 520 °C, com 20% N_2 , por diferentes tempos

Para o aço ferramenta D2 nitretado com 20% de N_2 , por 1 hora, a Figura 5.23 mostra detalhes da microestrutura da camada nitretada. Na parte superior da camada nitretada, observa-se a presença de camada branca (CB) constituída basicamente por $Fe_{2-3}N$ -e e Fe_4N -g'

e CrN , conforme evidenciaram as análises de difração de raios X. Nas análises não foi identificada a presença do carboneto M_7C_3 .

A camada branca possui uma espessura irregular e não se encontra totalmente fechada. A partir de algumas regiões do topo, ela se projeta para o interior da camada nitretada, conforme mostra a *Figura 5.24*, correspondente à *Figura 5.23*. Pouco abaixo da camada branca observa-se a existência de precipitados contínuos (NCG), já bastante grossos.

Figura 5.23 - Detalhes da camada nitretada do aço ferramenta D2, obtida após nitretação a $520^{\circ}C$, por 1 hora, com 20% de N_2 .

Figura 5.24 – Camada nitretada do aço ferramenta D2, obtida após nitretação a $520^{\circ}C$, por 1 hora, com 20% de N_2 na mistura gasosa. Ataque químico: Beraha I (20 segundos).

Para o aço ferramenta H13 nitretado com 20% de N_2 , por tempos de 1 e 6 horas, as Figuras 5.25 e 5.26 mostram detalhes na microestrutura das camadas nitretadas.

A camada branca (CB) já se encontra totalmente fechada com apenas 1 hora de tratamento, Figura 5.25. Nas análises de difração de raios X, verificou-se que essa camada é constituída basicamente de $Fe_{2-3}N$ -e Fe_4N -g e CrN . Observa-se também que nos contornos de grão da austenita prévia já se formaram precipitados contínuos (NCG) que crescem substancialmente com o aumento do tempo de tratamento, conforme pode-se verificar na Figura 5.26.

Figura 5.25 - Detalhes da camada nitretada do aço H13 nitretado a $520^{\circ}C$, com 20% de N_2 na mistura gasosa, por 1 hora.

Figura 5.26 - Detalhes da camada nitretada do aço H13 nitretado a 520°C, com 20% de N_2 na mistura gasosa, por 6 horas.

Portanto, quando os tratamentos são conduzidos com 20% de N_2 na mistura gasosa, a precipitação de nitretos de ferro se inicia antes de uma hora de tratamento, tanto para o H13 como para o D2. Não há como evitar a formação de camada branca nem a precipitação de nitretos em contornos de grão para tempos iguais ou maiores que 1 hora.

5.3 – Curvas potencial início de formação de camada branca obtidas experimentalmente para os aços D2 e H13 a 520 °C

Na Figura 5.27 são mostradas as curvas *potencial início de formação de camada branca* determinadas experimentalmente para os aços D2 e H13, para temperaturas de nitretação de 520°C. Os diagramas foram construídos com base nos resultados de difração e de microscopia apresentados em seção anterior.

Grosso modo, um controle microestrutural no topo das camadas nitretadas dos aços ferramenta D2 e H13 na temperatura de 520°C pode ser feito usando esses diagramas.

A escolha de um conjunto % de N_2 X tempo de nitretação abaixo da curva potencial permite obter uma camada nitretada isenta de camada branca.

Comparando a curva potencial do aço ferramenta H13, Figura 5.27(a), com a do aço ferramenta D2, Figura 5.27(b), verifica-se que a do D2 está deslocada mais para baixo. Isso

denota que o período de incubação para a formação de nitretos de ferro no aço ferramenta *D2* sempre será menor do que o período de incubação para a formação de nitretos de ferro no aço ferramenta *H13*.

Figura 5.27 - Curvas potencial início de formação de camada branca levantadas experimentalmente para: (a) aço H13 e (b) aço D2.

5.4 – Dureza do topo e perfis de dureza das camadas nitretadas a 520 °C, com 5 % N₂, por diferentes tempos

Dureza do topo

A *Figura 5.28* apresenta a variação da dureza no topo das camadas nitretadas em função do tempo de nitretação para os aços *H13* e *D2* nitretados a 520°C, com 5% de N₂. Também são apresentados nesta *Figura* os valores de dureza dos aços revenidos.

Para o aço ferramenta *D2*, nesta *Figura* verifica-se que a dureza da camada nitretada atinge cerca de 1320 HV quando o tratamento é realizado por 42 minutos. Aumentando o tempo de tratamento para 3 horas, observa-se que a dureza da camada nitretada do aço ferramenta *D2* cai para cerca de 1080 HV.

Na nitretação de aços alto cromo, Lightfoot e Jack (1973) mostram que estes materiais tendem a perder a dureza de pico com o aumento do tempo de nitretação. Segundo esses pesquisadores, esse efeito está associado não só ao engrossamento de nitretos de cromo, mas

também à formação *in situ* de CrN nos carbonetos M_7C_3 . Essas transformações desestabilizam a matriz dos aços alta liga que perdem carbono, provocando uma queda na dureza da liga (camada nitretada).

Figura 5.28 - Variação da dureza no topo da camada nitretada com o tempo de nitretação, para tratamentos realizados com 5% de N_2 , a $520^\circ C$.

Para verificar esse efeito, foram realizadas medidas de dureza, por nanoindentação, tanto na matriz nitretada quanto em regiões correspondentes aos carbonetos transformados, conforme mostra a *Figura 5.29*. A *Tabela 5.1* apresenta os resultados dessas medidas. Nesta *Tabela*, a matriz atinge cerca de 1180 HV após 42 minutos de nitretação e a região dos carbonetos cerca de 1700HV. Com o aumento do tempo de nitretação para 6 horas, a região correspondente aos carbonetos permanece com 1700HV e a da matriz cai para cerca de 1030HV. Com isso, conclui-se que de fato a queda de dureza na camada nitretada está associada à uma queda de dureza na matriz nitretada.

Como mostra a *Figura 5.28*, para o aço *H13*, o endurecimento máximo da camada nitretada é verificado após aproximadamente 3 horas e a queda de dureza da camada nitretada, após aproximadamente 6 horas. A *Figura 5.28* sugere que as camadas nitretadas do aço *H13* apresentam tempo para a queda de dureza mais longo que as camadas nitretadas do aço *D2*.

Figura 5.29 – Indentações Vickers no topo das camadas nitretadas (matriz nitretada e região dos antigos carbonetos). Carga de ensaio: 50 mN. (a) aço D2 nitretado por 42 minutos e (b) aço D2 nitretado por 6 horas.

Tabela 5.1 – Dureza da matriz e dos antigos carbonetos dos aços ferramenta D2 nitretados.

Aço D2	Dureza na região dos (antigos) carbonetos, HV0,005	Dureza da matriz nitretada HV 0,005	Dureza da camada nitretada (topo), HV0,005
camada nitretada por 42 minutos	1700±10	1180 ± 20	1323±97
camada nitretada por 6 horas	1695±10	1030 ± 20	1081±38

Para o tempo de 11 horas, Figura 5.28, a dureza da camada nitretada do aço ferramenta D2 volta a subir devido ao aparecimento de camada branca, como visto na Figura 5.20(d), e a da camada nitretada do aço H13 se mantém, pois a camada branca ainda não aparece, Figura 5.19 (d).

Perfis de dureza

As Figuras 5.30 5.31 apresentam os perfis de dureza das camadas nitretadas, a partir de 10 µm do seu topo para os aços H13 e D2 nitretados com 5% de N₂, a 520⁰C, por diferentes tempos.

Quanto à forma dos perfis, se são comparados os perfis de endurecimento dos dois materiais tratados por *11 horas*, verifica-se que a zona de endurecimento da camada nitretada do aço *D2* é ligeiramente mais acentuada que a do aço *H13*. Esse efeito se deve ao aparecimento de nitretos contínuos, precipitados na microestrutura da camada nitretada, como pode-se ver na *Figura 5.20(d)*.

Figura 5.30 - Perfis de dureza das camadas nitretadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 5% de N₂ na mistura gasosa, para o aço ferramenta H13.

Figura 5.31 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 5% de N₂ na mistura gasosa, para o aço ferramenta D2.

Espessura da zona de endurecimento

A *Tabela 5.2* apresenta a espessura das camadas nitretadas medidas conforme norma DIN 50.190. Nota-se que para as mesmas condições de nitretação, as camadas nitretadas formadas no aço *H13* alcançam maiores profundidades de endurecimento que as formadas no aço ferramenta D2.

Tabela 5.2 - Espessura das camadas nitretadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 5% de N₂ na mistura gasosa, para os aços ferramenta H13 e D2.

Aço	Camada nitretada	Espessura, mm
H13	5% N ₂ , 520 °C, 42 minutos	28
	5% N ₂ , 520 °C, 3 horas	50
	5% N ₂ , 520 °C, 6 horas	70
	5% N ₂ , 520 °C, 11 horas	96
D2	5% N ₂ , 520 °C, 42 minutos	23
	5% N ₂ , 520 °C, 3 horas	34
	5% N ₂ , 520 °C, 6 horas	57
	5% N ₂ , 520 °C, 11 horas	92

No perfil de dureza correspondente à camada nitretada por 42 minutos, *Figura 5.31*, verifica-se que a aproximadamente 10 **mm** do topo a dureza da camada é de aproximadamente 920 *HV*. Como essa camada é muito fina, a extensão da zona de máximo endurecimento verificado na *Figura 5.28* é muito pequena. Sabendo-se que as medidas de nanoindentação são afetadas até profundidades correspondentes a 20 vezes a profundidade de penetração, foram realizados ensaios com cargas de 70, 100, 200, 250 e 300 *mN* para uma estimativa grosseira da espessura da zona de endurecimento máximo dessa camada. A *Figura 5.27* compara os valores de dureza do topo da camada nitretada da amostra nitretada por 42 minutos, usando duas cargas de ensaio diferentes. Verifica-se que com o aumento da profundidade do penetrador *Vickers* sobre a superfície da camada nitretada, a dureza da zona de endurecimento máximo cai, indicando que o substrato interfere nos valores das medidas. A extensão da zona de endurecimento máximo é inferior a 3 **mm**. O mesmo procedimento foi realizado a camada nitretada do aço ferramenta nitretado por 3 horas. Verificou-se que os valores de dureza medidos com a carga de 300 *mN* se conservaram em torno de 1080 *HV*.

Figura 5.32 - Dureza do topo da camada nitretada do aço ferramenta D2 (nitretado por 42 minutos, 520 °C, 5% N₂) em função da carga aplicada: (a) 50 mN e (b) 300 mN.

5.4.2 – Dureza do topo e perfis de dureza das camadas nitretadas a 520 °C, com 10% N₂, por diferentes tempos

Dureza do topo

Para os aços ferramenta *H13* e *D2* nitretados a 520 °C, com 10% de N₂, a *Figura 5.33* apresenta a variação da dureza no topo das camadas nitretadas em função do tempo de nitretação.

Comparando a *Figura 5.33* com a *Figura 5.28*, para o aço *H13*, a dureza de pico de 1240 HV verificada em torno de 3 horas, quando se usa 5% de N₂, tende a ser alcançada para tempos mais curtos, quando se usa 10% de N₂.

Para o tempo de tratamento de 3 horas, *Figura 5.33*, a dureza cai para cerca de 1080 HV. Com o aumento do tempo de nitretação para 6 horas, a dureza sobe para cerca de 1200HV e tende a se manter devido à presença da camada branca, já fechada, no topo da camada nitretada, conforme pode ser observado nas *Figuras 5.21(c) e 5.21(d)*.

Para o aço *D2*, assim como no tratamento realizado com 5% de N₂ na mistura gasosa, no tratamento com 10% de N₂ a dureza de pico também pode ser atingida em curto intervalo de tempo, conforme se vê na *Figura 5.33*. No entanto, em relação aos tratamentos realizados

com 5% de N_2 , *Figura 5.28*, já há uma perda de dureza, para tempos de nitretação de 42 minutos, devido ao efeito de engrossamento de CrN .

Com o aumento do tempo de tratamento para 3 horas, a dureza da camada nitretada é de cerca de 1200HV, em razão da presença de camada branca, a qual ainda não cobre de maneira uniforme o topo da camada nitretada, como visto na *Figura 5.22 (c)*.

Portanto, o aumento da proporção de N_2 de 5% para 10% na mistura gasosa contribui para atingir a dureza de pico mais rapidamente. No entanto, a cinética de engrossamento de nitreto de cromo e a de formação da camada branca também são mais rápidas.

Figura 5.33 - Variação da dureza no topo da camada nitretada com o tempo de nitretação, para tratamentos realizados com 10% de N_2 a $520^\circ C$.

Perfis de dureza

Para os aços ferramenta *H13* e *D2* nitretados com 10% de N_2 , as *Figuras 5.34* e *5.35* apresentam os perfis de dureza, determinados a partir de 10 μm do topo das camadas nitretadas.

Para o aço *H13* nitretado por 11 horas, *Figura 5.34*, verifica-se que a zona de endurecimento máximo chega a aproximadamente 50 μm . Comparando o perfil de 11 horas da

Figura 5.34 com o de *11 horas* da *Figura 5.30*, infere-se que o aumento da proporção de nitrogênio contribui para aprofundar a zona de endurecimento. No entanto, conforme pode-se ver na *Figura 5.21 (d)*, a camada nitretada já contém alguns nitretos em contornos de grão e a espessura da camada branca já é notável. Portanto, os tratamentos não podem ser prolongados para além de três horas, devido à formação de nitretos em contornos de grão e de camada branca.

Para o aço ferramenta *D2*, assim como ocorreu com o aço *H13*, a extensão da zona de endurecimento aumenta quando a quantidade de N_2 na mistura gasosa é aumentada para 10% de N_2 , se se compara o perfil de *11 horas* da *Figura 5.35* com o de *11 horas* da *Figura 5.31*. No entanto, como pode-se observar na *Figura 5.22(b)*, os tratamentos realizados por tempos iguais ou superiores a *3 horas* resultam na formação de camada branca e nitretos em contornos de grão. Se se deseja evitar a perda de dureza de pico, os tratamentos devem ser realizados por tempos muito curtos, como mostra a *Figura 5.33*.

Figura 5.34 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 5% de N_2 na mistura gasosa, para o aço ferramenta *H13*.

Figura 5.35 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 5% de N₂ na mistura gasosa, para o aço ferramenta D2.

5.4.3 – Dureza do topo e perfis de dureza das camadas nitretadas a 520 °C, com 20% N₂, por diferentes tempos

Em comparação com os tratamentos de 5 e 10% de N₂, os tratamentos conduzidos com 20% na mistura gasosa favorecem a formação de camada branca, uma vez que o período de incubação para a precipitação nitretos de ferro é drasticamente encurtado, conforme mostram os diagramas apresentados na *Figura 5.27*.

Para os aços H13 e D2 nitretados a 520°C com 20% de N₂, a *Figura 5.36* mostra, em função do tempo de nitretação, a variação de dureza no topo das camadas nitretadas. Verifica-se que a dureza das camadas tende a se manter em torno de 1200HV. Como se vê nas *Figuras*

5.23 e 5.25, com apenas 1 hora de tratamento, a camada branca possui uma espessura significativa e já se encontra fechada.

Portanto, quando se usa 20% de N_2 na mistura gasosa, é muito curto, senão até suprimido, não só o intervalo de tempo para atingir a dureza de pico, como também o intervalo para o decaimento da dureza associado ao engrossamento de CrN .

Figura 5.36 - Variação da dureza no topo da camada nitretada com o tempo de nitretação, para tratamentos realizados com 20% de N_2 , a $520^\circ C$.

As Figuras 3.37 e 3.38 apresentam os perfis de endurecimento das camadas nitretadas dos aços *H13* e *D2* nitretados a $520^\circ C$, com 20% vol. N_2 , por diferentes tempos.

Conforme se vê nessas Figuras, para 6 horas de tratamento consegue-se obter uma zona de endurecimento máximo até profundidades de cerca de $70\ \mu m$. No entanto, esta zona possui em seu topo camada branca e uma enorme quantidade de nitretos nos contornos de grão da austenita prévia, como pode ser visto nas Figuras 5.23 e 5.26.

Figura 5.37 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 20% de N₂ na mistura gasosa, para o aço ferramenta H13.

Figura 5.38 - Perfis de dureza das camadas obtidas após nitretação por diferentes tempos, a 520 °C, com 20% de N₂ na mistura gasosa, para o aço ferramenta D2.

5.5 – Resistência ao desgaste microabrasivo

5.5.1. – Revestimentos *TiN/H13 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis*

5.5.1.1 - Volume de desgaste dos revestimentos

Para os revestimentos dúplex *TiN/substratos de aço ferramenta H13 nitretados com 5%-N₂, a 520 °C, por diferentes tempos*, a *Figura 5.39* apresenta a variação do volume total de desgaste em função da distância deslizada. Esta *Figura* mostra também os resultados do revestimento *TiN/H13 não nitretado* e os do aço não revestido.

Após uma distância percorrida de 97 m, verifica-se que o volume de desgaste apresentado por cada um dos revestimentos dúplex é menor que o do revestimento *TiN/H13 não nitretado*. O volume total removido do revestimento *TiN/H13 nitretado por 11 horas* é de $0,0304 \text{ mm}^3$, enquanto o do revestimento *TiN/H13 não nitretado*, de $0,0346 \text{ mm}^3$. Isso mostra que com o aumento do tempo de pré-tratamento, a resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos melhora substancialmente.

Figura 5.39 - Variação do volume total de desgaste dos revestimentos da série *TiN/aço H13 nitretado com 5% de N₂, a 520°C*.

5.5.1.2 - Volume de desgaste das camadas nitretadas

Para as camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/substratos de aço H13 nitretados com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis*, a *Figura 5.40* apresenta a variação do volume de desgaste em função da distância deslizada. Esta *Figura* apresenta também os resultados do substrato do revestimento *TiN/H13 não nitretado*.

Comparando a *Figura 5.40* com a *Figura 5.39*, verifica-se que as curvas de desgaste das camadas nitretadas seguem o mesmo comportamento das curvas de desgaste dos respectivos revestimentos, não havendo inversão de posições. Isso sugere que o comportamento apresentado por cada uma das curvas de desgaste microabrasivo na *Figura 5.39* está associado a mudanças estruturais que ocorreram na camada nitretada, não na camada de *TiN*. Observa-se que todas as camadas nitretadas apresentam resistência ao desgaste maior que a do substrato de aço *H13 não nitretado*. O volume removido da camada nitretada de *11 horas* é o menor de todos. Há um empate entre as camadas nitretadas de *3 e 6 horas*. Entre as camadas nitretadas, a camada nitretada de *42 minutos* apresenta o maior volume removido.

Esses resultados indicam que o aprofundamento da zona de endurecimento da camada nitretada contribui para aumentar a resistência ao desgaste microabrasivo do substrato.

Figura 5.40 - Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos *dúplex TiN/substratos de H13 nitretados com 5%N₂, a 520°C, por tempos de 42 min, 3 horas, 6 horas e 11 horas*.

5.5.1.3 - Coeficiente de desgaste microabrasivo

A *Tabela 5.3* compara os coeficientes de desgaste dos revestimentos da série *TiN/H13* nitretado com 5%N₂ e a 520°C.

Nessa *Tabela*, verifica-se que as camadas de *TiN* apresentam taxas de desgaste muito próximas, não variando com o pré-tratamento dado ao aço. Isso está de acordo com as observações feitas na *Seção 5.5.1.2*, mostrando mais uma vez que o comportamento das curvas de microabrasão está associado às camadas nitretadas, não às camadas de *TiN*.

Quanto às camadas nitretadas, da *Tabela 5.3* pode-se inferir que o coeficiente de desgaste microabrasivo varia com o tempo de nitretação da seguinte maneira: cai para o tratamento de 3 horas, depois sobe para o de 6 horas e volta a cair para o tratamento de 11 horas.

Tabela 5.3 - Comparação entre os coeficientes de desgaste dos filmes de *TiN*, entre os coeficientes de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/H13* nitretado por tempos de 42 min., 3, 6 e 11 horas, com 5%N₂, a 520°C.

Revestimento	Camada de <i>TiN</i>		Camada nitretada		
Identificação	Coeficiente de desgaste, k_c m ² /N (x10 ⁻¹²)	Intervalo de confiança m ² /N (x 10 ⁻¹²)	Coeficiente de desgaste, k_s m ² /N (x 10 ⁻¹²)	Intervalo de confiança m ² /N (x 10 ⁻¹²)	Tempo de pré-tratamento
<i>TiN/H13</i> não nitretado	1,74	1,69-1,80	1,17	1,16-1,18	0
<i>TiN/H13</i> nitretado 5%N ₂ , 42 min	1,73	1,65-1,82	1,08	1,06-1,09	42 min
<i>TiN/H13</i> nitretado 5%N ₂ , 3 h	1,79	1,70-1,89	0,96	0,95-0,97	3 horas
<i>TiN/H13</i> nitretado 5%N ₂ , 6 h	1,82	1,77-1,87	0,98	0,97-0,99	6 horas
<i>TiN/H13</i> nitretado 5%N ₂ , 11 h	1,70	1,61– 1,79	0,95	0,94 - 0,96	11 horas

Para os revestimentos mostrados na *Tabela 5.3*, a *Tabela 5.4* apresenta os resultados de dureza dos filmes de *TiN* e das respectivas camadas nitretadas. Também são mostrados os resultados do revestimento cujo substrato não recebeu pré-tratamento de nitretação.

Para as camadas de *TiN*, nota-se que a dureza não varia com o pré-tratamento dado ao aço *H13*. Isso está de acordo com os resultados de coeficiente de desgaste apresentados na *Tabela 5.3*, pois, como a dureza dos filmes é muito próxima, o coeficiente de desgaste dos mesmos terá que ser também muito próximo.

Com relação à *Tabela 5.4*, era de se esperar que a camada nitretada do revestimento *TiN/H13 nitretado por 3 horas, 5% N₂*, apresentasse a maior resistência ao desgaste microabrasivo uma vez que sua zona de endurecimento possui a maior dureza. No entanto, essa camada possui coeficiente de desgaste ocupando posição intermediária entre os coeficientes de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/H13 nitretado por 6 horas* e *TiN/H13 nitretado por 11 horas*, conforme mostra a *Tabela 5.3*.

Tabela 5.4 - Dureza dos revestimentos TiN/H13 nitretado com 5% de N₂, a 520°C, por diferentes tempos.

<i>Revestimento</i>	<i>Camada de TiN</i>		<i>Camada nitretada</i>	
Identificação	Dureza, HV0,003	Espessura, μm	Dureza da zona de endurecimento (topo), HV0,005	Tempo de pré-tratamento do substrato
<i>TiN/H13 não nitretado</i>	2153 $\pm$ 178	6,20	488 $\pm$ 17	0
<i>TiN/H13 nitretado, 42min, 5%N₂</i>	2247 $\pm$ 96	6,68	1040 $\pm$ 24	42 min
<i>TiN/H13 nitretado, 3 h, 5%N₂</i>	2276 $\pm$ 112	6,60	1246 $\pm$ 27	3 horas
<i>TiN/H13 nitretado, 6 h, 5%N₂</i>	2194 $\pm$ 137	6,72	1084 $\pm$ 35	6 horas
<i>TiN/H13 nitretado, 11 h, 5%N₂</i>	2133 $\pm$ 55	6,82	1082 $\pm$ 33	11 horas

A *Figura 5.41* mostra os perfis de dureza das camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/substratos de H13 nitretados com 5% de N₂, a 520 °C, por tempos de 42 minutos, 3, 6 e 11 horas*. Para a construção desses perfis, foram extraídos resultados da *Figura 5.30*, de 10 a 100 μm de profundidade, e da *Tabela 5.4*, 0 μm (topo).

Na *Figura 5.41* observa-se que para o revestimento *TiN/H13 nitretado por 3 horas*, a dureza da camada nitretada decresce de maneira mais abrupta que a das camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/H13 nitretado por 6 horas* e *TiN/H13 nitretado por 11 horas*, de tal maneira que entre 10 e 15 mm de profundidade, a dureza das camadas nitretadas dos

revestimentos *TiN/H13* nitretado por 6 horas e *TiN/H13* nitretado por 11 horas passa a ser maior.

Figura 5.41 - Perfis de dureza das camadas nitretadas dos revestimentos *dúplex TiN/H13* nitretado por tempos de 42 min., 3, 6 e 11 horas.

Nos ensaios de microabrasão, para distâncias deslizadas de 12 a 97 *m*, as calotas internas atingiram aproximadamente de 750 a 1500 *mm* de diâmetro, o que corresponde a profundidades de penetração na camada nitretada de 4 a 15 *mm*, aproximadamente (Rutherford e Hutchings, 1997).

Era de se esperar que para pequenas distâncias deslizadas a taxa de desgaste do revestimento *TiN/H13* nitretado por 3 horas fosse menor que a do revestimento *TiN/H13* nitretado por 6 horas e que ela invertesse para grandes profundidades de penetração do abrasivo. No entanto, isso não se verifica, se se compara a *Figura 5.42(a)* com a *Figura 5.42(b)*. Observa-se que as camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/H13* nitretado por 3 horas e *TiN/H13* nitretado por 6 horas apresentam taxas de desgaste muito próximas, alternando de posição desde baixas profundidades de penetração até altas profundidades de penetração do abrasivo.

Embora ocorra uma perda de dureza da zona de endurecimento com o aumento do tempo de nitretação para 6 horas, conforme se vê na *Figura 5.41*, a resistência ao desgaste das camadas se iguala.

Figura 5.42 - Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos TiN/H13 nitretado por 3 horas e TiN/H13 nitretado por 6 horas: **(a)** Pequenas distâncias de deslizamento (calotas com aproximadamente 4-6 mm de profundidade); **(b)** grandes distâncias de deslizamento (calotas com aproximadamente 10-14 mm de profundidade).

5.5.1.4 – Capacidade de suportar carregamento

Para os revestimentos TiN/substratos de aço H13 nitretados com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis, a Figura 5.43 mostra a variação do grau de recuperação elástica das camadas nitretadas, em ensaios de nanoindentação, com a profundidade de penetração. Os valores de % de recuperação elástica em função da profundidade podem ser usados para interpretar a capacidade da camada nitretada em suportar carregamento. Vê-se que para profundidades de penetração maiores a camada nitretada de 11 horas possui a maior capacidade de suportar cargas, ao passo que a camada nitretada por 3 horas é a que melhor suporta cargas para baixas profundidades de penetração.

A Tabela 5.5 compara a resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúplex em função da dureza e da espessura da camada nitretada. Nota-se que a remoção de material do revestimento, expressa em termos de volume de desgaste, depende não só da dureza superficial da camada nitretada, mas também de sua espessura. Portanto, para os revestimentos dúplex TiN/substratos de aço H13 apresentarem alta resistência ao desgaste microabrasivo, é necessário aumentar não só a dureza perto da superfície, mas também a capacidade de suportar carregamento do substrato, aprofundando a zona de endurecimento.

Figura 5.43 - Variação da capacidade de suportar carregamento das camadas nitretadas (dos revestimentos dúplex TiN/substratos de H13 nitretados com 5% N₂, a 520 °C, por tempos de 42 min, 3, 6 e 11 horas) com a profundidade.

Tabela 5.5 - Influência da dureza e da espessura da camada nitretada sobre a resistência ao desgaste microabrasivo de revestimentos de TiN/substratos de aço H13 nitretados com 5%N, a 520°C, por tempos de 42 min, 3, 6, e 11 horas.

Revestimento	TiN + camada nitretada		Camada nitretada		
Identificação	Volume removido, mm ³	Volume removido, mm ³	Coefficiente de desgaste, m ² /N (x10 ⁻¹²)	Dureza (topo), HV0,005	Espessura, μm
TiN/H13 nitretado 42min, 5%N ₂	0,0327	0,0198	1,08	1040±24	28
TiN/H13 nitretado 3 h, 5%N ₂	0,0311	0,0183	0,96	1246±27	50
TiN/H13 nitretado 6h, 5%N ₂	0,0315	0,0185	0,98	1084±35	70
TiN/H13 nitretado,11h 5%N ₂	0,0304	0,0173	0,95	1082±33	96

5.5.1.5 - Mecanismos de desgaste dos revestimentos e das camadas nitretadas

Para o revestimento *TiN/H13 nitretado por 6 horas, com 5%N₂*, após ensaio de microabrasão, a *Figura 5.44* mostra a superfície *filme livre de desgaste/filme desgastado/substrato desgastado*, e a *Figura 5.45* detalhes na interface filme desgastado/substrato desgastado.

Na *Figura 5.45*, nota-se a existência de alguns riscos tanto no substrato quanto no filme. No entanto, a direção do movimento da esfera de ensaio não ficou caracterizada. Portanto, para as condições de ensaio usadas (força normal de 0,27 N e fração volumétrica de *SiC»0,189*), o desgaste do filme de *TiN*, assim como o dos substratos, é controlado por rolamento, com uma pequena contribuição do mecanismo de deslizamento das partículas de *SiC*.

Figura 5.44 - Superfície de desgaste do revestimento *TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5% N₂*, após ensaio de microabrasão. Filme desgastado (região compreendida entre a calota externa - superfície do filme que não sofreu desgaste - e a calota interna - interface filme desgastado e substrato desgastado). Condições de ensaio: distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de *SiC» 4,5 μm*; fração volumétrica aproximada de 0,189; carga de ensaio de 0,27 N.

A interface desgastada dos demais revestimentos (*TiN/H13 não nitretado e TiN/substratos de H13 nitretados com 5% de N₂, por tempos de 42 min, 3 e 11 horas*) se mostrou muito parecida com a do revestimento da *Figura 5.44* (*TiN/H13 nitretado por 6*

horas, 5% N_2). Portanto, com o uso das condições de ensaio, carga de 0,27N e concentração de SiC de $0,75g.cm^{-3}$, em regiões próximas à superfície da cratera de desgaste, o desgaste dos revestimentos TiN/H13 tende a ser controlado por rolamento e, em menor grau, por deslizamento das partículas de SiC.

Figura 5.45 – Detalhes das superfícies desgastadas do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 6 horas, com 5% de N_2 , após ensaio de microabrasão. Fração volumétrica de SiC de 0,189 e carga aplicada de 0,27 N.

A Figura 5.46 apresenta a superfície desgastada da camada nitretada do revestimento TiN/H13 nitretado por 6 horas, com 5% N_2 , em regiões próximas ao centro da cratera de desgaste. Assim como na periferia da cratera de desgaste, Figura 5.45, nota-se em várias direções da superfície desgastada a ocorrência de riscos.

A Figura 5.47 apresenta a superfície desgastada do substrato do revestimento TiN/H13 não nitretado. Comparando a Figura 5.47 com a Figura 5.46, observam-se sulcos mais extensos e profundos na superfície desgastada do substrato de aço ferramenta H13 do que na superfície desgastada da camada nitretada do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5% N_2 .

Portanto, o endurecimento do substrato de 480 HV para cerca de 1080 HV promoveu uma melhoria da resistência ao desgaste microabrasivo do revestimento TiN/H13 nitretado por 6 horas, resultando em superfícies onde é dificultada a ação do abrasivo e, com isso, menos suscetíveis à indentação e ao sulcamento.

Figura 5.46 - Superfície desgastada da camada nitretada do revestimento TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5%N₂, 520°C. Distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de SiC» 4,5 μm; fração volumétrica de SiC de aproximadamente 0,189; carga de ensaio de 0,27 N.

Figura 5.47 - Superfície desgastada do substrato do revestimento TiN/H13 não nitretado. Distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de SiC» 4,5 μm; fração volumétrica de SiC de aproximadamente 0,189; carga de ensaio de 0,27 N.

5.5.2 – Revestimentos TiN/D2 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis

5.5.2.1 - Volume de desgaste dos revestimentos

A variação do volume de desgaste total em função da distância deslizada é apresentada na *Figura 5.48* para os revestimentos *dúplex TiN/aço ferramenta D2 nitretado com 5%N₂*, a 520 °C, por tempos de 42 min, 3 e 6 horas. Nesta *Figura* também são apresentados os resultados de volume de desgaste para o aço D2 não revestido e para o revestimento TiN/aço D2 não nitretado.

Figura 5.48 - Variação do volume de desgaste dos revestimentos TiN/D2 nitretado por tempos variáveis, 5% N₂, a 520°C, em função da distância deslizada.

Após a distância deslizada de 97 m, nota-se que de todos os revestimentos o revestimento *TiN/D2 nitretado por 42 min, 5%N₂* é o que apresenta o menor volume de desgaste. Verifica-se também que os volumes de desgaste dos revestimentos *TiN/D2 nitretado por 3 horas* e *TiN/D2 nitretado por 6 horas* chegam a ser praticamente iguais. O volume removido de cada um destes revestimentos é maior que o do revestimento *TiN/D2 nitretado por 42 min., 5%N₂*.

Ao contrário do observado para os revestimentos *TiN/substratos de aço H13 nitretados*, o emprego de tempos de nitretação mais longos não melhora a resistência ao

desgaste microabrasivo dos revestimentos. Ocorreu uma melhoria significativa da resistência ao desgaste microabrasivo só para o revestimento *TiN/D2 nitretado por 42 minutos, 5%N₂*.

5.5.2.2 – Volume de desgaste das camadas nitretadas

A *Figura 5.49* apresenta a variação do volume de desgaste em função da distância deslizada, para as camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/D2 nitretado por 42 min*, *TiN/D2 nitretado 3 horas* e *TiN/D2 nitretado por 6 horas*. Esta *Figura* apresenta também os resultados do substrato do revestimento *TiN/D2 não nitretado*.

Quando a *Figura 5.49* é comparada com a *Figura 5.48*, observa-se que as curvas de desgaste das camadas nitretadas apresentam comportamento similar ao das curvas de desgaste dos respectivos revestimentos, não havendo inversão de posições.

Nota-se que a *camada nitretada por 42 minutos* apresenta o menor volume removido após distância deslizada de 97 m. Os volumes de desgaste das *camadas nitretadas por 3 e 6 horas* são praticamente iguais após distância deslizada de 97 m.

Portanto, o uso de longos tempos de nitretação não contribui para aumentar a resistência ao desgaste das camadas nitretadas e, conseqüentemente, dos respectivos revestimentos dúplex.

Figura 5.49 - Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas produzidas no aço D2 em função do tempo de nitretação.

5.5.2.3 - Coeficiente de desgaste

Na *Tabela 5.6* é feita uma comparação entre os coeficientes de desgaste dos revestimentos *TiN/D2 nitretado com 5% de N₂, por tempos variáveis*. Observa-se que as camadas de *TiN* apresentam taxas de desgaste muito próximas.

Com relação às camadas nitretadas, verifica-se que o coeficiente de desgaste microabrasivo varia com o tempo de nitretação da seguinte maneira: cai para o tratamento de 42 minutos, sobe para o de 3 horas, mantendo-se para o de 6 horas.

Para os revestimentos dúplex da série *TiN/D2 nitretado com 5% de N₂, por tempos de 42 min., 3 e 6 horas*, a *Tabela 5.7* apresenta os resultados de dureza das camadas de *TiN* e das respectivas camadas nitretadas. Essa *Tabela* mostra também os resultados do revestimento cujo substrato não recebeu pré-tratamento.

Observa-se que a dureza da camada de *TiN* não varia com o tempo de pré-tratamento dado ao aço. Portanto, não há variação significativa da dureza dos filmes em função do tipo de substrato, pois o coeficiente de desgaste dos mesmos também não variou com o tempo de tratamento.

Tabela 5.6 - Comparação entre os coeficientes de desgaste dos revestimentos dúplex da série TiN/D2 nitretado por tempos de 42 min., 3, e 6 horas, com 5%N₂, a 520°C.

Revestimento	Camada de TiN		Camada nitretada		Tempo de pré-tratamento
	Coeficiente de desgaste, k_c $m^2/N (x 10^{-12})$	Intervalo de confiança $m^2/N (x 10^{-12})$	Coeficiente de desgaste, k_s $m^2/N (x 10^{-12})$	Intervalo de confiança $m^2/N (x 10^{-12})$	
<i>TiN/D2 não nitretado</i>	1,74	1,67-1,82	1,02	1,01-1,03	0
<i>TiN/D2 nitretado 5%N₂, 42 min</i>	1,73	1,67-1,81	0,88	0,87-0,89	42 min
<i>TiN/D2 nitretado 5%N₂, 3 h</i>	1,76	1,68-1,85	0,97	0,95-0,98	3 horas
<i>TiN/D2 nitretado 5%N₂, 6 h</i>	1,72	1,64-1,81	0,98	0,96-0,99	6 horas

Tabela 5.7 - Dureza dos revestimentos dúplex TiN/D2 nitretado com 5% de N₂, a 520°C, por tempos de 42 min., 3 e 6 horas.

Revestimento	Camada de TiN		Camada nitretada	
	Dureza, HV0,003	Espessura, μm	Dureza da zona de endurecimento (topo), HV0,005	Tempo de pré-tratamento do substrato
<i>TiN/D2 não nitretado</i>	2350 $\pm$ 135	6,75	648 $\pm$ 57	0
<i>TiN/D2 nitretado, 42min, 5%N₂</i>	2184 $\pm$ 38	7,20	1323 $\pm$ 97	42 min
<i>TiN/D2 nitretado, 3 h, 5%N₂</i>	2261 $\pm$ 192	6,94	1068 $\pm$ 32	3 horas
<i>TiN/D2 nitretado, 6 h, 5%N₂</i>	2304 $\pm$ 140	6,80	1081 $\pm$ 38	6 horas

A *Figura 5.50* mostra os perfis de dureza das camadas nitretadas dos revestimentos dúplex da série *TiN/D2 nitretado com 5 %N₂ por tempos de 42 min., 3 e 6 horas*. Para a construção desses perfis, foram extraídos resultados da *Figura 5.31*, de 10 a 100 μm de profundidade, e da *Tabela 5.7*, 0 μm (topo).

Para o revestimento dúplex *TiN/D2 nitretado por 42 minutos*, nota-se na *Figura 5.50* que a dureza da camada nitretada decresce de maneira mais abrupta que a das camadas nitretadas dos revestimentos dúplex *TiN/D2 nitretado por 3 horas* e *TiN/D2 nitretado por 6 horas*. A aproximadamente 10 μm de profundidade, as camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/D2 nitretado por 3 horas* e *TiN/D2 nitretado por 6 horas* passam a apresentar dureza maior que a camada nitretada do revestimento *TiN/D2 nitretado por 42 min.*

O fato de ser fina a zona de endurecimento da camada nitretada do revestimento *TiN/D2 nitretado por 42 min.* (23 μm , conforme *Tabela 5.2*, *Seção 5.4*) não prejudicou a sua resistência ao desgaste microabrasivo, diferentemente do verificado para o revestimento dúplex *TiN/H13 nitretado por 3 horas* (*Seção 5.5.1.3*).

O revestimento dúplex *TiN/D2 nitretado por 6 horas* apresenta zona de endurecimento com profundidade mais acentuada que o revestimento *TiN/D2 nitretado por 3 horas* (57 μm

contra 34 μm). No entanto, os coeficientes de desgaste microabrasivo desses revestimentos são similares, conforme pode-se ver na *Tabela 5.6*. Isso reforça a conclusão de que a espessura da camada nitretada não determina de maneira decisiva a resistência ao desgaste dos revestimentos dúplex da série *TiN/D2 nitretado com 5% de N_2 , 520°C*, como se observou para os revestimentos dúplex da série *TiN/H13 nitretado com 5% de N_2 , 520°C*. Portanto, quando o substrato for de aço ferramenta D2, o emprego de curtos tempos de pré-tratamento é suficiente para garantir um revestimento dúplex com alta resistência ao desgaste microabrasivo.

Figura 5.50 - Detalhes dos perfis de dureza das camadas nitretadas dos revestimentos da série *TiN/D2 nitretado com 5% de N_2 , a 520°C*, por tempos de 42 min., 3 e 6 horas.

5.5.2.4 - Capacidade de suportar carregamento

Para os revestimentos dúplex da série *TiN/D2 nitretado com 5% de N_2 , por tempos variáveis*, a *Figura 5.51* mostra a variação do grau de recuperação elástica das camadas nitretadas com a profundidade. Para altas profundidades de penetração, as camadas nitretadas de 3 e 6 horas possuem maior capacidade de suportar cargas do que a camada nitretada de 42 minutos. No entanto, para baixas profundidades de penetração, a capacidade de suportar carregamento da camada nitretada de 42 minutos é melhor.

Diferentemente das camadas nitretadas, de baixa espessura, dos revestimentos dúplex da série *TiN/H13 nitretado*, *Tabela 5.5*, a camada nitretada do revestimento dúplex *TiN/D2 nitretado por 42 minutos*, embora muito fina, apresenta alta resistência ao desgaste, *Tabela*

5.6. Isso porque o substrato de aço ferramenta D2 já oferece uma boa capacidade de suportar carregamento, não necessitando, portanto, aprofundar muito sua zona de endurecimento, conforme mostra a *Figura 5.51*. Portanto, a resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúplex *TiN/D2 nitretado* depende fortemente da dureza da zona de máximo endurecimento, uma vez que o substrato já possui uma capacidade de suportar carregamento satisfatória.

Figura 5.51 - - Variação da capacidade de suportar carregamento das camadas nitretadas (dos revestimentos dúplex *TiN*/substratos de D2 nitretados com 5% N₂, a 520 °C, por tempos de 42 min, 3 e 6 horas) com a profundidade.

5.5.3 – Revestimentos *TiN*/substratos nitretados acima da curva potencial início de formação de camada branca

5.5.3.1 - Volume de desgaste dos revestimentos

A *Figura 5.52* mostra a variação do volume de desgaste removido em função da distância deslizada para os revestimentos dúplex *TiN/H13 nitretado com 20% de N₂, por 3 horas*, *TiN/D2 nitretado com 20% de N₂, por 1 hora*, *TiN/D2 nitretado com 5% de N₂, por 11 horas*, e para o aço ferramenta D2 não revestido.

Conforme pode-se conferir consultando os diagramas apresentados na *Figura 5.27*, página 107, as camadas de *TiN* foram depositadas sobre camadas nitretadas que contêm camada branca. Verifica-se que mesmo para pequenas distâncias de deslizamento o revestimento *dúplex TiN/D2 nitretado por 1 hora, com 20% de N_2* , apresenta volume de desgaste muito alto. Após distância deslizada de 97 m, os revestimentos *TiN/D2 nitretado por 11 horas, 5% de N_2* , e *TiN/H13 nitretado por 3 horas, 20% N_2* , tendem a apresentar volume de desgaste maior do que o do aço *D2* não revestido.

Figura 5.52 – Comparação entre o volume de desgaste do aço ferramenta *D2* não revestido com os de revestimentos depositados sobre camadas nitretadas com camada branca.

5.5.3.2 - Volume de desgaste das camadas nitretadas

As curvas de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos *dúplex TiN/D2 nitretado por 1 hora e com 20% de N_2* , *TiN/D2 nitretado por 11 horas e com 20% N_2* e do revestimento *dúplex TiN/H13 nitretado por 3 horas e com 20% N_2* são mostradas na *Figura 5.53*.

Quando se compara a *Figura 5.53* com a *Figura 5.52*, constata-se que a diminuição da resistência ao desgaste dos revestimentos *dúplex* está associada a uma perda de resistência ao desgaste por parte das camadas nitretadas, pois o comportamento das curvas de desgaste das mesmas é similar ao dos respectivos revestimentos *dúplex*, não havendo inversão de posições.

Figura 5.53 – Variação do volume de desgaste das camadas nitretadas dos revestimentos dúplex TiN/D2 nitretado por 1 h e com 20%N₂; TiN/D2 nitretado por 11 h e com 5% de N₂; e TiN/H13 nitretado por 3 h e com 20% de N₂.

5.5.3.3 - Coeficientes de desgaste dos revestimentos

A Tabela 5.8 apresenta os coeficientes de desgaste dos revestimentos dúplex TiN/D2 nitretado por 3 h e com 10% de N₂, TiN/D2 nitretado por 11h e com 5% de N₂, TiN/D2 nitretado por 1 h e com 20% de N₂, TiN/H13 nitretado por 3 h e com 20% de N₂, e os dos revestimentos TiN/D2 não nitretado e TiN/H13 não nitretado.

Verifica-se que as taxas de desgaste dos filmes de TiN dos revestimentos dúplex são muito próximas (em torno de $1,45 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$) e que elas são menores que as dos filmes de TiN depositados sobre os aços não nitretados. Portanto, a presença de camada branca provocou algum tipo de mudança no crescimento das camadas de TiN (Zlatanovic et al., 1994), pois seus coeficientes de desgaste caíram de $1,70 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ para cerca de $1,45 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$.

Em contrapartida, o coeficiente de desgaste das camadas nitretadas sobe muito com a presença de camada branca, conforme se vê na Tabela 5.8.

Para as camadas nitretadas dos revestimentos dúplex TiN/D2 nitretado acima da curva potencial início de formação de camada branca, verifica-se que quanto mais espessa é a camada branca, maior é a taxa de desgaste da camada nitretada. Portanto, a perda de resistência ao desgaste dos revestimentos dúplex verificada na Figura 5.41 está associada à espessura da camada branca.

Tabela 5.8 – Coeficientes de desgaste de revestimentos dúplex com camada branca.

Revestimento	Camada de TiN			Camada nitretada		
	k_c m^2/N ($\times 10^{-12}$)	IC m^2/N ($\times 10^{-12}$)	Espessura, μm	k_s m^2/N ($\times 10^{-12}$)	IC m^2/N ($\times 10^{-12}$)	Espessura da camada branca, μm
<i>TiN/D2 nitretado</i> <i>3h, 10% N₂</i>	1,42	1,39-1,46	5,34	1,01	1,00-1,02	irregular, <0,5 μm
<i>TiN/D2 nitretado</i> <i>11h, 5%N₂</i>	1,50	1,42-1,58	7,00	1,22	1,18-1,25	~ 1 μm
<i>TiN/D2 nitretado 1</i> <i>h, 20% N₂</i>	1,44	1,38-1,50	6,10	1,78	1,73-1,84	~4 μm
<i>TiN/H13 nitretado</i> <i>3 h, 20%N₂</i>	1,47	1,42-1,53	5,82	1,21	1,19-1,23	~4 μm
<i>TiN/D2</i>	1,74	1,67-1,82	6,64	1,02	1,01-1,03	0
<i>TiN/H13</i>	1,74	1,69-1,80	6,20	1,17	1,16-1,18	0

5.5.3.4 – Superfície de desgaste dos revestimentos dúplex de interface com camada branca

A *Figura 5.54* apresenta a superfície desgastada da camada nitretada do revestimento dúplex *TiN/H13 nitretado a 520°C, por 3 horas, com 20%N₂*. A presença de alguns pontos (indicada por setas pretas) na superfície desgastada sugere que o rolamento do abrasivo é um dos mecanismos responsáveis pela remoção de material da camada nitretada.

Além da indentação, nota-se que as partículas do abrasivo provocaram o sulcamento em algumas regiões da camada nitretada.

Conforme indicado na *Figura 5.54*, existem sulcos rasos e não muito extensos e outros, relativamente profundos e compridos. Pode-se inferir que a remoção de material da camada nitretada também se dá no cruzamento de sulcos pequenos com os mais profundos.

Quando se compara a superfície desgastada da camada nitretada por *3 horas, 20% N₂*, com a do aço *H13* sem tratamento, *Figura 5.54 com Figura 5.47*, nota-se que as superfícies desgastadas são muito parecidas. De certa forma, isso justifica a proximidade existente entre os valores de taxa de desgaste dos substratos dos revestimentos *TiN/H13 não nitretado* e *TiN/H13 nitretado por 3h, com 20%N₂*, apresentados na *Tabela 5.8*.

Figura 5.54 - Superfície desgastada da camada nitretada do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 3 horas, 20%N₂, 520°C. Distância de deslizamento de 97 m; tamanho médio das partículas de SiC» 4,5 μm ; fração volumétrica de SiC de 0,189 e carga de ensaio de 0,27 N.

5.5.3.5 - Microestrutura

As Figuras 5.55 5.56 mostram detalhes da camada nitretada do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 6 horas, 20%N₂, 520°C, antes e após a deposição da camada de TiN.

Na Figura 5.56 observa-se a existência de uma camada (CP) bem diferente da camada branca e da camada de TiN. Essa camada está situada entre a camada de TiN e a camada branca. Nota-se que ela resultou de uma mudança na microestrutura da parte superior da camada branca (CB), Figura 5.55, após a deposição da camada de TiN.

Sun e Bell (1991) e Dingremont e colaboradores (1993) mostram que esta intercamada é constituída de ferrita, produto de decomposição da camada branca durante a etapa de limpeza física por bombardeio iônico (“sputtering”). Esses autores chamam essa região de “camada preta”.

Figura 5.55 - Detalhes da camada nitretada do revestimento *dúplex* TiN/H13 nitretado por 6 horas, a 520°C, com 20%N₂, antes da deposição da camada de TiN.

Figura 5.56 - Detalhes da camada nitretada do revestimento *dúplex* TiN/H13 nitretado por 6 horas, a 520°C, com 20%N₂, após a deposição da camada de TiN. Nota-se que a parte superior da camada branca se decompôs numa camada de estrutura diferente da camada branca.

A Figura 5.57 apresenta os perfis de dureza da camada nitretada do revestimento *dúplex* TiN/H13 nitretado por 6 horas, a 520°C, com 20%N₂, antes e após a deposição da camada de TiN.

Figura 5.57 - Perfis de dureza da camada nitretada do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado com 20%N₂, por 6 horas, a 520 °C, antes e após a deposição da camada de TiN.

Conforme mostra a *Figura 5.57*, antes da deposição da camada de TiN a dureza até aproximadamente 10 μm de profundidade é de 1050 HV e no topo, de 1200HV. Após a deposição da camada de TiN, aproximadamente a 10 μm da interface com a camada de TiN, a dureza da camada nitretada caiu de 1050 HV para cerca de 900HV.

Ensaio de nanoindentação realizados a aproximadamente 5 mm abaixo da camada de TiN mostram que a dureza desta camada interfacial é de aproximadamente 750 HV0,005. Essa camada deve possuir uma dureza intrínseca ainda mais baixa, embora os resultados de nanoindentação tenham fornecido 750 HV0,005. Esses valores estão superestimados em razão do efeito *sanduíche*, pois nos ensaios as diagonais da indentação atingiram cerca de 5 μm, ocorrendo com isso uma forte interferência nas medições de um lado pela camada de TiN e de outro pela camada branca, intercaladas com a camada preta.

A presença de camada preta nos revestimentos dúplex facilita o sulcamento da camada nitretada em razão de ela possuir uma dureza relativamente baixa.

Portanto, quando as camadas de TiN são depositadas sobre camada branca, na interface dos revestimentos dúplex, a camada preta deverá estar sempre presente se nas etapas de preparação dos aços ferramenta para o revestimento PVD for incluído o “sputtering”.

As Figuras 5.58 e 5.59 mostram detalhes da camada nitretada do revestimento dúplex TiN/D2 nitretado por 6h, 20% de N_2 , antes e após a deposição da camada de TiN.

Figura 5.58 - Detalhes da camada nitretada do revestimento dúplex TiN/D2 nitretado por 6 horas, 20% de N_2 , antes da deposição da camada de TiN.

Figura 5.59 - Detalhes da camada nitretada do revestimento dúplex TiN/D2 nitretado por 6h, 20% de N_2 , após a deposição da camada de TiN. Nota-se que a parte superior da camada branca se decompõe numa camada de estrutura diferente da camada branca.

Comparando a *Figura 5.59* com a *Figura 5.56*, nota-se que a camada preta é mais espessa no revestimento *TiN/D2 nitretado por 6 h, 20% de N₂* do que no revestimento *dúplex TiN/H13 nitretado por 6 h, 20% de N₂*. A camada branca da *Figura 5.58* possui espessura média também maior que a camada branca da *Figura 5.55*. Logo, infere-se que, quanto maior é a espessura da camada branca, maior é a espessura da camada preta resultante.

Isso justifica os valores crescentes de taxas de desgaste, mostrados na *Tabela 5.8*, das camadas nitretadas dos revestimentos *dúplex* da série *TiN/D2 nitretados acima da curva potencial início de formação de camada branca*.

5.6 - Aderência

5.6.1 - Revestimentos *TiN/aço ferramenta H13* e *TiN/aço ferramenta D2*

5.6.1.1 - Razão *H/E* e % recuperação elástica

A *Tabela 5.9* mostra as propriedades elásticas dos revestimentos *TiN/aço ferramenta H13* e *TiN/aço ferramenta D2*. Para ambos os revestimentos, a diferença existente entre os valores de *H/E* da camada de *TiN* para os valores de *H/E* dos respectivos substratos deve resultar em baixo grau de aderência. A aderência do revestimento *TiN/D2* deve ser maior que a do revestimento *TiN/H13*.

Considerando os resultados de % de recuperação elástica, com base no critério de Bolshakov e Pharr (1998), apresentado na *Seção 4.7.2.4, página 79*, pode-se dizer que quando a superfície desses revestimentos for submetida a cargas de indentação que provoquem deformações plásticas, tanto o *aço ferramenta H13* quanto o *aço ferramenta D2* apresentarão bordas ao redor da indentação e os respectivos filmes de *TiN*, abatimento.

Tabela 5.9 - Propriedades elásticas dos revestimentos *TiN/H13 não nitretado* e *TiN/D2 não nitretado*.

Revestimento	Camada de <i>TiN</i>		Substrato	
	Razão <i>H/E</i>	% recuperação elástica	Razão <i>H/E</i>	% recuperação elástica
<i>TiN/aço H13</i>	0,056	55	0,023	19
<i>TiN/aço D2</i>	0,058	57	0,031	26

5.6.1.2 - Modo de falha

A sequência da *Figura 5.60* mostra detalhes na superfície do revestimento *TiN/aço H13* após ensaios estáticos de indentação *Rockwell* com cargas de 15 a 250 kgf.

Figura 5.60 - Superfície do revestimento TiN/aço H13 após ensaios de indentação estáticos Rockwell com cargas de 15 a 250 kgf.

Figura 5.61 - Superfície do revestimento TiN/aço D2 após ensaios de indentação estáticos Rockwell com cargas de 15 a 250 kgf.

Na *Figura 5.60 (a)* nota-se que a falha da camada de *TiN* se inicia em regiões junto ao perímetro da indentação, com trincas radiais formadas no descarregamento (**Hedenqvist et al., 1990**). Com o aumento da carga de ensaio, a falha da camada de *TiN* ocorre também em regiões mais afastadas, *Figura 5.59 (c)*. Essas regiões descobertas se juntam de tal maneira que são formadas falhas na forma de anéis, nas circunvizinhanças da borda da indentação, *Figuras 5.60(d) a 5.60(e)*. Para altas cargas de ensaio, surgem vários desses anéis de falha, *Figura 5.60 (f) a Figura 5.60(h)*.

Esse tipo de falha é conhecido como lascamento ou escamação, sendo observado em filmes depositados em substratos que possuem baixa capacidade de suportar carregamento (**Heinke et al., 1985; Michler et al., 1998**).

O lascamento da camada de *TiN* foi observado também no revestimento *TiN/D2 não nitretado*. No entanto, a carga verificada para ocorrência de falha com a exposição do substrato foi de 100 kgf, *Figura 5.61(d)*, enquanto para o revestimento *TiN/H13 não nitretado*, de 30 kgf, *Figura 5.60(b)*.

Com base nas análises das *Figuras 5.60 e 5.61*, o critério apresentado na *Tabela 5.10* pode ser usado para determinar quantitativamente a aderência dos revestimentos.

Tabela 5.10 - *Influência da capacidade de suportar carregamento do substrato sobre a aderência dos revestimentos TiN/PVD.*

Designação	Revestimento		Camada de TiN		Substrato
	L_{C1}, kgf	L_{C2}, kgf	Rec. elástica, %	Espessura, μm	Rec. elástica, %
<i>TiN/H13 não nitretado</i>	15	30	55	6,20	19
<i>TiN/D2 não nitretado</i>	30	100	57	6,75	26

onde: *L_{C1}* carga para a qual se verificou o início de formação de trincas radiais na superfície da camada de *TiN*; e *L_{C2}*, carga correspondente à ocorrência de falha com exposição do substrato.

Como os valores de espessura e de recuperação elástica das camadas de *TiN* dos dois revestimentos são muito próximos, pode-se dizer que não é significativo o efeito de cada uma

dessas propriedades sobre os valores de L_{C1} e L_{C2} . Na *Tabela 5.10*, verifica-se que a carga crítica de aderência dos revestimentos (tanto L_{C1} quanto L_{C2}) está relacionada à capacidade de suportar carregamento dos substratos. Portanto, quanto mais próximo for o valor de recuperação elástica do substrato do valor de recuperação elástica da camada de TiN, maior é a aderência do revestimento, expressa em termos de L_{C1} e/ou L_{C2} .

Para o revestimento *TiN/aço ferramenta H13* ensaiado com carga de 150kgf, a *Figura 5.62* mostra em corte transversal a indentação e detalhes na interface camada de *TiN/substrato*.

Pode-se observar que o empilhamento de material do substrato (“pile-up”) nas adjacências do perímetro da indentação resultou na formação de bordas, *Figura 5.62(a)*. Na *Figura 5.62(b)*, infere-se que a camada de *TiN* acompanhou o substrato na subida dessas bordas, sem que ocorresse o seu desprendimento a partir da interface com o substrato.

Com o aumento do carregamento, a amplitude das bordas formadas ao redor da indentação aumenta. Na interface com o substrato, a camada de *TiN* se encontra sob esforços de cisalhamento e na sua superfície sob esforços de dobramento (**Heinke et al., 1995**).

Com o aumento dos esforços de dobramento, a superfície do filme começa a sofrer falhas coesivas, *Figura 5.62 (b)*, *seta vermelha*, o que resulta na sua escamação. Conforme mostra a *Figuras 5.62 (b) e 5.62 (c)*, *setas azuis*, a escamação da camada de *TiN* que levou ao seu lascamento é crítica no sopé da borda de indentação. O encontro de vários desses eventos de escamação deixa a superfície do substrato exposta, como indicado na *Figura 5.60(f)*. Com o aumento do carregamento, a escamação da camada de *TiN* tende a multiplicar e a alastrar em volta da borda de indentação. Observadas de cima, *Figuras 5.60 (d)-(h)*, as superfícies descamadas parecem anéis.

Figura 5.62 - Interface revestimento TiN/aço H13 após ensaio de indentação estático Rockwell com carga de 150kgf.

5.6.2 – Revestimentos TiN/H13 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis

Após ensaios de indentação *Rockwell*, assim como ocorreu com o revestimento TiN/aço H13 não nitretado, o revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 42 minutos sofre falhas por lascamento da camada de TiN. No entanto, são maiores tanto a carga para a qual

ocorre a formação de trincas radiais (L_{C1}) quanto a carga para a qual ocorre a exposição do substrato (L_{C2}), conforme mostra a seqüência da *Figura 5.63*.

A seqüência de *Figuras 5.64(a) a 5.64(h)* mostra a superfície do revestimento *dúplex TiN/H13 nitretado por 11 horas, 5%N₂*, após ensaios estáticos de indentação *Rockwell* com cargas de 15 a 250kgf. Diferentemente do verificado para o revestimento *TiN/H13 nitretado por 42 minutos*, a camada de *TiN* desse revestimento não sofre falhas coesivas (escamação) quando são aplicadas cargas até 250 kgf.

Com o aumento da carga de ensaio, ficam cada vez mais visíveis ao redor do perímetro da indentação trincas circulares – trincas de *Hertz* (**Souza et al., 2001**), *Figura 5.64(c)*. Para cargas de 100 kgf a 250 kgf, *Figuras 5.64(d) a 5.64(h)*, verifica-se a ocorrência de trincas radiais formadas no descarregamento (**Hedenqvist et al., 1990**). No entanto, a superfície do substrato subjacente não se revela. O substrato não se expõe nem mesmo quando as trincas radiais cruzam com as trincas circulares, *Figura 5.64 (h)*.

A formação de placas resultantes do encontro de trincas é muito intensa perto do perímetro da indentação, *Figuras 5.64(d) a Figura 5.64(h)*. Até mesmo em regiões inscritas ao perímetro da indentação, a superfície do filme mantém-se intacta, não se verificando escamação nem desprendimento de placas de revestimento. Isso denota propriedades elásticas da camada de *TiN* compatíveis com as da camada nitretada e alta capacidade de suportar carregamento do revestimento. Nesse revestimento, com a aplicação da carga máxima de ensaio (250 kgf) permitida pelo equipamento, não foi possível causar, portanto, a perda de aderência do filme, quer por falhas adesivas a partir da interface com a camada nitretada, quer por falhas coesivas a partir da superfície do filme.

Figura 5.63 - Superfície do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 42 min, 5% de N_2 , após ensaios estáticos de indentação Rockwell com cargas de 15 a 250 kgf.

Figura 5.64 - Superfície do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 11 horas após ensaios de indentação Rockwell com cargas de 15 kgf a 250 kgf.

Com base nos ensaios de indentação *Rockwell*, na *Tabela 5.11* é apresentada a variação da aderência, expressa em termos de L_{C1} e L_{C2} , para os revestimentos dúplex da série *TiN/H13* nitretado com 5% N_2 , a 520°C, por tempos variáveis.

Conforme indicado nesta *Tabela*, o emprego de tempos de pré-tratamento de três horas já é suficiente para melhorar a aderência das camadas de *TiN*, evitando a exposição do substrato até cargas de indentação *Rockwell* aplicadas de 250 kgf.

Na *Tabela 5.11* pode ser visto também que com o aprofundamento da zona de endurecimento de 28 para 96 μm , a carga necessária para a formação de trincas radiais (L_{C1}) passa de 30 kgf para cerca de 100 kgf. Portanto, da mesma forma que se verificou com a resistência ao desgaste microabrasivo (*Seção 5.5.14, página 124*), o aumento do grau de recuperação elástica da camada nitretada decorrente do aumento de sua espessura também se traduz em aumento da aderência desses revestimentos.

Tabela 5.11 - Aderência dos revestimentos dúplex TiN/substratos de H13 nitretados a 520 °C com 5% de N_2 por tempos de 42 min, 3, 6 e 11 horas.

Identificação	Revestimento		Camada de TiN			Camada nitretada		
	L_{C1} , kgf	L_{C2} , kgf	H/E	Rec. elast., %	Espes- sura, μm	H/E	Rec. elast., %	Espes- sura, mm
<i>TiN/H13 não nitretado</i>	15	30	0,056	55	6,20	0,023	19	0
<i>TiN/H13 nitretado 42 min, 5%N_2</i>	30	100	0,056	58	6,68	0,046	38	28
<i>TiN/H13 nitretado 3h, 5%N_2</i>	60	>250	0,054	55	6,60	0,053	45	50
<i>TiN/H13 nitretado 6h, 5%N_2</i>	60	>250	0,056	57	6,72	0,049	41	70
<i>TiN/H13 nitretado 11h, 5%N_2</i>	100	>250	0,056	54	6,82	0,049	41	96

Para o revestimento dúplex *TiN/H13 nitretado por 11 h, 5% de N₂*, ensaiado com carga de 150 kgf, a *Figura 5.65* mostra em corte transversal a indentação e detalhes na interface *TiN/camada nitretada*.

Figura 5.65 - Detalhes da interface camada de TiN/camada nitretada do revestimento dúplex *TiN/H13 nitretado por 11 h, 5% de N₂* após ensaio de indentação estático Rockwell com carga de 150 kgf.

Diferentemente do revestimento *TiN/H13 não nitretado*, *Figura 5.62*, não é observada a formação de bordas decorrentes do empilhamento do material de substrato (“pile-up”) ao redor do perímetro da indentação.

As superfícies circunscritas ao perímetro da indentação apresentam um certo grau de abatimento superficial devido à deflexão (“sinking”) do revestimento, *Figura 5.65(a)*. As fendas observadas na *Figura 5.65(c)* correspondem às trincas circulares vistas na superfície do revestimento, *Figura 5.64 (f)*. Na superfície do revestimento, contudo, não são observadas falhas por escamação ou deslocamento da camada de *TiN*. Portanto, na deflexão do revestimento com a aplicação e/ou alívio do carregamento, a camada de *TiN* manteve-se unida à camada nitretada, não se desprendendo.

Conforme mostra a *Figura 5.64(f)*, na região abatida o cruzamento entre trincas radiais e circulares é mais intenso do que no restante da superfície ensaiada. Mesmo quando ocorre a interseção de trincas circulares com trincas radiais (fenda indicada na *Figura 5.65 (b)*), a superfície do substrato não se expõe (*Figura 5.64(f)*).

5.6.3 - Revestimento *TiN/H13 nitretado com 10%N₂*, a 520°C, por 3 horas

Após ensaios de indentação estáticos, a superfície do revestimento dúplex *TiN/H13 nitretado por 3 horas, 10% N₂*, *Figura 5.66*, apresentou aspecto similar ao da do revestimento dúplex *TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5%N₂*.

Figura 5.66 - Superfície do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 3 horas, 10% N_2 , após ensaios de indentação Rockwell com cargas de 15 kgf a 250 kgf.

A Tabela 5.12 compara os revestimentos *TiN/H13 nitretado por 3 horas, 10% N₂* e *TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5% N₂*, em termos de espessura da camada nitretada e da camada de *TiN*. Assim como se verificou para o revestimento *TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5%N₂*, a carga para a formação de trincas radiais (L_{C1}) no revestimento *TiN/H13 nitretado por 3 horas, 10% N₂*, também é menor que a verificada para o revestimento *TiN/H13 nitretado por 11 horas, 5% N₂*, Tabela 5.11.

A espessura das camadas nitretadas desses revestimentos (62 e 70 μm) é menor que a do revestimento *TiN/H13 nitretado por 11 horas, 5% N₂* (90 μm). Portanto, da mesma forma que o revestimento *TiN/H13 nitretado por 6 horas, 5% N₂*, pode-se dizer que o revestimento *TiN/H13 nitretado por 3 horas, 10% N₂* apresenta carga crítica de aderência (L_{C1}) menor do que o revestimento *TiN/H13 nitretado por 11 horas, 5% N₂* em razão de ele apresentar uma camada nitretada com menor espessura, o que diminui a sua capacidade de suportar carregamento.

Tabela 5.12 – Comparação entre os revestimentos *TiN/ H13 nitretado por 3 horas, 10% N₂* e *TiN/ H13 nitretado por 6 horas, 5% N₂*.

Identificação	Revestimento		Camada de TiN			Camada nitretada		
	L_{C1} , kgf	L_{C2} , kgf	H/E	Rec. elast., %	Espes- sura, μm	H/E	Rec. elast., %	Espes- sura, mm
<i>TiN/H13 nitretado 6h, 5%N₂</i>	60	>250	0,056	57	6,72	0,049	41	70
<i>TiN/H13 nitretado 3h, 10%N₂</i>	60	>250	0,055	55	5,50	0,048	41	62

5.6.4 – Revestimentos *TiN/D2 nitretado com 5%N₂, a 520°C, por tempos variáveis*

A Tabela 5.13 apresenta as propriedades dos revestimentos *TiN/D2 nitretado com 5% N₂, por tempos de 42 min., 3 e 6 horas*.

Tabela 5.13 - Aderência dos revestimentos dúplex TiN/substratos de D2 nitretados a 520 °C com 5% de N₂ por tempos de 42 min, 3, e 6 horas.

Identificação	Revestimento		Camada de TiN			Camada nitretada		
	L _{C1} , kgf	L _{C2} , kgf	H/E	Rec. elast., %	Espes- sura, μm	H/E	Rec. elast., %	Espes- sura, μm
TiN/aço ferramenta D2	30	100	0,058	57	6,70	0,031	26	0
TiN/D2 nitretado 42 min, 5%N₂	60	250	0,057	56	6,68	0,056	46	23
TiN/D2 nitretado 3h, 5%N₂	30	150	0,056	57	6,60	0,048	41	34
TiN/D2 nitretado 6h, 5%N₂	30	150	0,058	58	6,72	0,049	41	57

Tanto a carga aplicada para provocar trincas radiais (L_{C1}) quanto a carga para causar falhas em que se expõe o substrato (L_{C2}) são iguais para os revestimentos *TiN/D2 nitretado por 3 horas* e *TiN/D2 nitretado por 6 horas*. Na *Tabela 5.13* verifica-se também que os valores de L_{C1} e L_{C2} desses revestimentos são menores que os do revestimento *TiN/D2 nitretado por 42 min*.

A espessura da camada nitretada do revestimento dúplex *TiN/D2 nitretado por 42 min* é de aproximadamente 23 **mm** enquanto os valores de espessura das camadas nitretadas dos revestimentos *TiN/D2 nitretado por 3 horas* e *TiN/D2 nitretado por 6 horas*, são de 34 **mm** e 57 **mm**, respectivamente.

Portanto, da mesma forma que na *Seção 5.5.2.4, página 134*, foi verificado que o aumento de espessura da camada nitretada dos revestimentos da série *TiN/D2 nitretado com 5%N₂* não melhora a sua resistência ao desgaste microabrasivo, na *Tabela 5.13* observa-se

também que o aumento de espessura da camada nitretada não aumenta a aderência dos revestimentos, expressa em termos de L_{C1} e L_{C2} .

Conforme mostra a *Tabela 5.13*, os filmes de *TiN* apresentam valores de razão H/E e de % *recuperação elástica* muito próximos. Quanto às camadas nitretadas, a camada nitretada que apresenta % *recuperação elástica* mais próxima da camada de *TiN* é a do revestimento *TiN/D2 nitretado por 42 min.*

Portanto, a aderência dos revestimentos *dúplex TiN/D2 nitretado* depende fortemente do grau de *recuperação elástica* da camada nitretada. O emprego de curtos tempos de pré-tratamento é suficiente para produzir uma camada nitretada com o melhor grau de *recuperação elástica* e melhor capacidade de suportar carregamento.

5.6.5 – Revestimentos *TiN/H13 nitretado acima da curva potencial início de formação de camada branca*

Nos ensaios de indentação *Rockwell*, as camadas de *TiN* depositadas sobre camadas nitretadas produzidas acima das curvas *potencial início de formação de camada branca*, *Seção 5.3, página 106*, apresentaram falhas associadas à baixa aderência existente entre a camada de *TiN* e a camada nitretada. Em geral, as falhas com exposição do substrato ocorreram com a aplicação de cargas inferiores a 150 kgf.

A seqüência da *Figura 5.67* mostra detalhes na superfície do revestimento *TiN/H13 nitretado por 6 horas, com 20%N₂*, após ensaios estáticos de indentação *Rockwell* com cargas de 15 a 250 kgf. Nota-se que a escamação da camada de *TiN*, que levou à exposição do substrato (L_{C2}), *Figura 5.67 (d)*, pode iniciar antes do lascamento da camada de *TiN* (L_{C1}), *Figura 5.67 (e)*. Com o aumento da carga de ensaio, *Figuras 5.67(f) a 5.67(h)*, são produzidas novas falhas, podendo a exposição do substrato ocorrer no cruzamento de trincas radiais com trincas circulares ou mesmo entre trincas circulares.

Esse tipo de falha geralmente é denominado “casca de ovo” (Michler et al., 1998; Vetter et al., 1999).

Figura 5.67 - Superfície do revestimento dúplex TiN/H13 nitretado por 6 horas, 20% N_2 , após ensaios de indentação Rockwell com cargas de 15 kgf a 250 kgf.

Para o revestimento *TiN/H13 nitretado por 6 horas, 20% N₂*, ensaiado com carga de 150 kgf, a *Figura 5.68* mostra em corte transversal a indentação e detalhes na interface camada de *TiN/camada nitretada*.

Figura 5.68 - Detalhes da interface camada de *TiN/camada nitretada* do revestimento *dúplex TiN/H13 nitretado por 6 h, 20% de N₂* após ensaio de indentação estático Rockwell com carga de 150 kgf.

Na borda da indentação, *Figura 5.68 (c)*, *seta vermelha*, pode-se observar que ocorreu a saída por completo do *filme de TiN*. Observa-se que juntamente com a camada de *TiN*, parte da camada preta (*CP*) também se desprende. Isso indica que é muito baixa a aderência entre as camadas envolvidas na interface camada de *TiN*/camada preta/camada nitretada.

Em regiões mais afastadas da borda, *Figura 5.68(b)*, *seta vermelha*, verifica-se que o filme se soltou da interface com a camada nitretada. Com a deflexão da superfície do filme durante a aplicação do carregamento, a camada preta, que possui baixa recuperação elástica em relação à camada de *TiN* e à parte que sobra da camada branca, deve ter provocado o deslizamento da camada de *TiN* sobre ela.

Com a abertura de fendas e o encontro de trincas, o filme facilmente se desprende da superfície da camada preta. As trincas que passam por nitretos em contornos de grão, *Figura 5.68(c)*, *seta azul*, contribuem para aumentar mais ainda o destacamento das camadas de *TiN*. Com o aumento do carregamento, vão se produzindo mais “placas” de filmes e/ou substrato. A camada de *TiN* juntamente com o substrato podem se desprender no cruzamento de trincas ou mesmo entre trincas circulares, caracterizando o tipo de falha conhecido como “casca de ovo”.

Conforme mostra a *Tabela 5.14*, embora seja alta a carga para a formação de trincas radiais (L_{C1}), a carga para exposição dos substratos (L_{C2}) é baixa. Todos esses revestimentos apresentaram falha do tipo “casca de ovo”.

Tabela 5.14 - Aderência dos revestimentos dúplex TiN/substratos de H13 nitretados a 520 °C com 20% de N₂ por tempos de 1, 3 e 6 horas.

<i>Revestimento</i>	$L_{C1},$ <i>kgf</i>	$L_{C2},$ <i>kgf</i>
<i>TiN/H13 nitretado 1h, 20%N₂</i>	30	100
<i>TiN/H13 nitretado 3h, 20%N₂</i>	100	100
<i>TiN/H13 nitretado 6h, 20%N₂</i>	125	100

5.6.6 – Revestimentos *TiN/D2* nitretado acima da curva potencial início de formação de camada branca

Assim como os revestimentos da série *TiN/H13* nitretado acima da curva potencial de formação de camada branca, os revestimentos *TiN/D2* nitretado acima da curva potencial de formação de camada branca também apresentaram falha do tipo “casca de ovo”.

A *Tabela 5.15* mostra que em geral as falhas com exposição do substrato ocorreram com a aplicação de cargas iguais ou inferiores a 150 kgf.

Tabela 5.15 - Aderência dos revestimentos dúplex TiN/substratos de D2 nitretados acima da curva potencial início de formação de camada branca.

<i>Revestimento</i>	$L_{C1},$ kgf	$L_{C2},$ kgf
<i>TiN/D2 nitretado 1h, 20%N₂</i>	30	150
<i>TiN/D2 nitretado 3h, 20%N₂</i>	30	125
<i>TiN/D2 nitretado 6h, 20%N₂</i>	60	125
<i>TiN/D2 nitretado 3h, 10%N₂</i>	30	150
<i>TiN/D2 nitretado 11h, 5%N₂</i>	30	150

A seqüência de *Figuras 5.69 (a) a 5.69(h)* mostra a superfície do revestimento dúplex *TiN/D2* nitretado por 6 horas, 20%N₂ e a seqüência de *Figuras 5.70(a) a 5.70(h)* a do revestimento dúplex *TiN/D2* nitretado por 3 horas, 10%N₂, após ensaios estáticos de indentação *Rockwell* com cargas de 15 a 250kgf.

Figura 5.69 - Superfície do revestimento dúplex TiN/D2 nitretado por 6 horas, 20% N_2 , após ensaios de indentação Rockwell com cargas de 15 kgf a 250 kgf.

Figura 5.70 - Superfície do revestimento dúplex TiN/D2 nitretado por 3 horas, 10% N_2 , após ensaios de indentação Rockwell com cargas de 15 kgf a 250 kgf.

6 - CONCLUSÕES

Para o aço ferramenta H13:

A resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúplex depende não só da dureza das camadas nitretadas como também da espessura das mesmas.

O aumento da resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos está associado ao aumento da capacidade da camada nitretada em suportar carregamento.

O emprego de tempos de nitretação mais prolongados é necessário para aprofundar a camada nitretada e, conseqüentemente, aumentar a resistência ao desgaste microabrasivo.

A aproximação das propriedades da camada nitretada e camada de *TiN*, juntamente com a transição gradual oferecida pela camada nitretada, aumentam o grau de aderência dos revestimentos dúplex, evitando falhas por lascamento.

As falhas por lascamento do revestimento ainda ocorrem se a zona de endurecimento for pouco profunda, uma vez que a transição de propriedades continua abrupta e a capacidade de suportar carregamento da camada nitretada ainda é baixa.

A presença de uma camada preta de menor dureza na interface *camada de TiN/camada nitretada* diminuiu a resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúplex, uma vez que esta intercamada é facilmente indentada e sulcada pelo abrasivo.

A aderência dos revestimentos dúplex é prejudicada pela presença de camada preta na interface *camada de TiN/camada nitretada*, uma vez que a região interfacial apresenta baixa % de recuperação elástica e razão H/E em relação à camada de *TiN* e à camada nitretada.

Quando a superfície dos revestimentos que contêm camada preta na interface *camada de TiN/ camada nitretada* é carregada, falhas do tipo “casca de ovo” facilmente ocorrem.

Para o aço ferramenta D2:

A resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúplex depende fortemente da dureza da camada nitretada.

Curtos tempos de tratamento já garantem a formação de uma camada com transição gradual de propriedades da camada de *TiN* para o substrato não nitretado, uma vez que o

substrato já apresenta capacidade de suportar carregamento relativamente alta, o que minimiza o lascamento das camadas de TiN.

A presença de uma camada preta na interface *camada de TiN/camada nitretada* prejudica a resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúplex, uma vez que esta intercamada é facilmente indentada e sulcada pelo abrasivo.

Quanto maior a espessura dessa intercamada, maior é a perda de resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúplex.

Falhas do tipo “casca de ovo” ocorrem quando a camada preta está presente na interface *camada de TiN/ camada nitretada*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almond, E.A. *Aspects of various processes for coating and surface hardening*. **Vacuum**, v.34, n.10-11, pp.835-842, 1984.
- Alves Jr. , C. *Nitreção em plasma pulsado: equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas*. **Tese de Doutorado**, 176p., UFSCar, São Carlos, SP, 1995.
- Alves Jr. C.; Martinelli A. E.; Rodrigues J. A. *Growth of nitrided layers on Fe-C alloys*. **Materials Science and Engineering A**, v. 279, n. 1-2, pp.10-15, 2000.
- Archard, J.F. *Contact and rubbing of flat surfaces*. **Journal of Applied Physics**, v.24, n.8, pp.981-988, 1953.
- Arnell, R.D. *The mechanics of the tribology of thin film systems*. **Surface and Coatings Technology**, v.43/44, pp. 674-687, 1990.
- ASTM/D907-70 - *Adhesion or cohesive strength of flame-sprayed coatings*. **ASTM** (American Society for Testing Materials), Philadelphia, PA, 1970.
- Barker R.; Smith P.K. *Response to gas nitriding of 1%Cr-Mo steel*. In: **Heat Treating Committee of Iron and Steel Institute of London**. Proceedings, pp.430-438, Londres, Reino Unido, 10-12 dezembro 1973.
- Bason, G.F. *A new method of nitrogen case hardening*. **Transactions of the American Society for Steel Treating (ASST)**, v.14, pp. 33-41, 1928. (Também) in: **Source Book on Nitriding**. 320p., ASM, pp. 188-190, 1977.
- Batista, J.C.A. *Promising duplex coatings for tribological applications at elevated temperatures*. **Tese de doutorado**. 156p., UFMG, Belo Hozizonte, MG, 2001.
- Batista J.C.A.; Matthews A.; Godoy C. *Micro-abrasive wear of PVD duplex and single-layered coatings*. **Wear**, v.142-144, pp. 1137-1143, 2001.
- Batista J.C.A.; Matthews A.; Godoy C. *Micro-abrasive wear testing duplex and non-duplex (sinle-layered PVD (TiN, Al)N, TiN and Cr-N coatings*. **Tribology International**, v.35, pp. 363-372, 2002.
- Bell, T. *Ferritic Nitrocarburizing*. **Metals Engineering Quartenary**, v.16, n.2, pp.1-13, 1976. (Também) in: **Source Book on Nitriding**, 320p., ASM, pp.266-278, 1977.
- Beraha E.; Shpigler M. **Color Metallography**. 159 p., ASM; 1st Edition, Metals Park, OH, EUA, 1977.

- Bolshakov A.; Pharr G.M. *Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques*. **Journal of Materials Research**, v.134, n.4, pp. 1049-1058, 1998.
- Bougdira J.; Henrion G.; Fabry M. *Effects of Hydrogen on Iron Nitriding in a Pulsed Plasma*. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.24, pp.1076-1080, 1991.
- Bunshah R.F; Raghuram A.C. *Activated reactive evaporation process for high rate deposition compounds*. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 9, n. 6, 1385-1395, 1972.
- Burnett P.J; Rickerby D.S. *The mechanical properties of wear-resistant coatings I: Modeling of hardness behaviour*. **Thin Solid Films**, 148, pp.41-50, 1987.
- Burnett P.J; Rickerby D.S. *The mechanical properties of wear-resistant coatings II: experimental studies and interpretation of hardness*. **Thin Solid Films**, 148, pp.51-65, 1987.
- Chapman, B.N. **Glow Discharge Processes**. 590 p., John Wiley & Sons, Ed., New York, EUA, 1980.
- Cheng Y.T.; Cheng C.M. *Scaling relationships in conical indentation of elastic perfectly plastic solids*. **International Journal of Solids and Structures**, v.36, n.8, pp.1231-1243, 1999.
- Cheng C.C; Erdemir A.; Fenske G.R. *Correlation of interface structure with adhesive strength of ion-plated TiN hard coatings*. **Surface and Coatings Technology**, v. 39/40, pp. 365-376, 1989.
- Cho K.S; Lee C.O. *The effect of carbon on ion nitriding*. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 102, pp. 229-233, 1980.
- Ciavarella M.; Tagarielli V.L. *Determinazione delle proprietà meccaniche di rivestimenti sottili mediante tecniche di nanoindentazione strumentata*. In: **XXXI Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana per l'Analisi delle Sollecitazioni (AIAS 2002)**. Memorie (em CD-ROM, 11p.), Parma, Itália, 18-21 setembro 2002.
- Dashfield, D.A. *Nitriding: some problems and their solution*. In: **Heat Treatment'73**. Proceedings, pp.66-70, Metals Society, Londres, Reino Unido, 1973.
- da Silva F. J.; Santos S. C.; da Silva Jr W. M.; Franco S. D.; da Silva M. B. *Caracterização tribológica de revestimentos aplicados a ferramentas de corte*. In: **2º Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM 2002)**. Anais (em CD-ROM, 7 p.), João Pessoa, PB, 12-16 agosto 2002.

- da Silva Jr, W. M. *Efeito da pressão de compactação e tamanho do pó de ferro na abrasão do ferro sinterizado oxidado a vapor*. **Dissertação de Mestrado**, 100p, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2003.
- D'Haen J.; Quaeyhaegens C.; Stals L.M. *Interface study of physical vapour deposition TiN coatings on plasma-nitrided steels*. **Surface and Coatings Technology**, v. 61, n.1-3, pp. 194-200, 1993.
- DIN 50.190. *Härteteife Wärmebehandelter Teile – Ermittlung der Nitriehärtetiefe*, Teil 3, März, 1979.
- Dingremont N.; Pianelli A.; Bergmann E.; Michel H. *Analysis of the compatibility of plasma-nitrided steels with ceramic coatings deposited by the ion-plating technique*. **Surface and Coatings Technology**, v. 61, n.1-3, pp. 187-193, 1993.
- Dingremont N.; Bergmann E., Collignon P.; Michel H. *Optimization of duplex coatings built from nitriding and ion-plating with continuous operation for construction and hot working steels*. **Surface and Coatings Technology**, v.72, 163-168, 1995.
- Doerner M.F.; Nix W.C. *A method for interpreting the data depth-sensing indentation instruments*. **Journal of Materials Research**, v.1, n.4, pp.601-609, 1986.
- Edenhofer, B. *Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part I. Heat Treatment of Metals*, v.1, pp.23-28, 1974(a).
- Edenhofer, B. *Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part II. Heat Treatment of Metals*, v.1, pp.59-67, 1974(b).
- Franco Jr. A.R.; Pinedo C.E., Vencovsky P.K.; Tschiptschin A.P. *Efeito do acabamento superficial de aços-ferramenta AISI D2 na aderência de revestimentos de TiN depositados por PVD*. In: **14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2000)**. Anais (em CD-ROM), pp. 44501–44512, São Pedro, SP, 3 - 6 dezembro 2000.
- Franco Jr A. R.; Pintaúde G.; Sinatora A; Pinedo C.E; Tschiptschin A. P. *Measuring Vickers hardness and elastic moduli using depth sensing indentation data*. **Materials Research** (submetido), 2003.
- Franco Jr A. R.; Garzón-Ospina C. M.; Tschiptschin A. P. *Análise numérica e experimental da cinética de nitretação a plasma de aços-ferramenta*. In: **58º congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**. Anais (em CD-ROM), ABM, Rio de Janeiro, RJ, 21-24 julho 2003.
- Fry, A. *The nitriding process*. In: **Nitriding Symposium**. American Society for Steel Treating (ASST), 1929. (Também) in: **Source Book on Nitriding**, 320p., ASM, pp. 99-106, 1977.

- Fuchs K-D.; Haberling E.; Rasche K. *Microstructure and technological properties of hot-work tool steels for pressure casting dies*. **Thyssen Edelstahlwerke Technische Berichte**, Special issue, pp.16-24, 1990.
- Gåhlin R.; Larsson M.; Hedenqvist P.; Jacobson S; Hogmark S. *The crater grinder method as a means for coating wear evaluation - an update*. **Surface and Coatings Technology** , v.90, n.1-2, pp.107-114, 1997.
- Gates J.D. *Two-body and three-body abrasion: a critical discussion*. **Wear**, v. 214, pp.139-146, 1998.
- Giannakopoulos E.A; Suresh S. *Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation*. **Scripta Materialia**, v.40, n.10, pp. 1191-1198, 1999.
- Grün R.; Günther H.-J. *Plasma nitriding in industry, problems, new solutions and limits*. **Materials Science and Engineering A**, v.240, pp. 435-441, 1991.
- Haberling E.; Rasche K. *Plasma nitriding of tool steels*. In: **International European Conference on Tooling Materials**. Proceedings, pp. 369-392, Interlaken, Suíça, 7-9 setembro 1992.
- Harding J.W.; Sneddon I.N. *The elastic stresses produced by the indentation of the plane surface of a semi-infinite elastic solid by a rigid punch*. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 41, pp.16-26, 1945.
- Hawkins D. T.; Hultgren T. *Phase Diagrams of Binary Alloy Systems*. In: **Metallography, Structures and Phase Diagrams**, Metals Handbook, 7.ed.,v.8, ASM, pp.303-360, Metals Park, Ohio, EUA, 1972.
- Hedenqvist P.; Olsson M.; Söderberg S. *Failure mode analysis of TiN-coated high speed steel: In situ scratch testing in the scanning electron microscopy*. **Surface and Coatings Technology**, 41, pp.31-49, 1990.
- Hedenqvist P.; Olsson M.; Wallen P.; Kåssman A.; Hogmark S.; Jacobson S. *How TiN coatings improve the performance of high speed cutting tools*. **Surface and Coatings Technology**, 41, pp.243-256, 1990.
- Hedenqvist P.; Bromark M.; Olsson M.; Hogmark S.; Bergmann E. *Mechanical and tribological characterization of low temperature deposited PVD TiN coatings*. **Surface and Coatings Technology**, v. 63, n.2, pp. 115-122 , 1994.

- Heinke W.; Leyland A.; Matthews A.; Berg G.; Friedrich C.; Broszeit E. *Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests*. **Thin Solid Films**, v. 270, pp.431-438, 1995.
- Helmersson U.; Johansson B.O., Sundgren J.-E. *Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.3, n.2, pp.308-315, 1985.
- Höck K.; Leonhardt G.; Bücken B.; Spies H-J.; Larisch B. *Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels*. **Surface & Coatings Technology**, v.74-75, pp. 339-344, 1995.
- Höck K.; Spies H-J. ; Larisch B.; Leonhardt G.; Bücken B. *Wear resistance of prenitrided hardcoat steels for tools and machine components*. **Surface & Coatings Technology**, v.88, pp. 44-49, 1996.
- Holmberg K.; Matthews A. **Coating Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**. Elsevier Science B.V., Ed., 607p, 1994.
- Hüchel U.; Bramers S.; Crummenauer J.; Dressler S.; Kinkel S. *Single cycle, combination layers with plasma assistance*. **Surface & Coatings Technology**, v. 76, n. 1-3, pp.211-217, 1995.
- Inal O. T.; Ozbaysal K.; Metin E.S.; Pehlivanturk N.Y. *A Review of Plasma Modification: Process, Parameters, and Microstructural Characterization*. In: **2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing**. Proceedings, ASM International, pp.57-66, Cincinnati, Ohio EUA, 18-20 setembro 1989.
- Inokuti Y.; Nishida N.; Ohashi N. *Formation of Fe_3N , Fe_4N and $Fe_{16}N_2$ on the Surface of Iron*. **Metallurgical Transactions A** , v. 6, n. 4, pp 773-784, 1975. (Também) in: **Source Book on Nitriding**, 320p, ASM, pp.303-314, 1977.
- Ishi, Y. *Radical Nitriding and Duplex Coating*. Technical Report, Central Research Laboratory, v.10, n.2, pp.52-55, Sumimoto Metal Mining Co, Japão, 1996.
- ISO/FDIS 14577-1. *Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameter, Part 1: Test method*. ISO (International Organization for Standardization), Genebra, Suíça, 2002.
- Jack K.H. *Nitriding*. In: **Heat Treatment '73**. Proceedings, Metals Society, pp. 39-50, Londres, Reino Unido, 12-13 dezembro 1973.
- Jack D.H.; Jack K.H. *Carbides and Nitrides in Steel*. **Materials Science and Engineering**, v. 11, pp. 01-27, 1973.

- Johnson, K.L. *The correlation of indentation experiments*. **Journal of Mechanics and Physics of Solids**, v.18, pp. 115-126, 1970.
- Jones C.K.; Martin S.W.; Sturges D.J.; Hudis M. *Ion Nitriding*. In: **Heat Treatment'73**. Proceedings, Metals Society, pp.71-77, Londres, Reino Unido, 12-13 dezembro 1973.
- Kadléc J.; Hrubý V.; Novák M. *Influencing properties of high-speed cutting steel, ion-nitrided and subsequently coated*. **Vacuum**, v.41, n.7-9, pp.2226-2229, 1990.
- Kåssman Å.; Jacobson S.; Erickson L.; Hedenqvist P.; Olsson M. – *A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings*. **Surface and Coatings Technology**, v.50, n.1, pp. 75-84, 1991.
- King, R.B. *Elastic analysis of some punch problems for a layered medium*. **International Journal of Solids Structures**, v. 23, n.12, pp. 1657-1664, 1987.
- Knotek O.; Löffler; Kramer G. *Performance behaviour of physical-vapour-deposition-coated cermets in interrupted-cut machining*. **Surface and Coatings Technology**, v.62, pp.669-673, 1993.
- Korhonen A.S.; Sirvio E.H. *A new low pressure plasma nitriding method*. **Thin Solid Films**, v.96, pp.103-108, 1982.
- Korhonen A.S.; Sirvio E.H., Sulonen M.S. *Plasma nitriding and ion plating with an intensified glow discharge*. **Thin Solid Films**, v.107, pp.387-394, 1983.
- Kramer, B.M. *Requirements for wear-resistant coatings*. In: **10th International Conference on Metallurgical Coatings (ICMC 1983)**. Proceedings, pp.117-125, San Diego, CA, EUA, 18-22 abril 1983.
- Kuo, K. *Carbides in chromium, molybdenum and tungsten steels*. **Journal of the Iron and Steel Institute (JISI)**, v. 173, n.4, pp.363-375, 1953.
- Lampe T.; Eisenberg S.; Laudien G. *Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising*. **Surface Engineering**, v.9, n.1, pp.69-75, 1991.
- Lancaster J.K. - *The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli*. **British Journal of Applied Physics**, v.14, pp. 497-509, 1963.
- Leyland A.; Matthews A. *Thick Ti/TiN multilayered coatings for abrasive and erosive wear resistance*. **Surface and Coatings Technology**, v.70, pp.19-25, 1994.

- Leyland A.; Matthews A. *Developments in hybrid and duplex plasma processing techniques for surface engineering*. In: **5th International Conference on Advances in Surface Engineering**, Proceedings, São Paulo, Brasil, nov., 1998.
- Leyland A.; Matthews A. *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*. **Wear**, v. 246, pp. 1-11, 2000.
- Leyland A.; Fancey K.S.; Matthews A. *Enhanced plasma nitriding at low pressure: a comparative study of d.c. and r.f. techniques*. **Surface and Coatings Technology**, v.41, pp.295-304, 1990.
- Levy S.A.; Libsch J.F.; Wood; J.D. *A Study of Fe-C-N Alloys*. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.245, n.4, pp. 753-758, 1969. (Também) in: **Source Book on Nitriding**, ASM, pp. 297-302, Metals Park, Ohio, EUA, 1977.
- Lieberman A.M.; Lichtenberg A.J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. John Wiley & Sons, Ed., 572 p., 1994.
- Lightfoot B.J.; Jack D. H. *Kinetics of nitriding with and without white-layer formation*. In: **The 73rd Heat Treatment**. Proceedings, Metals Society, pp.59-65, Londres, Reino Unido, 12-13 dezembro 1973.
- Loubet J.L.; Georges J.M.; Marchesini O.; Meillee, G. *Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO)*. **Journal of Tribology**, v.106, pp 43-48, 1984.
- Marchand J.L.; Ablitzer D.; Michel H; Gantois M. *Plasma nitriding: an analysis of physico-chemical mechanisms at the plasma/solid interface*. In: **2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing**. Proceedings, ASM International, pp.67-74, Cincinnati, OH, EUA, 18-20 setembro 1989.
- Matthews, A. *Developments in ionization assisted processes*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.3, n.6, pp.2354-2363, 1985.
- Mattox, D.M. *Film deposition using accelerated ions*. **Electrochemical Technology**, v.2, pp.295-301, 1964.
- Mattox, D.M. *Adhesion and surface preparation*. In: **Deposition technologies for films and coatings**, Cap. 3, Ed. Bunshah R.F. et al., Noyes Publications, 585p., Park Ridge, New Jersey, 1982.
- Mattox, D.M. *Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings*. **Surface and Coatings Technology**, 81, pp.8-15, 1996.

- Mattox, D.M. **The History of Vacuum Coating Technologies**. Management Plus, Ed., American Vacuum Society, 51p., Albuquerque, EUA, 2002.
- Mattox D.M.; Rebarachi F.N. *Sputter cleaning and plating small parts*. **Electrochemical Technology**, v. 6, n.9-10, pp.374-383, 1968.
- Mehrotra P.K.; Quinto D.T. *Techniques for evaluating mechanical properties of hard coatings*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 3, n.6, 2401-2405, 1985.
- Mendanha A.; Pinedo C. E.; Goldenstein H. *Efeito da temperatura de austenitização sobre a tenacidade do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2*. In: **15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2002)**. Anais (em CD-ROM, 6p.), Natal, RN, 9 - 13 dezembro 2002.
- Michler T.; Grischke M; Bewilogua K.; Dimigen H. *Properties of duplex coatings prepared by plasma nitriding and PVD Ti – C:H deposition on X20Cr 13 ferritic stainless steel*. **Thin Solid Films**, v.322, pp.206-212, 1998.
- Milic M.; Milosavljevic M.; Bibic N.; Popovic N, Bogdanov Z. *The influence of the physicochemical characteristics of the substrate surface on the deposited TiN film properties*. **Thin Solid Films**, v.163, pp.309-316, 1988.
- Mirtich, M.J. *Adherence of ion beam sputter deposited metal films on H-13 steel*. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v.18, n.2, pp. 186-189, 1981.
- Mittal, K.L. *Adhesion measurement of thin films*. **Electrocomponent Science Technology**, v.3, pp.21-42, 1976.
- Molarius J.M.; Korhonen A.S. *Ti-N phases formed by reactive ion plating*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.3, n.6, pp. 2419-2425, 1985.
- Navinsek B.; Novak S.; Zalar A. *Interface problems in metallurgical coatings*. **Materials Science and Engineering A**, v.139, pp.249-258, 1991.
- Oberle, T.L. *Properties influencing wear of metals*. **Journal of Metals**, v.3, pp. 438-452, 1951.
- Oliveira, S.D. *Tratamento duplo de envelhecimento e nitretação por plasma pulsado em um aço ferramenta endurecível por precipitação*. **Dissertação de Mestrado**, 147p, Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, 1999.
- Oliveira S. D.; Pinedo C.E.; Tschiptschin A.P. *On the α' to γ' nitride transformation after plasma nitriding and aging a low carbon steel*. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21 n.3, pp. 689-691, 2002.

- Oliver W.C.; Pharr G.M. *A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments*. **Journal of Materials Research**, v.7, n. 6, pp. 1564 –1582, 1992.
- Ohring, M. **The Materials Science of Thin Films**. Academic Press, Harcourt Brace & Company Publishers, 704 p., San Diego, CA, EUA, 1992.
- Page T.F; Knight J.C. *Factors affecting the tribological behaviour of thin hard TiN and TiC coatings*. **Surface and Coatings Technology**, v.39/40, pp339-354, 1989.
- Perillo, P. *Mejora de la adherencia de recubrimientos duros sobre aceros en base a métodos de pretratamiento del sustrato por procesos de plasma*. **Tesis de Maestría**. Instituto Tecnológico Prof. J.A. Sábato/CNEA, Buenos Aires, 94p, 1998.
- Perry, A.J. *Scratch adhesion testing of hard coatings*. **Thin Solid Films**, v.107, pp.167-180 1983.
- Perry, A.J.; Schoenes. *Variations in the colour of group IV B nitride films*. **Vacuum**, v.36, n.1-3, pp.149-155, 1986.
- Pharr G.M.; Oliver W.C.; Brotzen F.R. *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*. **Journal of Materials Research**, v.7, n .3, pp.613-617, 1992.
- Pierson, H. *CVD/PVD coatings*. **Metals Handbook: Corrosion**, 9 ed., v.13, ASM International, Metals Park, Ohio, pp.456-458, 1987.
- Pinedo, C.E. *Estudo morfológico e cinético da nitretação por plasma pulsado do aço inoxidável martensítico AISI 420*. **Tese de doutorado**, 174 p., IPEN/USP, São Paulo, SP, 2000.
- Pinedo C.E.; Tschiptschin A.P.; Franco Jr A.R. *Influência da composição gasosa na rugosidade de aços ferramenta nitretados por plasma*. In: **57º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM)**. Anais (em CD-ROM), pp. 1993 – 1999, São Paulo, 22-25 julho de 2002.
- Pintaúde G; Sinatora A. *A new method for hardness calculation using instrumented indentation testing*. In: **17th International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2003)**, São Paulo, SP, 10-14 novembro 2003.
- Posti E.; Nieminen I. *Influence of coating thickness on the life of TiN-coated high speed steel cutting tools*. **Wear**, v.129, pp.273-283, 1989.
- Quinto D.T. *Mechanical property and structure relationships in hard coating for cutting tools*. **Journal of Vacuum Science and Technology A** , v.6, n.3, pp.2149-2156, 1988.

- Rabinowicz E.; Dunn L.A.; Russel P.G. *A study of abrasive wear under three-body conditions*. **Wear**, v.4, pp. 345-355, 1961.
- Randhawa, H. *TiN-coated high-speed steel cutting tools*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.4, n.6, pp.2755-2758, 1986.
- Rickerby D.S.; Burnett P.J. *The wear and corrosion resistance of hard PVD coatings*. **Surface and Coatings Technology**, v.33, pp.191-211, 1987.
- Rie, K.-T. *Recent advances in plasma diffusion processes*. **Surface and Coatings Technology**, v.112, pp.56-62, 1999.
- Riofano, R. M. M. *Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência a abrasão de um aço "maraging"*. **Dissertação de Mestrado**, 131p, EESC/USP, São Carlos, SP, 1997.
- Rodrigo A.; Ichimura H. *Analytical correlation of hardness and scratch adhesion for hard films*. **Surface and Coatings Technology**, v.148, pp.8-17, 2001.
- Rozendaal H.C.F.; Mittemeijer E.J.; Colijn P.F.; van der Schaaf P.J. *The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron*. **Metallurgical Transactions A**, pp. 395-399, 1983.
- Rutherford K.L.; Hutchings I.M. *A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems*. **Surface and Coatings Technology** 79, pp.231-239, 1996(a).
- Rutherford K.L., Bull S.J., Doyle E.D., Hutchings I.M. *Laboratory characterisation of the wear behaviour of PVD-coated tool steels and correlation with cutting tool performance*. **Surface and Coatings Technology**, v.80, n.1-2, pp.176-180, 1996(b).
- Rutherford K.L.; Hutchings I.M. *Theory and application of a micro-scale abrasive wear test*. **Journal of Testing and Evaluation**, v.25, v. 2, pp. 250-260, 1997.
- Schulz A.; Stock H.-R.; Mayr P.; Staeves J.; Schomoeckel D. *Deposition and investigation of TiN PVD coatings on cast steel forming tools*. **Surface and Coatings Technology**, v.94-95, pp 446-450, 1997.
- Sirvio E.H.; Sulonen M. *Abrasive wear of ion-plated titanium nitride coatings on plasma-nitrided steel surfaces*. **Thin Solid Films**, v.96, pp.93-101, 1982.
- Sneddon, I.N. *The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq' problem for a punch of arbitrary profile*. **International Journal of Science Engineering**, v.3, pp.47-57, 1965.

- Somers M.A.J.; Mittemeijer E.J. *Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides*. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v.26, pp.57-74, 1995.
- Souza R.M.; Sinatora A.; Mustoe G.G.W; Moore J.J. *Numerical and experimental study of the circular cracks observed at the contact edges of the indentation of coated systems with soft substrates*. **Wear**, v.251, pp. 1337-1346, 2001.
- Spalvins, T. *Advances and directions of ion nitriding/carburizing*. In: **2nd International Conference on Nitriding/Carburizing**. Proceedings, ASM International pp.1-4, Cincinnati, OH, 18-20 setembro 1989.
- Spies H-J.; Höck K.; Broszeit E.; Matthes B.; Herr W. *PVD hard coatings on prenitrided low alloy steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.60, pp. 441-445, 1993.
- Sun Y.; Bell T. *Plasma surface engineering of low alloy steel*. **Materials Science and Engineering A**, v.240, pp. 419-434, 1991.
- Sun Y.; Bell T. *A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels*. **Materials Science and Engineering A**, pp. 33-47, 1997.
- Sun Y.; Bell T. *Computer prediction of threshold nitriding potential*. **Heat Treatment of Metals**, pp. 43-49, 1997.
- Sun Y.; Bloyce A.; Bell T. *Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/substrate systems under normal contact with a rigid sphere*. **Thin Solid Films**, v.271, pp. 122-131, 1995.
- Sundgren J.-E.; Hentzell H.T.G. *A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.4, n.5, pp. 2259-2279, 1986.
- Suri A.K.; Nimmagadda R.; Bunshah R.F. *Influence of ion implantation and overlay coatings on various physic-mechanical and wear properties of stainless steel, titanium and aluminum*. **Thin Solid Films**, v.64, pp. 191-203, 1979.
- Tonks L.; Langmuir I. *A general theory of the plasma of an arc*. **Physical Review**, v. 34, pp.876-922, 1929.
- Thornton J.A. *High rate thick film growth*. **Annual Review of Materials Science**, v.7, pp. 239-260, 1977.

- Trent; E.M. *Metal cutting and the tribology of seizure: I Seizure on metal cutting*. **Wear**, v.128, pp. 29-45, 1988.
- Trezona R.I.; Allsopp D.N.; Hutchings I.M. *Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test*. **Wear**, v. 225-229, n.1, pp. 205-214, 1999.
- Van Stappen M.; Malliet B.; Stals L.; de Schepper L.; Roos J.R.; Celis J.P. *Characterization of TiN coatings deposited on plasma nitrided tool steel surfaces*. **Materials Science and Engineering A**, v.140, pp.554-562, 1991.
- Van Stappen M.; Kerkhofs M.; Quaeyhaegens C.; Stals L. *Introduction in industry of a duplex treatment consisting of plasma nitriding and PVD deposition of TiN*. **Surface and Coatings Technology**, v.62, pp.655-661, 1993.
- Vetter J.; Michler T.; Steuernagel H. *Hard coatings on thermochemically pretreated soft steels: application potential for ball valves*. **Surface and Coatings Technology**, v.111, pp.210-219, 1999.
- Villares Metals S.A. *Aços para trabalho a quente VH-13*. Aços ferramenta Villares, Catálogo técnico, 1992(a).
- Villares Metals S.A. *Aços para trabalho a frio VD-2*. Aços ferramenta Villares, Catálogo técnico, 1992(b).
- Vogel J.; Bergmann E. *Problems encountered with the introduction of ion plating to large-scale coating of tools*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.4, n.6, pp.2731-2739, 1986.
- Weiss, H. *Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment*. **Surface and Coatings Technology**, v.71, pp.201-207, 1995.
- Wilson R. **Metallurgy and Heat Treatment of Tool Steels**. McGraw-Hill Book Company, *Ed.*, 378 p., 1975.
- Zeng K.; Söderlund E.; Giannakopoulos E.A.; Rowcliffe D.J. *Controlled indentation: a general approach to determine mechanical properties of brittle materials*. **Acta Materialia**, v. 44, n.1, pp. 1127-1141, 1996.
- Zhang M.; He J. *Ab-initio calculation of elastic constants of TiN*. **Surface and Coatings Technology**, v.142, pp. 125-131, 2001.

- Zielinski W.; Huang H.; Gerberich W.W. *Microscopy and microindentation mechanics of single crystal Fe-3 wt.% Si: Part II. TEM of the indentation plastic zone.* **Journal of Materials Research**, v.8, n.6, pp.1300-1310, 1993.
- Zlatanovic M.; Münz W.D. *Wear resistance of plasma-nitrided and sputter-ion-plated hobs.* **Surface and Coatings Technology**, v.41, pp.17-30, 1990.
- Zlatanovic M.; Gredic T.; Whittle T. *Substrate-induced changes of TiN and (Ti, Al)N coatings due to plasma nitriding.* **Surface and Coatings Technology**, v.64, pp 35-41, 1994.
- Zlatanovic M.D.; Kunosic A.M.; Belosevac R.B.; Popovic N.V. *Plasma deposition of hard coatings - Duplex treatment.* **Materials Science Forum**, v.214, pp.179-188, 1996.