

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

LUCIANE YUMI SUZUKI

**PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO AÇO AISI H13 APÓS
TRATAMENTO DUPLEX (NITRETAÇÃO E TiAIN) PARA
MOLDES DE INJEÇÃO DE ALUMÍNIO**

**CURITIBA
AGOSTO – 2007**

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

LUCIANE YUMI SUZUKI

**PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO AÇO AISI H13 APÓS
TRATAMENTO DUPLEX (NITRETAÇÃO E TiAIN) PARA
MOLDES DE INJEÇÃO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica,
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,
Departamento de Ciências Exatas e de Tecnologia,
Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
Co-Orientador: Prof. Dr. Irionson Antônio Bassani

CURITIBA
AGOSTO - 2007

LUCIANE YUMI SUZUKI

**PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO AÇO H13 APÓS TRATAMENTO DUPLEX
(TiAIN) PARA MOLDES DE INJEÇÃO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica pelo Programa de Pós Graduação
em Engenharia Mecânica na Área de
Fabricação da Pontifícia Universidade Católica
do Paraná, pela Comissão formada pelos
professores:

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Ricardo Diego Torres
(*Orientador*)
Departamento de Engenharia Mecânica
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Dr. Irionson Antônio Bassani
(*Co - Orientador*)
Departamento de Engenharia Mecânica
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Dr. Luciano Mendes
Departamento de Engenharia Mecatrônica
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Dr. Fred Lacerda Amorim
Departamento de Engenharia Mecânica
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Dr. Carlos José Mesquita Siqueira
Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal do Paraná

Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Curitiba, 31 de agosto de 2007.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre terem me guiado e apoiado na jornada em busca do conhecimento.

Agradeço aos meus irmãos pelo constante incentivo ao meu aprimoramento.

Agradeço a Walter por ter dedicado tempo, atenção e esforço para me auxiliar durante a elaboração desta tese.

Agradeço aos familiares, em especial à vó Maria, pelas orações constantes para que eu não fraquejasse diante das dificuldades.

Agradeço ao prof. Dr. Ricardo Diego Torres por ter me orientado e corrigido meus erros ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também aos professores do curso de Mestrado da PUC-PR, prof. Dr. Irionson Bassani, prof. Dr. Fred Lacerda Amorim e prof^a Dra. Karin Borsato, pelas aulas e conhecimentos que me foram transmitidos.

Agradeço à PUC-PR pelo curso ofertado e quadro de profissionais disponibilizados à Sra. Jane Marques da Rocha pelo atencioso trabalho e aos colegas, em especial ao César Neitzke, que me ajudaram no decorrer do trabalho.

Agradeço ao MSc. Eng. Antônio Takimi pelo apoio na realização de alguns ensaios.

Agradeço ao Prof. Dr. J. J. Moore, Dr. Jianliang e Sra. Elaine pelo auxílio e receptividade para que os ensaios fossem feitos na CSM.

Agradeço às empresas Oerlikon Balzers (na pessoa do MSc. Eng. Giovanni Santos) e Temperapar (na pessoa da Srta. Vivian Pigari), por terem auxiliado na preparação das amostras utilizadas neste trabalho.

Agradeço, por fim, as instituições *Colorado School of Mines* - CSM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG.

*"O importante é isto:
ser capaz de sacrificar o que somos
pelo que podemos ser". Charles Dubois*

RESUMO

O aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13 é o mais utilizado para a confecção de moldes para injeção de alumínio. Diversos estudos já foram feitos para aumentar a vida útil da ferramenta. Um método bastante promissor é o tratamento duplex, onde o molde é submetido a um tratamento térmico, a uma nitretação e à deposição de um filme. O presente trabalho utilizou o revestimento de nitreto de titânio alumínio (TiAlN). Comparou-se a influência da espessura da camada nitretada teórica (de 30µm, 60µm e 90µm) e do filme de TiAlN (espessura teórica de 3,5µm e 8µm). Foram feitas amostras com as combinações entre estes dois parâmetros, sendo também preparadas amostras sem o revestimento. Foi utilizada a nitretação gasosa com amônia (NH₃). O filme do revestimento foi depositado através da técnica de PVD (*Physical Vapor Deposition* - deposição física de vapor). Foram feitos ensaios de composição química, rugosidade, coeficiente de atrito, taxa de desgaste, perfil de dureza, nanodureza, microscopia ótica e eletrônica e difratometria de raio-X. Os resultados de raio-X mostraram a presença dos elementos Fe, FeCr₂O₄, Fe₂N e Fe₄N em todas as amostras. O resultado do EDS indicou que a formulação estequiométrica do filme estudado era Ti_{0,7}Al_{0,3}N. As imagens de MEV indicaram que o filme estudado apresentou boa aderência e era de camada única. O ensaio de taxa de desgaste indicou que as amostras revestidas com o filme de TiAlN sofreram um desgaste menor do que as amostras sem revestimento.

Palavras-chave: Aço H13. Tratamento duplex. TiAlN. Propriedades mecânicas. Propriedades tribológicas.

ABSTRACT

The hot-work steel AISI H13 is the most used to make molds in aluminum injection. Many studies have been made to increase its lifetime. One promising method is the duplex treatment, where the mold is submitted to a heat treatment, nitriding and coating deposition. The current work uses the titanium aluminum nitride (TiAlN). The influence of the nitrated layer thickness (30 μ m, 60 μ m and 90 μ m) and the TiAlN coating thickness (3.5 μ m e 8 μ m) was compared. Samples were made with the combination of these two parameters, with some samples being prepared without the coating for comparison. It was used the nitriding gas method whit ammonia (NH₃). The coating film was deposited by the PVD technique (*Physical Vapor Deposition*). The tests that were made: chemical composition, roughness, coefficient of friction, wear rate, microhardness, nanohardness, optical and electronic microscopy and X-ray diffraction. The X-ray results showed the presence of Fe, FeCr₂O₄, Fe₂N e Fe₄N in all samples. The EDS result showed that the stoichiometric composition of the coating was Ti_{0.7}Al_{0.3}N. The MEV images indicated that the coating had a good adhesion and was monolayer. The wear rate indicated that the samples with the TiAlN coating had a minor wear than the samples without coating.

Keywords: H13 steel. Duplex treatment. TiAlN. Mechanical properties. Tribological properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molde de injeção de alumínio.....	18
Figura 2 – Trincas térmicas.....	19
Figura 3 – Micrografias de trincas térmicas.....	20
Figura 4 – Aço AISI H13 com trincas térmicas.....	21
Figura 5 – Aço AISI H13 com trinca térmica: secção transversal	21
Figura 6 – Processo de adesão.....	22
Figura 7 – Processos de nitretação mais utilizados.....	24
Figura 8 – Espessura da camada nitretada <i>versus</i> tempo de nitretação.....	24
Figura 9 – Microdureza e estrutura de uma camada nitretada.....	25
Figura 10 – Dissociação da amônia.....	27
Figura 11 – Esquemático de equipamentos para nitretação gasosa.....	28
Figura 12 – Microestrutura de aço AISI 1045 após nitretação gasosa.....	28
Figura 13 – Nitretação a gás: profundidade da camada <i>versus</i> tempo.....	29
Figura 14 – Esquemático do processo de nitretação gasosa.....	30
Figura 15 – Camadas da nitretação a plasma.....	31
Figura 16 – Microestrutura de peça nitretada a plasma.....	31
Figura 17 – Esquemático do processo de nitretação a plasma.....	32
Figura 18 – Microestrutura de aço AISI 1045 após nitretação líquida.....	33
Figura 19 – Esquemático de equipamentos de PVD.....	36
Figura 20 – Equipamento de PVD.....	36
Figura 21 – Equipamento de CVD a plasma.....	37
Figura 22 – Esquemático do processo de CVD.....	37
Figura 23 – Zonas estruturais em filmes metálicos.....	39
Figura 24 – Morfologia de revestimentos TiCN e TiN.....	40
Figura 25 – Secção de revestimento TiAlN.....	41
Figura 26 – Secção de revestimento TiAlN com intercamadas de Ti.....	41
Figura 27 – Processo de formação de filme.....	45
Figura 28 – Diagrama esquemático de tratamento duplex.....	48
Figura 29 – Comparativo de aumento de vida útil de ferramental com tratamento duplex.....	49
Figura 30 – Microestruturas de amostras nitretadas/submetidas a PVD.....	50
Figura 31 – Fluxograma das etapas do trabalho.....	52

Figura 32 – Equipamento de Raio-X – X'Pert.....	57
Figura 33 – Microtribrometro Cetr Universal.....	58
Figura 34 – Ensaio de desgaste "ball-on-disk".....	59
Figura 35 – Perfilômetro Dektak 3030.....	59
Figura 36 – Desenho esquemático de um microtribômetro.....	60
Figura 37 – Equipamento Nanoindentador MTS XP.....	61
Figura 38 – Microdureza em função da espessura da camada nitretada.....	64
Figura 39 – Diagrama Ferro-Nitrogênio.....	65
Figura 40 – Difratoograma da amostra nitretada com espessura de 30µm.....	66
Figura 41 – Difratoograma da amostra nitretada com espessura de 60µm.....	67
Figura 42 – Difratoograma da amostra nitretada com espessura de 90µm.....	67
Figura 43 – Coeficiente de atrito <i>versus</i> espessura da camada nitretada.....	69
Figura 44 – Taxa de desgaste <i>versus</i> camada nitretada.....	71
Figura 45 – Microscopia das amostras nitretadas.....	73
Figura 46 – Microscopia: amostras nitretadas e revestidas com espessura de 3,5µm.....	74
Figura 47 – Microscopia: amostras nitretadas e revestidas com espessura de 8µm.....	75
Figura 48 – Padrão de taxa de desgaste: "excelente".....	75
Figura 49 – Padrão de taxa de desgaste: "bom".....	76
Figura 50 – Microscopia óptica – Amostra 30/3,5.....	76
Figura 51 – Microscopia de MEV – Amostra 30/3,5.....	77
Figura 52 – Metalografia do substrato de aço H13.....	77
Figura 53 – Microscopia óptica – Amostra 60/3,5.....	78
Figura 54 – Amostra 60/3,5 – camada branca.....	78
Figura 55 – Microscopia de MEV – Amostra 60/3,5.....	79
Figura 56 – Microscopia de MEV – Amostra 60/3,5 - porosidades.....	79
Figura 57 – Microscopia de MEV – Amostra 60/3,5.....	80
Figura 58 – Microscopia óptica – Amostra 90/3,5.....	80
Figura 59 – Amostra 90/3,5 - precipitados.....	81
Figura 60 – Microscopia óptica – Amostra 90/3,5.....	81
Figura 61 – Microscopia de MEV – Amostra 90/3,5.....	82
Figura 62 – Microscopia de MEV – Amostra 90/3,5.....	82
Figura 63 – Microscopia de MEV – Amostra 90/3,5 –filme denso.....	83
Figura 64 – Microscopia de MEV – Amostra 90/3,5 –filme denso.....	84

Figura 65 – Microscopia óptica – Amostra 30/8.....	84
Figura 66 – Microscopia óptica – Amostra 30/8.....	85
Figura 67 – Amostra 30/8 – precipitados de nitretos.....	85
Figura 68 – Microscopia de MEV - amostra 30/8.....	86
Figura 69 – Microscopia de MEV - amostra 30/8.....	86
Figura 70 – Microscopia de MEV - amostra 60/8.....	87
Figura 71 – Amostra 60/8 - nitretos.....	87
Figura 72 – Microscopia de MEV - amostra 60/8.....	88
Figura 73 – Microscopia de MEV - amostra 60/8.....	88
Figura 74 – Microscopia óptica – Amostra 90/8.....	89
Figura 75 – Amostra 90/8 - substrato.....	89
Figura 76 – Microscopia de MEV - amostra 90/8.....	89
Figura 77 – Microscopia de MEV - amostra 90/8.....	90
Figura 78 – Microscopia de MEV - amostra 90/8.....	90
Figura 79 – Nanodureza em função da espessura da camada revestida.....	92
Figura 80 – Módulo de elasticidade e taxa de desgaste.....	92
Figura 81 – Análise SEM – amostra 30/8.....	93
Figura 82 – Análise SEM – amostra 30/8.....	93
Figura 83 – Análise SEM – amostra 30/8.....	94
Figura 84 – Análise SEM – amostra 30/8.....	94
Figura 85 – Análise SEM – amostra 30/8.....	95
Figura 86 – Análise SEM – amostra 30/8.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre o aço H13.....	17
Tabela 2 – Comparativo dos revestimentos TiN, TiCN e TiAlN.....	42
Tabela 3 – Propriedades dos revestimentos Balinit® TiAlN.....	42
Tabela 4 – Composição química nominal do aço AISI H13.....	52
Tabela 5 – Dados do processo de nitretação das amostras estudadas.....	53
Tabela 6 – Relação entre as camadas revestidas e camadas nitretadas.....	53
Tabela 7 – Composição química do aço AISI H13 estudado.....	55
Tabela 8 – Composição química da esfera do microtribômetro.....	58
Tabela 9 – Resultados obtidos de rugosidade.....	63
Tabela 10 – Análise de EDS – amostra de 3,5µm.....	68
Tabela 11 – Análise de EDS – amostra de 8µm.....	68
Tabela 12 – Coeficiente de atrito.....	69
Tabela 13 – Taxa de desgaste da amostra revestida com TiAlN com 3,5µm.....	70
Tabela 14 – Taxa de desgaste da amostra revestida com TiAlN com 8µm.....	70
Tabela 15 – Taxa de desgaste da amostra sem revestimento.....	71
Tabela 16 – Nanodureza e módulo nas amostras de 3,5µm.....	91
Tabela 17 – Nanodureza e módulo nas amostras de 8µm.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute

ASTM – American Society for Testing Materials

CL – Camada de difusão

CVD – Chemical Vapor Deposition

ddp – Diferença de potencial

DL – Camada de difusão da subcamada

EDS – Energy Dispersive Spectrometry

eV – Eletrovolt

HRC – Dureza Rockwell C

HV – Dureza Vickers

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

PVD – Physical Vapor Deposition

SEM – Field Emission Scanning Electron Microscope

V – Volts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 AÇO AISI H13:.....	17
2.1.1 Erosão.....	18
2.1.2 Trincas térmicas.....	18
2.1.3 Adesão.....	21
2.2 NITRETAÇÃO.....	23
2.2.1 Nitretação gasosa.....	26
2.2.2 Nitretação a plasma.....	30
2.2.3 Nitretação líquida ou em banho de sal.....	33
2.3 REVESTIMENTOS FINOS.....	35
2.3.1 <i>Physical Vapor Deposition</i> (PVD).....	35
2.3.2 Propriedades dos Revestimentos.....	41
2.3.3 Mecanismos de crescimento dos revestimentos finos.....	44
2.4 TRATAMENTO DUPLEX.....	48
3 MÉTODOS E MATERIAIS.....	52
3.1. NITRETAÇÃO.....	52
3.2. REVESTIMENTO.....	53
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	54
3.3.1. Análise de Rugosidade.....	54
3.3.2. Composição Química.....	55
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS.....	56
3.4.1. Perfil de microdureza da camada nitretada.....	56
3.4.2. Raio-X.....	56
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REVESTIDAS.....	57
3.5.1. Determinação do Coeficiente de atrito e Taxa de desgaste.....	57
3.5.2. Análises de microscopia ótica.....	60
3.5.3. Nanoindentação.....	60
3.5.4. SEM (Field Emission Scannig).....	61
3.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63

4.1. ANÁLISE DE RUGOSIDADE.....	63
4.2. PERFIL DE MICRODUREZA.....	63
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	65
4.4. EDS.....	68
4.5. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE DESGASTE E COEFICIENTE DE ATRITO.....	69
4.6. ANÁLISES COM AUXÍLIO DE MICROSCOPIA ÓTICA.....	72
4.7. NANOINDENTAÇÃO.....	90
4.8. SEM -	93
5 CONCLUSÃO.....	96
6 SUGESTÕES.....	98
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
8 REFERÊNCIAS PESQUISADAS.....	104
ANEXOS.....	107

1 INTRODUÇÃO

O processo de injeção de alumínio é caracterizado por uma alta exigência de desempenho de suas matrizes e moldes. A submissão a ciclos de trabalho sob alta temperatura faz com que haja um elevado desgaste das matrizes e moldes. Isto tem impulsionando pesquisas no sentido de minimizar esta fadiga térmica.

Um dos aços mais utilizados para a confecção destes moldes é o AISI H13, um aço ferramenta para trabalho a quente que, apesar de possuir uma boa resistência a choques térmicos, poderia beneficiar-se de tratamentos que prolonguem a sua vida útil.

As soluções que foram adotadas, ao longo do tempo, para aumentar as propriedades deste aço incluem o tratamento térmico, a nitretação, e por fim o revestimento com filme. Mais recentemente passou-se a estudar a combinação destas técnicas em um só processo, através do tratamento duplex.

O tratamento térmico é a submissão do aço à têmpera e ao revenimento para que haja uma modificação de sua estrutura, em condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e resfriamento. Assim diversas propriedades são melhoradas, tais como a dureza, a usinabilidade, a resistência ao desgaste e à corrosão.

A nitretação, por sua vez, consiste na aplicação de nitrogênio na estrutura do aço, fazendo com que haja uma alteração em sua composição química e em sua microestrutura, principalmente pela formação de nitretos em sua superfície. Com isto há um aumento das propriedades de dureza superficial, resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão.

O revestimento por filme consiste na aplicação de uma camada fina de material cerâmico para que a superfície do aço tenha suas propriedades tribológicas melhoradas. Através deste processo busca-se o aumento da resistência ao desgaste da superfície do molde, bem como a diminuição de seu coeficiente de atrito. As características químicas da superfície do aço também são alteradas, diminuindo-se o efeito de formação de ligas intermetálicas e aumentando-se a resistência à oxidação.

Entretanto, o tratamento com apenas revestimento por filme encontrava limitações decorrentes de características do substrato. Desenvolveu-se, então, o tratamento duplex. Desta forma o revestimento por filme é feito sobre uma camada tratada termoquimicamente, de

forma a garantir um substrato resistente e tenaz para suportar o ciclo térmico e os impactos da injeção do alumínio.

O revestimento pode ser feito por diversos materiais cerâmicos, sendo que o TiAlN apresenta-se com resultados bastante promissores por possuir resistência à oxidação superior, podendo aumentar a vida útil da matriz em relação aos revestimentos de TiN.

No presente trabalho buscou-se analisar, então, as propriedades do aço AISI H13 submetido a um tratamento duplex. O tratamento térmico de têmpera e revenimento foram aplicados a todas as amostras. Em seguida procedeu-se à nitretação, escolhendo-se o método de disponibilidade mais conveniente, no caso, a nitretação gasosa com gás NH_3 . As amostras foram nitretadas em camadas de 30 μm , 60 μm e 90 μm . Finalmente procedeu-se à deposição de um filme de nitreto de titânio alumínio (TiAlN) com duas diferentes espessuras (3,5 μm e 8 μm).

Uma parcela das amostras, entretanto, não foi submetida a esta deposição, para que pudesse servir de parâmetro de comparação sobre a eficiência do revestimento.

O objetivo do presente trabalho era a melhoria de propriedades tribológicas e mecânicas do aço ferramenta H13 através do tratamento duplex. O uso da nitretação não só aumenta a microdureza superficial das amostras como promove uma transição mais linear entre a microdureza do filme depositado e a do material das amostras. Em outras palavras, criar uma zona de transição entre o TiAlN e o aço H13, evitando que a grande diferença de propriedades entre ambos gere tensões que acabem por minimizar os benefícios obtidos pela aplicação de um filme cerâmico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇO AISI H13

Uma das escolhas mais comuns para o material dos moldes e matrizes é o aço ferramenta para trabalho a quente, como os aços AISI H11, H13, H20, H21 e H22, conforme afirmam PERSSON; HOGMARK; BERGSTROM, 2005.

Segundo YOUNG, 1979 o aço AISI H13 é o mais utilizado (90% das matrizes). Os motivos para sua escolha são o seu bom desempenho em condições de serviço, sua estrutura uniforme, sua estabilidade dimensional no tratamento térmico e sua boa resistência a trincas térmicas.

A tabela 1 mostra as principais características que o aço AISI H13 garante na sua utilização em moldes e matrizes para trabalho a quente.

Tabela 1 – Informações sobre o aço H13

Características importantes
Boa temperabilidade
Boa resistência ao amolecimento pelo calor
Estrutura uniforme
Ausência de defeitos internos
Boa usinabilidade
Boa tenacidade e resistência a trincas
Resistência ao desgaste
Fácil polimento

Fonte: Steel A. Handbook for Materials Research and Engineering

Há grande interesse que exista aperfeiçoamento na resistência dos moldes fabricados com este aço, minimizando os danos causados pela constante submissão a ciclos de aquecimento e resfriamento e também exposição a um meio agressivo. A agressividade do alumínio líquido é um aspecto importante, pois durante o processo de injeção o alumínio líquido aquecido interage com ferro da matriz dissolvendo este elemento ou formando uma série de fases intermetálicas.

Na figura 1 é mostrado um exemplo de matriz e peças produzidas por processo de injeção de alumínio.

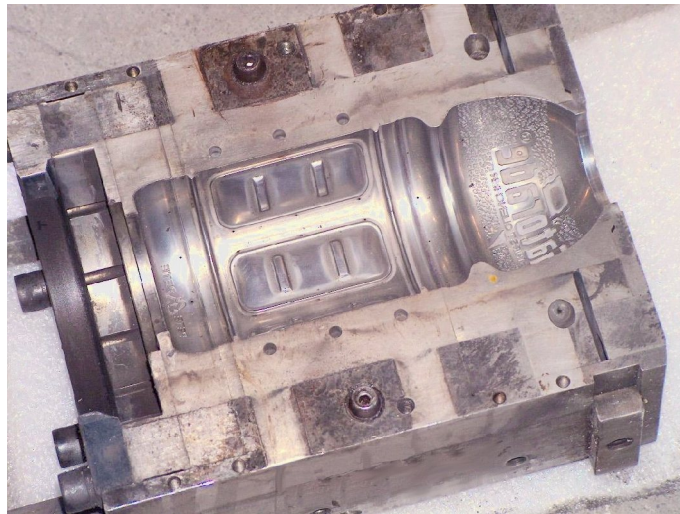


Figura 1 – Exemplo de molde de injeção de alumínio. Fonte <http://www.zenith-ultrasonics.com>

Conforme SARTORI; ANDRADE, 2004, os principais danos causados ao molde pela injeção do alumínio são: Erosão, Trincas Térmicas e Adesão.

2.1.1 Erosão

O mecanismo de erosão ocorre quando o metal injetado em alta velocidade entra em contato com a superfície do molde, fazendo com que haja um desgaste pelo arrancamento de micro-fragmentos. A cada novo processo de injeção, o metal injetado encontrará uma superfície irregular, onde então haverá um ponto de maior contato, com um choque maior e ainda mais desgaste.

2.1.2 Trincas térmicas

Conforme o trabalho de STARLING; BRANCO, 1997, o constante aquecimento e resfriamento do molde, durante a injeção do metal, submetem a matriz a um gradiente térmico que ocasiona sua fadiga térmica. Quanto maior for o gradiente térmico, maior a tensão a que o

molde é submetido. Durante a injeção há o aquecimento do molde, enquanto o núcleo é mantido a uma temperatura inferior à da superfície, submetendo-o, portanto, à compressão. Posteriormente há o resfriamento da superfície do molde, com a conseqüente tensão de tração. A repetição deste ciclo faz com que as trincas se propaguem e se ramifiquem, causando imperfeições na superfície do molde e diminuição de sua vida útil.

A figura 2 mostra trincas causadas em uma peça por esta constante submissão ao ciclo térmico.

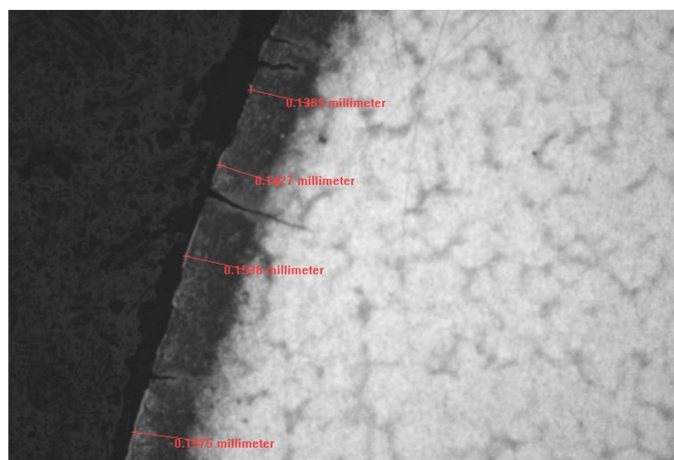


Figura 2 – Exemplo de uma peça de aço H13 com trincas térmicas (Torres, 2005).

A figura 3 apresenta micrografias de superfícies planas que sofreram efeitos de ciclos térmicos.

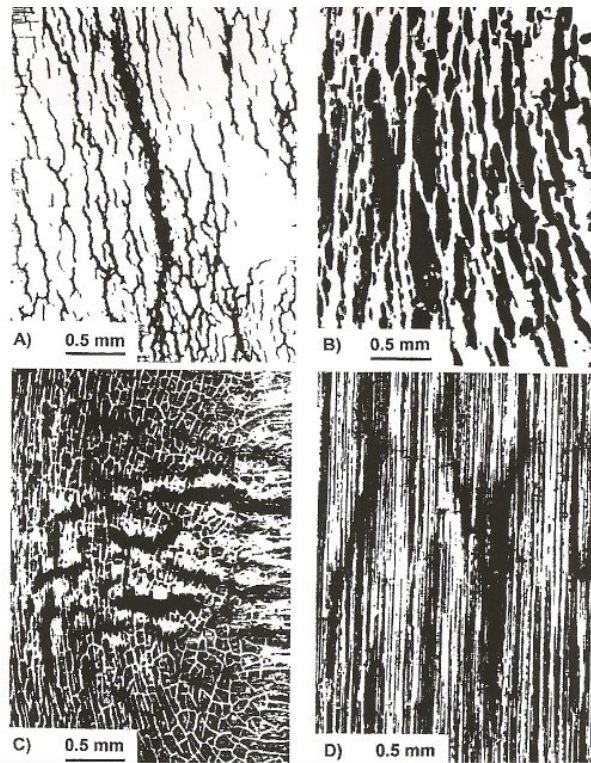


Figura 3 – Micrografias de superfícies planas cicladas polidas. Não atacadas. (A) H13 (B) H13-TiN (C) H13 – CrN (D) Duplex (Starling, Branco, 1997).

PERSSON; HOGMARK; BERGSTROM, 2005, mostram em seus trabalhos que as trincas por fadiga térmica são um importante mecanismo limitante da vida útil da ferramenta de injeção sob pressão. A rede de trincas degrada a qualidade superficial da ferramenta e conseqüentemente, a superfície da peça fundida. No trabalho desses autores foram comparados vários materiais com superfícies modificadas. A conclusão geral é que as trincas térmicas de fadiga iniciam-se na superfície, e a razão seriam as propriedades mecânicas do material da ferramenta deterioradas durante o processo.

As figuras 4 e 5 mostram ilustrações do trabalho de PERSSON; HOGMARK; BERGSTROM, 2005 onde as trincas são observadas como uma rede de pequenas trincas na superfície exposta ao ciclo térmico.



Figura 4 – Superfície típica de aço AISI H13 com trincas após 10.000 ciclos a 700°C em argônio (Persson et al, 2005).

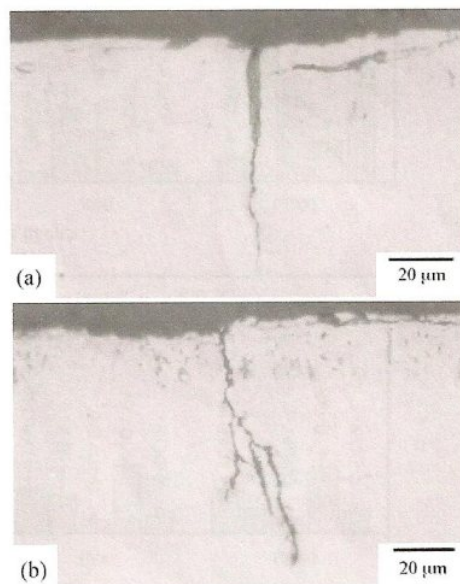


Figura 5 – Secção transversal polida de aço AISI H13 revelando uma típica trinca por fadiga. (a) 5.000 ciclos a 700°C em argônio (b) 500 ciclos a 850°C em argônio (Persson et al, 2005).

2.1.3 Adesão

Conforme SARTORI; ANDRADE, 2004, o molde e o metal injetado sofrem uma interação química, criando assim uma fase intermetálica. A adesão ocasiona defeitos na superfície da peça produzida e desgaste na superfície do molde. A figura 6 ilustra este mecanismo.

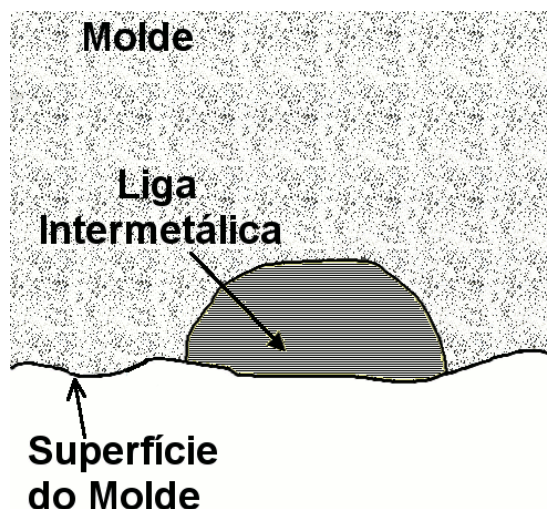


Figura 6 – Ilustração do processo de adesão.

Conforme mencionado por STARLING; BRANCO, 1997; SALAS et al, 2003, DINGREMONT et al, 1995 estes mecanismos de interação fazem com que o molde perca sua qualidade superficial, gerando defeitos na peça injetada e reduzindo drasticamente a vida útil da ferramenta.

NAVINSEK et al, 2001 destaca que a grande utilização pela indústria e a pequena vida útil relativa de moldes fabricados com o aço H13 faz com que pequenas melhorias em suas propriedades tragam um grande efeito econômico. YU, 2006, em seu trabalho de avaliação de revestimentos de superfícies de ferramentais, expõe que em dois estudos de caso os equipamentos deveriam ser desmontados a cada 5.000 e 15.000 ciclos de trabalho para manutenção. Após revestimento dos moldes de aço AISI H13 com diversos materiais, os ciclos de trabalho aumentaram respectivamente para mais de 32.000 e mais de 127.000 ciclos. Conforme menciona YOSHIDA, 1997, o aumento de qualidade do ferramental representa apenas uma pequena parcela de seu custo (aproximadamente 5%) e de seu tempo de preparação, sendo viável considerar qualquer tratamento superficial como um investimento.

Conforme MA et al, 2005 a submissão dos moldes a elevadas temperaturas, grandes choques térmicos e abrasividade pela injeção do alumínio desafia a combinar, no tratamento de superfície, uma elevada dureza, uma alta resistência à fadiga, uma alta tenacidade e uma alta resistência à corrosão. A resistência à fadiga térmica aumenta com o aumento da resistência mecânica, ou seja, quanto maior a dureza maior será a resistência à fadiga do molde. Uma maior dureza pode ser obtida através de tratamentos térmicos, em especial têmpera e revenimento.

A nitretação é um tratamento termoquímico que comumente utiliza-se para endurecimento superficial.

2.2 NITRETAÇÃO

A nitretação é um processo termoquímico de endurecimento superficial dos aços onde o nitrogênio é difundido no interior do reticulado cristalino pelo aquecimento do metal a uma temperatura adequada em contato com o gás nitrogênio (ASM Handbook, 1991).

Conforme ABISSET et al, 1998 e LIGHFOOT; JACK, 1973, a razão fundamental do aumento da resistência à fadiga dos aços nitretados deve-se ao fato de que o processo de saturação de nitrogênio na ferrita, com a conseqüente precipitação de nitretos, introduz tensões residuais de compressão na superfície. CHIAVERINI, 1987 e COSTA, 2006, consideram também que há uma alteração na rede cristalina, o que limita o movimento de discordâncias e promove um aumento na resistência.

Porém, a difusão contínua do nitrogênio e as tensões residuais de transformação 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 seqüência de eventos pode resultar na formação de fases nos contornos de grão da austenita prévia.

Normalmente, antes da nitretação, as peças sofrem um tratamento de têmpera e revenimento, esta última operação é realizada entre 600°C e 700°C, permitindo a usinagem das peças até as tolerâncias especificadas, evitando que a nitretação altere as dimensões da peça trabalhada.

De acordo com FERREIRA, 2001, o processo de nitretação requer três fatores básicos:

- a) Aquecimento a aproximadamente 500°C;
- b) Fonte de nitrogênio;
- c) Aço com elementos de liga que possam favorecer a formação de nitretos.

O processo de nitretação é realizado na faixa de temperatura entre 500°C e 560°C.

Os processos de nitretação mais comuns são: nitretação a gás, líquida ou em banho de sal e nitretação a plasma. Na figura 7 são mostrados os processos de nitretação comercialmente mais utilizados na indústria.

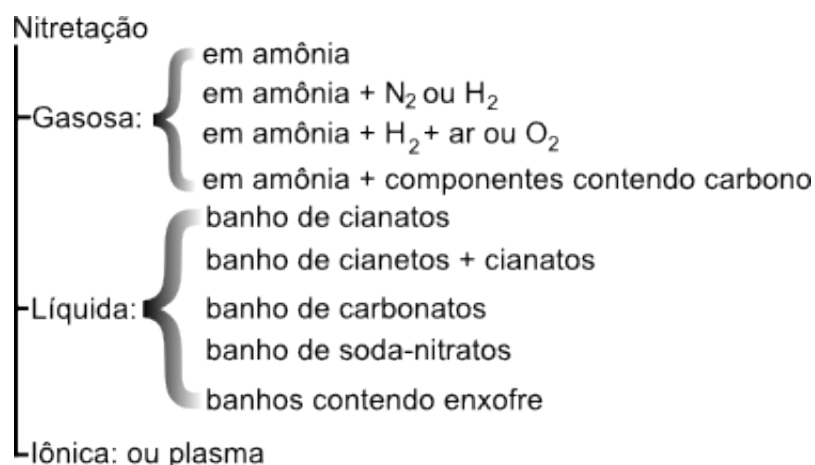


Figura 7 - Processos de nitretação comercialmente mais utilizados (Kurney et al.; 1986).

Na figura 8 são mostrados dados de espessura da camada em relação a diversos processos de nitretação, em diferentes tempos.

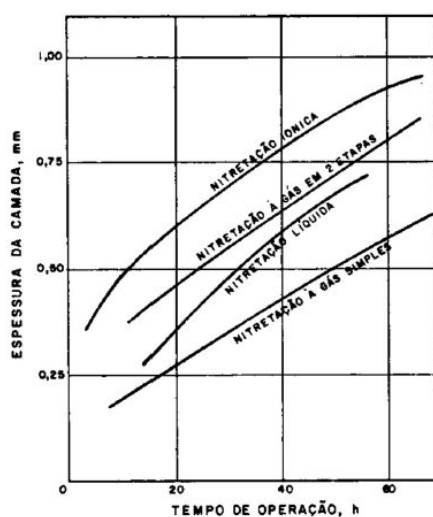


Figura 8 – Espessura da camada versus tempo de operação (CHIAVERINI, 1987).

O material nitretado apresenta as seguintes zonas, em ordem de profundidade: zona composta (presente apenas em alguns processos de nitretação); zona de difusão; zona de transição (entre zona de difusão e o núcleo do material) e núcleo do material. A estrutura da camada nitretada é apresentada na figura 9.

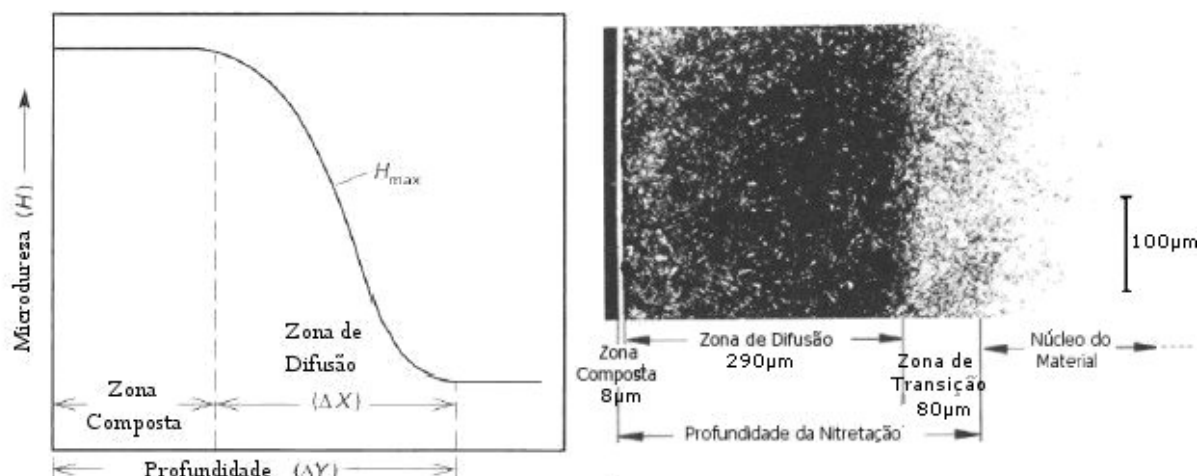


Figura 9 – Microdureza e estrutura da camada nitretada (Lecis et al, 2006).

A zona mais externa da camada nitretada é chamada zona de compostos, camada de compostos ou de camada branca. É constituída por nitretos, estruturas formadas entre o nitrogênio e elementos como ferro, cromo, vanádio, alumínio e molibdênio. Quando as concentrações situam-se entre 5,5% e 6,1% de N (em peso) os nitretos são de ferro γ' e de ferro ϵ quando em concentrações acima de 7,35% de N (em peso). Sua espessura depende do processo utilizado, do tempo e da temperatura. É esta camada que determina as resistências à fadiga térmica e mecânica. (TOTTEN; HOWES, 1997; THELMING, 1984; CLAYTON; SACH, 1976).

Conforme CLAYTON; SACH, 1976, a camada branca pode levar o ferramental à quebra prematura devido à sua morfologia, que possui as seguintes características:

- a) Fase ϵ : microconstituente duro.
- b) Fase γ' : microconstituente tenaz.

De acordo com FERREIRA, 2001, esta mistura de fases na camada branca decorre da variação do potencial nitretante encontrado no processo de nitretação a gás. Há uma variação na taxa de dissociação da amônia à medida que a zona de compostos forma-se, pois sua formação diminui a ação catalisadora da superfície do aço e torna a dissociação da amônia cada vez mais lenta.

Conforme ROCHA, 1996 e FERREIRA, 2001, a existência das duas fases na camada branca torna o material ainda mais susceptível a fraturas, pois há uma fraca adesão entre as fases γ' e ϵ e a expansão de térmica de cada uma é diferenciada.

CZELUSNIAK, 1994 e ROCHA, 1996 demonstram que também ocorre a fragilização do ferramental pela porosidade existente na camada branca.

A zona abaixo da camada de compostos é chamada de zona de difusão. De acordo com LIGHFOOT; JACK, 1973, esta camada é formada pela difusão atômica do nitrogênio no aço, através de mecanismos de saturação da ferrita com nitrogênio, precipitação de nitretos, geração de tensões residuais, redistribuição de carbono e formação de fases nos contornos de grão.

Conforme PINEDO, 2004, a precipitação de nitretos $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ e/ou $\varepsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ ocorre de maneira fina e homogênea até o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro, promovendo um forte endurecimento da matriz.

De acordo com LARISCH, 1999, a profundidade da zona de difusão depende da concentração de nitrogênio, da temperatura e tempo de submissão do componente e de sua composição química. Há também influência dos elementos de liga que possuem afinidade com o nitrogênio (cromo, alumínio, molibdênio e vanádio), pois a presença deste faz com que o nitrogênio forme precipitados finos de nitretos superficiais e assim não seja difundido em profundidade em direção ao núcleo.

A zona de transição é encontrada logo abaixo da zona de difusão. É constituída principalmente pelo material do núcleo, possuindo basicamente a sua dureza.

2.2.1 Nitretação gasosa

A nitretação gasosa é o processo mais comum, que exige um tempo muito longo, de 48 a 72 horas, podendo chegar a 90 horas. Conforme cita PYE, 2003, a primeira patente do processo deu-se em março de 1908 ao pesquisador Adolph Machlet.

Com a nitretação gasosa, além do aumento da dureza, e da resistência ao desgaste, há a melhora na resistência à corrosão e à fadiga.

O mecanismo de nitretação gasosa é resultante da decomposição da amônia de maneira a dissociar o nitrogênio da molécula NH_3 levando-o para a superfície do aço. (CHIAVERINI, 1987). A figura 10 mostra a dissociação da amônia em nitrogênio e absorção pelo aço.

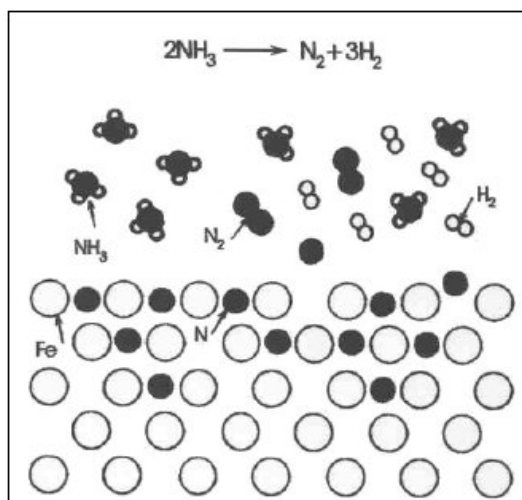
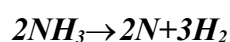


Figura 10 – Dissociação da amônia em nitrogênio e absorção pelo aço (CHIAVERINI, 1987)

Em outras palavras, é uma reação onde a amônia se dissocia liberando nitrogênio atômico que pode ser absorvido pelo aço e dissolvido intersticialmente no ferro.

Conforme cita SOARES, 2000, a dissociação da amônia em nitrogênio, durante o processo, pode ser expressa conforme a seguinte reação:



Quando a superfície atinge um determinado nível intrínseco de saturação, nitretos complexos de elevada dureza são formados através do mecanismo de nucleação e crescimento, necessitando de um determinado tempo de incubação. O nitrogênio é difundido na camada superficial em temperaturas abaixo da formação da austenita, em geral na faixa de 495°C a 575°C.

A figura 11 apresenta esquematicamente o processo de nitretação gasosa.

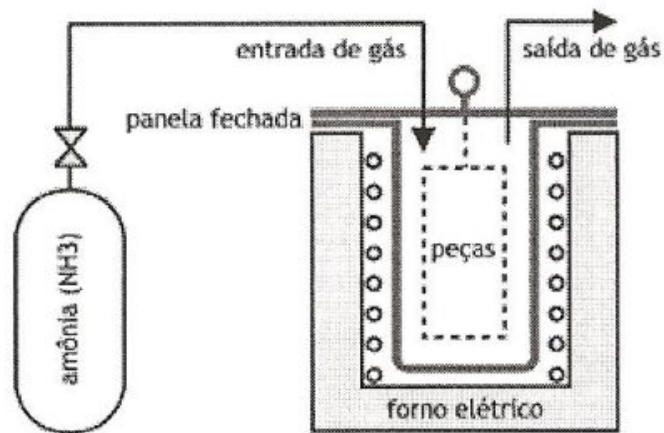


Figura 11 – Processo de nitretação gasosa (Soares)

A figura 12 mostra a microestrutura de um aço AISI 1045 obtida por processo de nitretação gasosa.

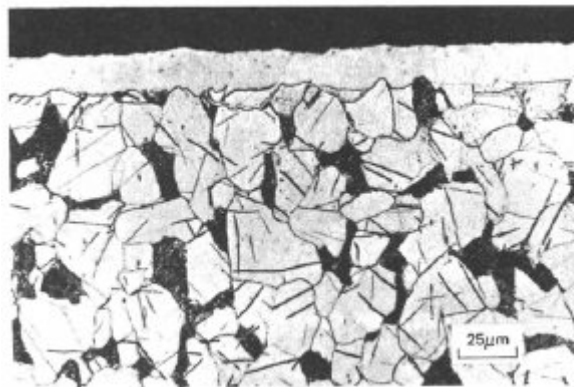


Figura 12 - Microestrutura do aço AISI 1045 obtida por nitretação gasosa (ASM HANDBOOK, 1991)

Um dos inconvenientes do processo de nitretação gasosa, além do tempo, é a expansão dimensional do componente pela absorção de N_2 .

SOARES, 2000 apresenta o gráfico (figura 13) que relaciona a profundidade da camada nitretada obtida pela nitretação gasosa em relação ao tempo. Estes valores estão na faixa de 45 a 70HRC em camadas de 0,15 a 0,50mm.

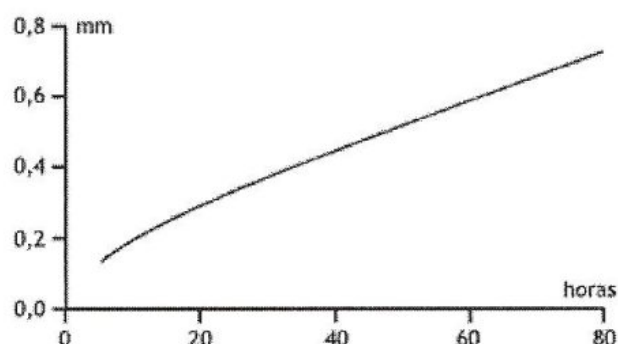


Figura 13 – Peças nitretadas a gás – Profundidade de camada versus tempo (Soares)

Conforme LERCHE, 1976, as etapas de um processo de nitretação gasosa (figura 14) são as seguintes:

- a) Moléculas de NH_3 entram em contato com a superfície do componente;
- b) Há a absorção de moléculas de NH_3 pela superfície do aço;
- c) Ocorre então a difusão de NH_3 através desta zona de transição;
- d) Logo em seguida ocorre a quebra catalítica das moléculas de NH_3 em NH_2 , NH , N e H ;
- e) Ocorre, então, o transporte de N recombinado e moléculas de H através da zona de transição. Este nitrogênio recombinado é resultante da saturação do material, e não sendo absorvido, será perdido juntamente com hidrogênio para a atmosfera;
- f) Ocorre o transporte do nitrogênio adsorvido para o aço;
- g) Difusão do nitrogênio da superfície do aço em direção ao núcleo;
- h) A nucleação localizada de nitretos γ' e/ou ϵ na superfície, onde a máxima concentração de $\text{Fe-}\alpha$ já tenha sido saturada;
- i) Ocorre o crescimento de núcleos de nitretos;
- j) Acontece a formação e o crescimento da fase compacta γ' e da fase compacta ϵ ;
- k) Ocorre o aumento da espessura da camada superficial constituída por nitretos γ' e/ou ϵ ;

- l) E por fim a difusão do nitrogênio da interface nitreto/Fe- α para o substrato e formação de camada de difusão.

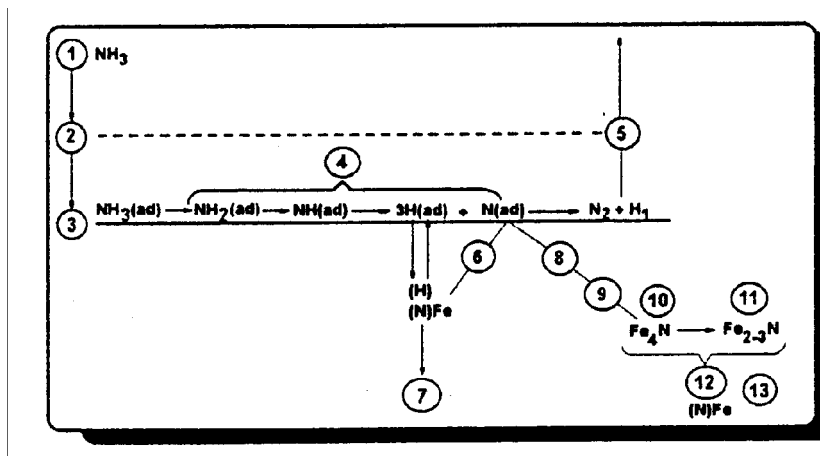


Figura 14 – Esquema representativo do processo de nitretação gasosa onde (ad) = adsorvido (LERCHE, 1976).

Para um determinado tempo de tratamento, a profundidade da camada de difusão e da zona de compostos dependerá da velocidade de dissociação da amônia e esta, por sua vez, depende da velocidade do fluxo de amônia e da temperatura da peça.

2.2.2 Nitretação a plasma

A nitretação por plasma é utilizada para melhorar as propriedades tribológicas e mecânicas dos materiais, especialmente em ligas a base de ferro. (TSCHIPTSCHIN, 2004)

Segundo reportado no trabalho de ZUKERMAN, 2007 a nitretação por plasma consiste em um complexo mecanismo de difusão reativa conduzindo a formação de compostos de Fe_4N e Fe_3N na superfície. A espessura e a composição da camada nitretada são controladas pela razão entre o nitrogênio e o hidrogênio na mistura de gases, pelo grau de ionização e pelo índice de fluxo íon/átomo.

Conforme RIBEIRO, 1998, as camadas nitretadas possuem diferentes zonas ou subcamadas. Zukerman, 2007 mostra que a formação dessas zonas é influenciada por fenômenos diferentes: um associado à nitretação das espécies excitadas e ionizadas com a superfície do sólido (formando uma subcamada no topo - CL) e outro ao processo difusivo (formando uma subcamada de difusão – DL). A figura 15 mostra estas subcamadas .

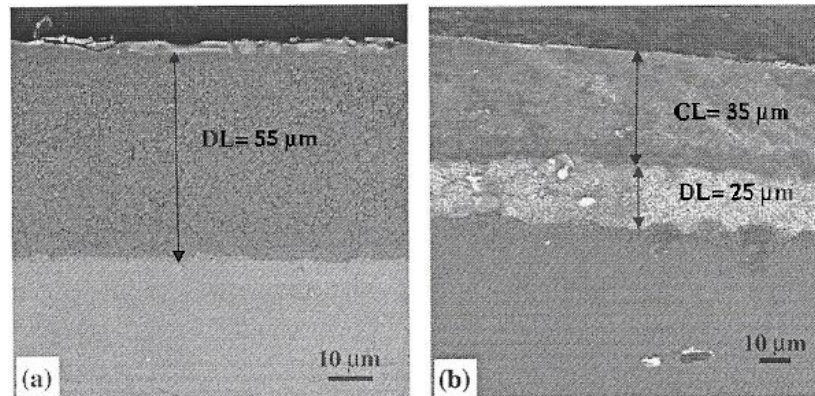


Figura 15 – Seções metalográficas de camadas nitretadas a plasma: (a) DL - difusão da subcamada e (b) CL - subcamada no topo (Zukerman, 2007).

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.

Conforme SUSKI, 2000 e RIBEIRO, 1998, na nitretação a plasma os parâmetros de tratamento como proporção de nitrogênio na mistura gasosa, tensão (ddp – diferença de potencial) entre eletrodos, corrente elétrica, temperatura, tempo e pressão parcial de nitrogênio podem ser facilmente controlados. 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, a nitretação a plasma oferece um grande controle sobre a camada nitretada que será formada, com uma maior possibilidade de modificação das regiões da camada de compostos e zona de difusão.

Na figura 16 é apresentado um exemplo de microestrutura para uma peça nitretada a plasma.

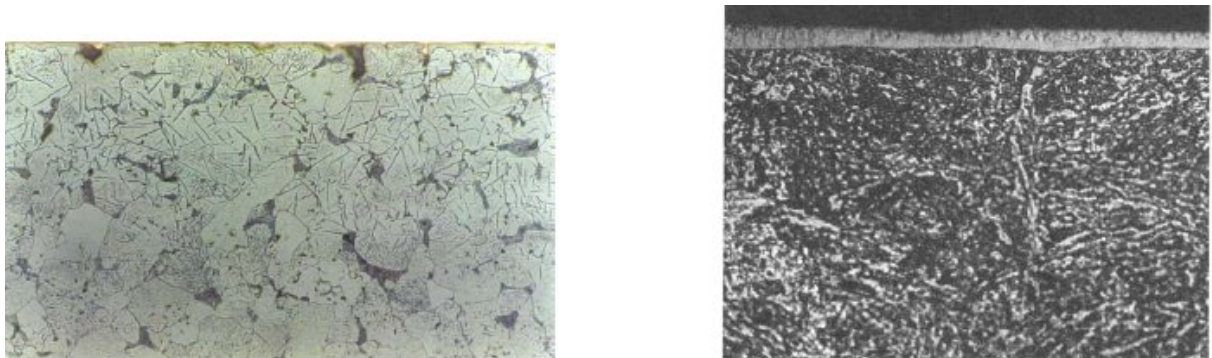


Figura 16 - Fe-0,1% sinterizado e nitretado por plasma e 4140 – nitretado por plasma (ASM HANDBOOK, 1991).

O processo de nitretação a plasma utiliza uma ddp entre 300V e 1500V que é aplicada entre a parede do forno e a peça a ser nitretada. Com o aquecimento a temperaturas determinadas, submetida à pressão e na presença de uma mistura gasosa composta por nitrogênio, ocorre uma descarga luminescente em regime anormal (plasma) que recobre a superfície da peça.

Na nitretação a plasma a peça é submetida a um fluxo constante de íons, ao contrário do "fluxo" de deposição de nitrogênio dos demais processos de nitretação. Assim o óxido existente na superfície é removido por *sputtering* e simultaneamente ocorre a difusão do nitrogênio (ÇETIN et al, 2007).

A figura 17 representa esquematicamente o sistema de nitretação a plasma.

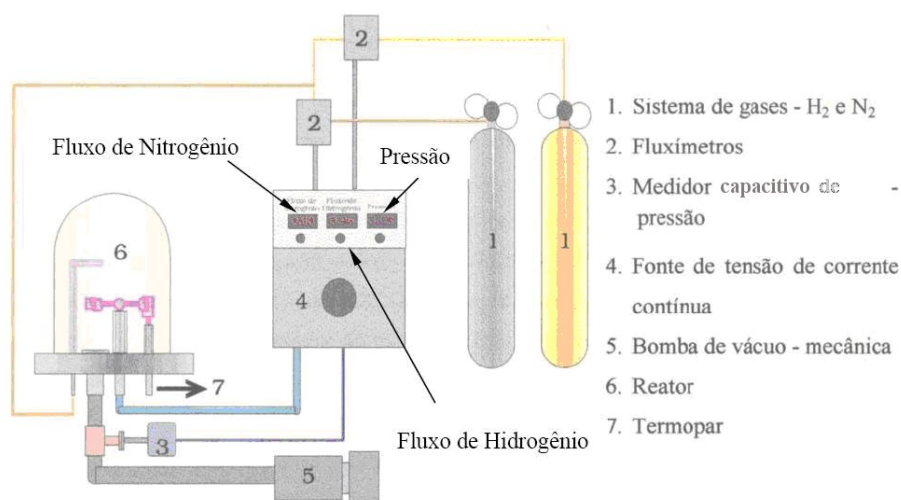


Figura 17 – Desenho esquemático do processo de nitretação a plasma (Alves, 1996).

Segundo GENEL, 2004 atualmente há o aumento de preferência pelo processo de nitretação a plasma para as aplicações de aumento da dureza em peças em relação às técnicas convencionais. Isto ocorre porque este processo tem vantagens como rapidez de penetração do nitrogênio, facilidade de controle da composição química da camada e também aspectos econômicos e ambientalmente limpos do processo.

2.2.3 Nitretação líquida ou em banho de sal

Neste processo o meio nitretante é uma mistura de sais de sódio e potássio. Por exemplo, NaCN, NaCNO, KCN, KCNO e KCl.

A peça a ser nitretada é submetida a temperaturas que variam entre 500°C e 560°C e o tempo do processo é menor que na nitretação a gás e à plasma, raramente ultrapassando duas horas.

Conforme CHIAVERINI, 1987, as camadas nitretadas obtidas são geralmente menos espessas que na nitretação a gás. As propriedades obtidas são semelhantes às obtidas nos processos de nitretação gasosa, e aparentemente conseguem-se melhores propriedades de fadiga.

Na figura 18 é mostrada uma microestrutura típica de uma peça submetida à nitretação líquida.



Figura 18 - Microestrutura do aço AISI 1015 – nitretação líquida (ASM HANDBOOK, 1991)

A distinção precisa entre os vários métodos que utilizam sais fundidos é muito difícil devido ao grande número de processos patenteados. No entanto, todos os processos são oriundos, basicamente, de duas patentes inglesas, comercialmente conhecidas por “Tufftride” e por “Sulfinuz” (SANTOS, 1987). Os processos se desenvolvem através de uma reação de oxidação e de uma reação catalítica.

O controle da temperatura é importante neste processo. Em temperaturas superiores a 570°C, carbonatos e nitratos são formados, o consumo de sal aumenta e as propriedades do núcleo e da camada são inferiores. Em temperaturas inferiores, nitretos contendo carbono são

formados, o processo torna-se mais lento e as propriedades da superfície deterioram devido à formação de nitretos indesejáveis (SANTOS; BAUM, 1986).

As principais desvantagens do processo de nitretação com banho de sal é toxidez dos resíduos produzidos e a possibilidade de impregnação de resíduos sólidos nas peças.

Assim como na nitretação gasosa, vários processos foram desenvolvidos para acelerar a atividade química do banho usando aditivos e melhorar as propriedades obtidas. Podemos citar:

- a) Nitretação em banho pressurizado - Neste processo a amônia é injetada num banho de cianetos e cianatos e mantida a uma pressão entre 1 a 30psi (KURNEY et al, 1986). A dissociação da amônia é controlada pelo seu fluxo e seu valor fica entre 15 e 30% (GILDER et al, 1977). A profundidade da camada nitretada também depende da temperatura e tempo de tratamento. Em um ciclo típico este tempo é de cerca de 24h, mas pode variar de 4 a 72h. Se a dureza no núcleo deve ser mantida, recomendam-se, como nos demais processos de nitretação, que a temperatura de revenimento seja 30°C superior à temperatura de nitretação.
- b) Nitretação em Banho Aerado - Neste processo, quantidades estabelecidas de ar são bombeadas através de um banho de sais fundidos. A introdução do ar aumenta a agitação e a taxa de nitretação devido a formação de mais cianato. Este processo também é conhecido como nitretação ativada (KURNEY et al, 1986). O teor de cianeto deste banho, calculado como NaCN, é preferencialmente mantido entre 50% e 60% do conteúdo total, enquanto o cianato representa entre 32% e 38% do conteúdo total e o carbonato de sódio constituindo o restante do banho (GILDER et al, 1977). Este processo produz uma camada de difusão de 300µm de profundidade em aços de médio ou baixo carbono para um ciclo de 1,5h. A camada superficial é composta da fase ϵ e cementita. A camada de compostos é normalmente mais espessa que no método de nitretação gasosa.
- c) Sulfocianetação - Neste processo, o aço é saturado simultaneamente com carbono, nitrogênio e enxofre. O enxofre, representando entre 2% e 25% do conteúdo total, é adicionado ao banho de sais. A estrutura de uma camada sulfocianetada é a mesma que aquela obtida na nitretação líquida, exceto que ela possui uma fina camada de

sulfeto na superfície. Este processo é também conhecido como o “Sursulf” ou “Soft Nitriding”.

2.3 REVESTIMENTOS FINOS

A principal função da aplicação do revestimento é o de isolar o aço das condições severas a que o mesmo é submetido quando em contato com alumínio líquido, melhorando a resistência à fadiga térmica, aumentando a dureza e diminuindo o coeficiente de atrito, entre outras características. Variando-se parâmetros de processo pode-se variar a microestrutura e a arquitetura da camada revestida.

2.3.1 *Physical Vapor Deposition (PVD)*

O ASM Handbook, 1991 mostra que os processos de deposição por vapor podem ser, em geral, divididos em dois tipos: a deposição física de vapor, do inglês PVD - *Physical Vapor Deposition*, e a deposição química de vapor, CVD - *Chemical Vapor Deposition*:

a) Deposição Física de Vapor (PVD): é o processo no qual se requer a criação de material vaporizado, obtido por meio de evaporação, *sputtering* ou o processo por laser (arrancamento a força), e sua subsequente condensação sobre um substrato para a formação de um filme. Nesse método parte-se de um alvo sólido e evapora-se o material.

b) Deposição Química de Vapor (CVD): é o processo geralmente definido como a deposição de um filme fino sólido que, normalmente, inicialmente está numa fase de vapor sobre um substrato geralmente aquecido (como resultado de numerosas reações químicas). A principal diferença em relação ao método PVD é que o PVD utiliza um material sólido a ser vaporizado e o método CVD o gás é precursor.

As figuras 19 e 20 mostram o desenho esquemático de um equipamento de PVD por sputtering e um equipamento de PVD da empresa Balzers.

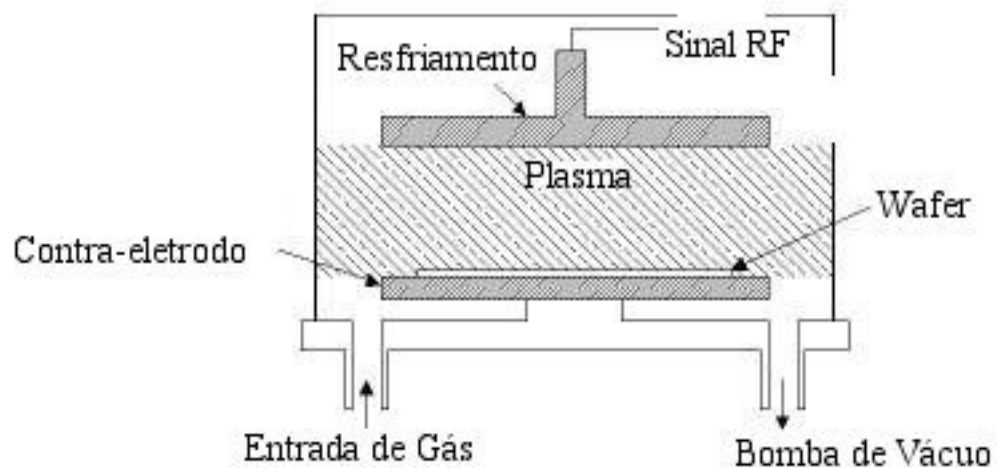


Figura 19 – Desenho esquemático de um equipamento de PVD. Fonte: <http://www.mems-exchange.org>



Figura 20- Equipamento de PVD da empresa Balzers. Fonte: Oelikon Balzers

As figuras 21 e 22 ilustram o desenho esquemático de um processo de deposição por CVD e um equipamento de CVD a plasma em funcionamento.

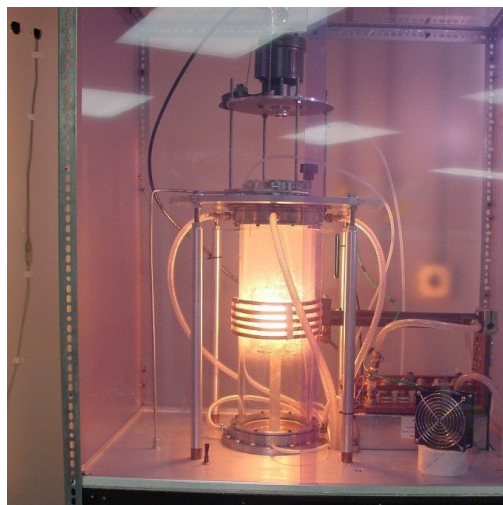


Figura 21 - Equipamento de CVD a plasma em funcionamento. Fonte: <http://www.ee.sc.edu>

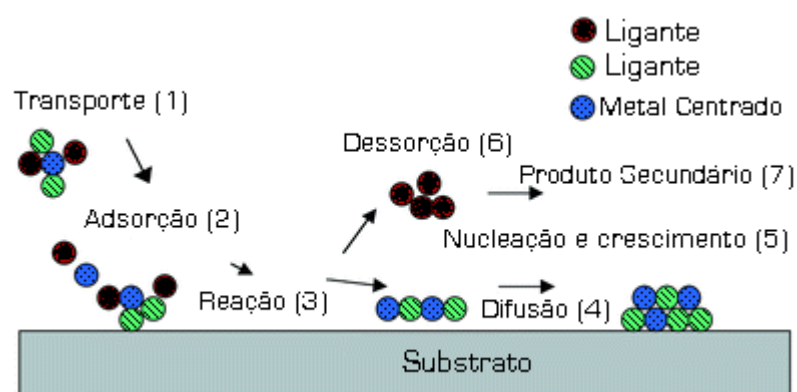


Figura 22 - Desenho esquemático do processo de deposição pro CVD. Fonte: <http://www.rsc.org>

Por meio de processos de PVD (Deposição Física de Vapor), por exemplo, aplicam-se revestimentos de TiN, TiAlN, TiCN, NCrAl, NCr, TiAlN, entre outros, com espessuras variando de 3 μ m a 9 μ m nas aplicações comerciais. Pelos processos de CVD podem-se atingir espessuras de até 180 μ m ao serem depositados materiais como óxido de alumínio.

Conforme TAVARES, 2002, as técnicas de PVD foram desenvolvidas para depositar materiais a temperaturas mais baixas em relação ao CVD, como também permite uma maior gama de materiais a serem depositados que esta, pois não utilizam um gás precursor. A deposição física de vapor é usada para crescimento de filmes por condensação de vapores em alto vácuo (10^{-6} a 10Pa ou 10^{-8} a 10^{-1} Torr), na superfície do substrato.

Conforme TSCHIPTSCHIN, 2004, os processos de PVD são os mais utilizados no revestimento de ferramentas de aço rápido, com exposição da ferramenta ao vapor em temperaturas relativamente baixas, entre 150°C e 550°C.

NAVINŠEK et al, 2001, entre outros autores, cita que os revestimentos feitos por processos de PVD tem sido usados em processos de melhoria de ferramentas para uso em trabalho a quente.

Conforme TAVARES, 2002, freqüentemente são citadas as seguintes vantagens a favor dos revestimentos de PVD:

- a) A possibilidade de operar a pressões de trabalho muito baixas permite sintetizar materiais de elevada pureza;
- b) Melhoria na adesão do revestimento ao substrato, devido à possibilidade de se “limpar” pulverizando (*etching*), e ainda pré-aquecer os substratos através de bombardeamento iônico da superfície do substrato;
- c) Processos tais como os efeitos dispersivos dos gases e a possibilidade de se movimentar ou deslocar as amostras relativamente à fonte de vapor durante a deposição permitem uniformizar as espessuras dos revestimentos;
- d) Após o revestimento, elimina-se a necessidade de polir, já que na maior parte dos casos a morfologia superficial do substrato é praticamente reproduzida à superfície do revestimento;
- e) Controle de estrutura do revestimento; o bombardeamento iônico fomenta o crescimento epitaxial e encoraja a mobilidade atômica;
- f) Normalmente não são utilizados quaisquer efluentes ou poluentes, dado que na maior parte dos casos não intervêm produtos ou soluções tóxicas;
- g) Evita a contaminação pelo hidrogênio; fenômeno que pode acontecer por vezes em eletrodeposições.

Segundo KAKAS et al, 1998, os revestimentos obtidos por *Magnetron Sputtering*, como a técnica de PVD, possuem vantagens específicas para a deposição de revestimentos de materiais complexos. Os revestimentos duros como TiN e TiAlN oferecem um número de aplicações considerável por causa de suas propriedades físicas e químicas. A combinação de alta dureza aliada com a resistência ao desgaste, característicos dos revestimentos citados, fazem deles atrativos revestimentos tribológicos.

A figura 23 mostra o modelo de zonas estruturais em filmes metálicos. Observa-se nesta figura que o modelo de zonas estruturais divide-se em Zona I, II, III e Zona T. Estas zonas indicam o efeito da temperatura sobre a morfologia do filme. As zonas estão diretamente relacionadas com a temperatura do substrato/temperatura de fusão do material de revestimento e pressão, ou seja, variando-se os parâmetros de processo varia-se a microestrutura do filme obtido.

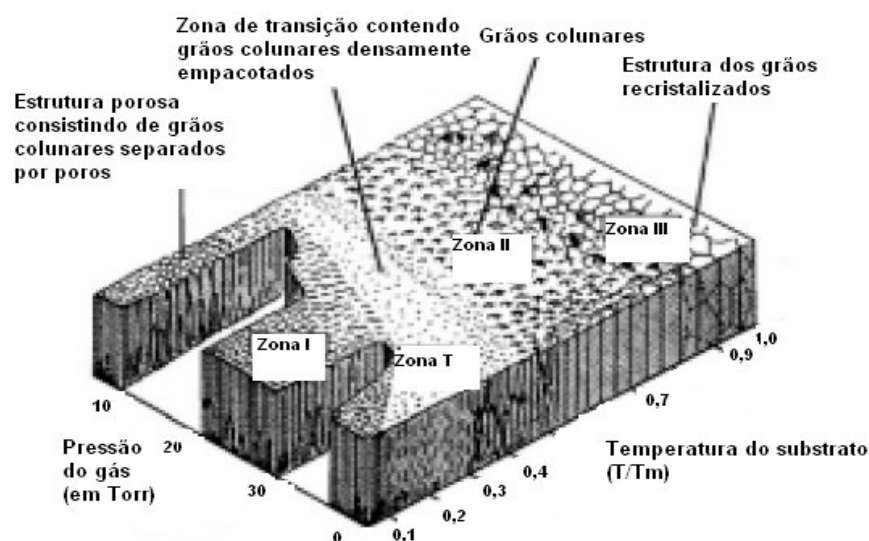


Figura 23 – Modelo de zonas estruturais em filmes metálicos (Thornton, 1977).

LUGSCHEIDER et al, 1998, em seus trabalhos também reporta vantagens do processo PVD, destacando que a deposição com processo PVD de revestimentos com alto conteúdo de alumínio (Ti,Al)N é agora um estado da arte e os revestimentos obtidos mostram boas propriedades mecânicas. Revestimentos por PVD têm sido usados em matrizes de fundição de alumínio sob pressão.

Conforme MA et al, 2003, a figura 24 mostra que o revestimento de TiCN no aço H13 está livre de estrutura colunar, tornando-se densa, e possui uma microestrutura mais fina que o revestimento de TiN. Esta é a contribuição do revestimento ao aumento da dureza, melhor resistência ao desgaste e resistência à corrosão do aço H13. Assim corrige-se uma deficiência deste aço ferramenta, que é a sua baixa resistência à corrosão.

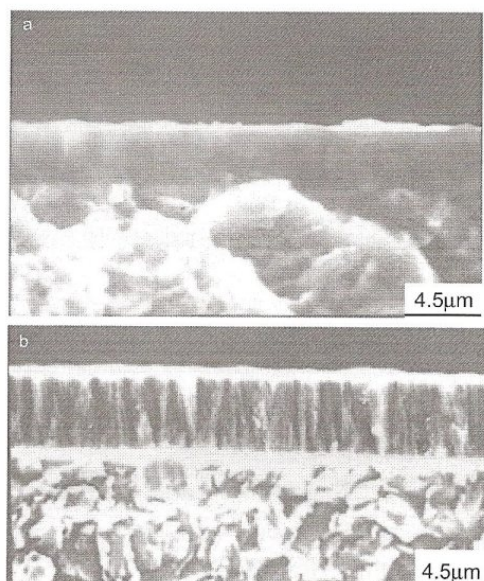


Figura 24- Microscopia (SEM) - morfologia de secção – (a) revestimento TiCN (b) TiN (Ma et al, 2005)

CHOUET et al, 2003, apresenta estudos que reportam que a oxidação na superfície do filme durante o tratamento térmico pode reduzir a dureza no filme de TiN. Para melhorar o processo de tratamento térmico, então, recomenda-se utilizar uma atmosfera controlada para reduzir a contaminação e a oxidação da peça antes da aplicação de filmes de TiN.

CASTANHO; VIEIRA, 2003 apresentam um estudo sobre o efeito das camadas dúcteis no comportamento mecânico do revestimento de TiAlN. Em seu trabalho são mostradas algumas multicamadas de revestimentos com alumínio. Uma das conclusões dos autores que merece destaque é o fato de todos os revestimentos possuírem uma morfologia colunar e densa qualquer que seja o metal em estudo. Destacam que intercamadas de titânio e alumínio aumentam significativamente a adesão dos revestimentos. Relatam, ainda, que a aplicação de revestimento de TiAlN ocasiona a formação de uma camada de Al_2O_3 na superfície, em altas temperaturas, o que minimiza os problemas de oxidação. As figuras 25 e 26 mostram algumas morfologias que os autores encontraram em seu trabalho.

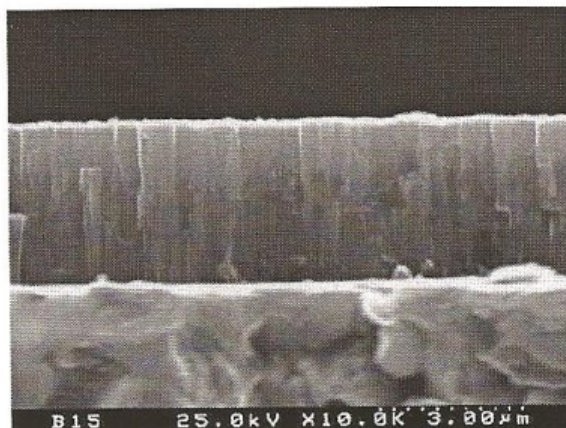


Figura 25 – Secção de revestimento de TiAlN (Castanho; Vieira, 2003)

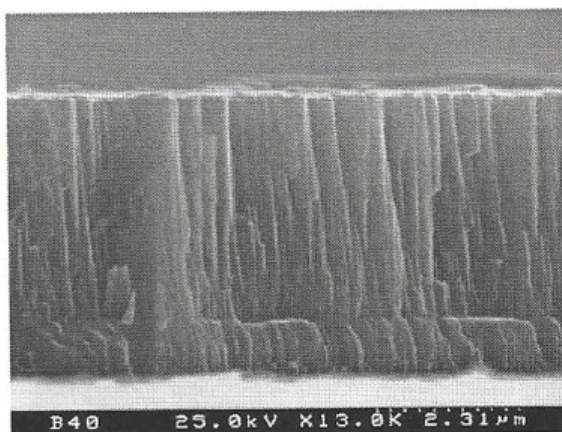


Figura 26 – TiAlN com intercamadas de titânio (Castanho; Vieira, 2003)

2.3.2 PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS

Conforme SALAS et al, 2003, revestimentos formados por diversas combinações de diversos elementos têm sido pesquisados para o aumento das propriedades tribológicas de matrizes para a injeção de alumínio. Após comparar os resultados de testes de risco e de desgaste, o autor destaca que apenas quatro revestimentos apresentaram simultaneamente boas propriedades de adesão e resistência ao desgaste: TiAlN, TiN/TiCN, e duas formulações de CrN.

Conforme BJÖRK et al, 1999 as propriedades mais importantes para moldes que trabalham com injeção de alumínio são uma alta estabilidade química contra o alumínio, uma

alta adesão do filme ao substrato e uma alta dureza do filme, sendo que as duas primeiras são as mais importantes.

CASTANHO, e VIEIRA, 2003, destacam a importância de bons índices nas propriedades de alguns revestimentos, como a alta dureza, resistência ao desgaste, resistência a corrosão e baixa oxidação. Afirmam, também, que o TiAlN é um revestimento popular para processos de manufatura de alta velocidade, pois é termicamente estável e possui boa tenacidade em temperaturas elevadas, na ordem dos 1000°C.

A tabela 2 mostra as propriedades dos revestimentos de TiN, TiCN e TiAlN.

Tabela 2 – Comparativo dos revestimentos e propriedades:

Camada	TiN	TiCN	TiAlN
Dureza [HV 0,05]	2500	2700	2600
Espessura máxima [mm]	4	4	3
Estabilidade térmica [°C]	550	450	800
Aderência [N]	60	50	50
Coeficiente de atrito contra aço	0,65	0,5	0,6
Condutividade térmica [W/m.K]	29	29	-
Cor	Dourada	Lilás	Cinza/preto

Fonte: KAISER, 1995

Na tabela 3 é mostrado as propriedades do revestimento BALINIT FUTURA NANO utilizado no revestimento estudado.

Tabela 3 – Propriedades dos revestimentos Balinit® (TiAlN)

Propriedade	BALINIT FUTURA NANO/TOP	BALINIT X.TREME	BALINIT X.CEED	BALINIT LUMENA	BALINIT HARDLUBE
Material de revestimento	TiAlN Multicamada	TiAlN	TiAlN	TiAlN	TiAlN WC/C
Microdureza HV 0,05	3.300	3.500	3.300	3.400	2.600
Atrito contra o Aço (seco)	0,4/0,3	0,4	0,4	0,25/0,3	0,2
Espessura da camada (µm)	1-5	1-3	1-5	8-15	2-6
Tensão interna da camada (GPa)	-1,3/-1,5	-4	-3,1/-3,5	-1,3/-1,5	-1,7
Temperatura máxima de utilização (°C)	900	800	900	900	800
Processo de revestimento (°C)	450	450	550	450	450
Coloração	Violeta acizentado	Chumbo	azul acizentado	Violeta acizentado	Cinza escuro
Estrutura da camada	Nano estruturado	Monolayer	Monolayer	Nano estruturado	Multicamada gradual
Comprimento máximo revestido	900mm	900mm	900mm	900mm	900mm

Fonte: Catálogo Balinit: Soluções para o desgaste em sua produção, Oerlikon Balzers

Conforme HOLMBERG; MATTHEWS, 1994, é fundamental que o revestimento permaneça unido ao substrato. No entanto, os resultados de testes de dureza e coeficiente de

atrito não são suficientes para definir a aderência e a resistência ao desgaste de um revestimento, pois a compreensão destas propriedades não é trivial e engloba vários fatores. (RIBEIRO, 2001; SALAS et al, 2003)

Os revestimentos duros são frequentemente usados em condições onde alta temperatura é encontrada, como no caso de injeção de metal fundido em um molde. Estas aplicações são conhecidas por induzir oxidação no revestimento, o que modifica suas propriedades de resistência de desgaste e fricção. (HÉAU et al, 1999).

O TiAlN, escopo deste trabalho, é uma evolução natural da camada dura muito utilizada nos dias de hoje, o TiN. A principal vantagem do TiAlN é a sua característica de formar um filme protetivo extremamente denso e com alta adesão de Al_2O_3 em sua superfície quando é aquecida, aumentando a resistência a difusão e oxidação. A segunda grande vantagem desse revestimento em usinagem é sua baixa condutividade térmica. Assim, em ferramentas de corte, uma maior quantidade de calor é dissipada pelo cavaco, permitindo que se utilizem velocidades de corte mais altas, já que a carga térmica no substrato é menor.

MAYHOFER et al, 2004 destaca que, devido a sua fase metaestável supersaturada, os revestimentos com o sistema TiAlN mostram efeitos de envelhecimento, onde efetivamente há um aumento de sua dureza a altas temperaturas.

Também WEBER et al, 2004, afirma que os revestimentos de TiAlN apresentam uma resistência elevada à corrosão e à oxidação em altas temperaturas, superiores às encontradas nos revestimentos de TiN. A incorporação do Al na estrutura do TiN, onde o Al ocupa o lugar do Ti na estrutura cúbica de face centrada do TiN, faz com que haja uma deformação na estrutura cristalina/de cristal do revestimento, aumentando sua resistência. Como as operações de usinagem a seco serão cada vez mais utilizadas, o desenvolvimento de revestimentos específicos para tais situações ainda é exigido. O revestimento de TiAlN com proporções cada vez maiores de Al ainda é um campo promissor.

MA et al, 2006 também referencia em seus trabalhos que revestimentos de TiN são bastante utilizados por aumentar as propriedades tribológicas em termos de baixo coeficiente de atrito, alta dureza e alta resistência ao desgaste. Em temperaturas superiores a $550^{\circ}C$, entretanto, este filme oxida-se rapidamente e forma camadas compostas de TiO_2 . A adição de Al faz com que seja formado um óxido acima do filme do revestimento, impedindo assim que outros óxidos formem-se e melhorando o comportamento do revestimento em altas temperaturas. Ao comparar revestimentos em camada simples de TiN e revestimentos

camadas duplas de TiAlN-TiN, concluiu que os mecanismos de deformações por trincas de ambos era semelhante.

KUTSCHEJ et al, 2004 cita em suas pesquisas que revestimentos de TiAlN são bastante estudados para usinagem em alta velocidade e alta temperatura, apresentando uma elevada dureza, bom índice de desgaste e excelente resistência à oxidação. Mas seu coeficiente de fricção ainda é bastante elevado e seus efeitos tribológicos ainda são insuficientes em altas temperaturas. Uma alternativa promissora é a incorporação do V nos revestimentos, formando assim filmes de TiAlN/VN.

ZUKERMAN, 2007 conclui que a resistência a erosão depende da dureza da camada mais superficial não havendo relação com a estrutura da camada nitretada ou o seu processo de fabricação.

2.3.3 MECANISMOS DE CRESCIMENTO DOS REVESTIMENTOS FINOS

Conforme menciona TATSCH, 2002, normalmente os filmes são formados pela condensação de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. Este processo tem início com a formação de pequenos aglomerados do material, denominados núcleos. Sua fixação à superfície da peça ocorre por forças eletrostáticas através de dois mecanismos: adsorção química, quando há transferência de elétrons entre o material e o substrato, envolvendo energias de 8eV a 10eV; e adsorção física, quando não há transferência de elétrons e a energia é de apenas 0,25eV. A seguir outros átomos interagem com os núcleos, promovendo o seu crescimento. Quando núcleos encontram-se, formam estruturas maiores através da coalescência. A continuidade do processo leva à formação de furos e canais, que serão então preenchidos novos núcleos até que seja formado um filme contínuo. A figura 27 ilustra este processo.

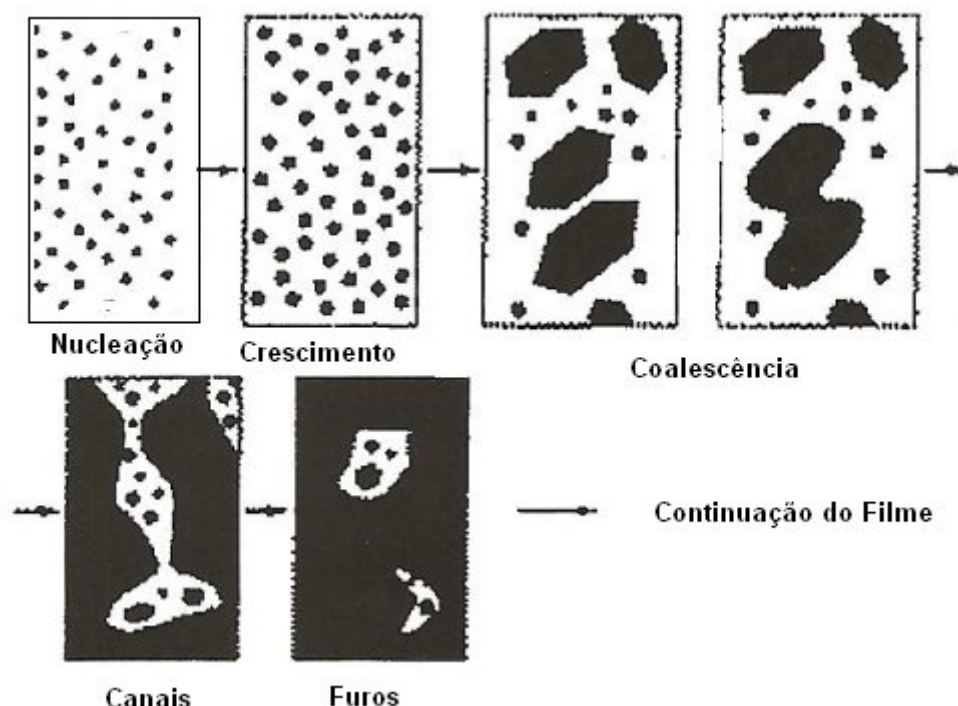


Figura 27 – Etapas de crescimento (Tatsch)

Continua o autor afirmando que, em geral, os filmes são formados por estes processos de crescimento cristalino de diversos núcleos, resultando em direções cristalográficas aleatórias. Esta aleatoriedade aumenta a resistência à fadiga, pois conforme CHIAVERINI, 1987, e COSTA, 2006 os movimentos de discordância serão limitados ao ser necessário uma força maior para superar planos que possuem direções não coincidentes. Segundo TATSCH, 2002, ainda, a temperatura influencia no tamanho dos grãos que serão formados, fazendo com que temperaturas maiores produzam filmes menos rugosos.

Segundo TATSCH, 2002, a rugosidade influencia na aderência do substrato. Uma pequena rugosidade pode aumentar a aderência ao fornecer uma maior área de contato, mas uma rugosidade excessiva pode evitar que a adesão ocorra de modo adequado por ocasionarem defeitos na cobertura.

Segundo HOLMBERG; MATTHEWS, 1994, 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 forças de natureza mecânica entre os dois materiais. Estas forças são resultantes de interações físicas ou químicas.

OHRING, 1992 aborda a aderência em termos da natureza das ligações e dos detalhes microscópicos das interações eletrônicas e químicas na interface revestimento-substrato.

Estas definições estão de acordo com a da norma ASTM/D907-70: "a aderência é uma condição na quais duas superfícies estão unidas por forças de valência, forças de entrave mecânicas ou ambas".

HOLMBERG; MATTHEWS, 1994 aconselham o uso do termo "aderência efetiva", uma vez que revestimento com energia de ligação igual a do substrato podem exibir diferentes comportamentos de "aderência efetiva".

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, um 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. Isto sugere que um filme compacto depositado sobre um substrato com certa rugosidade apresenta uma melhor aderência que um filme poroso sobre um substrato altamente polido.

Os principais fatores macroscópicos que determinam a aderência são:

- a) Tipo de interface estabelecida entre o revestimento e substrato;
- b) Microestrutura e tensões intrínsecas do revestimento;
- c) Efeito de degradação em longo prazo.

Conforme OHRING, 1992, as interfaces do revestimento podem ser de quatro tipos diferentes:

- a) Interface abrupta: neste caso 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 distâncias atômicas de espessura onde dominam principalmente as forças de ligação fracas do tipo de *van der Waals*, o que determina uma aderência relativamente baixa;
- b) Interface composta: Caso ocorressem 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;

c) Interface de difusão: Se o efeito dominante é a difusão das espécies do revestimento no material do substrato formam-se uma interface de difusão, que se caracterizam 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 implantação iônica realizada previamente ao revestimento;

d) Interface de união mecânica: A rugosidade do substrato é importante. Para os revestimentos duros, estas forças estão associadas à rugosidade superficial do 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 coesivas (falhas no revestimento ou no substrato) ou falhas do tipo adesivas (falhas na interface). Ambas levam a uma perda da utilidade da peça revestida.

A microestrutura do revestimento determina 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 em relação às propriedades estruturais são a morfologia e as tensões residuais.

Conforme MATTOX, 2000, a morfologia de um revestimento é controlada principalmente pelas características do processo de deposição, pela rugosidade superficial do substrato e pela temperatura. A mobilidade superficial das espécies depositadas sobre o substrato ajuda a promover uma maior perfeição estrutural.

Conforme o mesmo autor, as tensões internas do revestimento dependem fortemente das características do processo de deposição. 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.

2.4 TRATAMENTO DUPLEX

Conforme LEE, 2005, o tratamento duplex consiste em uma nitretação e posteriormente revestimento duro, por exemplo, através de um processo de PVD. Este tratamento é um método muito atrativo, não somente por aumentar a capacidade de carga, mas também por aumentar a resistência a fadiga, resistência à temperatura e química bem como o comportamento tribológico da superfície do aço particularmente acima das condições de carregamento.

No trabalho de MA et al, 2005, é apresentado um estudo com o aço H13 com aplicações em matrizes para trabalho a quente. Uma das conclusões do trabalho foi que o processo de duplex aumentou a vida útil do aço ferramenta. A relação de adesão interfacial e microdureza foram apresentadas como sendo um resultado importante. Os revestimentos usados em seu estudo foram TiCN e TiN.

ZUKERMAN et al, 2007 registra em seus trabalhos que o tratamento duplex é um processo combinando a superfície endurecida (por exemplo, por tratamento térmico, tratamento termoquímico) e subsequente deposição de um revestimento duro. Durante duas décadas, muitos estudos de tratamento duplex combinando nitretação e deposição de TiN mostraram resistência ao desgaste superior comparados ao revestimento de TiN depositado em substratos não nitretados.

Na figura 28 é mostrado um diagrama esquemático da estrutura em que se realizam o tratamento duplex. (SALAS, et al, 2003)

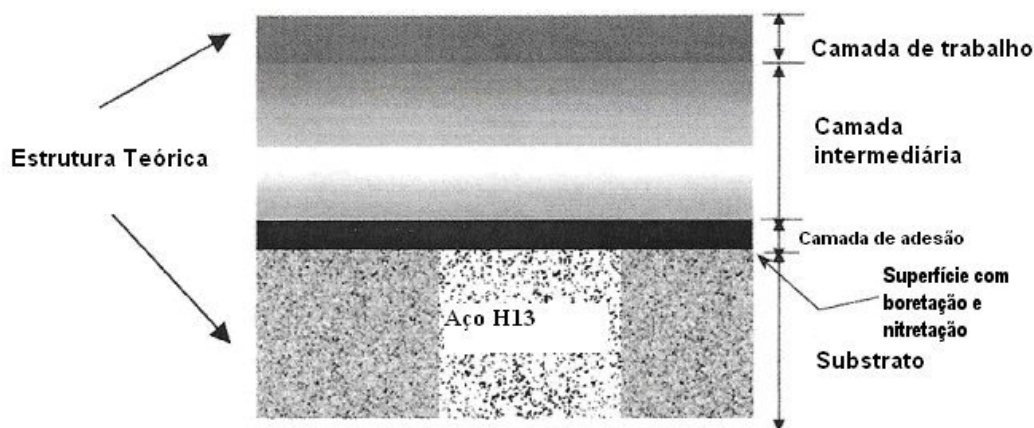


Figura 28 – Diagrama esquemático do projeto conceitual da superfície no sistema de revestimento para ferramentas de fundição de alumínio. (O. Salas et al, 2003)

Este processo é usado para otimizar a camada de compósito com melhorias significativas no comportamento mecânico do revestimento TiN, estudado por MA et al, 2005. Como já comentado, há uma grande degradação nos moldes utilizados para fabricação de peças pela injeção de alumínio. O tratamento duplex busca reduzir estes efeitos, com a constituição de uma camada superficial da matriz robusta o suficiente para que as trincas térmicas não se propaguem.

Na figura 29 é apresentada a vantagem de se efetuar o tratamento duplex, pelo número de peças que um determinado molde pode produzir durante sua vida útil, conforme citado nos trabalhos de MA et al, 2005.

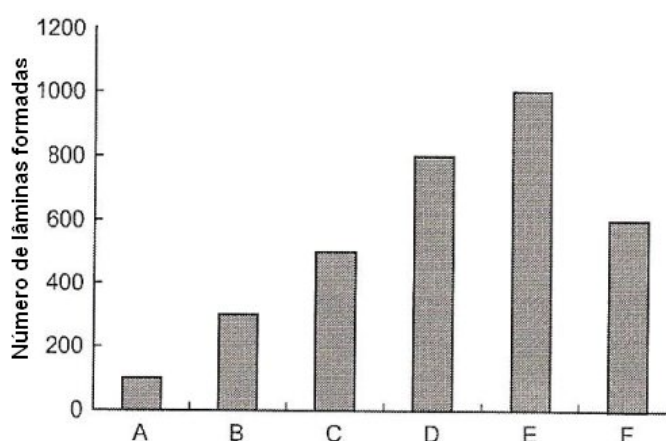


Figura 29 – Resultados de testes para diferentes ferramentas de trabalho a quente de aço H13 para produção de lâminas. (A) mostra o estado temperado, (B) mostra o estado nitretado, (C) mostra o revestimento de TiN no substrato nitretado (duplex), (D), (E) e (F) são comparações com o revestimento TiCN. (Ma et al, 2003)

Assim, observa-se nitidamente que ocorre um aumento na vida útil da ferramenta com o uso do tratamento duplex em relação à matriz somente nitretada ou tratada termicamente. Por esta razão o tratamento duplex tem sido usado com grande interesse como tratamento de superfície em ferramentas de conformação e corte, especialmente pelo aumento de dureza alcançado, como citado nos trabalhos de BJORK et al, 1999. Este mesmo autor destaca que a nitretação do substrato antes da aplicação do filme faz com que haja um menor índice de desgaste do que a simples deposição do mesmo.

LECIS et al, 2006 trabalhou com revestimento Cr(C,N) via PVD no substrato de 42CrMo4 investigando o comportamento com o substrato temperado, revenido e nitretado

(tratamento duplex). Na figura 30 é mostrado a microestrutura das diferentes amostras deste trabalho.

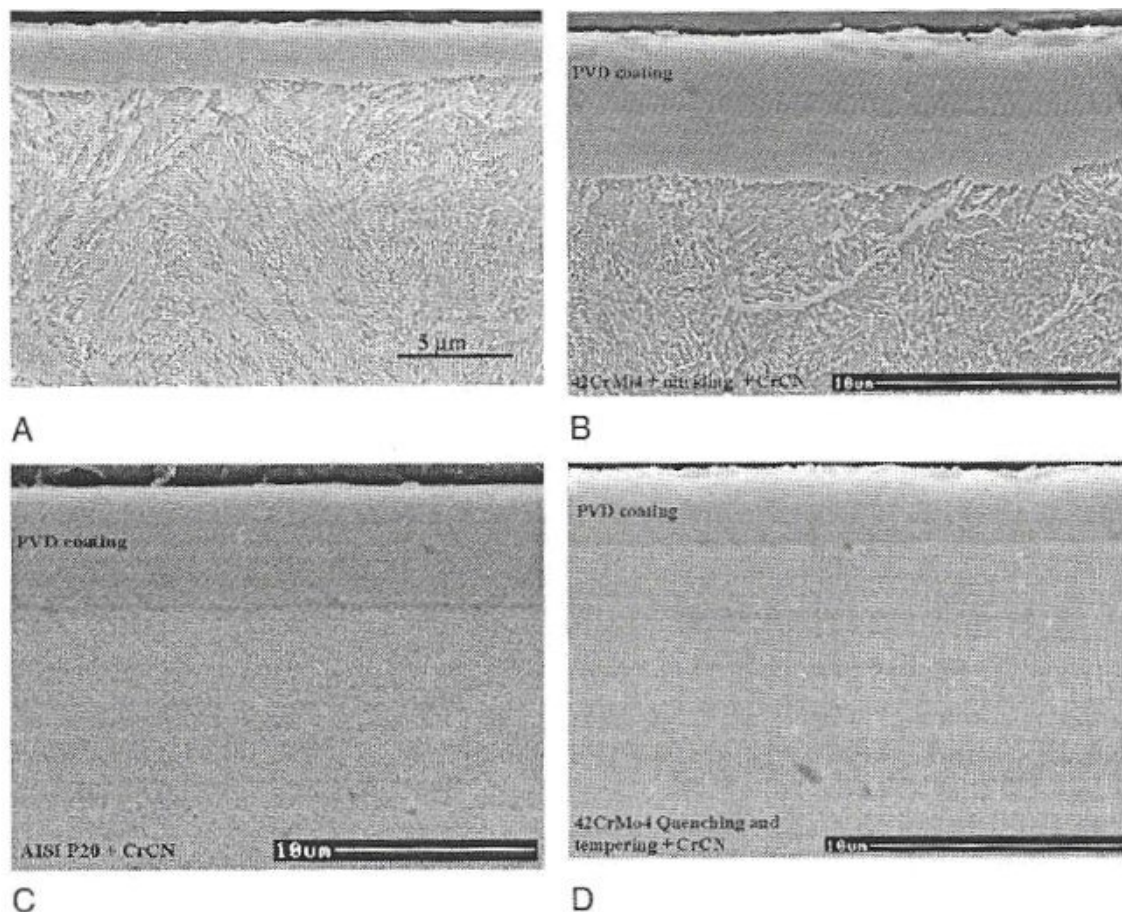


Figura 30 - Microestrutura de (A) amostra nitretada de 42CrMo4, (B) amostra de 42CrMo4 nitretada+PVD, (C) amostra AISIP20+PVD, (D) amostra de 42CrMo4 temperado, revenido e revestido por PVD (séries E). (Lecis et al, 2006).

LECIS observou em seu trabalho que a existência de camada branca é prejudicial a uma boa adesão entre o filme PVD e o substrato nitretado. A camada branca (γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N) deve ser limitada com o uso de temperaturas mais baixas na nitretação ou menor tempo de exposição ao agente nitretante, ou preferencialmente removida mecanicamente antes da deposição do revestimento.

BRAGA; DIAS; CAVALEIRO, 2006 também informam em suas pesquisas que o tratamento duplex busca combinar os excelentes resultados da nitretação com uma alta dureza do revestimento assegurando uma alta resistência ao desgaste, como já mencionado. Destacam, também, que um dos principais problemas encontrado com o tratamento duplex é a possível má adesão do substrato na camada nitretada quando há a formação da camada

branca. Durante o procedimento de ataque da amostra ocorre uma decomposição prévia mostrando a formação de um filme leve de ferrita, responsável pelos baixos resultados de desgaste e adesão.

PODGORNIK, 2001 relata que o Ti tem uma grande afinidade com o nitrogênio, e assim, no processo de deposição do filme, há uma reação inicial entre o Ti e o N formando uma intercamada de TiN, fornecendo assim uma melhor adesão química entre o substrato nitretado e o filme duro.

Conforme ZUKERMAN, 2007 uma sub camada composta da nitretação dura, densa e espessa é importante para aumentar a dureza da camada duplex, pois aumenta a dureza do substrato, diminuindo as diferenças de dureza e tensão do substrato e revestimento.

PERSSON; HOGMARK; BERGSTROM, 2005, mostram em seus trabalhos que as trincas por fadiga térmica são um importante mecanismo limitante da vida útil de ferramentas de fundição sob pressão, sendo uma conclusão importante o fato de um aço com tratamento duplex apresentar uma menor densidade de trincas que um aço utilizado como referência.

Segundo DINGREMONT et al, 1995 o uso do tratamento duplex possui uma série de vantagens que superam os custos de sua aplicação, tornando-o interessante em relação a um equipamento que tenha recebido um tratamento mais simples. As vantagens são:

- a) Melhor controle da adesão por causa da ótima transição entre o tratamento termoquímico e o revestimento;
- b) Aumento cinético e aumento das propriedades mecânicas;
- c) Não há aumento no conteúdo de carbono na zona de difusão com configurações envolvendo camadas de componentes ϵ , diminuindo problemas encontrados quando aços nitretados com alto teor de carbono.

3 MÉTODOS E MATERIAIS

O fluxograma da figura 31 representa a metodologia adotada no trabalho de pesquisa. Na primeira etapa é mostrado a preparação da matéria prima, em seguida a preparação do substrato nitretado e finalmente a camada revestida para a realização das caracterizações mecânicas e tribológicas.

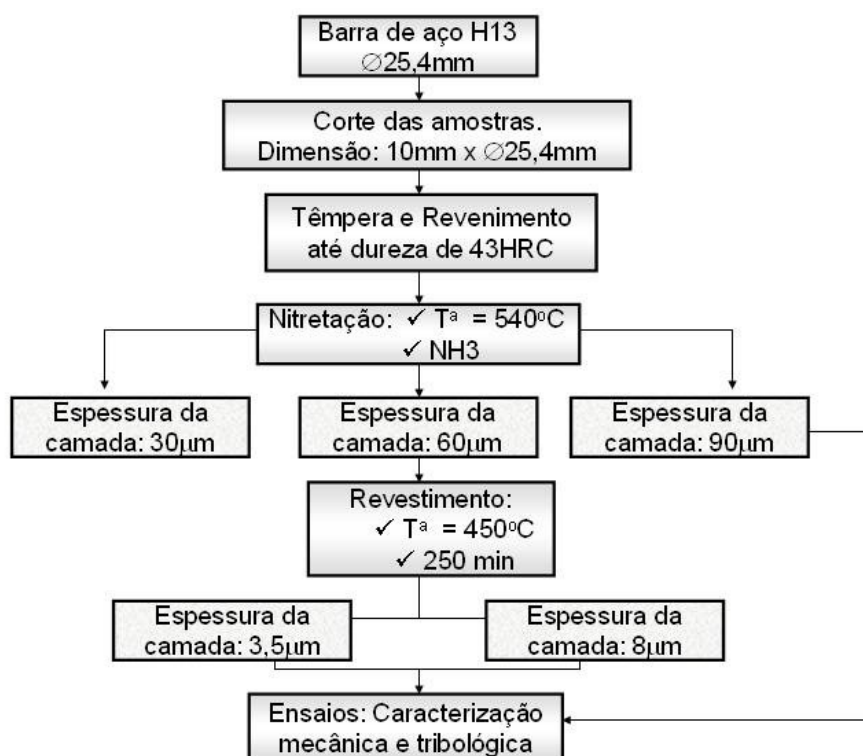


Figura 31 – Fluxograma das etapas realizadas

3.1. NITRETAÇÃO

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de uma barra de aço AISI H13 com diâmetro de 25,4mm, sendo usinados com altura de 10mm cada amostra. A composição química do aço H13 é mostrada na tabela 4.

Tabela 4 – Composição química do aço H13 nominal

	C	Mn	Si	Cr	V	Mo
Mínimo	0,37	0,20	0,80	5,00	0,80	1,20
Máximo	0,42	0,50	1,20	5,50	1,20	1,75

Fonte: North America Die Casting Association (NADCA)

A segunda etapa foi a preparação metalográfica das amostras, conforme procedimentos de lixamento e polimento.

Após esta etapa as amostras foram submetidas a tratamento térmico de têmpera, revenimento e nitretação na empresa Temperapar em Curitiba-PR.

Os parâmetros utilizados no processo de nitretação das amostras estão relacionados na tabela 5.

Tabela 5 – Dados do processo das amostras nitretadas

Camada (mm)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
0,030	4	540
0,060	7	540
0,090	10	540

Fonte: Temperapar Tratamento Térmico Ltda.

O gás nitretante utilizado foi amônia NH_3 .

A dureza das amostras temperadas e revenidas era de 43HRC.

3.2. REVESTIMENTO

As amostras foram revestidas com TiAlN (nitreto de titânio alumínio), com duas espessuras de filme: $3,5\mu\text{m}$ e $8\mu\text{m}$.

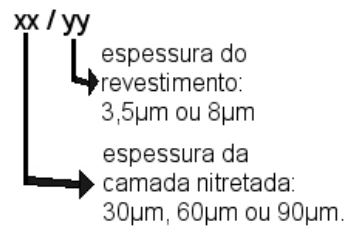
O filme utilizado foi Revestimento Balinit Futura Nano, revestido por Arco Catódico na empresa Oerlikon Balzers do Brasil. A temperatura do processamento usada foi de 450°C , permanecendo por um período de 250 minutos.

A tabela 6 apresenta as espessuras de nitretação e de revestimento utilizadas nas amostras.

Tabela 6 – Matriz estudada – relação entre as camadas revestida e camadas nitretada

Espessura nitretada	Espessura do revestimento		
	3,5μm	8μm	Sem filme
30μm	30/3,5	30/8	30
60μm	60/3,5	60/8	60
90μm	90/3,5	90/8	90

A codificação que será utilizada neste trabalho, para referir-se às amostras, segue o padrão expresso abaixo:



3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os ensaios realizados para caracterização das amostras foram:

- a)Análise de rugosidade;
- b)Composição Química;
- c)COF - Coeficiente de atrito;
- d)EDS - *Energy Dispersive Spectrometry*;
- e)Taxa de desgaste;
- f)Perfil de microdureza;
- g)Nanoindentação (nanodureza e módulo de elasticidade);
- h)SEM - *Scanning Electron Microscope- Field Emission Scanning*;
- i)M.O. - Microscopia;
- j)Difração de Raio-X;
- k)MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

3.3.1. Análise de Rugosidade

As análises de rugosidade foram realizadas no laboratório de metrologia da PUCPR, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

O objetivo deste ensaio foi observar alterações entre as amostras nitretadas com diferentes espessuras (30, 60 e 90 μ m) e as camadas revestidas 3,5 e 8 μ m.

Foram realizadas quatro medidas (em parâmetro Ra) e após estas foi obtida a média e desvio padrão das amostras. A rugosidade das amostras foi determinada com o rugosímetro Taylor Hobson – Series 2, com apalpador mecânico de 1,5 μ m de raio.

Após a definição dos parâmetros, as amostras foram limpas com solução a base de álcool etílico, para remoção de impurezas que pudessem contaminar as amostras mascarando os resultados. Os parâmetros para medição de rugosidade foram *cut-off*=0,25mm e percurso de medição 1,25mm, com filtro de rugosidade de Gauss.

3.3.2. Composição Química

A composição química do aço AISI H13 foi realizada com o equipamento Shimadzu OES 5500-II *Optical Emission Spectrometer*.

O objetivo do ensaio foi a determinação da composição química do aço H13 através do percentual de seus elementos químicos.

A metodologia de ensaio foi a submissão de uma amostra de 10x10mm a espectrometria de emissão ótica.

Na tabela 7 é mostrada a composição química do aço estudado. Observa-se que as proporções encontradas estão dentro dos limites aceitáveis.

Tabela 7 – Composição química do aço H13 analisado

Elemento	% Composição	Elemento	% Composição
C	0,43%	Ni	0,14%
Si	1,16%	Cr	5,36%
Mn	0,36%	Mo	1,36%
P	0,03%	V	1,01%
Si	0,01%	Co	0,09%
Cu	0,15%	W	0,13%
Al	0,06%		

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

A camada nitretada foi caracterizada com as análises de perfil de microdureza e verificação das fases presentes com determinação de Raio-X.

3.4.1. Perfil de microdureza da camada nitretada

As análises de microdureza foram realizadas na PUCPR, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

O objetivo do ensaio foi a determinação da dureza superficial e o gradiente de microdureza da seção transversal das amostras.

A microdureza Vickers foi avaliada para a superfície aplicando uma carga de 50 gramas. Para a seção transversal as medições foram espaçadas de 40 μ m entre si, da superfície ao núcleo, em um total de 14 medições.

3.4.2. Raio-X

As análises de Raio-X foram realizadas no laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Laboratório LAMEF.

O objetivo do ensaio foi a identificação das fases formadas na camada nitretada e revestida.

O Equipamento utilizado: X'Pert MPD - PW3373 100.

Os parâmetros de ensaios usados foram:

- a) Potência do raio-x: 40kV.40mA= 1600W
- b) Faixa Angular: 30-90°
- c) Passo: 0,05°/passo
- d) Tempo cada passo: 2s

e)Fendas usadas:0,5mm

f)Janela: 15

g)Alvo Cu – 1.5418Å.



Figura 32 – Equipamento X'Pert – Raio X

3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REVESTIDAS

Após o tratamento duplex as amostras revestidas foram analisadas pela determinação do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste, análises de microscopia ótica, nanoindentação e imagens de SEM (*Scanning Electron Microscope- Field Emission Scanning*).

3.5.1. Determinação do Coeficiente de atrito e Taxa de desgaste

A determinação do coeficiente de atrito e taxa de desgaste foram realizados no Laboratório ACSEL/Colorado School of Mines, em Golden, Colorado, Estados Unidos.

O objetivo destes ensaios foi observar as propriedades tribológicas do filme TiAlN e correlacionar estas propriedades com as diferentes situações estudadas.

O equipamento usado foi um microtribômetro Cetr Universal Micro Tribometer UMT Unit, apresentado na figura 33. A esfera utilizada era composta de carbeto de tungstênio (ISO K20), cuja análise de material é apresentada:

Tabela 8 – Fases presentes na esfera usada

WC	93,5-94,5%
Co	5,5-6,5%

Fonte: Cetr Universal Micro Tribometer UMT Unit

A metodologia do ensaio foi *ball-on-disk* ("esfera-no-disco"), a carga usada foi de 3N, a velocidade de rotação usada foi de 40 rpm e o tempo de teste foi de 120 minutos. (Figura 34)

Os cálculos para a taxa de desgaste são apresentados da seguinte forma:

$$Taxa\ de\ desgaste = \frac{(Volume\ de\ desgaste)}{(carga \times percurso)} = \frac{(Area \times \pi \times percurso)}{(carga \times (\frac{ciclos}{tempo}) \times tempo \times (\frac{\pi \times percurso}{ciclo}))}$$

$$Taxa\ de\ desgaste = \frac{(Area)}{(3 \times 40 \times 120)} = \frac{Área}{14.440} mm^3 / N \cdot m$$



Figura 33 – Microtribômetro Cetr Universal

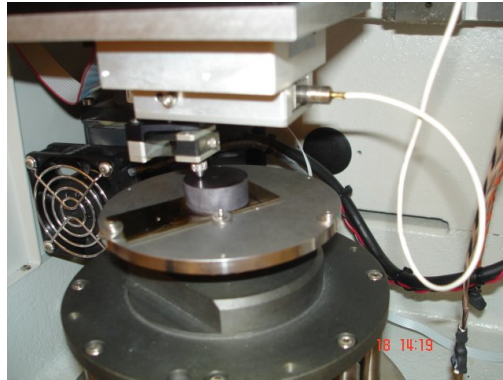


Figura 34 – Detalhe do ensaio de desgaste “ball-on-disk”

Os resultados de taxa de desgaste foram obtidos pelo equipamento Perfilometer Dektak 3030, que é mostrado na figura 35. Um desenho esquemático do funcionamento de um microtribômetro é mostrado na figura 36.



Figura 35 – Perfilômetro Dektak 3030

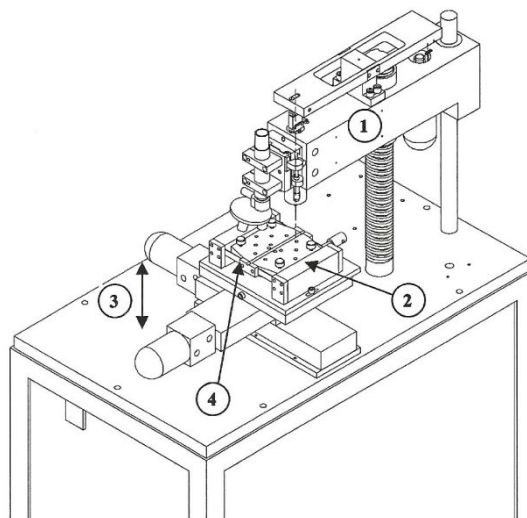


Figura 36 – Desenho esquemático de um microtribômetro, contendo as partes principais (1) célula de carga, (2) estágio da amostra, (3) motor de posicionamento x-y, (4) entrada para sensor de força de fricção.

3.5.2. Microscopia Ótica

As análises de microscopia ótica foram realizadas no Laboratório ACSEL - *Colorado School of Mines*, em Golden, Colorado, Estados Unidos.

O objetivo das imagens foi a observação das trilhas de desgaste deixadas com a esfera nas amostras, sendo isto um parâmetro importante para os cálculos de taxa de desgaste. Também se verificou o comportamento do material nitretado e revestido em comparação à amostra sem filme (amostras apenas nitretadas) no ensaio tribológico.

O microscópio usado foi o modelo Olympus PMG3.

Posteriormente realizou-se preparação metalográfica e ataque com Nital 5% e procedeu-se a uma nova análise na Pontifícia Universidade Católica do Paraná - PUCPR.

3.5.3. Nanoindentação

A análise de nanodureza foi realizada no Laboratório ACSEL - *Colorado School of Mines*, em Golden, Colorado, Estados Unidos.

O objetivo da nanoindentação foi determinar os valores de nanodureza e módulo de elasticidade nas amostras revestidas com TiAlN nas espessuras de 3,5 e 8 μ m.

O equipamento utilizado foi MTS Nanoindenter XP mode, com a aplicação de 50g de carga máxima verificado na figura 37. O indentador usado foi o modelo Berkovich.



Figura 37 – Equipamento Nanoindentador MTS XP

3.5.4. SEM (*Scanning Electron Microscope- Field Emission Scanning*)

A análise de *Field Emission Scanning* foi realizada no Laboratório ACSEL - *Colorado School of Mines*, em Golden, Colorado, Estados Unidos.

O objetivo dessa análise foi observar o aspecto do filme, identificando o revestimento e substrato de aço H13.

O equipamento usado foi JEOL LSM 7000F – *Field Emission Scanning Electron Microscope*.

3.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG.

O objetivo dessa análise foi observar a presença da camada branca e as características do filme e camada nitretada e substrato de aço H13, como dimensões do filme e camadas nitretadas e presença de precipitados.

Para as análises realizou-se preparação metalográfica e ataque com Nital 5%.

As amostras para a análise foram metalizadas com ouro no equipamento *Shimadzu IC-50 (Ion Coater)*.

O MEV utilizado foi Shimadzu SSX 550 – Super Scan – *Scanning Electron Microscope*. Os parâmetros utilizados para as imagens são identificados nas micrografias no capítulo 4 - Resultado e Discussão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE DE RUGOSIDADE

A tabela 9 mostra os valores de rugosidade das amostras nitretadas e revestidas com filme de TiAlN.

Tabela 9 – Resultados obtidos de rugosidade – parâmetro Ra

Amostras	M1(μm)	M2(μm)	M3(μm)	M4(μm)	Média (μm)	Desvio Padrão
30/3,5	0,036	0,022	0,033	0,026	0,029	0,006
60/3,5	0,059	0,044	0,044	0,053	0,050	0,007
90/3,5	0,035	0,024	0,027	0,034	0,030	0,008
30/8	0,033	0,046	0,031	0,029	0,035	0,008
60/8	0,034	0,024	0,027	0,030	0,029	0,004
90/8	0,035	0,046	0,026	0,034	0,035	0,008

Pelos resultados apresentados observa-se que a rugosidade das amostras nitretadas com 30, 60 e 90μm e revestidas com TiAlN com 3,5 e 8μm não apresentaram diferenças significativas. Com exceção da amostra de 60/3,5 que apresentou uma rugosidade superior as demais, entretanto esta diferença não é significativa.

4.2. PERFIL DE MICRODUREZA

Os resultados do item 4.2 referem-se às caracterizações da camada nitretada espessuras estudadas de 30μm, 60μm e 90μm.

A figura 38 mostra o gráfico dos valores de microdureza obtidos em função da espessura da camada nitretada.

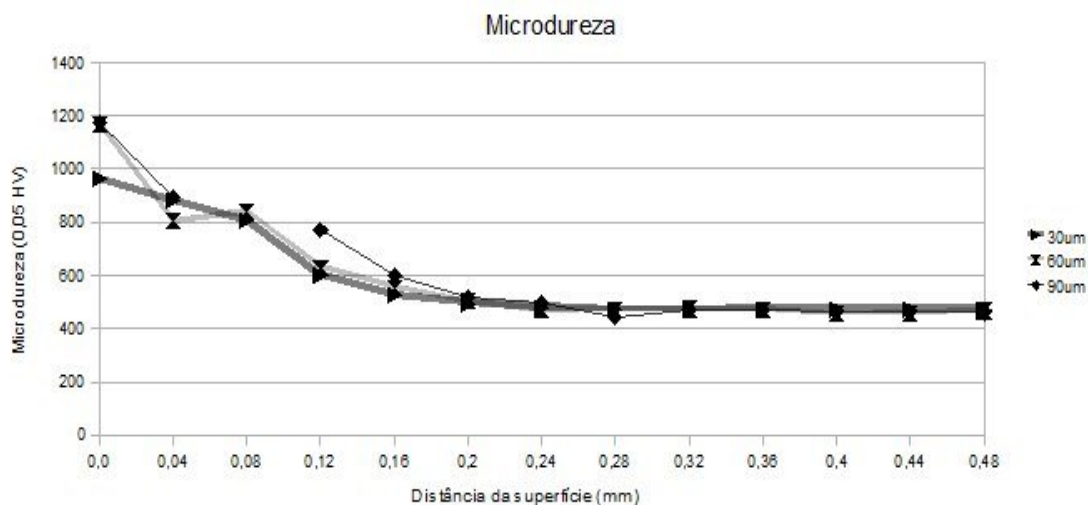


Figura 38 – Microdureza em função da espessura da camada nitretada

Conforme esperado, há uma diminuição dos valores de dureza conforme o ensaio é feito a uma distância maior da superfície. Ao ser atingido o núcleo das amostras é encontrado o valor de dureza do aço AISI H13 (475HV), sendo este valor constante em todas as amostras analisadas.

A maior microdureza superficial foi encontrada na amostra cuja camada nitretada era de 90µm (valor encontrado: 1176HV), sendo seguida pelas amostras de 60µm (1165HV) e de 30µm (961HV).

As amostras com as três espessuras de nitretação possuem suas curvas com valores de microdureza bastante próximos e convergentes até atingirem a profundidade de 0,2mm, a partir de onde ocorre a dureza do núcleo. A amostra de 30µm foi a que apresentou uma queda menos abrupta na relação microdureza *versus* profundidade.

Isto é coerente com a literatura no que tange a formação da camada branca em amostras que passam pelo processo de nitretação (KARAMIS, 2001; DASHFIELD, 2000). Conclusão idêntica chega FERREIRA, 2001: "Ao contrário do que se imaginava, o aumento do tempo de nitretação não faz com que haja aumento da espessura da camada nitretada e sim, apenas aumento da espessura da camada branca e leve aumento de dureza superficial".

4.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Os resultados do item 4.3 referem-se às caracterizações da camada nitretada espessuras estudadas de 30 μ m, 60 μ m e 90 μ m.

Os resultados de raio-X são mostrados nas figuras 40, 41 e 42, referentes aos difratogramas das camadas nitretadas de 30, 60 e 90 μ m, respectivamente.

Nestes resultados, observa-se a formação de picos de Fe, FeCr₂O₄, Fe₂N e Fe₄N.

Através da difração de Raio-X se observa a formação de duas fases distintas Fe₂N e Fe₄N. Estas fases caracterizam a formação da camada branca nas amostras analisadas. A fase Fe₄N é também conhecida como fase γ' . Do diagrama Fe-N (figura 39) se extrai que esta fase é o resultado de concentrações excedentes de 5,5% (em peso) de nitrogênio (N). A outra fase formada, Fe₂N, é caracterizada por sua fase ϵ e consiste em um microconstituente duro e é uma fase indesejável.

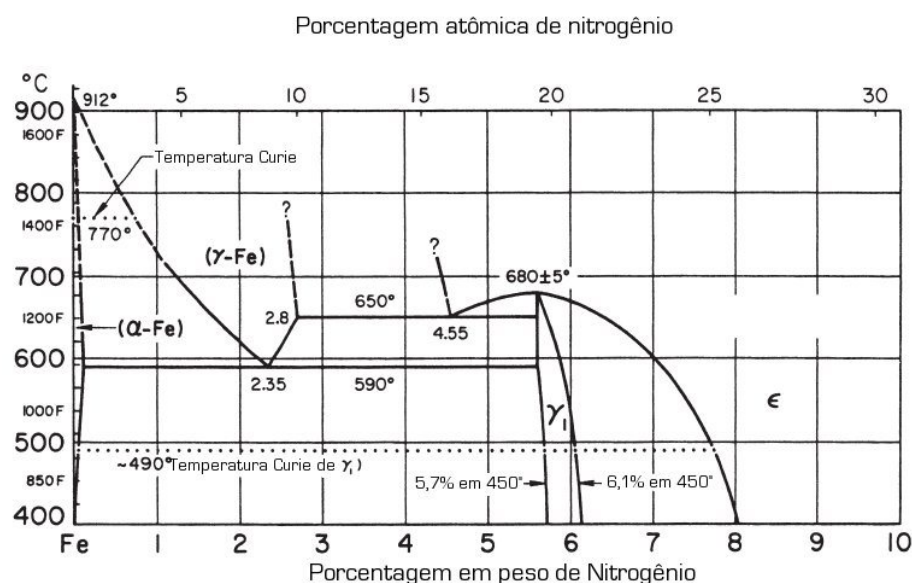


Figura 39 – Diagrama Ferro-Nitrogênio

Observou-se pela difração de Raio-X uma mistura destes dois microconstituintes. Abaixo da camada branca, observam-se a formação de uma camada de difusão constituída por nitretos formadores pela reação do nitrogênio com elementos de maior afinidade. Neste caso, identificado como o Cromo: Fe-Cr e FeCr₂O₄.

Com relação aos resultados, verifica-se que na amostra de 60 μm a formação da camada branca foi menor do que nas amostras com espessuras de 30 e 90 μm .

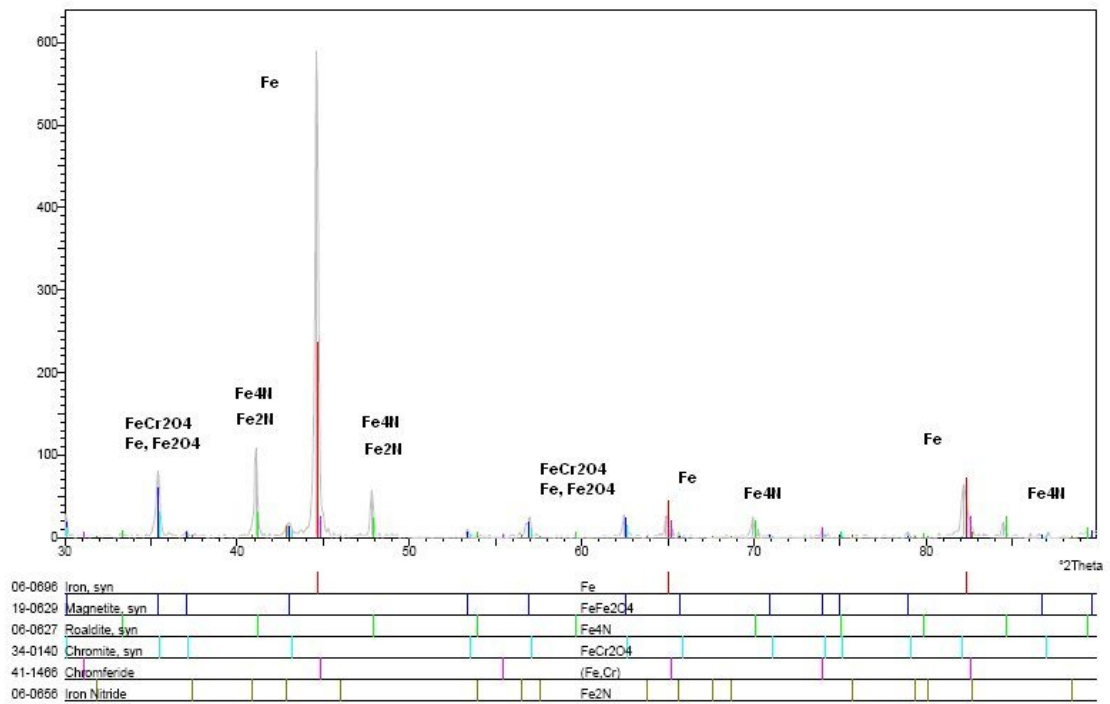


Figura 40 – Difratoograma da amostra nitretada com espessura de 30 μm

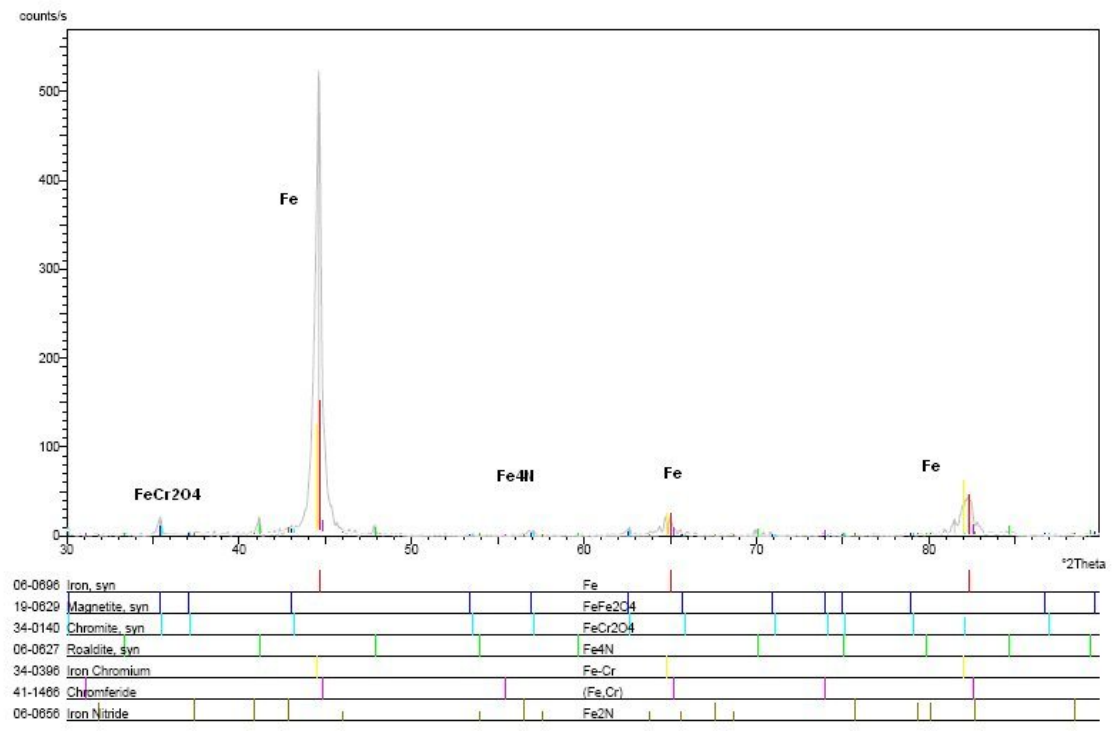


Figura 41 - Difratoograma da Amostra nitretada com espessura de 60µm

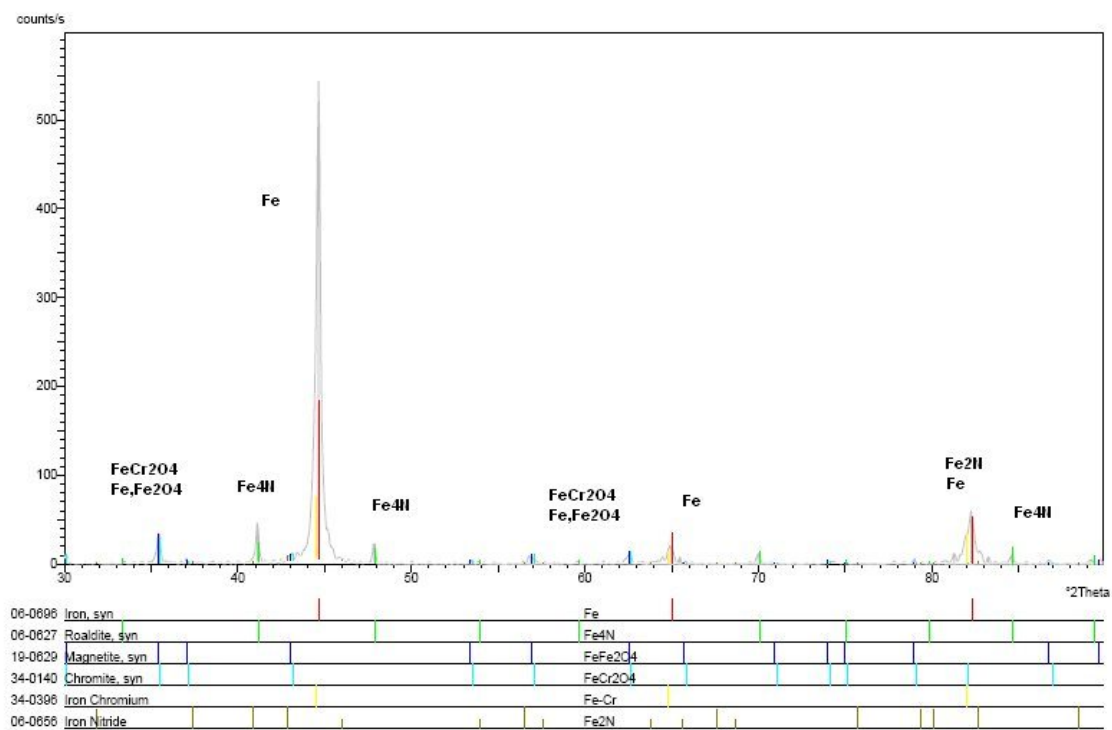


Figura 42 - Difratoograma da Amostra nitretada com espessura de 90µm

Os resultados 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 referem-se à caracterização das amostras com tratamento duplex, ou seja, estas amostras foram nitretadas com 30, 60 e 90 μm e posteriormente revestidas com 3,5 e 8 μm com filme fino de TiAlN.

4.4. EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*)

A análise de EDS é uma análise quantitativa e teve por objetivo a verificação da porcentagem dos elementos Ti, N e Al no substrato de filme revestido. Como o objetivo do trabalho era apenas caracterizar a relação entre a espessura da camada de nitretação e o filme do revestimento, considerou-se irrelevante a fórmula estequiométrica do filme, sendo suficiente que a mesma se apresentasse similar em todas as amostras.

Nas tabelas 10 e 11 é mostrado os resultados obtidos por EDS.

Tabela 10 – Composição química das amostras nitretadas e revestidas: TiAlN com 3,5 μm de espessura

3.5 μm	At%			%	
	Al	Ti	N	Al	Ti
TiAlN 30/3,5	17,54	38,5	43,26	31,3	68,7
TiAlN 60/3,5	22,84	53,19	23,07	30,04	69,96
TiAlN 90/3,5	7,49	19,07	38,34	28,2	71,8

Tabela 11 - Composição química das amostras nitretadas e revestidas: TiAlN com 3,5 μm de espessura

8 μm	At%			%	
	Al	Ti	N	Al	Ti
TiAlN 30/8	10,89	23,6	32,38	31,6	68,4
TiAlN 60/8	31,94	67,62	-	32,08	67,92
TiAlN 90/8	17,55	36,33	45,76	32,57	67,43

Nas primeiras três colunas das tabelas 10 e 11 são apresentados os valores de porcentagem atômica dos elementos Al, Ti e N. Nas colunas quatro e cinco estão os valores em porcentagem dos elementos Al e Ti de cada amostra analisada.

Observa-se que em linhas gerais a fórmula pode ser expressa por: **Ti_{0,7}Al_{0,3}N**. Esta conclusão pode ser obtida partindo-se que a porcentagem de Alumínio fica aproximadamente

de 30% atômico enquanto a porcentagem de Titânio fica aproximadamente 70% atômico em todas as situações apresentadas, 3,5 e 8 μ m.

4.5. DETERMINAÇÃO DO TAXA DE DESGASTE E COEFICIENTE DE ATRITO

Os resultados do coeficiente de atrito são observados na tabela 12 e na figura 43.

Tabela 12 – Dados de coeficiente de atrito

Camada nitretada	Revestimento TiAlN		Sem Filme
	3,5μm	8μm	
30μm	0,5588	0,2089	0,5282
60μm	0,4621	0,5155	0,4909
90μm	0,2335	0,5506	0,4749

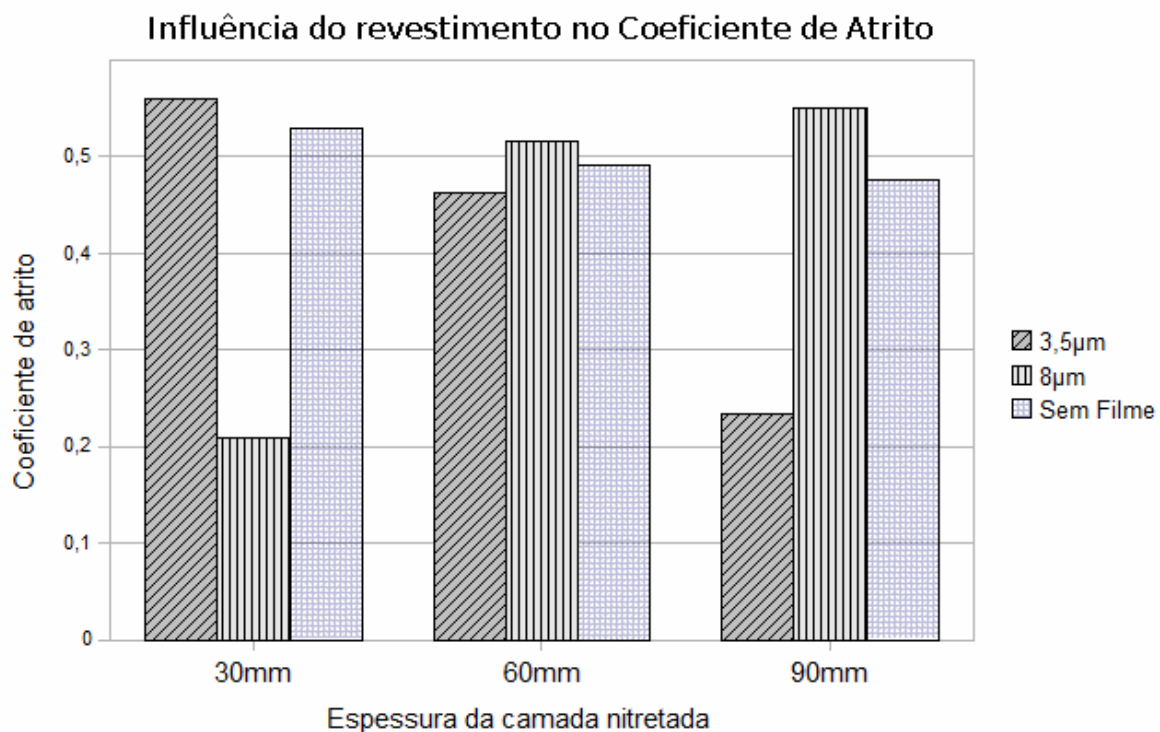


Figura 43 – Coeficiente de atrito versus espessura da camada nitretada

Não foi possível estabelecer qualquer relação entre os resultados de coeficientes de atrito e a espessura da camada nitretada ou da espessura do filme depositado. Enquanto que para a amostra que foi revestida com um filme de 3,5 μm o coeficiente de atrito diminuía com o aumento da espessura da camada nitretada, a amostra que foi revestida com um filme de 8 μm tinha um aumento no coeficiente de atrito conforme aumentava a espessura da camada nitretada.

Dada a pequena quantidade de amostras que foram submetidas ao ensaio de coeficiente de atrito, não foi possível verificar se este ensaio é adequado ou suficiente para se analisar a adesão entre o filme e o substrato nitretado.

Uma conclusão possível sobre os resultados obtidos é que quanto maior o tempo de processo da nitretação, maior a é a exposição do material ao nitrogênio com uma conseqüente maior formação de nitretos na amostra. Ao se realizar o ensaio de coeficiente de atrito, pode então ocorrer o desprendimento de nitretos da superfície da amostra, afetando os valores obtidos por este ensaio.

Nas tabelas 13, 14 e 15 são demonstrados os valores de taxa de desgaste das amostras revestidas com TiAlN de espessura 3,5 μm , 8 μm e sem revestimento, respectivamente.

Tabela 13 – Dados da taxa de desgaste da amostra revestida com TiAlN com 3,5 μm .

TiAlN 3.5um	
Taxa de desgaste (mm³/N.m)	
30/3.5	4,375x10 ⁻⁶
60/3.5	7,106x10 ⁻⁶
90/3.5	3,703x10 ⁻⁶

Tabela 14 – Dados da taxa de desgaste da amostra revestida com TiAlN com 8 μm .

TiAlN 8um	
Taxa de desgaste (mm³/N.m)	
30/8	4,30x10 ⁻⁶
60/8	5,927x10 ⁻⁶
90/8	2,917x10 ⁻⁶

Tabela 15 – Dados da taxa de desgaste da amostra sem revestimento.

Taxa de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)	
30 μm	$7,616 \times 10^{-5}$
60 μm	$8,189 \times 10^{-5}$
90 μm	$1,561 \times 10^{-5}$

Com a figura 44 pode-se observar que a taxa de desgaste diminui com a deposição do filme em função da dureza do revestimento ser na ordem de 3 vezes a dureza da camada nitretada. Com relação ao gráfico ainda, não se observou uma diferença significativa nos filmes de 3,5 e 8 μm , isto pode ser atribuído ao fato do ensaio não ter sido suficientemente severo (carga) para detectar a diferença da espessura de filme empregada.

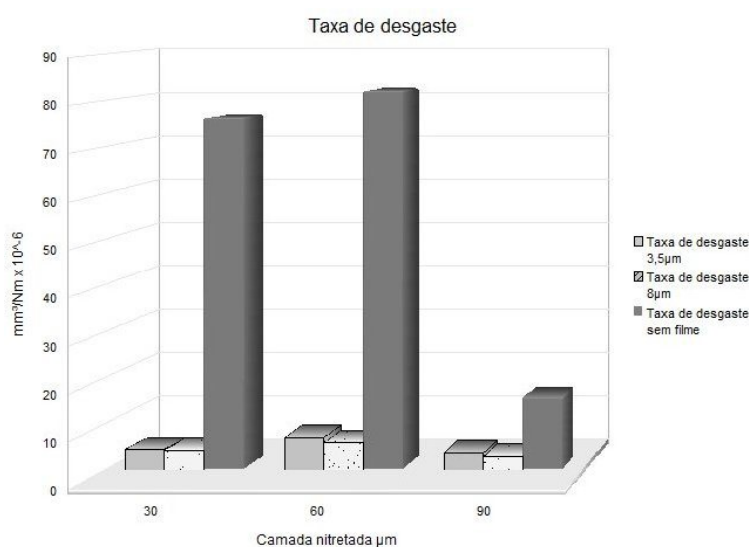


Figura 44 – Taxa de desgaste versus camada nitretada

BJÖRK et al, 1999 concluiu em seu trabalho que apesar do filme de TiAlN apresentar uma rugosidade elevada, a sua taxa de desgaste era melhor do que as superfícies de camada única (sem nitretação). O autor atribuiu este fato ao aumento das propriedades de resistência química e taxa de desgaste oferecido pela camada de difusão nitretada, o que superaria o efeito negativo do aumento de rugosidade superficial.

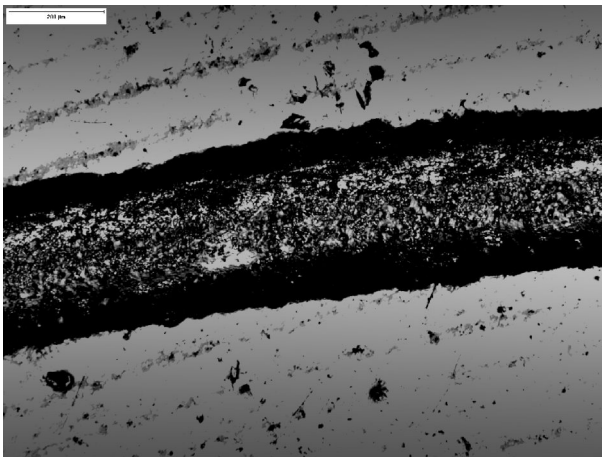
PODGORNIK, 2001, por outro lado, concluiu em seus trabalhos que em todos os revestimentos estudados as maiores capacidades de carga em testes de desgaste foram obtidos em substratos nitretados a plasma com uma camada composta ou camada branca.

4.6. ANÁLISES COM AUXÍLIO DE MICROSCOPIA

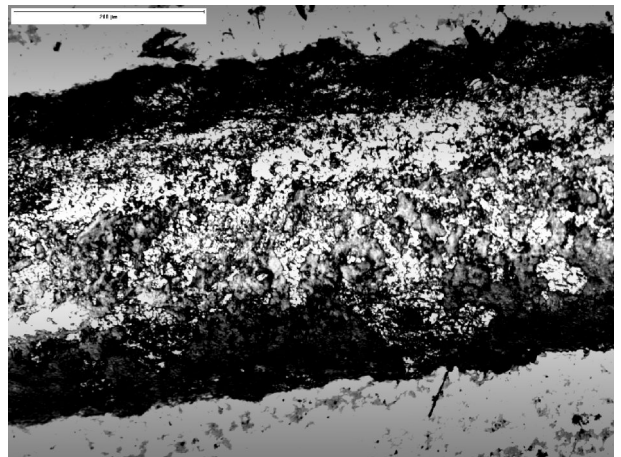
As figuras a seguir mostram as trilhas de desgaste produzidas após o ensaio de determinação do coeficiente de atrito e taxa de desgaste.

As imagens da figura 45 retratam as amostras que haviam sido submetidas ao processo de nitretação e não receberam a deposição de filme algum. Há um desgaste considerável nas trilhas. As amostras de 30 μ m de espessura de camada nitretada possuem um desgaste mais acentuado, verificando-se que a taxa de desgaste arrancou material de forma constante. Nas amostras de 60 μ m e 90 μ m o desgaste foi menos acentuado, sendo possível verificar que houveram fragmentos do material analisado que restaram intactos.

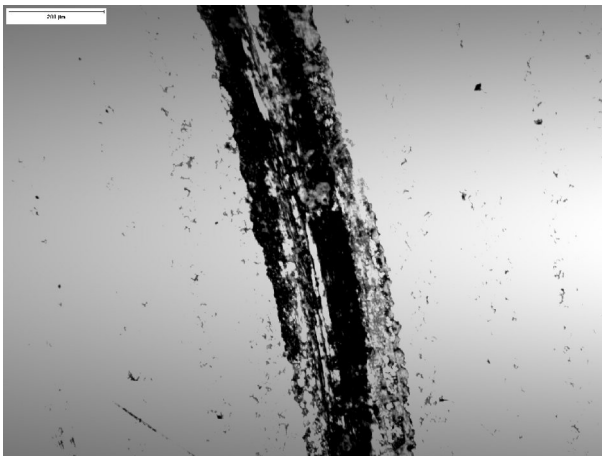
Amostra nitretada 30 μ m. Escala.: 200 μ m. Aumento: 5x



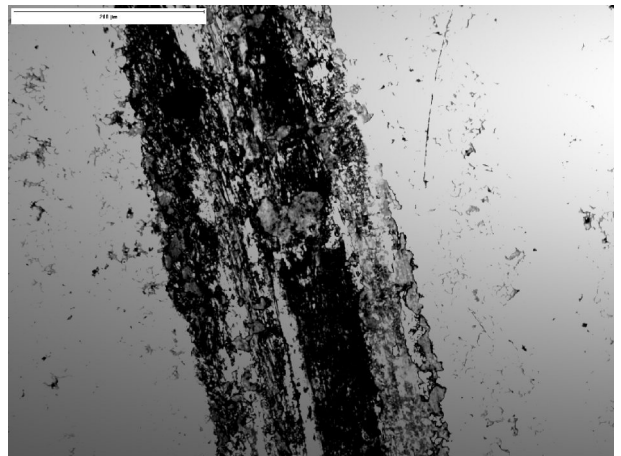
Amostra nitretada: 30 μ m. Escala: 200 μ m. Aumento: 10x



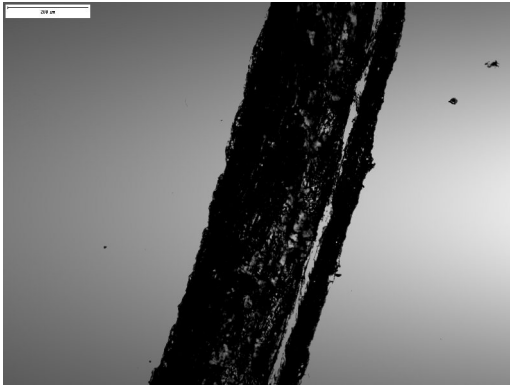
Amostra nitretada 60 μ m. Escala.: 200 μ m. Aumento: 5x



Amostra nitretada 60 μ m. Escala.: 200 μ m. Aumento: 10x



Amostra nitretada 90 μ m. Escala.: 200 μ m. Aumento: 5x



Amostra nitretada 90 μ m. Escala: 200 μ m. Aumento: 10x

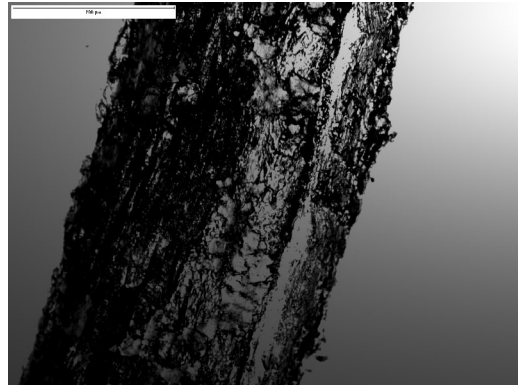


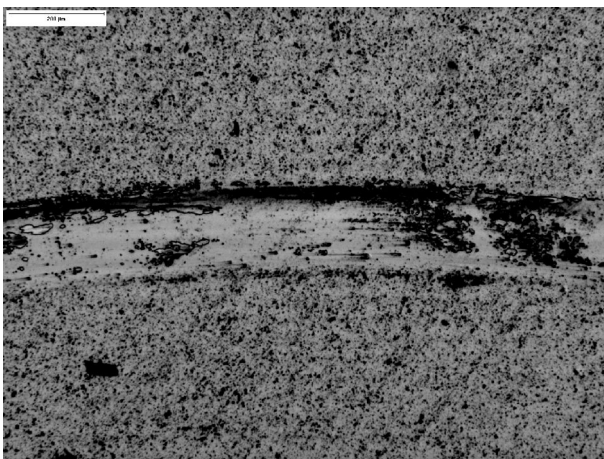
Figura 45 – Amostras nitretadas com 30, 60 e 90 μ m, respectivamente

Nas figuras 46 e 47 são analisadas as amostras revestidas com filme de 3,5 μ m e 8 μ m, respectivamente. As trilhas de desgaste não são severas como as das amostras somente nitretadas. Observa-se arrancamento de material nas regiões escuras ao longo do interior do traçado da trilha de desgaste.

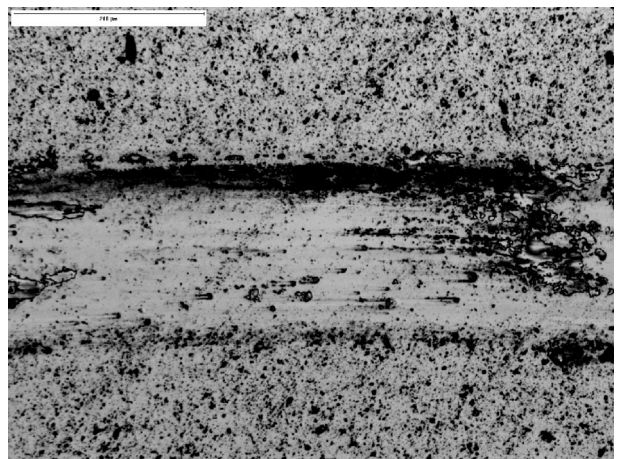
Nas amostras de 30/3,5 os pontos de desgaste são bastante concentrados. Nas amostras de 90/3,5 o desgaste ocorreu de maneira mais intensa do que na 30/3,5, e na de 60/3,5 o desgaste se deu de maneira mais linear e intensa que nas amostras anteriores.

Nas amostras de 30/8, 60/8 e 90/8 o desgaste foi maior que os das amostras cujo revestimento possuía 3,5 μ m. As amostras de 30/8 foram as que apresentaram o menor desgaste, sendo seguidas pelas amostras de 60/8 e 90/8. O aspecto do desgaste nestas amostras foi uniforme, apresentando-se como flocos em todas elas.

TiAlN: 3,5 μ m/30 μ m. Escala: 200 μ m Aumento: 5x

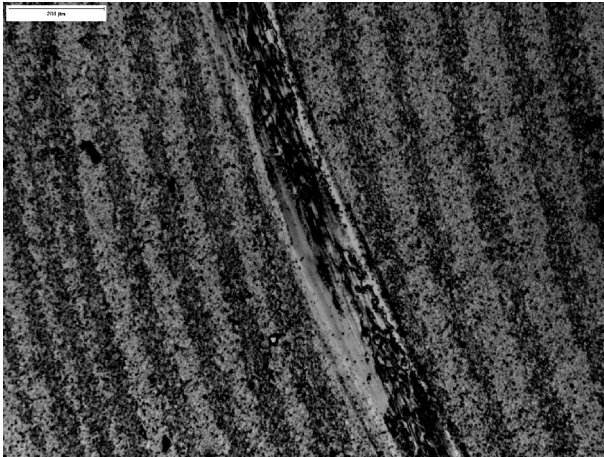


TiAlN: 3,5 μ m/30 μ m. Escala: 200 μ m Aumento: 10x

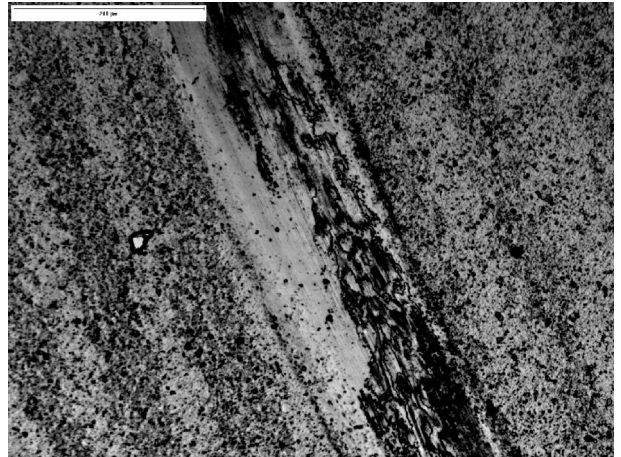


TiAlN: 3,5 μ m/60 μ m. Escala: 200 μ m Aumento: 5x

TiAlN: 3,5 μ m/60 μ m. Escala: 200 μ m Aumento: 10x



TiAlN: 3,5μm/90μm. Escala: 200μm Aumento: 5x



TiAlN: 3,5μm/90μm. Escala: 200μm Aumento: 10x

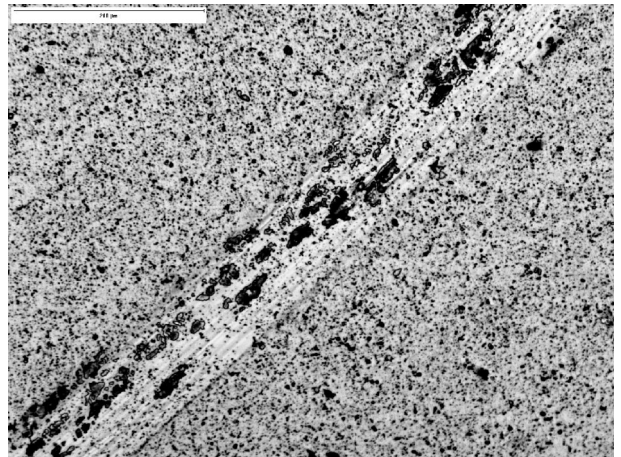
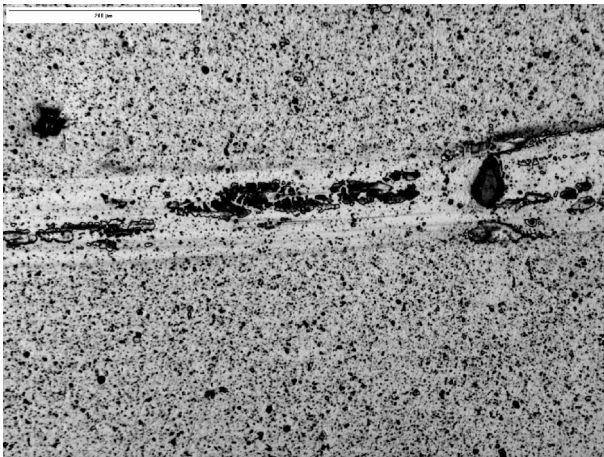
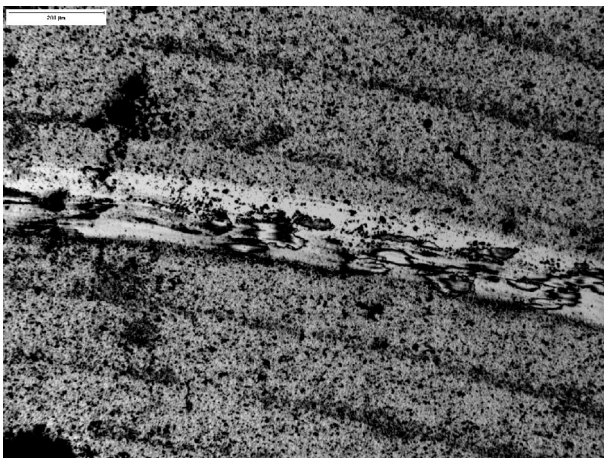


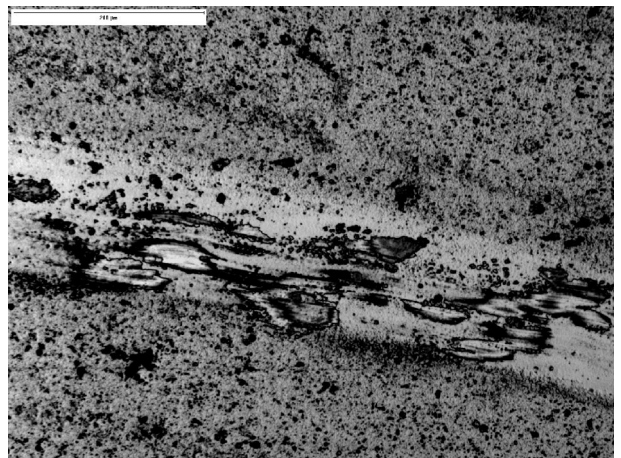
Figura 46 – Amostras nitretadas com revestimento de 3,5μm.

TiAlN: 8μm/30μm. Escala: 200μm Aumento: 5x

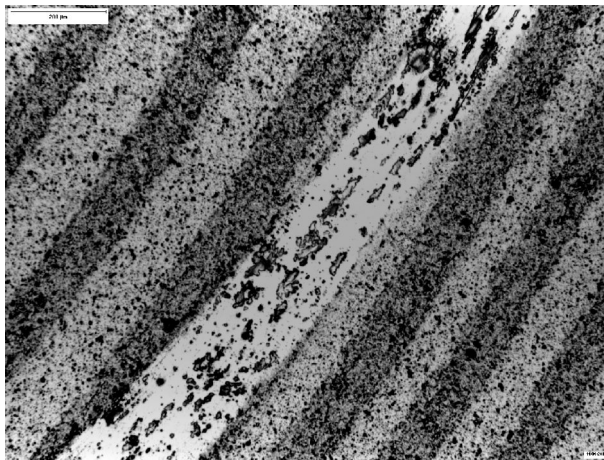


TiAlN: 8μm/60μm. Escala: 200μm Aumento: 5x

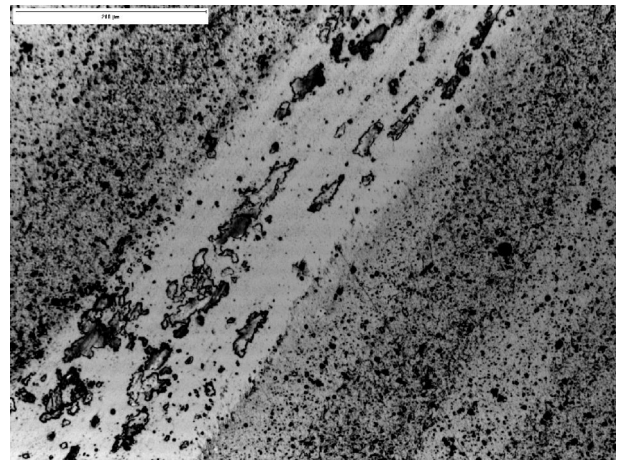
TiAlN: 8μm/30μm. Escala: 200μm Aumento: 10x



TiAlN: 8μm/60μm. Escala: 200μm Aumento: 10x



TiAlN: 8μm/90μm. Escala: 200μm Aumento: 5x



TiAlN: 8μm/90μm. Escala: 200μm Aumento: 10x

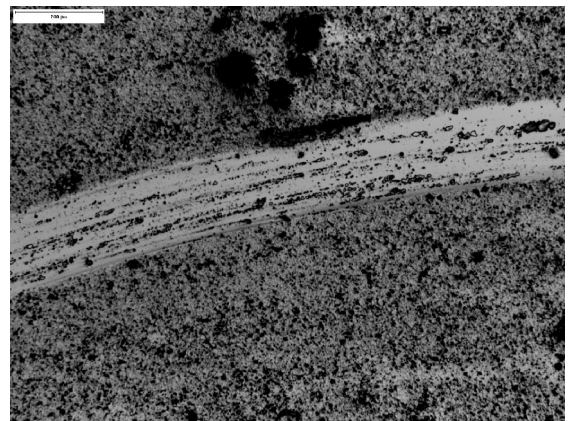
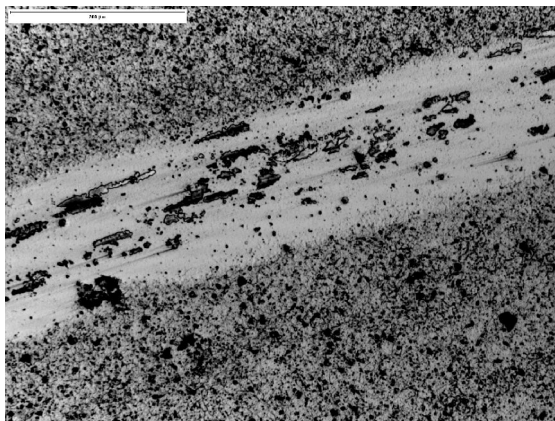


Figura 47 – Amostras nitretadas com revestimento de 8μm.

Observando-se o resultado do teste de desgaste o *Wear Track* deixado, ou seja, as trilhas de desgaste nas amostras após o teste, têm-se que algumas amostras possuem o mesmo padrão das amostras consideradas por SALAS, 2003 como possuidoras de uma excelente aderência, enquanto outras amostras assemelham-se ao padrão de aderência apenas "bom", conforme ilustram as figuras 48 e 49.

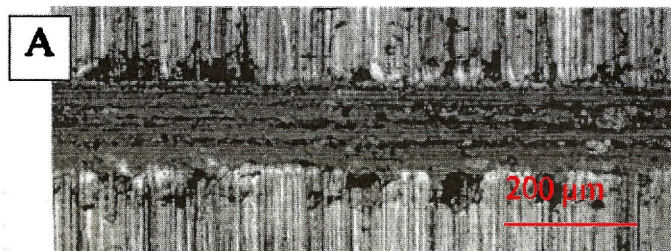


Figura 48 – Padrão de taxa de desgaste "excelente", conforme SALAS, 2003.

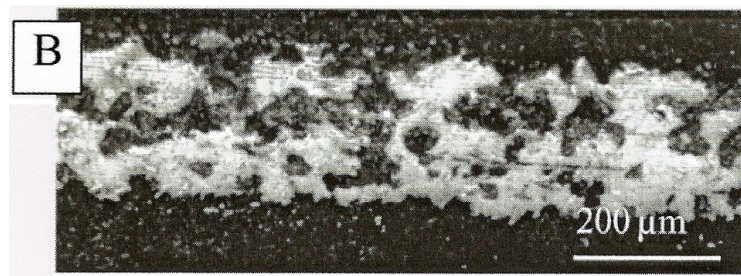


Figura 49 – Padrão de taxa de desgaste "bom", conforme SALAS, 2003.

Após análise metalográfica, obtiveram-se imagens com auxílio de microscópio. Por essas análises, observou-se a camada nitretada e o revestimento de TiAlN em cada uma das amostras analisadas.

Observa-se na figura 50 que a amostra 30/3,5 é homogênea com a presença de uma linha mais clara, que indica a presença do filme de TiAlN. Da região inferior para a região central observa-se uma diferença na tonalidade de coloração o que indica que a amostra passa da região nitretada para o substrato.

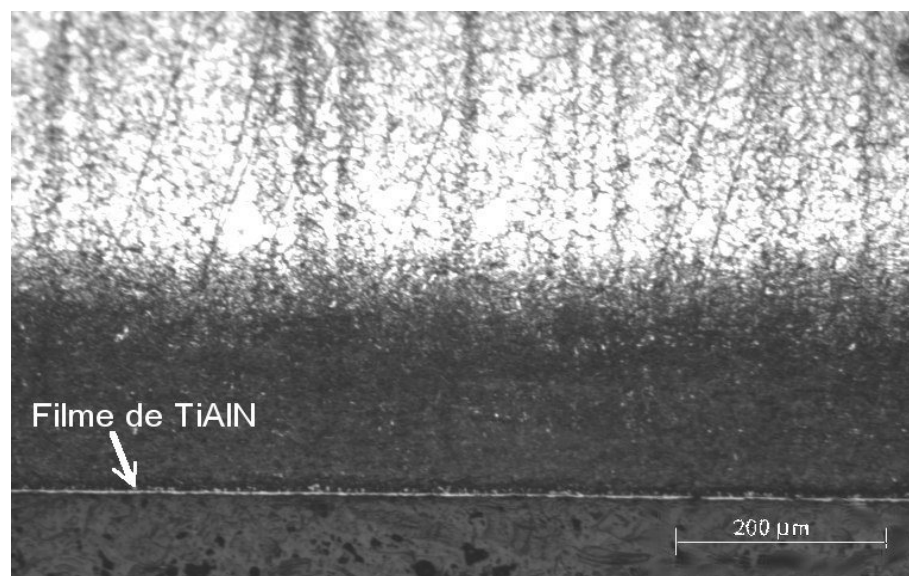


Figura 50 – Amostra 30/3,5. Escala: 200μm.

Observa-se na figura 51 a presença de precipitados presentes em algumas regiões da camada abaixo da camada revestida. Nota-se também uma região superior com alteração microestutural, nitidamente observado nessa imagem.

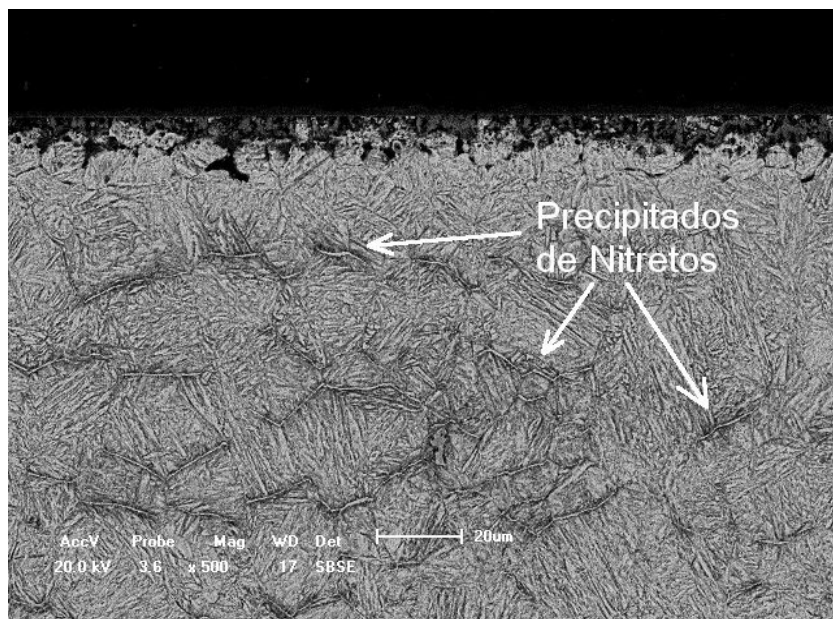


Figura 51 – Microscopia de MEV, Amostra 30/3,5. Aumento: 500x/20µm.

Na figura 52 observa-se os contornos de grão do aço H13 bem definidos.

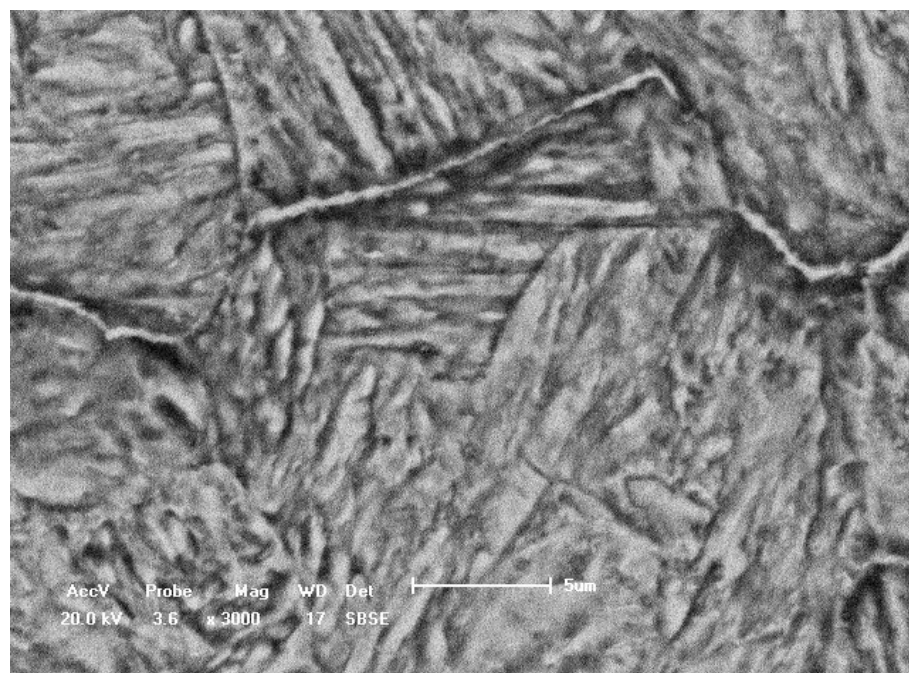


Figura 52 – Metalografia do substrato de aço H13. Aumento: 3000x/5µm.

Nas figuras 53 e 54 são observadas as imagens obtidas com a amostra de 60/3,5.

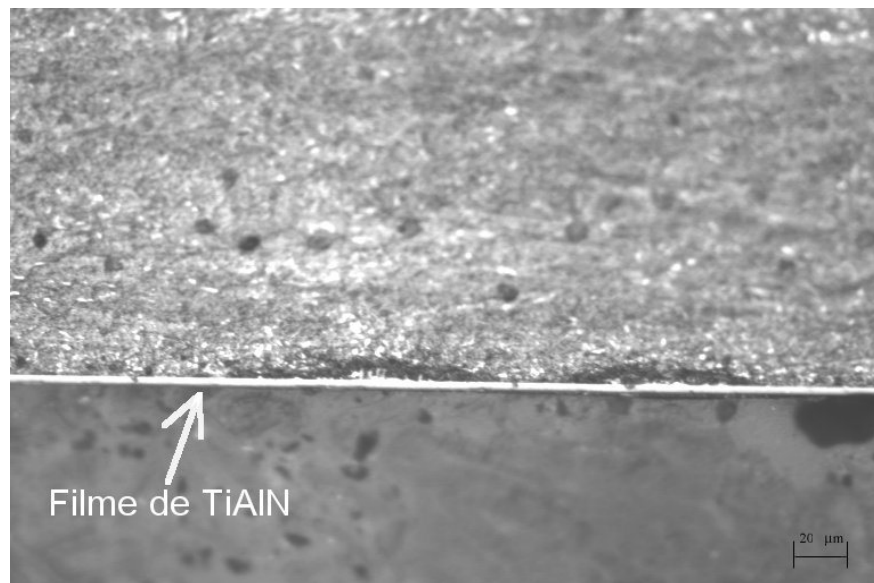


Figura 53 – Amostra 60/3,5. Escala: 20μm.

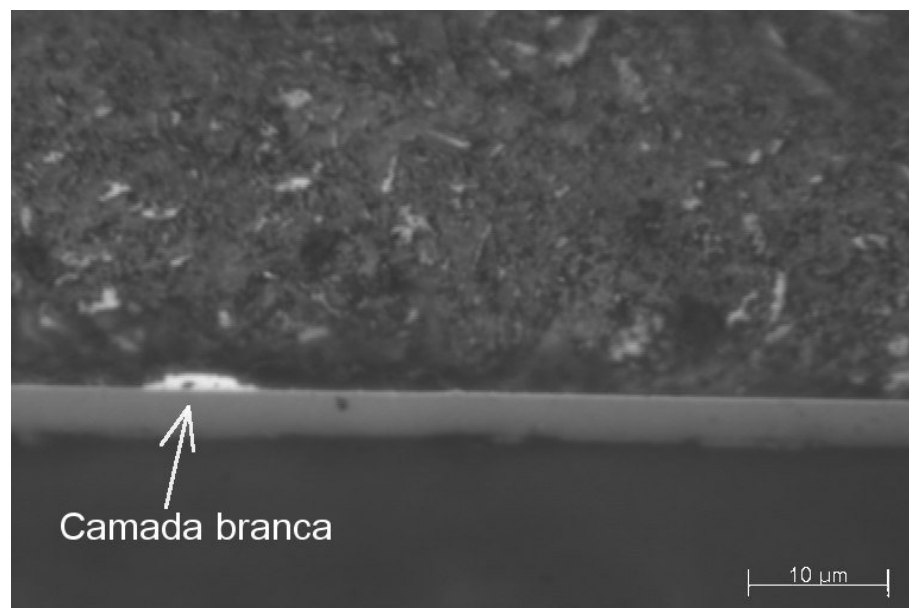


Figura 54 – Amostra 60/3,5. Escala: 10μm.

A figura 55 ilustra a espessura do filme de TiAlN depositado na amostra de 60/3,5.

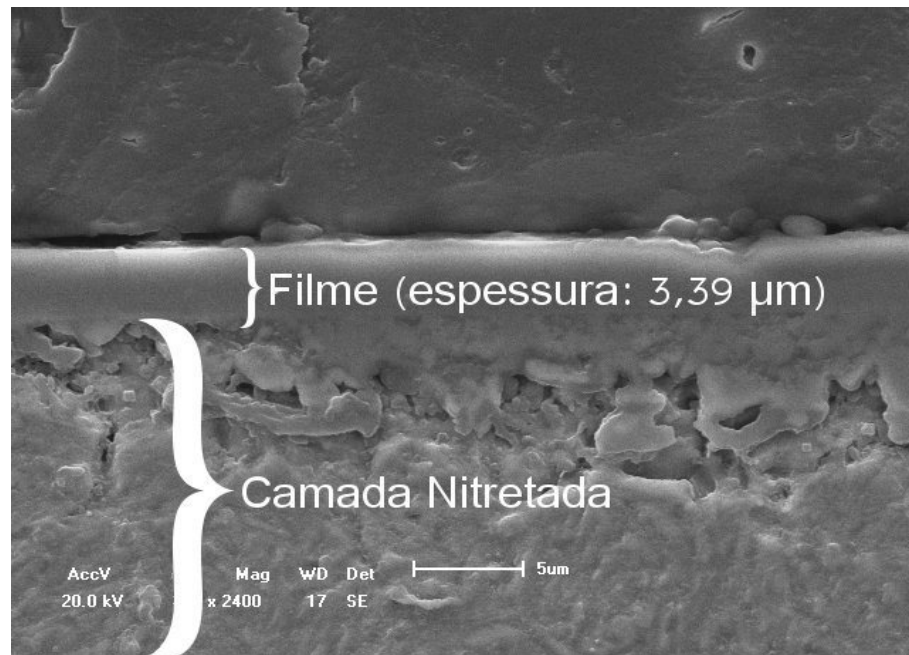


Figura 55 – Microscopia de MEV, Amostra 60/3,5. Aumento: 2400x/5μm.

Na figura 56 verifica-se regiões com "porosidades" abaixo do revestimento. Uma ampliação desta imagem pode ser observada na figura 57. Essas "porosidades" podem ser nitretos que foram atacados e se desprenderam da amostra.

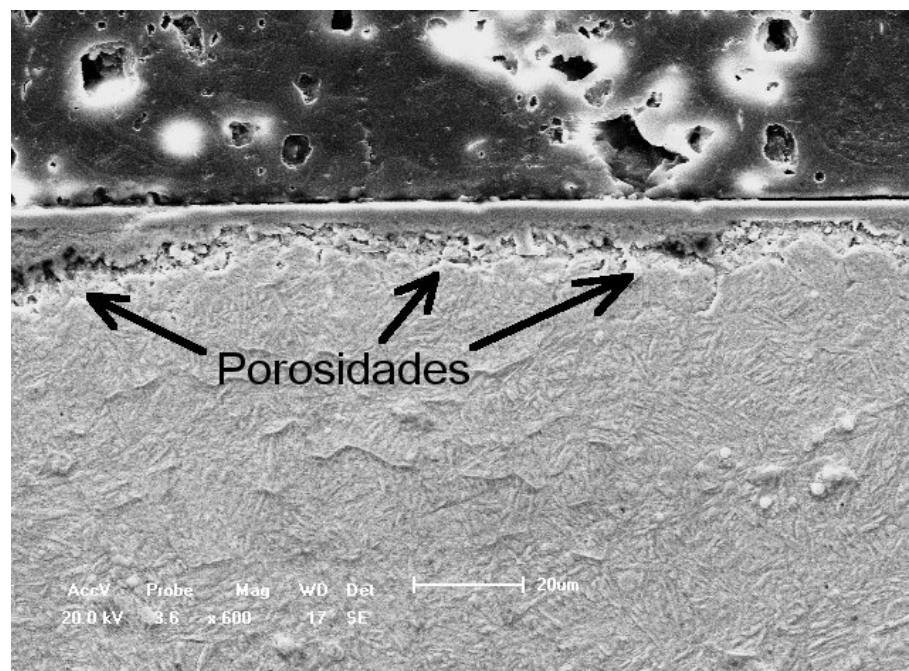


Figura 56 – Microscopia de MEV, Amostra 60/3,5. Aumento: 600x/20μm.

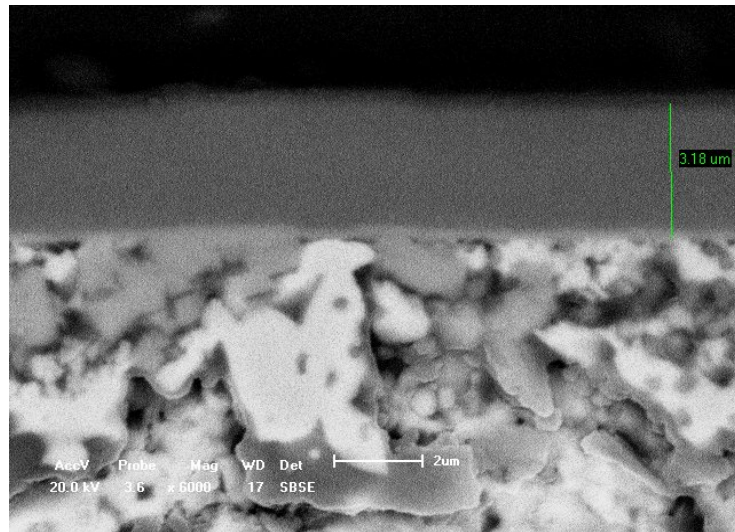


Figura 57 – Microscopia de MEV, Amostra 60/3,5. Aumento: 6000x/2µm.

Observa-se na figura 58 a amostra 90/3,5. A região mais escura é a camada nitretada e a de coloração mais clara é o início do substrato de aço H13.

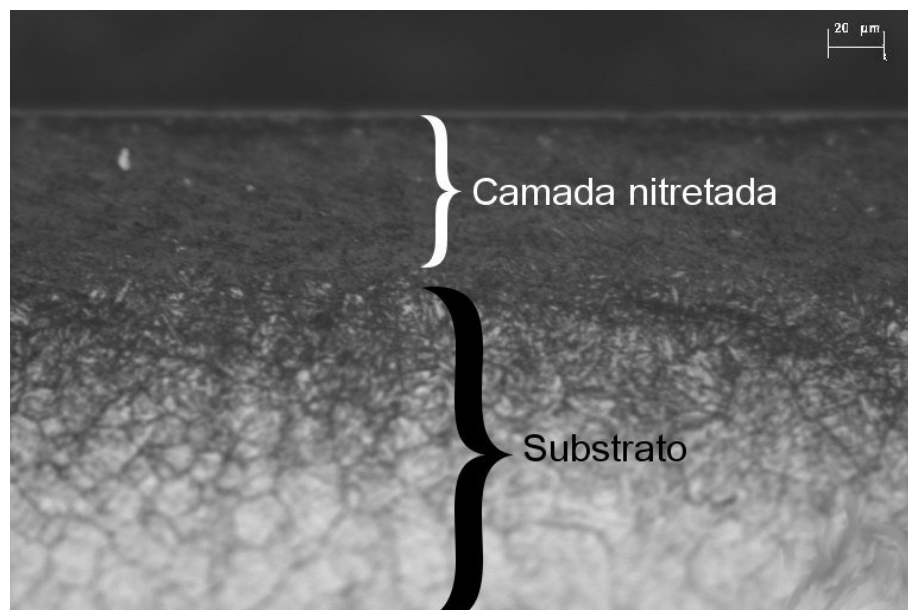


Figura 58 - Amostra 90/3,5. Escala: 20µm.

A figura 59 mostra a região do filme onde se observa pontos de coloração clara que pode indicar a presença de precipitados de nitretos. Estes precipitados podem ter sido dissolvidos após o ataque, durante a preparação metalográfica. Como nas amostras anteriores a presença dos nitretos não ocorre em toda a extensão da amostra, existindo áreas onde esta presença não é observada.

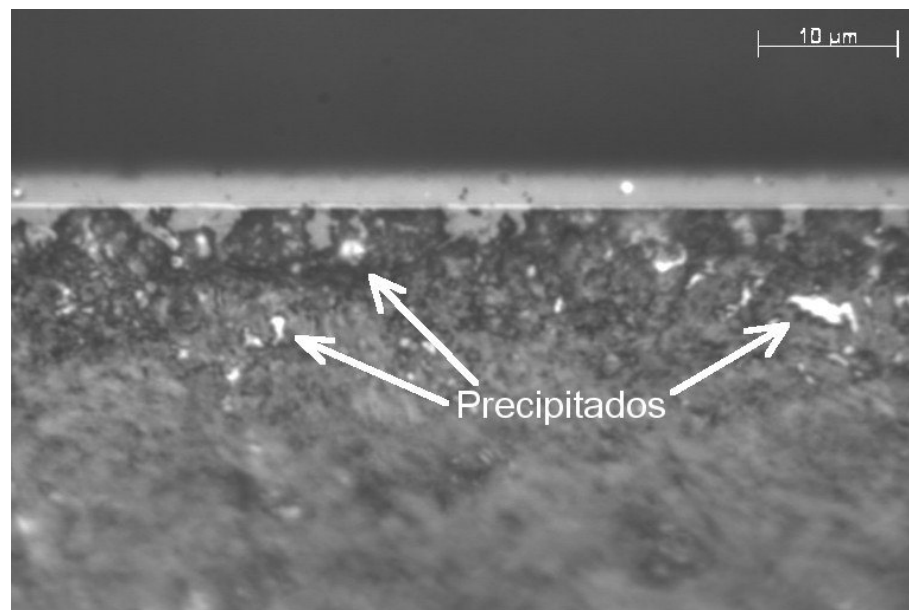


Figura 59 – Amostra 90/3,5. Escala: 10μm.

As figuras 60 e 61 retratam a amostra de 90/3,5, onde se verifica que a camada nitretada não apresentou a formação da camada branca. A camada nitretada formada era bastante espessa.

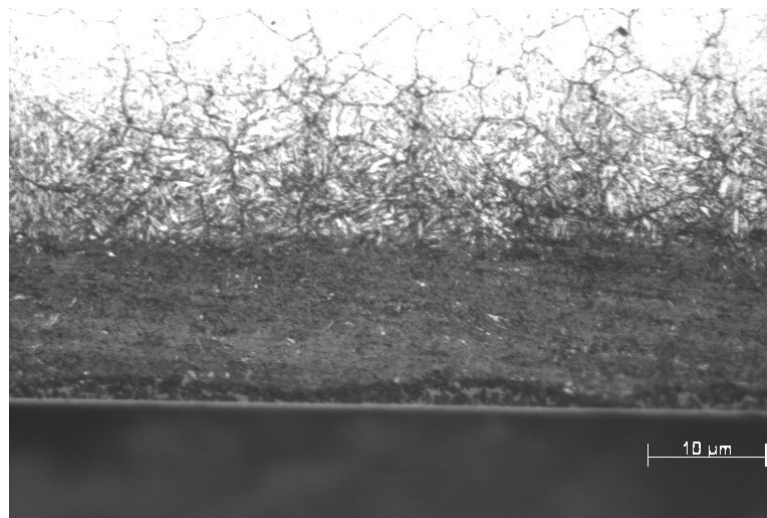


Figura 60 – Amostra 90/3,5. Escala: 10μm.

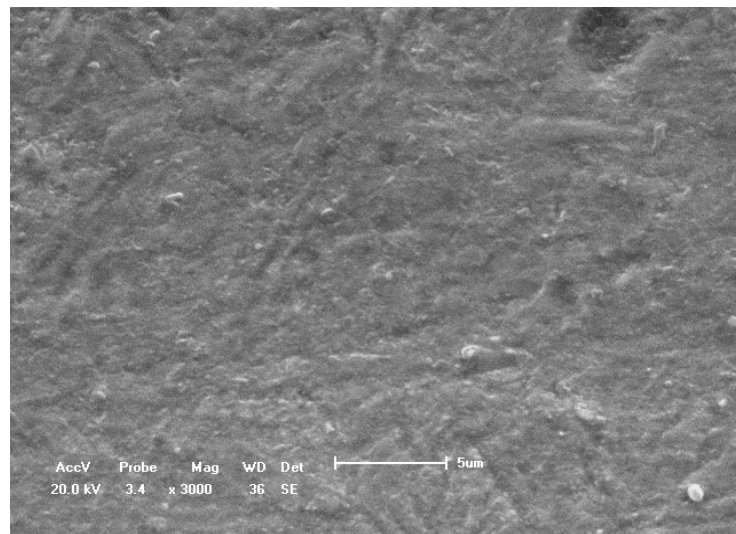


Figura 61 – Microscopia de MEV camada nitretada 90µm.

A figura 62 retrata a mesma amostra de 90/3,5, onde os vazios que estão destacados provavelmente devem-se ao arrancamento de precipitados durante a preparação da amostra para o ensaio.

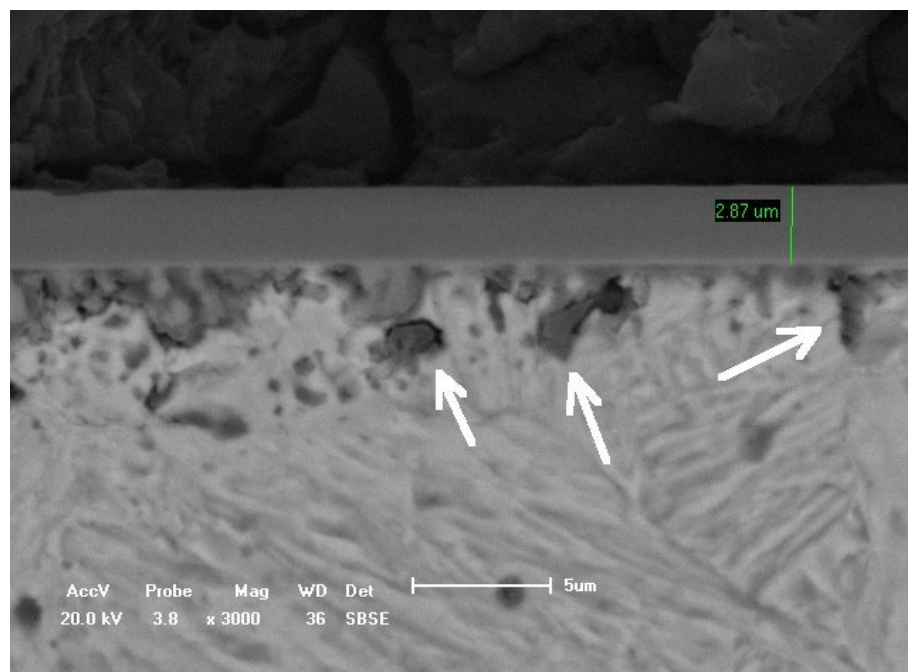


Figura 62 – Microscopia de MEV, Amostra 90/3,5. Aumento: 3000x/5µm.

Nas figuras 63 e 64 observa-se que o filme de TiAlN é denso e há uma boa adesão entre o substrato (camada nitretada) e revestimento. Observa-se também uma região mais

clara logo acima da camada nitretada, esta região pode ser a presença de filme intermediário. A camada branca presente nesta amostra não se comporta de maneira uniforme, estando presente em alguns pontos, como já citado. A difração de Raio-X da camada nitretada com 90 μm indica a presença de picos Fe_2N e Fe_4N , portanto, em algumas regiões está presente a camada de compostos.

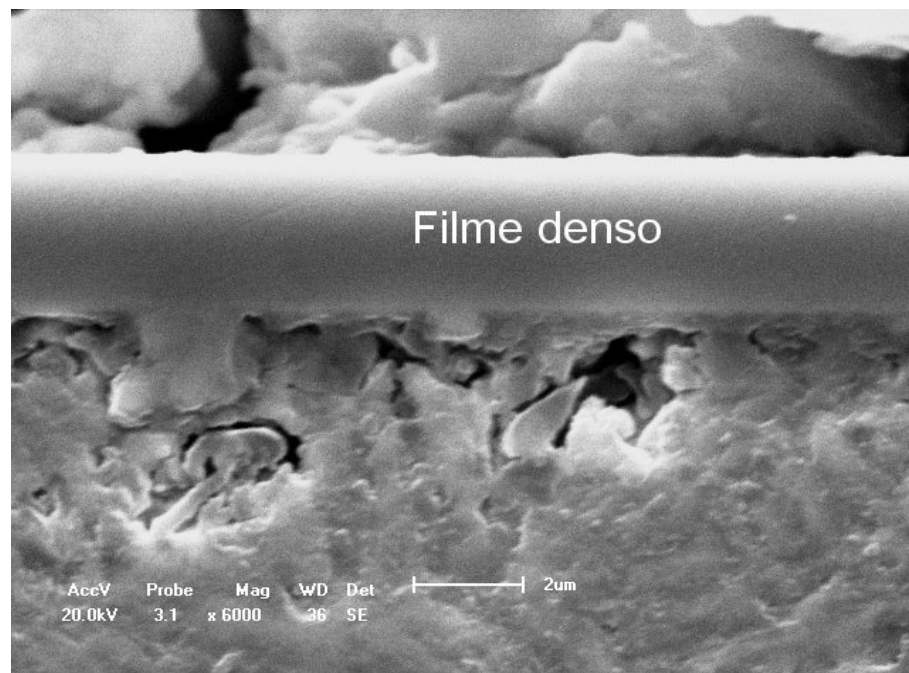


Figura 63 – Microscopia de MEV, Amostra 90/3,5. Aumento: 6000x/2 μm .

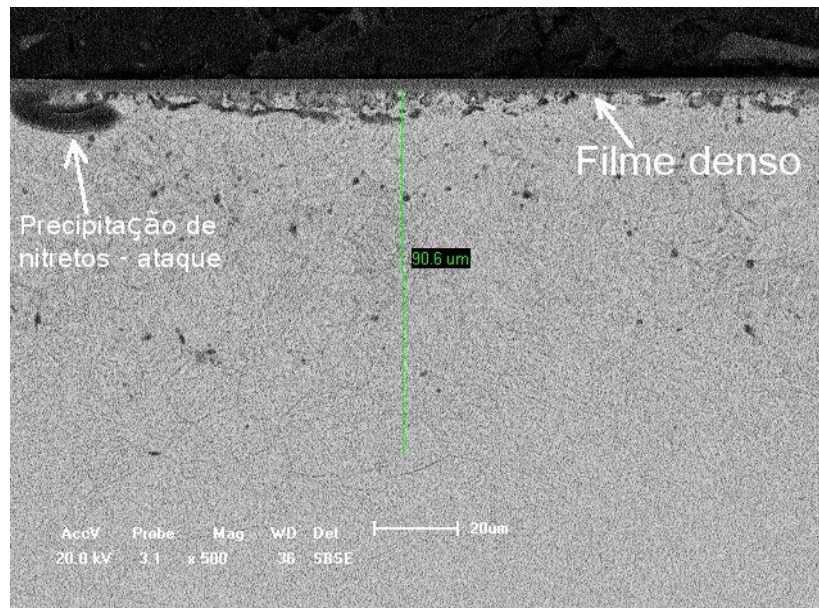


Figura 64 – Microscopia de MEV, Amostra 90/3,5. Aumento: 500x/20µm.

Na figura 65 temos a amostra 30/8, com o filme de TiAlN denso e compacto. Na análise de *Scanning Field Emission* é possível observar com clareza esta estrutura colunar nesta amostra. Nas figuras 66 e 67 é possível verificar a presença de precipitados de nitretos, indicando a possibilidade da presença da camada branca. A difração de Raio-X da camada nitretada com 30µm indica a presença de picos Fe_2N e Fe_4N , portanto, em algumas regiões ocorre a indesejável camada branca.

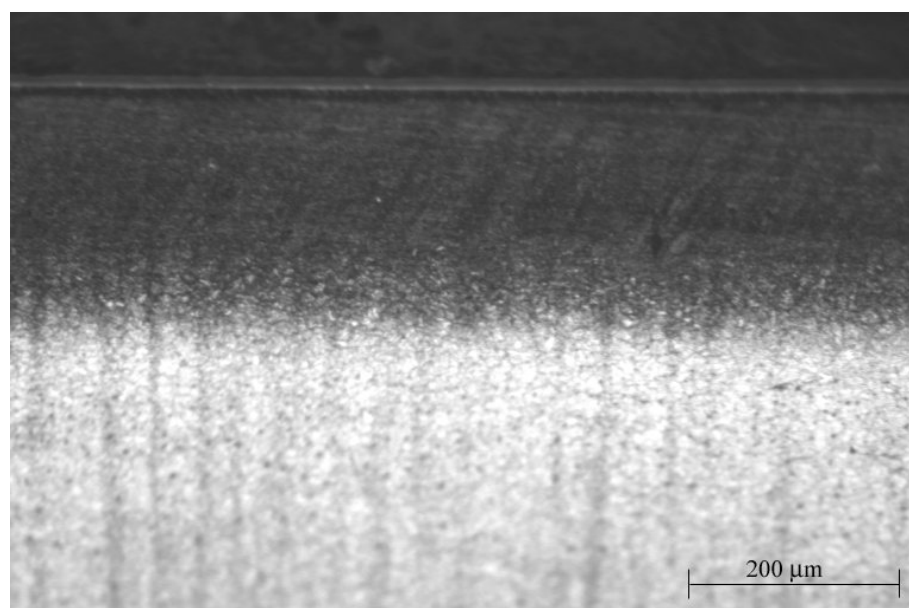


Figura 65 - Amostra 30/8. Escala: 200µm.



Figura 66 – Amostra 30/8. Escala: 20μm

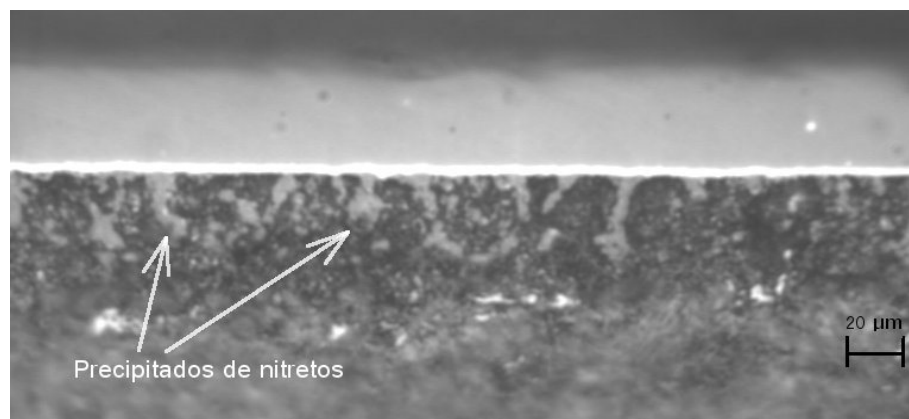


Figura 67 – Amostra 30/8. Escala: 20μm

Na figura 68 é possível observar que abaixo do filme (cuja espessura é de 8,66μm) há uma fina camada de TiN, depositada para que haja uma melhor ligação entre o filme de TiAlN e o substrato. Esta camada foi depositada pela empresa Balzers durante a confecção da amostra. Na figura 69 mostra-se novamente que o filme de TiAlN é denso e compacto.

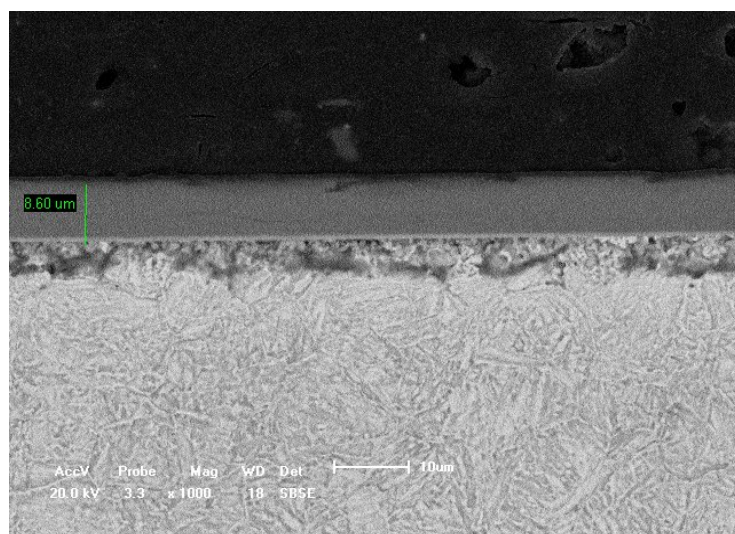


Figura 68 – Microscopia de MEV, Amostra 30/8. Aumento: 1000x/20μm.

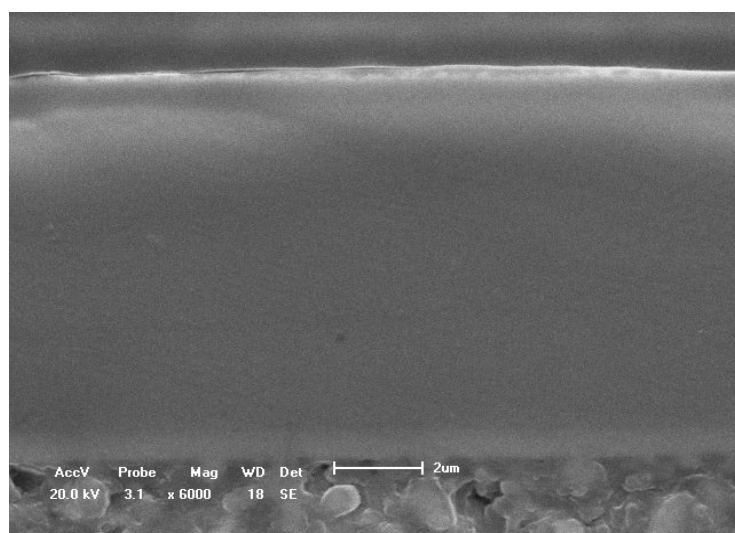


Figura 69 – Microscopia de MEV, Amostra 30/8. Aumento: 6000x/2μm.

As figuras 70 e 71 mostram com auxílio de microscópio o filme de TiAlN com composição 60/8. Observa-se a presença de camada de compostos, visivelmente observada por precipitados de nitretos. Nas figuras 72 e 73 a região mais escura próxima ao filme indica a presença da camada branca. Entretanto, ressalva-se que a difração de raio-X da camada nitretada de 60μm não apresentou nitidamente os picos de Fe_2N e Fe_4N .

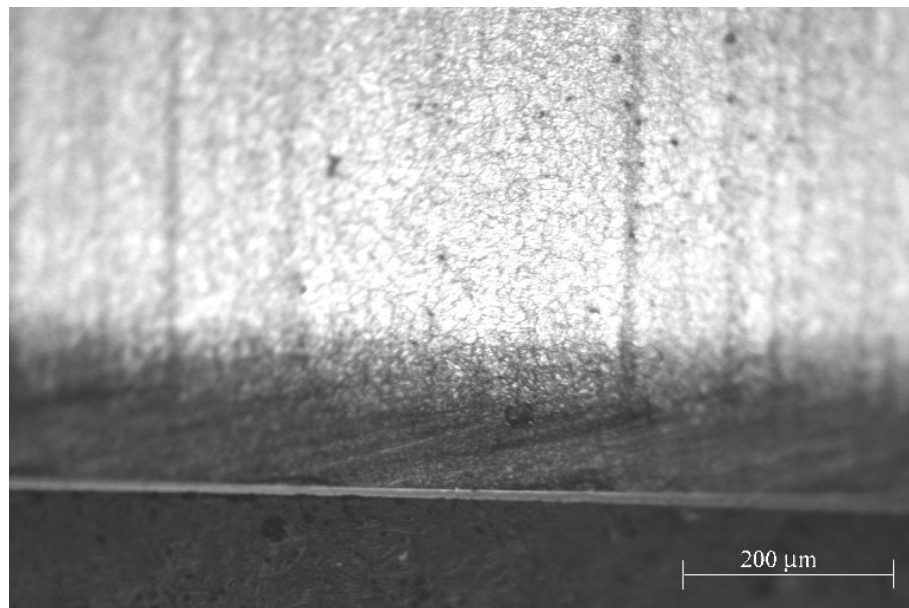


Figura 70 – Amostra 60/8. Escala: 200μm

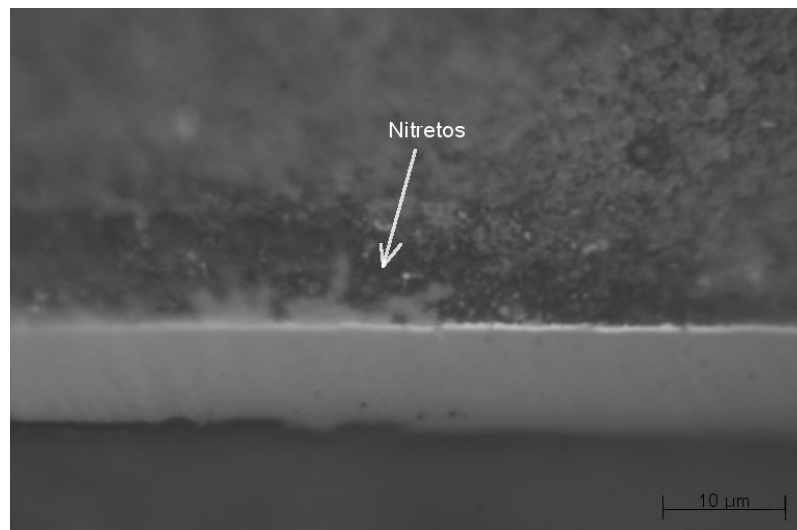


Figura 71 – Amostra 60/8. Escala: 10μm

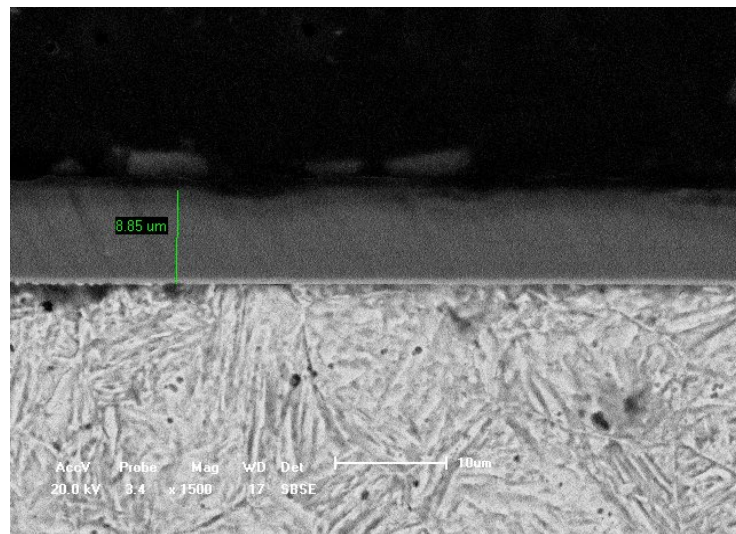


Figura 72 – Microscopia de MEV, Amostra 60/8. Aumento: 1500x/10μm.

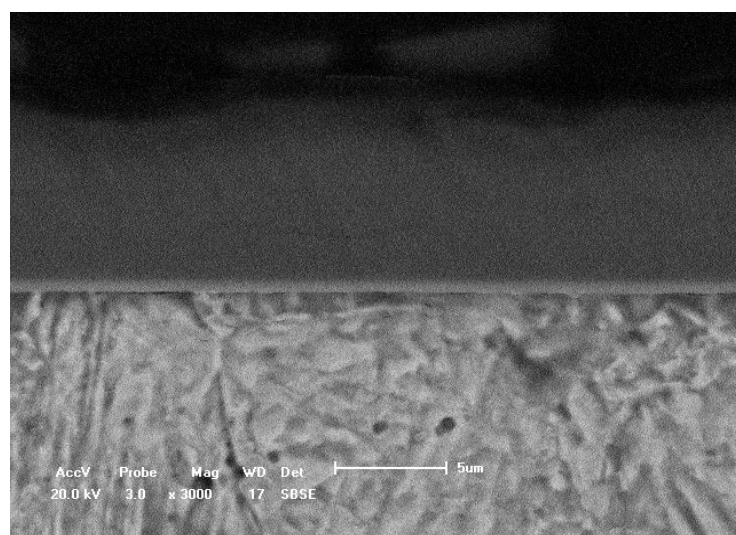


Figura 73 – Microscopia de MEV, Amostra 60/8. Aumento: 3000x/5μm.

As figuras 74 a 78 são da amostra 90/8. Houve a precipitação de diferentes tipos de nitretos. Na figura 77 é possível notar o filme de TiAlN (com espessura de 9,43μm) e a camada de TiN (com espessura de 694nm) logo abaixo.

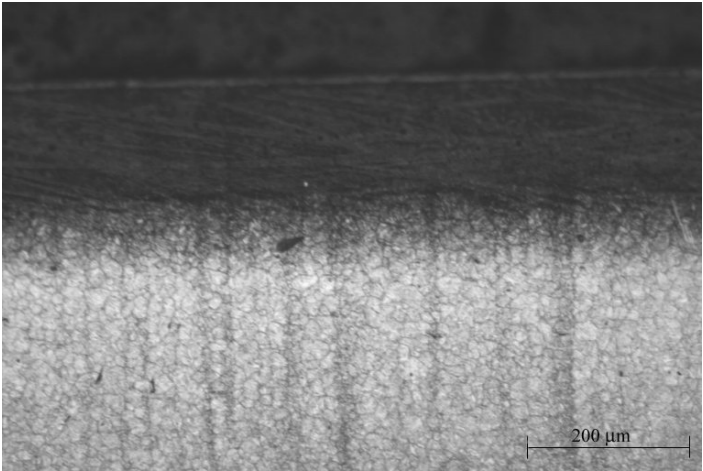


Figura 74 – Amostra 90/8. Escala: 200µm

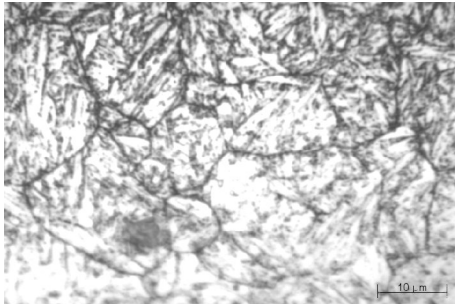
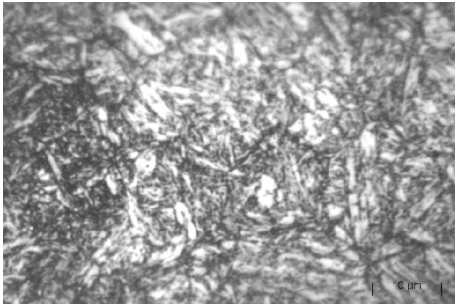


Figura 75 – Amostra 90/8- Substrato. Escala: 10µm

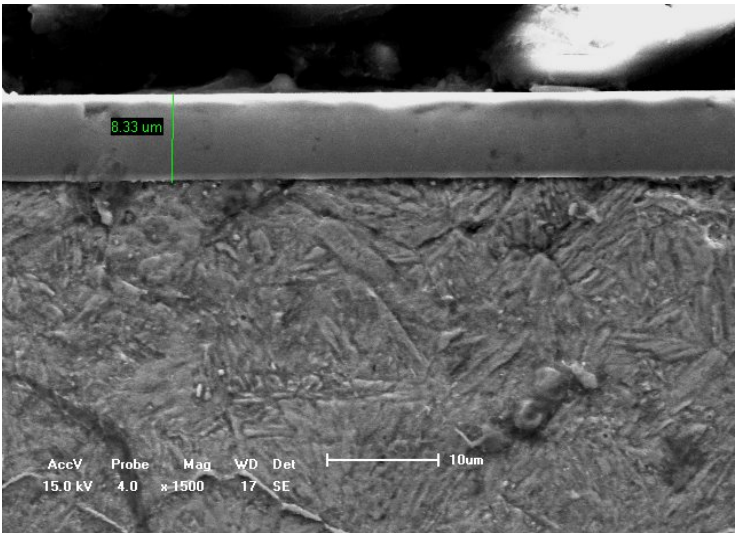


Figura 76 – Microscopia de MEV, Amostra 90/8. Aumento: 1500x/10µm.

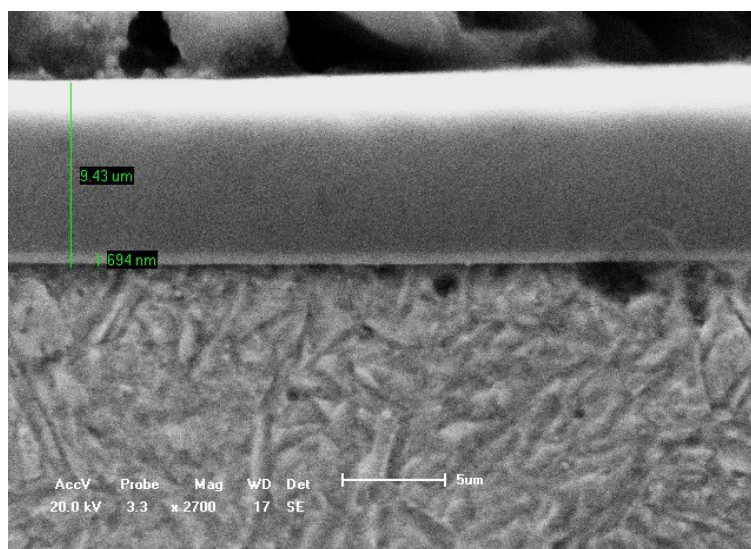


Figura 77 – Microscopia de MEV, Amostra 90/8. Aumento: 2700x/5μm.

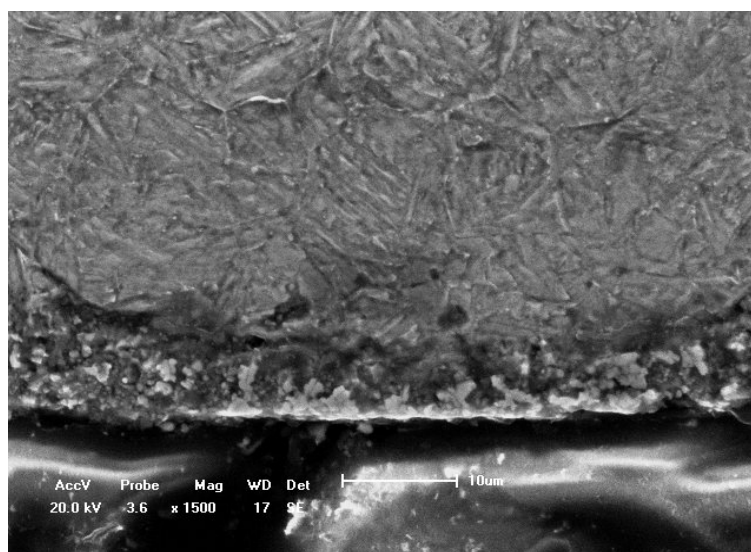


Figura 78 – Microscopia de MEV, Amostra 90/8. Aumento: 1500x/10μm.

4.7. NANOINDENTAÇÃO

Nas tabelas 16 e 17 são mostrados os valores de nanodureza e módulo de elasticidade nas amostras revestidas com 3,5 e 8μm. A profundidade de penetração usada foi 800nm-1μm.

Tabela 16 - Valores de nanodureza e módulo nas amostras revestidas com TiAlN com 3,5µm de espessura.

TiAlN 3.5µm	Camada nitretada	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
	30µm	539,19	33,97
	60µm	515,819	34,536
	90µm	403,221	28,614

Tabela 17 - Valores de nanodureza e módulo nas amostras revestidas com TiAlN com 8µm de espessura

TiAlN - 8µm	Camada nitretada	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
	30µm	561,538	37,105
	60µm	570,509	35,170
	90µm	511,545	32,955

Uma possível explicação para o decréscimo da nanodureza observada no gráfico da figura 79 é a variação da aderência do revestimento duplex em função do tempo de nitretação gasosa. A aderência da camada nitretada é prejudicada com o aumento do tempo de nitretação devido ao amolecimento superficial do substrato e, para tempos ainda mais longos, pela presença da camada branca. Quanto maior a camada nitretada mais tempo foi necessária para que a camada fosse formada.

Uma hipótese é que nas amostras cujo filme possui espessura de 8µm a tensão residual é maior do que nas amostras cujo filme possui espessura de 3,5µm. A tensão residual nas camadas maiores pode ser mais bem distribuída. Uma suposição que pode ser mencionada é que quanto maior a zona de transição maior é a área para que haja sustentação, a zona sendo mais espessa pode propiciar maior relaxação das tensões ocasionando menor dureza.

LEE, 2004 afirma em seu trabalho que maiores valores de dureza no filme representam maior resistência ao desgaste, sendo portanto desejável.

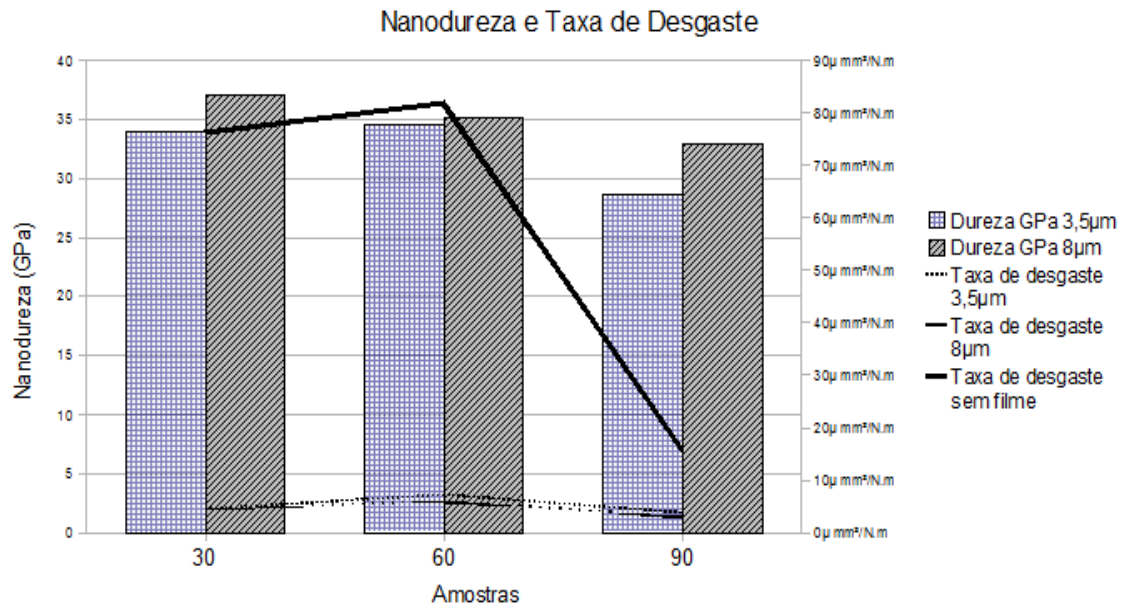


Figura 79 – Nanodureza em função da espessura da camada revestida

No gráfico da figura 80 estão representados os módulos de elasticidade das amostras, onde foram obtidos valores bastante próximos para as amostras 30/3,5, 30/8, 60/3,5 e 60/8.

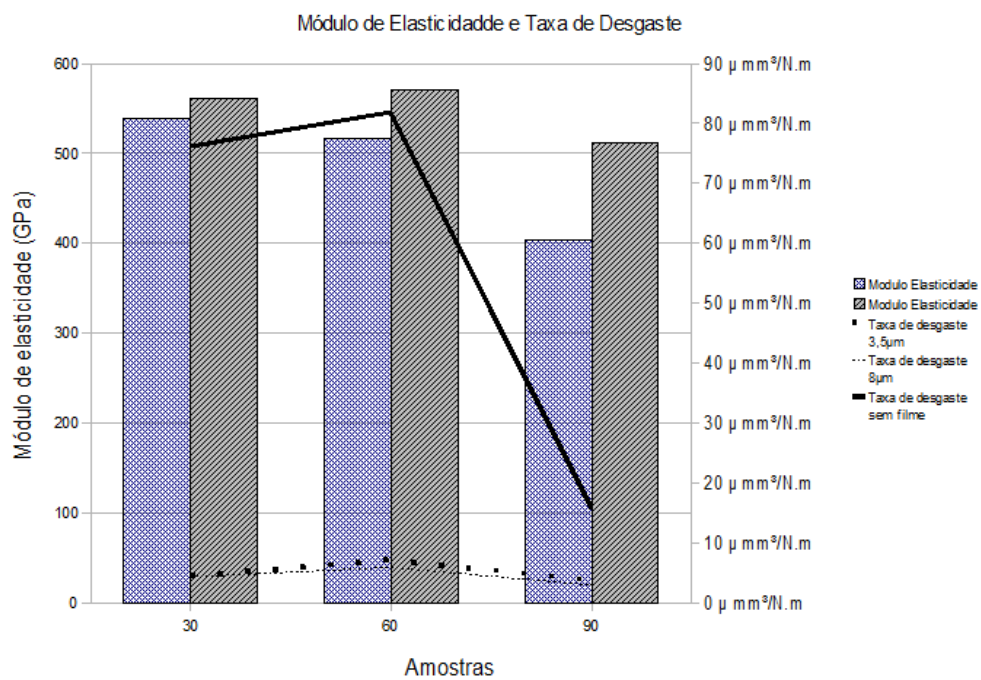


Figura 80 – Módulo de elasticidade e taxa de desgaste

4.8 SEM (*Scanning Electron Microscope- Field Emission Scanning*)

A análise de SEM foi realizada com a amostra revestida com TiAlN com espessura de $8\mu\text{m}$ e nitretada com espessura de $30\mu\text{m}$.

Baseando-se na literatura e analisando as imagens obtidas por EDS e por MEV com o filme de TiAlN, em estudo, conclui-se o filme estudado é monocamada (*monolayer*).

Observa-se que houve uma delaminação na amostra de revestida com TiAlN 30/8, evidenciado na figura 85.

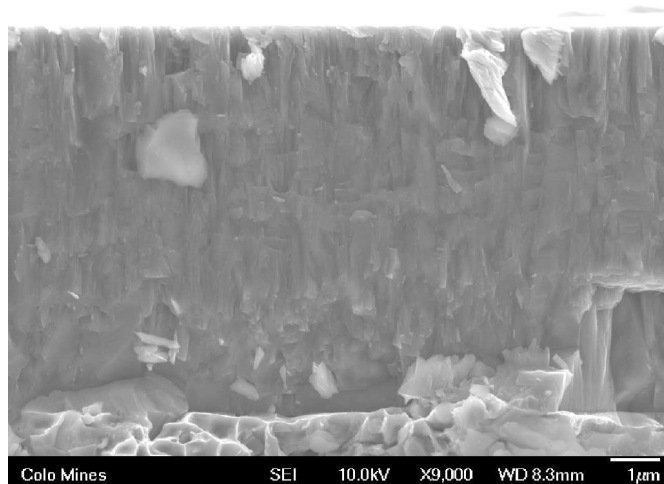


Figura 81 – Amostra 30/8. Aumento 9000x

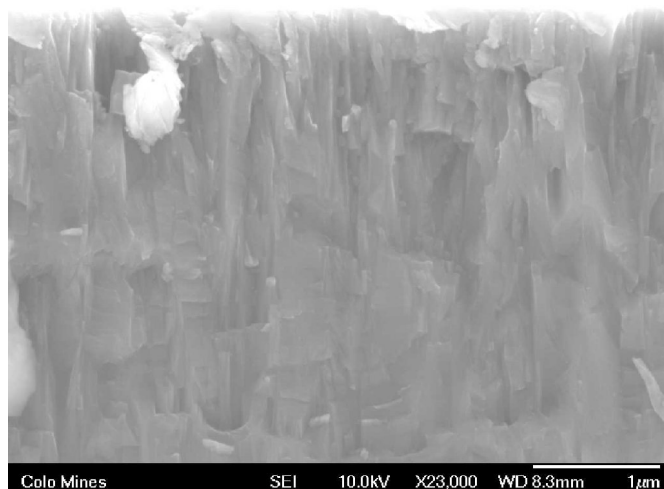


Figura 82 – Amostra 30/8. Aumento 23000x

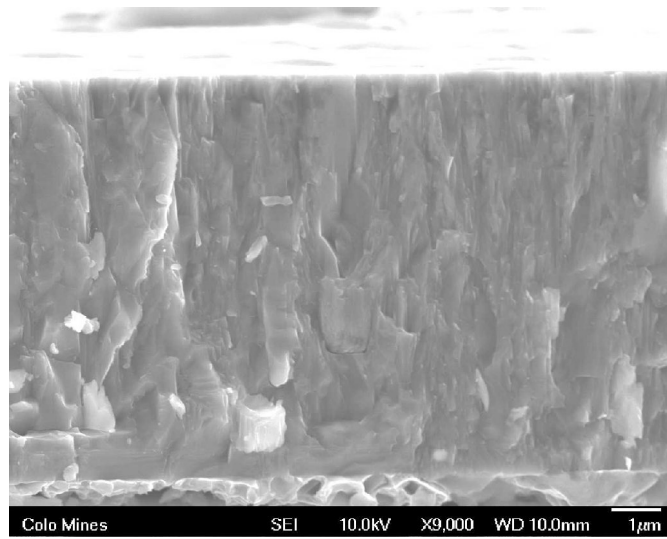


Figura 83 – Amostra 30/8. Aumento de 9000x

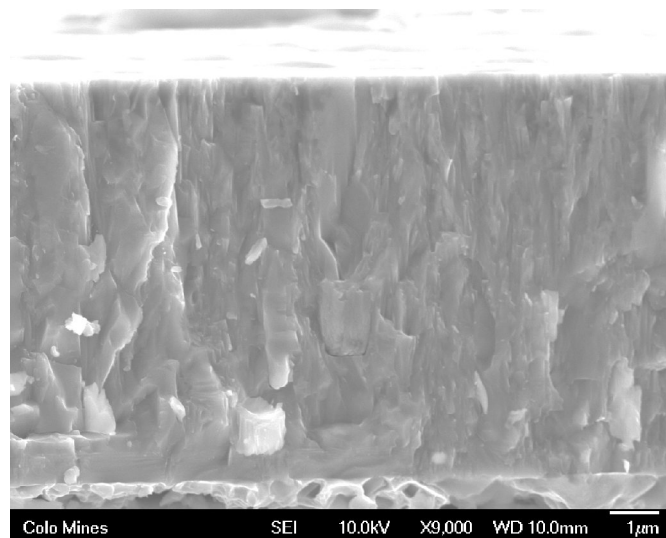


Figura 84 - Amostra 30/8. Aumento de 9000x

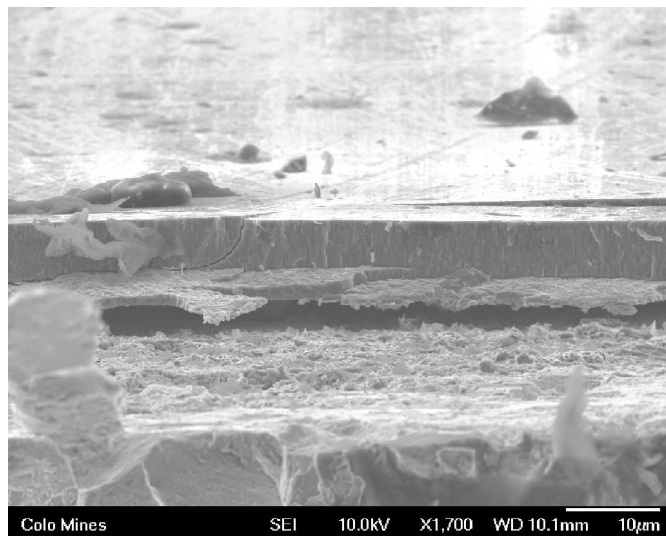


Figura 85 – Amostra 30/8. Aumento de 1700x

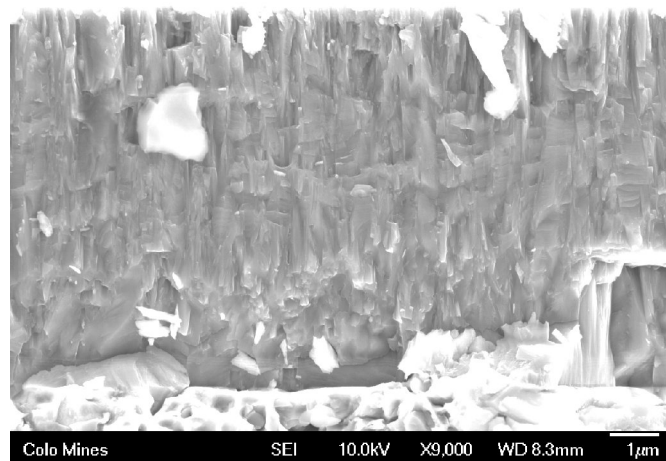


Figura 86 – Amostra 30/8. Aumento de 9000x

5 CONCLUSÃO

Após a realização desse trabalho foi possível a obtenção de algumas conclusões importantes com relação a proposta apresentada – Tratamento duplex com três diferentes camada nitretadas: 30, 60 e 90 μ m e revestida com filme de nitreto de titânio alumínio - TiAlN com duas camadas revestidas: 3,5 e 8 μ m.

- Nas amostras nitretadas com processo de nitretação gasosa foi possível a identificação de camada de compostos, observadas nos difratogramas das amostras de 30, 60 e 90 μ m e nas análises de Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Com relação à análise de microdureza, observou-se que os maiores valores das camadas nitretadas foram de 60 e 90 μ m e em seguida 30 μ m. Quanto maior o tempo de nitretação, maior é a camada de compostos, e consequentemente maior é a dureza da região analisada.
- Da análise de EDS constatou-se que a fórmula estequiométrica do filme era de $Ti_{0,7}Al_{0,3}N$, ou seja, em linhas gerais, o filme era composto de 70% de titânio e 30% de alumínio.
- Com relação à taxa de desgaste não se observou diferenças com os filmes de 3,5 e 8 μ m, entretanto a deposição do revestimento diminui a taxa de desgaste
- Das imagens de MEV, SEM e microscopia verificou-se que o filme de TiAlN depositado nas amostras apresentou-se como um filme denso, compacto e monocamada.
- Houve a formação da camada branca e a observação de diferentes precipitados de nitretos para todas as amostras analisadas.

- A análise de nanodureza mostrou a variação da aderência do revestimento duplex em função do tempo de nitretação gasosa. Os valores de 8 μ m de camada revestida foram maiores em relação aos valores de 3,5 μ m. Provavelmente houve o fator da tensão residual presente influenciando nos resultados dessa análise.

6 SUGESTÕES

- Realizar novos testes de caracterização de filmes utilizando-se outros revestimentos como TiN, TiCN;
- Estudar a influência da fadiga térmica nas amostras de aço AISI H13 simulando-se um equipamento com ciclo de aquecimento e resfriamento;
- Estudar os parâmetros de nitretação e otimizar o processo para que seja minimizada a formação da camada branca;
- Estudar o comportamento da camada duplex realizada com nitretação por plasma em termos de adesão e fadiga térmica;
- Verificar a influência da tensão residual nessa mesma linha de pesquisa.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABISSET, S. et al, **"Gas and plasma nitriding pre treatments of steel substrates before CVD growth of hard refractory coatings"**. Thin Solid Films. v.315. p. 179-185. 1998.

ALVES JR., C. "Tratamento e revestimentos de superfícies". Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS, **ASM Handbook**, v. 4: Heat Treating. 10.ed. 1991.

ASTM/D907-70 "Adhesion or cohesive strength of flame – sprayed coatings" Philadelphia, PA, 1970.

BJÖRK, T. et al, **"Physical vapour deposition duplex coatings for aluminium extrusion dies"**. Wear. v. 225-229. p. 1123-1130. 1999.

BRAGA, D., DIAS, J.P., CAVALEIRO, A. **"Duplex treatment: W-Ti-N sputtered coatings on pre-nitred low and high alloy steels"**. Surface and Coating Technology, v. 200, p. 4861-4869, 2006.

CASTANHO, J.M., VIEIRA, M.T., **"Effect of ductile layers in mechanical behavior of TiAlN thin coatings"**. Journal of Materials Processing Technology, v. 143-144, p. 3520357, 2003.

ÇETIN, A., TEK, Z., ÖZTARHAN, Z., ARTUÇ, N., **"A comparative study of single duplex treatment of martensitic AISI 420 steel using plasma nitriding and plasma nitriding-plus-nitrogen ion implantation techniques"** Surface and Coating Technology, 2007.

CHIAVERINI, V. **"Aços e Ferros Fundidos"**, Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 5.ed., 1987, p. 117-142.

CHIAVERINI, V. **"Tratamentos Térmicos de Ligas Ferrosas"** Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 2.ed., 1987, p. 99-131.

CLAYTON, D.B.; SACH, K. – Heat Treatment 76, The Metals Society, 1976.

COSTA, E. M., Aula sobre deformação plástica, proferida na PUC-RS, 2006.

CZELUSNIAK, A., MORAWSKI, C.D., LILIENTAL, W.K. **"Automatic Nitriding Potential Control in gas Nitriding, International Heat Treating"** Conference, EUA, 1994.

DASHFIELD, D. A. **"Nitriding: Some Problems and their Solutions"**, Heat Treatment 73, The Metals Society, December, 1973.

DINGREMONT, N., BERGMANN, E., COLLINGTON, P. **"Application of duplex coatings for metal injection mouldings"**. Surface and Coating Technology. v. 72, p. 157-162, 1995.

FERREIRA, G.E.F., "Avaliação da resistência à fadiga térmica do aço H13 nitretado pelos processos gasoso e por plasma" Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

GENEL, K. DEMIRKOL, M. **"A method to predict effective case depth in iron nitrided steels"**. Surface and Coating Technology. 2004.

GILDER, W. D.; et al. Basic coverage of conventional process In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp Source book on nitriding, Metals Park, 1977. p.107-21.

HÉAU, C., FILLIT, R.Y., VAUX, F. PASCARETTI, F. "Study of thermal stability of some hard nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering". Surface and Coating Technology. v. 120-121. p. 200-205, 1999.

HOLMBERG, K., MATTHEWS, A. **"Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering"**. London, D. Dowson, 1994.

KAISER, O., **"PVD – Beschichtungen schützen Werkzeug und Schmelze"**, Kunststoffe, vol 85, 1995, p. 898-904.

KAKAS, D., SKORIC, B., GREDIC, T. **"Influence of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of steel with subsequent PVD surface treatments"**, Thin Solid Films. v. 317. p. 486-489, 1998.

KARAMIS, M. B. **"An Investigation of the Properties and Wear Behavior of Plasma Nitred Hot Working Steel (H13), Wear"**, Vol.150, p.331-342, 1991.

KUTSCHEJ, K. MAYRHOFER, P.H., KATHREIN, M., POLCIK, P., MITTERER, C. **"A new low-friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications"**. Surface and Coating Technology. v. 188-189, p.358-363, 2004.

KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. Nitriding of steels - an overview. In: GUPTON, P.S.,ed. **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, 1986. p. 127-33.

LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H.J., "Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures". Surface and Coating Technology. v.116-119. p.205-211. 1999

LERCHE, W.; et al. **"Freiberger Forschungshefte"**, 1976, vol. 185, p.1.

LECIS, N., VECCHIA, G.M., BONIARDI, M., ERRICO, F., **"Fatigue behavior of duplex-treated samples coated with Cr(C,N) film"**. Surface and Coating Technology. v.201, p. 2335-2340, 2006.

LEE, S.Y. **"Mechanical properties of TiN_x/Cr_{1-x}N thin films on plasma nitriding-assisted AISI H13 steel"**. Surface and Coating Technology. v. 193. p.55-59. 2005.

LEE, S.Y., KIM, S.D., HONG, Y.S., **"Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of Electro Hydrostatic Actuator pump parts"**. Surface and Coating Technology. v. 193. p. 266-271. 2005.

LIGHTFOOT, B.J., JACK, D.H., **"Kinetics of nitriding with and without white layer formation"** The Metals Society. p. 248-254, 1973.

LUGSCHEIDER, E., BARIMANI, C., GUERREIRO, S., BOBZIN, K. **"Corrosion tests of PVD coatings with die lubricant used for Al high-pressure die-casting dies"** Surface and Coating Technology, v. 108-109, p.409-412, 1998.

MA, S., XU, K., JIE, W., **"Plasma nitrided and TiCN coated AISI H13 steel by pulsed dc PECVD and its application for hot-working dies"**. Surface and Coating Technology. v. 191. p. 201-205. 2003.

MA, L.W., CAIRNEY, J.M., HOFFMAN, M.J., MUNROE, P.R., **"Deformation and fracture of TiN and TiAlN coatings on a steel substrate during nanoindentation"**. Surface and Coating Technology. v. 200. p. 3518-3526, 2006.

MA, L.W., CAIRNEY, J.M., HOFFMAN, M.J., MUNROE, P.R., **"Deformation mechanisms operating during nanoindentation of TiN coatings on steel substrates"**. Surface and Coating Technology. v. 192. p. 11-18. 2005.

MA, S., LI, Y., XU, K., **"The composite of nitrided steel of H13 and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding"**. Surface and Coating Technology. v. 137. p. 116-121. 2003.

MATTOX, D.M., **"Ion plating: past, present and future"**. Surface and Coating Technology, v.133-134. p. 517-521.

MATTOX, D. **"Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings"** Surface and Coating Technology 81. p. 8-16. 1996.

MAYHOFER, P.H., HOVSEPIAN, P.Eh, MITTERER, C., MÜNZ, W. **"Calorimetric evidence for frictional self-adaptation of TiAlN/VN superlattice coatings"**. Surface and Coating Technology. v. 177-178, p. 341-347, 2004.

NAVINSEK, B. PANJAN, P. URANKAR, I. CVAHTE, P. GORENJAK, F. **"Improvement of hot-working processes with PVD coatings and duplex treatment"** Surface and Coating Technology, v. 142-144. p. 1148-1154, 2001.

OHRING, M. "The materials science of thin films "Academic press. Harcourt Brace and Company Publishers. p.704. San Diego CA 1992.

PINEDO, C.E.; HUCHEL, U. **"Utilização de Nitretação por Plasma em Ferramentais de Forjamento"**, XV Seminário Nacional de Forjamento, Porto Alegre: 1995.

PODGORNIK, B. **"Coated machine elements – friction or reality?"** Surface and Coating Technology, 146-147. p. 318-323, 2001.

PERSSON, A., HOGMARK, S., BERGSTRÖM, J., **"Thermal fatigue cracking of surface engineered hot work tool steels"**. Surface and Coating Technology. v. 191, p.216-227, 2005.

PYE, D. **"Practical nitriding and Ferritic Nitrocarburizing"**. ASM International Materials Park, Ohio, 2003.

ROCHA, A.S. **"Estudo da Nitretação Iônica Aplicada aos Aços Rápidos"**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

ROCHA, A. S.; JUNIOR, M.W.; ANTÔNIO, C.A.V.; STROHAECKER, T.R. **"Nitretação a plasma de Aços Ferramentas"**, 2º Congresso Internacional de tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo: 1997.

RIBEIRO, J.D. **"Avaliação do Aço para Trabalho a Quente H13 Propriedades Mecânicas e Fadiga Térmica"**, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 1998.

SALAS, O., KEARNS, K., CARRERA, S. MOORE, J.J., **"Tribological behavior of candidate coatings for Al die castings dies"**. Surface and Coating Technology. v. 172, p. 117-127, 2003.

SANTOS, C.A. ; BAUMVOL, I.J.R. O aço tratado. **Ciência Hoje**, v. 5, n. 26, p. 73-6, 1986.

SANTOS, C.A. **Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços - carbono implantados com nitrogênio**. Porto Alegre, 1987. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande. do Sul.

SARTORI, C.H., ANDRADE, C.M., "Processo OXY – Um novo tratamento superficial para **ferramentas de fundição sob pressão de alumínio**" 59.ed. Congresso Anual ABM. São Paulo: 2004.

SOARES, M. A. 2000. Artigo disponível em <http://www.msps.eng.br/>, acesso em 12 de julho de 2007.

STARLING, C.M.D. BRANCO, J.R.T. **"Thermal fatigue of hot work tool steel with hard coatings"**. Thin Solid Flms, v. 308-309. p. 436-442, 1997.

SUSKI, C. A., **"Estudo do efeito de tratamentos e revestimentos superficiais no desgaste de ferramentas de conformação mecânica a frio"**. Dissertação para obtenção de mestrado pela Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

TATSCH P. J. **"Deposição de filmes finos"**, 2002

TAVARES, J. M. T. **"Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em**

multicamadas de tialn/mo". Tese para obtenção do título de doutor pela Universidade do Minho, Portugal, 2002

THELMING, K.E. – Steel and its Heat Treatment, Butterworth, 1984, 2^a edição.

THORNTON, J.A., **"High rate thick film growth"** Annual Review of material science, v.7, 1997.

TOTTEN, G.;HOWES, M. – Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker Inc., 1997, 1^a edição.

TORRES, D. RICARDO, **Efeitos da Modificação da Superfície na Adesão de Filmes Fino em Substratos de Metal Duro e Aço H13**, 2005.

TSCHIPTCHIN, A.P., **"Relação estrutura-propriedades em recobrimentos duros"**. Caderno técnico. Metalurgia e materiais. Abril, 2004.

WEBER, F.-R., FONTAINE, F., SCHEIB, M., BOCK, W. **"Cathodic arc evaporation of (Ti,Al)N coatings and (Ti,Al)N/TiN multilayer-coatings – correlation between lifetime of coated cutting tools, structural and mechanical film properties"**. Surface and Coating Technology, v. 177-178, p. 227-232, 2004.

YLBAS, B. S., NILZAM, S. M. **"Wear behavior of TiN coated AISI H11 and AISI M7 twist drills prior to plasma nitriding"**. Journal of Materials Processing Technology. v. 105. p. 352-358, 2000.

YOSHIDA, S.**"Recomendações para Aumento da Vida útil em Ferramentas para Fundição sob Pressão de Alumínio"**, 53º Congresso da ABM, São Paulo, 1997.

YOUNG, W **"Why die casting die fail"** Transactions of the tenth international die casting congress, Society and Die Cast Engineers; 1979.

YOUNG, W. **"Die casting die failure and its prevention"** Precision metal, march 1979.

YU, M. Shivpuri Y., Rapp, R.A. **"Effects of Molten Aluminium on H13 Dies and Coatings"**. Journal of Materials Engineering and Performance, 1995.

ZUKERMAN, I. et al, **"Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrated PH15-5 steel"** Surface and Coating Technology, v. 201, p. 6171-6175, 2007.

8 REFERÊNCIAS PESQUISADAS

AYOUB, M.M., MITAL, A. *Manual Materials Handling*, Taylor Francis, London, 1989.

BATISTA, J.C.A., GODOY, C., MATTHEWS, A., **"Impact testing of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and Cr-N PVD coatings"**. *Surface and Coating Technology*. v. 163-164, p. 353-361, 2003.

BELL, T.; LOH, N.L. **"The fatigue Characteristics of Plasma Nitrided Three Pct Cr-Mo Steel"**, *Journal of Heat Treatment*, ASM, vol 2, n° 3, 1982.

BUJAK, J., WALKWICZ, J., KUSINSKI, J., **"Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process"**. *Surface and Coating Technology*. v. 180-181, p.150-157, 2004.

BUSHAN, B. GUPTA, B.K., **"Materials, coatings and surface treatments – handbook of tribology"**. New York. Mc Graw Hill, 1991.

CHENG-HSUN HSU, JUNG-KAI LU, RUNG-JIE TSAI, **"Characteristics of duplex on austempered ductile iron substrates"**. *Surface and Coating Technology*, v.200, p. 5725-5732, 2006.

CHENG-HSUN HSU, JUNG-KAI LU, RUNG-JIE TSAI, **"Characteristics of duplex surface coatings on austempered ductile iron substrates"**. *Surface and Coating Technology*, 2005.

CHOU, W.J., YU, G., HUANG, J.H., **"Effect of heat treatment on the structure and properties of ion-plated TiN films"**. *Surface and Coating Technology*. v.168.p.43-50. 2003.

COLPAERT, H. **"Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns"**. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2.ed., 1987, p. 289-298.

COOKE, K.E., YANG, S., SELCUK, C., KENNEDY, A., TEER, D.G., BEALE, D. **"Development of duplex nitreded and closed field unbalanced magnetron sputter ion plated CrTiAlN-based coatings for H13 aluminium extrusion dies"**. *Surface and Coating Technology*. v. 188-189, p.697-702, 2004.

DIETER, G.E. **"Metalurgia Mecânica"**, Guanabara Dois, 2ª edição, 1989.

FOX-RABINOVICH, G.S et al **"Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings"**. *Surface and Coating Technology*. v.200, p. 5738-5742, 2006.

FOX-RABINOVICH, G.S., YAMOMOTO, K., VELDHUIS, S.C., KOVALEV, A.I., DOSBAEVA, G.K., **"Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions"** *Surface and Coating Technology*, 2005.

FRANCO JR, A.R. **“Obtenção de revestimentos duplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13”**. Tese apresentada a Universidade de São Paulo, São Paulo: 2003.

FROEHLICH, A. R. **“Tratamento superficial Duplex com TiN e CrN de aços ferramentas da classe AISI H13 para matrizes de injeção de ligas de alumínio”**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2003.

HAINSWORTH, S.V., SOH, W.C., **“The effect of the substrate on the mechanical properties of TiN coatings”**. Surface and Coating Technology. v. 163-164. p. 515-520. 2003.

HEIDSIECK, H. **“Status of vacuum and plasma technology”**. Surface and Coating Technology, v. 112, p. 324-338, 1999.

HOCK, K. SPIES, H.J, LARISH, B. LEONHARDT, G. BUCKEN, B. **“Wear resistance of prenitreted hardcoat steels for tools and machine components”** Surface and Coatings Technology, v.88: 1996.

HOY, R., KAMMINGA, J.D., JANSSEN, G.C.A.M., **“Scratch resistance of CrN coatings on nitrided steel”**. Surface and Coating Technology. v. 200. p. 3856-3860, 2006.

ICHIMURA, H., ISHII, Y, RODRIGO, A. **“Hardness analysis of duplex coating”**, Surface and Coating Technology, v. 169-170, p.735-738, 2003.

JUNIOR, A R.F.; JUNIOR, C.A.; CASTELETTI, L.C.; RODRIGUES, J.A **“Nitretação iônica do Aço AISI H13 Aplicando-se a Técnica do Plasma Pulsado”**, 2º Congresso Internacional de tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1997.

KAPPAGANTHU, S.R., SUN, Y. **“Influence of sputter deposition conditions on phase evolution in nitrogen-doped stainless steel films”**. Surface and Coating Technology. 2004.

KLIMEK, K.S., AHN, H., SEEBACH, I. WANG, M. RIE, K., **“Duplex process applied for die-casting and forging tools”**. Surface and Coating Technology. v.174-175, p. 677-680, 2003.

KULAKOWSKA-PAWLAK, B., ZYRNICKI, W., WALKOWICZ, J., SMOLIK, J., **“Optical emission diagnostics of cathodic arc plasmas used for deposition of TiN and Ti(C,N) coatings”**. Surface and Coating Technology. v. 180-181, p.401-406, 2004.

LACKNER, J.M., WALDHAUSER, W., EBNER, R. **“Large-area high-rate pulsed laser deposition of smooth TiC_xN_{1-x} coatings at room temperature-mechanical and tribological properties”**. Surface and Coating Technology. v. 188-189, p.519-524, 2004.

MANSON, S.S. **“Thermal stress in low – cycle fatigue”**. Mc Graw Hill, New York, 1996.

MOLINARI, A.; PELLIZZARI, M.; STARAFFILIN, G.; PIROVANO, M. **“Corrosion behavior of surface treated AISI H11 hot work tool steel in molten aluminium alloy”**. Surface and Coating Technology: 2000.

MITTEMEIJER, E.J.; SLYCKE, J.T. **“Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburizing atmospheres”**, Surface Engineering, v.12, n.2, p.152-162, 1996.

MOLINARI, A.; PELLIZZARI, M.; STARAFFILIN, G.; PIROVANO, M. **“Corrosion behavior of surface treated AISI H11 hot work tool steel in molten aluminium alloy”**. Surface and Coating Technology: 2000.

O'BRIEN, J.M. **“Plasma Nitriding”**, O'Brien & Associates, vol. 2, 10ª edição, p.420-424.

PESSIN, M. A **“Caracterização de Camadas Nitretadas a Plasma em Aço ABNT 1045 com a Aplicação de uma Fonte de Potência Pulsada”** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SAKAMOTO, Y., TAKAYA, M., ISHII, Y., IGARASHI, S., **“Surface modified tool fabricated by radical nitriding”**. Surface and Coating Technology. v. 142-144. p. 152-155. 2001.

SCHÖNJAHN, C. BAMFRD, M. DONOHUE, L.A. LEWIS, D.B. FORDER, S. MENZ, W.-D. **“The influence between TiAlN hard coatings and steel substrates generated by high energetic Cr⁺ bombardment”**. Surface and Coating Technology, v. 125, p. 66-70, 2000.

STOIBER, M. et al, **“Plasma-assisted pre-treatment for PACVD TiN coatings on tool steel”**. Surface and Coating Technology. v. 174-175, p. 687-693, 2003.

TSUJIKAWA, M., YOSHIDA, D., YAMAUCHI, N., UEDA, N., SONE, T. TANAKA, S., **“Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding”**. Surface and Coating Technology. v. 200, p. 507-511, 2005.

YANG, Q., SEO, D.Y., ZHAO, L.R., ZENG, X.T., **“Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings”**. Surface and Coating Technology. v. 188-189, p.168-173, 2004.

YOON, S.Y., YOON, S.Y., CHUNG, W., KIM, K.H., **“Impact-wear behavior of TiN and Ti-Al-N coatings on AISI D2 steel and WC-Co substrates”**. Surface and Coating Technology. v.177-178. p. 645-650. 2004.

ZHANG, S., SUN, D., FU, Y., DU, H., **“Toughness measurement of thin films: a critical review”**. Surface and Coating Technology. v. 198. p. 74-84. 2005.

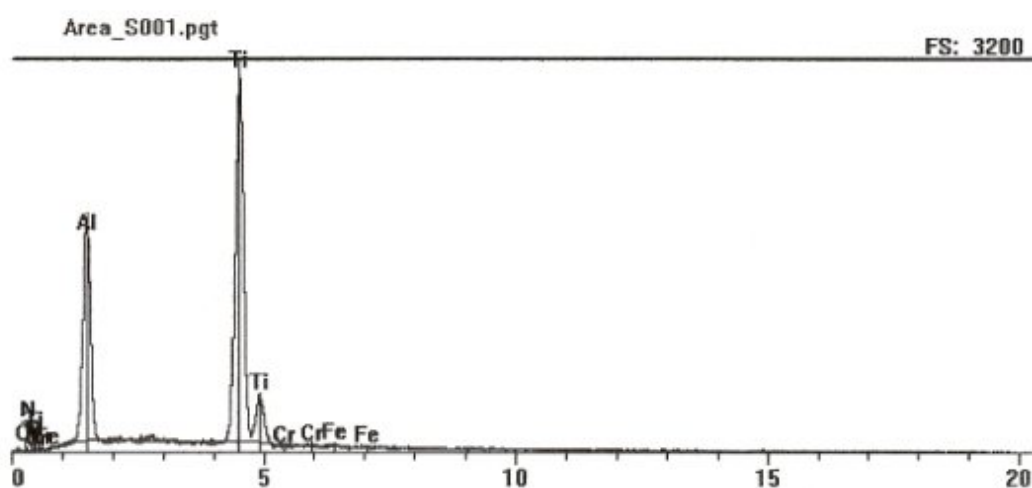
ZHOU, Z. et al, **“Oxidation behavior of nanoscale TiAlN/VN multilayer coatings”**. Surface and Coating Technology. v. 177-178. p. 198-203. 2004.

Anexo A

Gráficos da composição estequiométrica – EDS:

File: C:\PGT Data\agary\Area_S001.pgt
Collected: October 25, 2006 14:26:58

Live Time: 53.54 Count Rate: 3016 Dead Time: 44.85 %
Beam Voltage: 20.00 Beam Current: 2.00 Takeoff Angle: 30.00
Estimated 1.46
Density:



Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
O	KA1	0.523	0.0000	0.00	0.00	0.0	12.16
Al	KA1	1.487	0.1145	15.97	17.54	0.0	66.57
Ti	KA1	4.510	0.7603	62.25	38.50	0.0	43.40
N	KA1	0.392	0.1104	20.46	43.26	0.0	10.93
Fe	KA1	6.403	0.0148	1.32	0.70	0.0	1.28
Cr	KA1	5.414	0.0000	0.00	0.00	0.0	2.56
C	KA1	0.277	0.0000	0.00	0.00	0.0	77.03
Total			1.0000	100.00	100.00	0.0	6.91

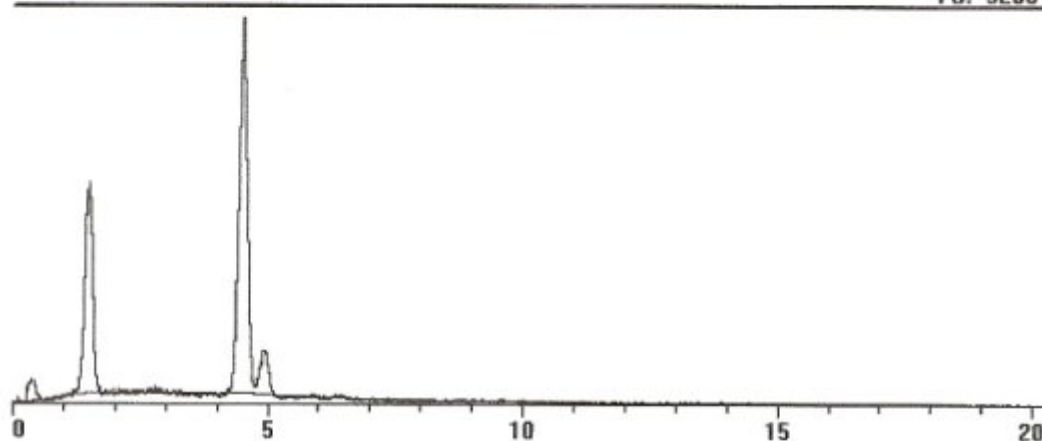
Picos dos elementos obtidos por EDS e relação da porcentagem atômica da amostra de
3,5µm-30µm

File: C:\PGT Data\lagary\Area_S001.pgt
 Collected: October 25, 2006 14:05:47

Live Time: 49.81 Count Rate: 3063 Dead Time: 44.45 %
 Beam Voltage: 20.00 Beam Current: 2.00 Takeoff Angle: 30.00
 Estimated Density: 2.05

Area_S001.pgt

FS: 3200



Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
O	KA1	0.523	0.0000	0.00	0.00	0.0	9.40
Al	KA1	1.487	0.1140	17.42	22.84	0.0	68.23
Ti	KA1	4.510	0.8287	72.04	53.19	0.0	41.44
N	KA1	0.392	0.0432	9.14	23.07	0.0	16.93
Fe	KA1	6.403	0.0090	0.87	0.55	0.0	0.91
Cr	KA1	5.414	0.0051	0.53	0.36	0.0	0.58
C	KA1	0.277	0.0000	0.00	0.00	0.0	99.97
Total			1.0000	100.00	100.00	0.0	6.70

Element	Line	Gross (cps)	BKG (cps)	Net (cps)	P:B Ratio
O	KA1	26.3	7.6	0.0	0.0
Al	KA1	557.5	36.3	143.4	3.9
Ti	KA1	1112.2	51.0	467.5	9.2
N	KA1	57.4	5.1	4.3	0.8
Fe	KA1	36.2	29.5	3.1	0.1
Cr	KA1	31.5	36.7	2.3	0.1
C	KA1	26.9	2.9	0.0	0.0

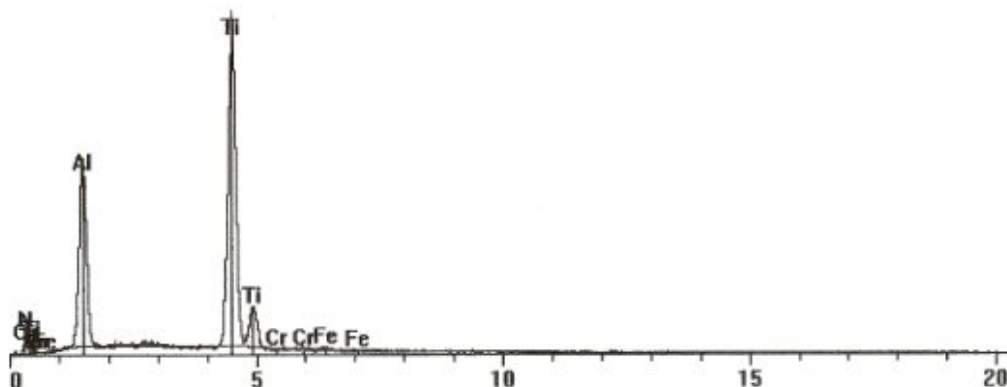
Picos dos elementos obtidos por EDS e relação da porcentagem atômica da amostra de
 3,5µm-60µm

File: C:\PGT Data\agary\Area_S001.pgt
 Collected: October 25, 2006 14:21:13

Live Time: 50.53 Count Rate: 2989 Dead Time: 43.59 %
 Beam Voltage: 20.00 Beam Current: 2.00 Takeoff Angle: 30.00
 Estimated 1.43
 Density:

Area_S001.pgt

FS: 3600



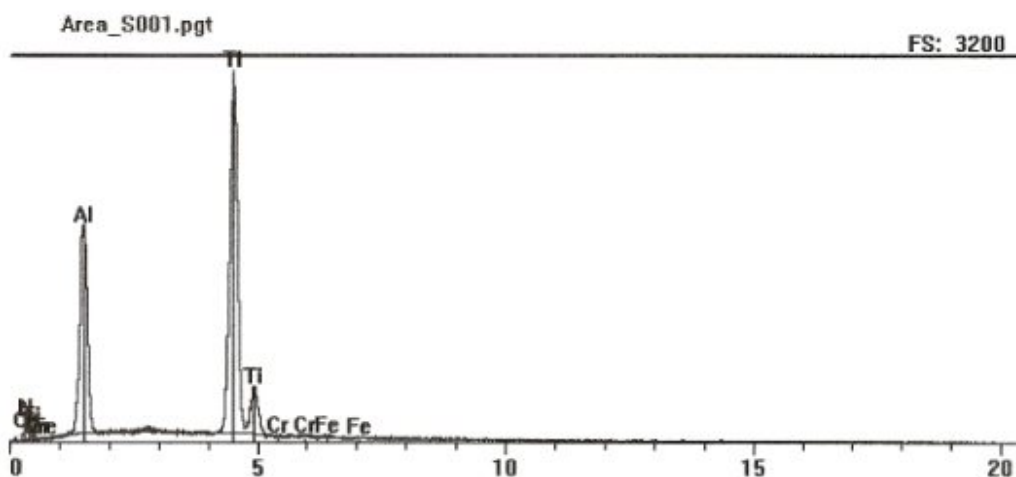
Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
O	KA1	0.523	0.0000	0.00	0.00	0.0	5.66
Al	KA1	1.487	0.0965	9.69	7.49	0.0	68.32
Ti	KA1	4.510	0.6832	43.81	19.07	0.0	36.84
N	KA1	0.392	0.1012	25.76	38.34	0.0	5.33
Fe	KA1	6.403	0.0097	0.67	0.25	0.0	1.00
Cr	KA1	5.414	0.0000	0.00	0.00	0.0	0.92
C	KA1	0.277	0.1094	20.08	34.86	0.0	58.40
Total			1.0000	100.00	100.00	0.0	6.35

Element	Line	Gross (cps)	BKG (cps)	Net (cps)	P:B Ratio
O	KA1	25.9	7.7	0.0	0.0
Al	KA1	549.4	35.3	164.7	4.7
Ti	KA1	1103.6	47.9	522.5	10.9
N	KA1	60.1	5.2	15.1	2.9
Fe	KA1	34.8	27.2	4.5	0.2
Cr	KA1	31.1	34.9	0.0	0.0
C	KA1	29.4	3.0	4.9	1.7

Picos dos elementos obtidos por EDS e relação da porcentagem atômica da amostra de
 3,5µm-90µm

File: C:\PGT Data\agary\Area_S001.pgt
 Collected: October 25, 2006 14:16:57

Live Time: 51.88 Count Rate: 2864 Dead Time: 42.61 %
 Beam Voltage: 20.00 Beam Current: 2.00 Takeoff Angle: 30.00
 Estimated 1.57
 Density:



Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
O	KA1	0.523	0.0000	0.00	0.00	0.0	8.87
~Al	KA1	1.487	0.1187	12.87	10.89	0.0	61.48
~Ti	KA1	4.510	0.7224	49.52	23.60	0.0	47.71
~N	KA1	0.392	0.0751	19.87	32.38	0.0	5.98
Fe	KA1	6.403	0.0040	0.30	0.12	0.0	2.07
Cr	KA1	5.414	0.0011	0.09	0.04	0.0	1.31
C	KA1	0.277	0.0786	17.34	32.96	0.0	46.49
Total			1.0000	100.00	100.00	0.0	6.39

Element	Line	Gross (cps)	BKG (cps)	Net (cps)	P:B Ratio
O	KA1	24.6	8.0	0.0	0.0
Al	KA1	535.4	30.5	178.2	5.8
Ti	KA1	1063.3	44.7	485.8	10.9
N	KA1	53.8	5.6	11.1	2.0
Fe	KA1	27.8	26.2	1.6	0.1
Cr	KA1	28.9	32.5	0.6	0.0
C	KA1	26.2	3.4	4.2	1.3

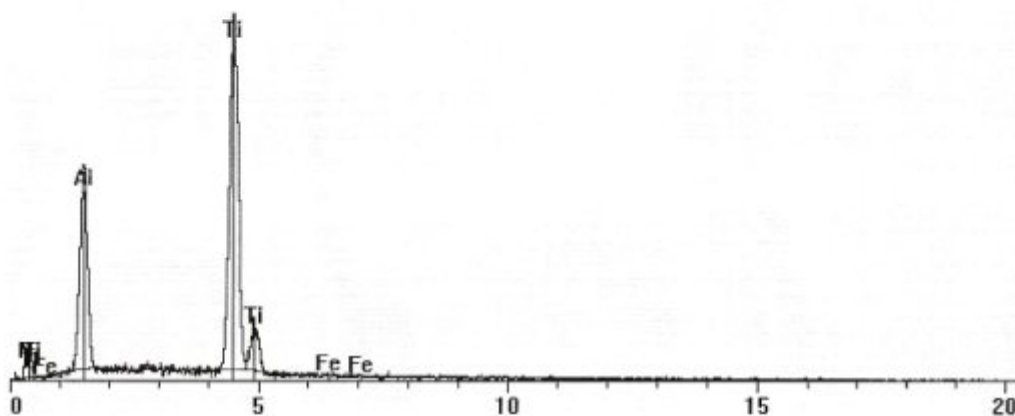
Picos dos elementos obtidos por EDS e relação da porcentagem atômica da amostra de
 $8\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$

File: C:\PGT Data\agary\Area_S001.pgt 60-8
 Collected: October 27, 2006 10:57:36

Live Time: 60.00 Count Rate: 726 Dead Time: 35.03 %
 Beam Voltage: 20.00 Beam Current: 2.00 Takeoff Angle: 30.00
 Estimated 3.72
 Density:

Area_S001.pgt

FS: 900



Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
O	KA1	0.523	0.0000	0.00	0.00	0.0	1.80
Fe	KA1	6.403	0.0059	0.60	0.44	0.0	
Al	KA1	1.487	0.1301	20.89	31.94	0.0	14.85
Ti	KA1	4.510	0.8639	78.52	67.62	0.0	15.62
N	KA1	0.392	0.0000	0.00	0.00	0.0	11.09
Total			1.0000	100.00	100.00	0.0	2.18

Element	Line	Gross (cps)	BKG (cps)	Net (cps)	P:B Ratio
O	KA1	7.1	2.1	0.0	0.0
Fe	KA1	6.6	5.8	0.4	0.1
Al	KA1	129.6	9.6	31.3	3.3
Ti	KA1	269.4	13.2	92.7	7.1
N	KA1	13.9	1.5	0.0	0.0

Element	Line	Det Eff	Z Corr	A Corr	F Corr	Tot Corr	Modes
O	KA1	0.154	0.844	13.495	1.000	11.380	Element
Fe	KA1	0.975	1.024	1.128	1.000	1.155	Element
Al	KA1	0.873	0.931	1.975	0.997	1.835	Element
Ti	KA1	0.938	1.020	1.019	1.000	1.039	Element
N	KA1	0.022	0.834	3.286	1.000	2.742	Element

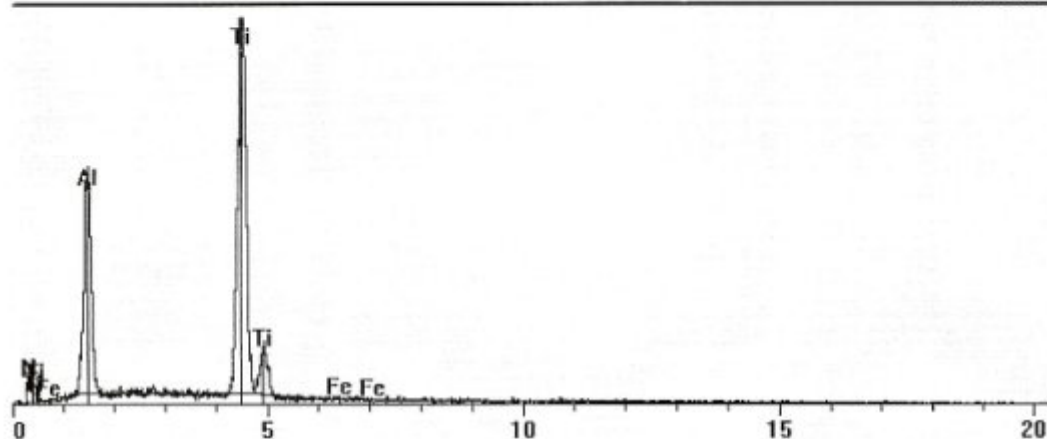
Picos dos elementos obtidos por EDS e relação da porcentagem atômica da amostra de
 8 μ m-60 μ m

File: C:\PGT Data\agary\Area_S001.pgt - 90-8
 Collected: October 27, 2006 11:00:33

Live Time: 60.00 Count Rate: 718 Dead Time: 33.07 %
 Beam Voltage: 20.00 Beam Current: 2.00 Takeoff Angle: 30.00
 Estimated 1.41
 Density:

Area_S001.pgt

FS: 900



Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
O	KA1	0.523	0.0000	0.00	0.00	0.0	0.95
Fe	KA1	6.403	0.0079	0.70	0.36	0.0	
~Al	KA1	1.487	0.1213	16.47	17.55	0.0	13.68
~Ti	KA1	4.510	0.7484	60.53	36.33	0.0	13.15
~N	KA1	0.392	0.1224	22.30	45.76	0.0	6.41
Total			1.0000	100.00	100.00	0.0	1.89

Element	Line	Gross (cps)	BKG (cps)	Net (cps)	P:B Ratio
O	KA1	6.3	2.4	0.0	0.0
Fe	KA1	6.4	6.0	0.7	0.1
Al	KA1	133.4	9.1	41.6	4.6
Ti	KA1	267.2	12.7	114.5	9.0
N	KA1	14.7	1.6	2.4	1.5

Element	Line	Det Eff	Z Corr	A Corr	F Corr	Tot Corr	Modes
O	KA1	0.154	0.882	13.304	1.000	11.738	Element
Fe	KA1	0.975	1.069	1.091	1.000	1.166	Element
Al	KA1	0.873	0.968	1.855	0.998	1.792	Element
Ti	KA1	0.938	1.062	1.007	0.999	1.068	Element
N	KA1	0.022	0.873	2.757	1.000	2.407	Element

Picos dos elementos obtidos por EDS e relação da porcentagem atômica da amostra de
 8µm-90µm

Anexo B

Gráficos: Taxa de desgaste e Coeficiente de atrito

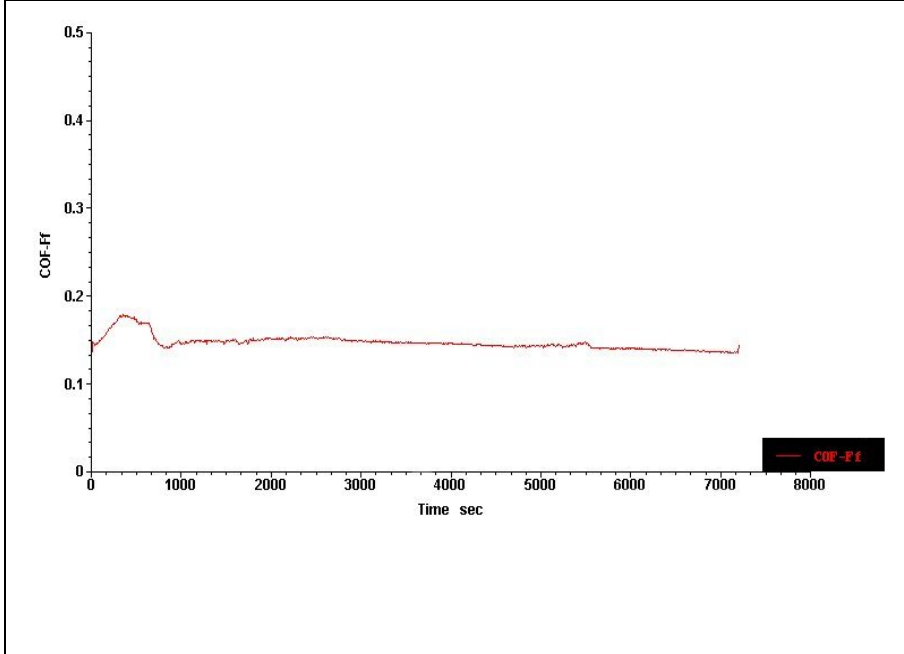


Ilustração gráfica da amostra nitretada camada: 30 µm e revestida camada: 3,5µm

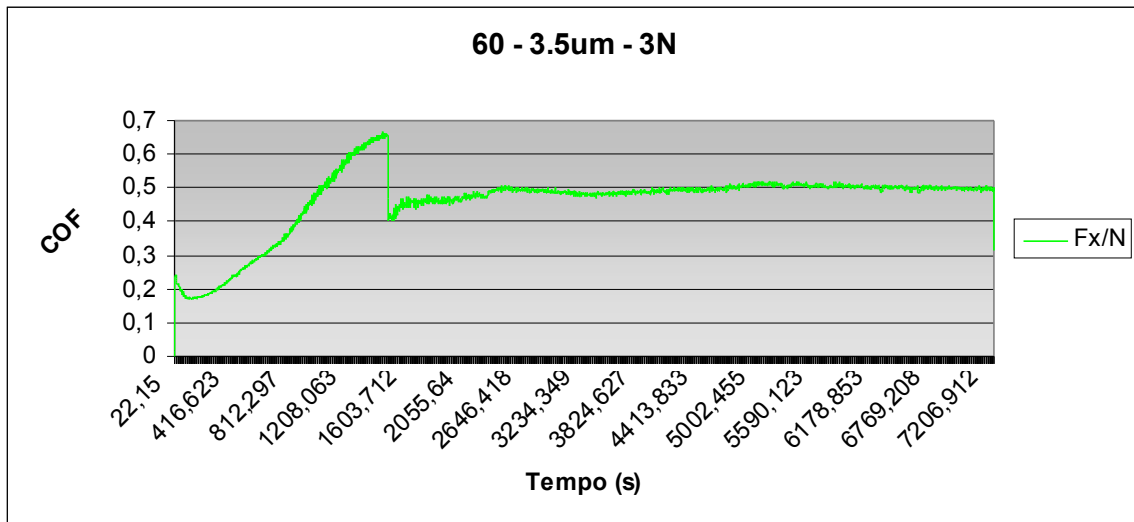


Ilustração gráfica da amostra nitretada camada: 60 µm e revestida camada: 3,5µm

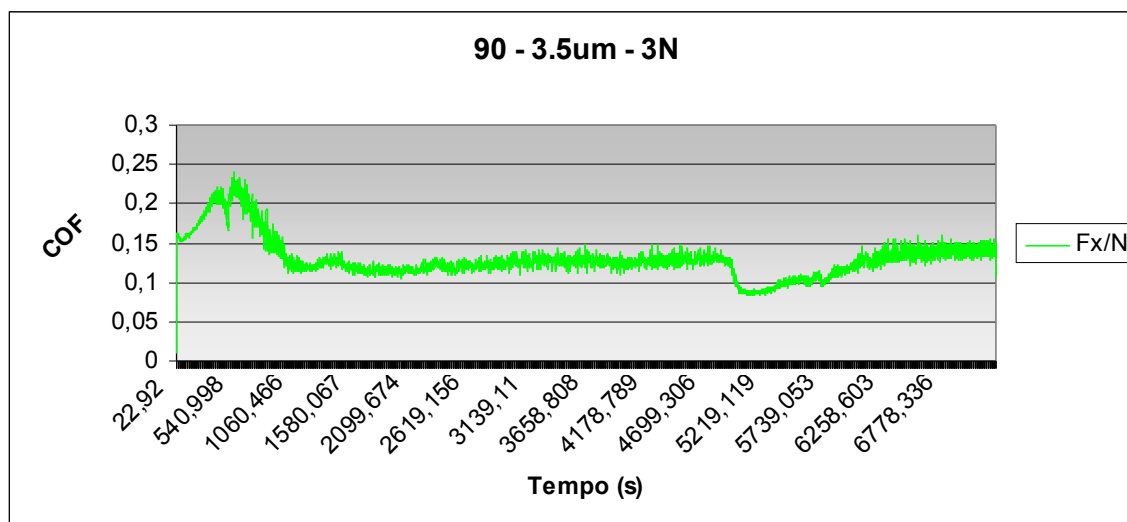


Ilustração gráfica da amostra nitretada camada: 90 μ m e revestida camada: 3,5 μ m

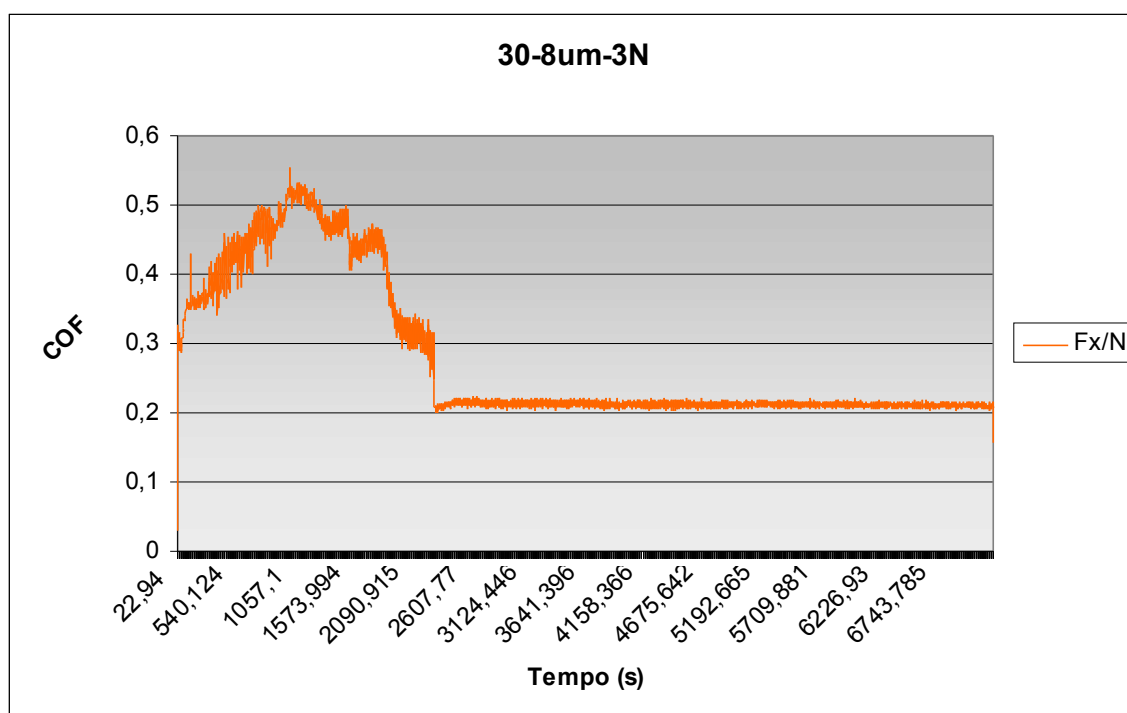


Ilustração gráfica da amostra nitretada camada: 30 μ m e revestida camada: 8 μ m

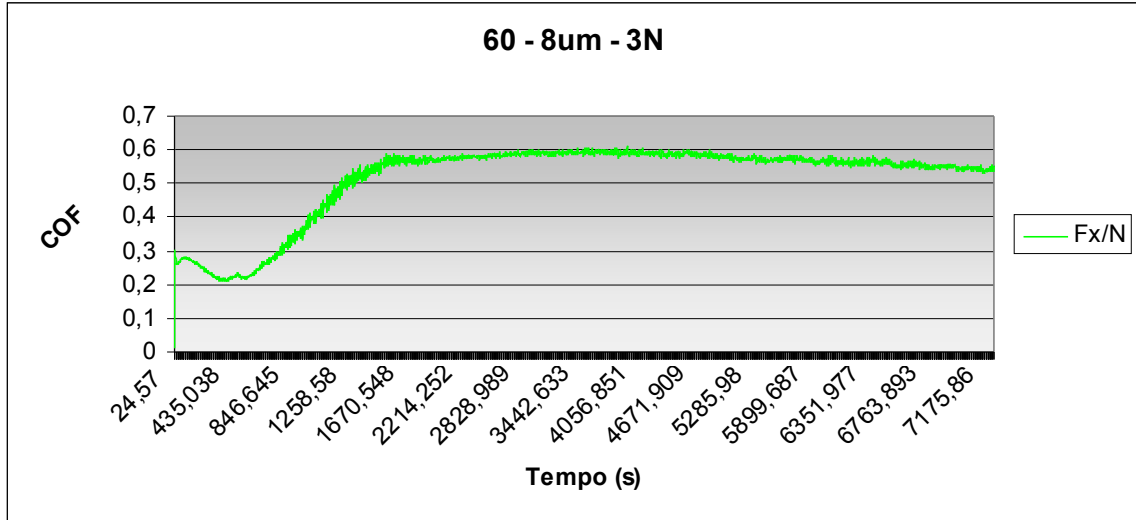


Ilustração gráfica da Amostra nitretada camada: 60 μm e revestida camada: 8 μm

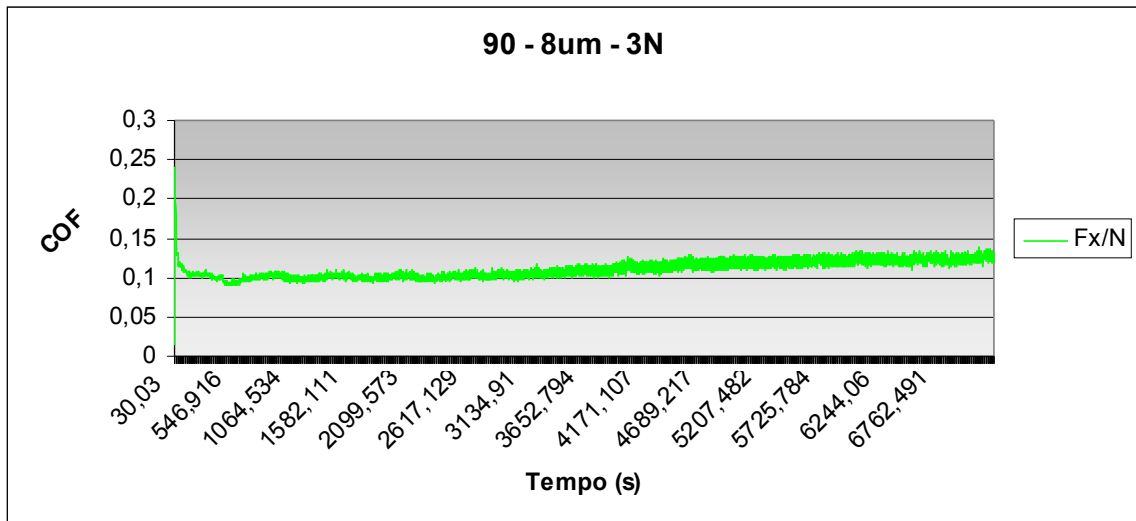


Ilustração gráfica da Amostra nitretada camada: 90 μm e revestida camada: 8 μm

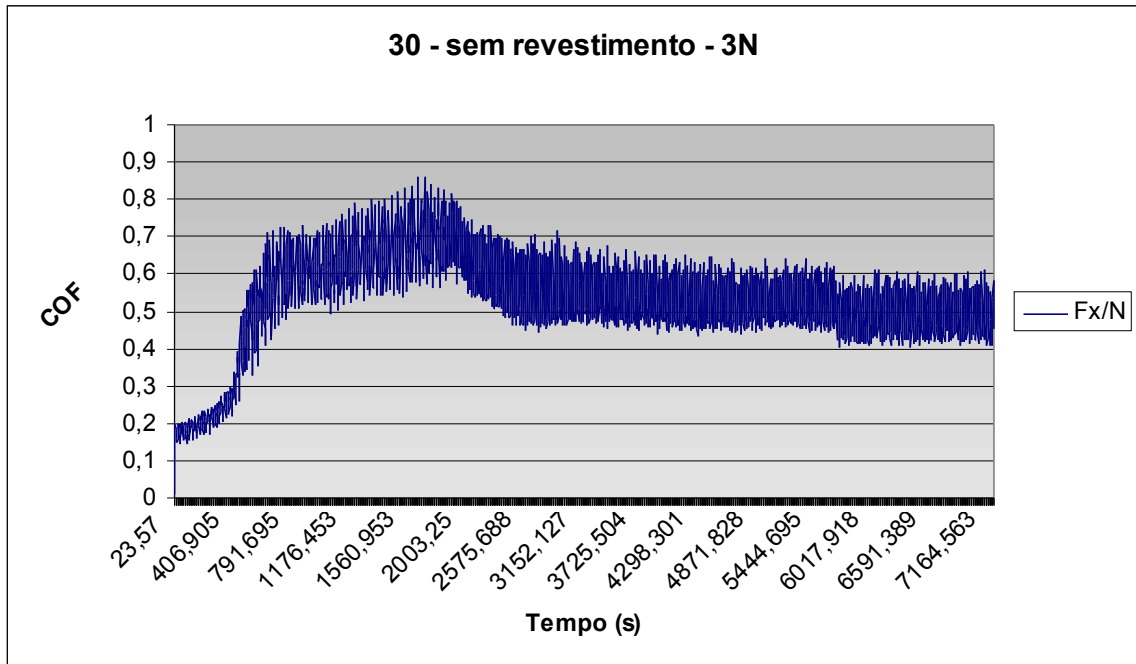


Ilustração gráfica da Amostra nitretada camada: 30 µm

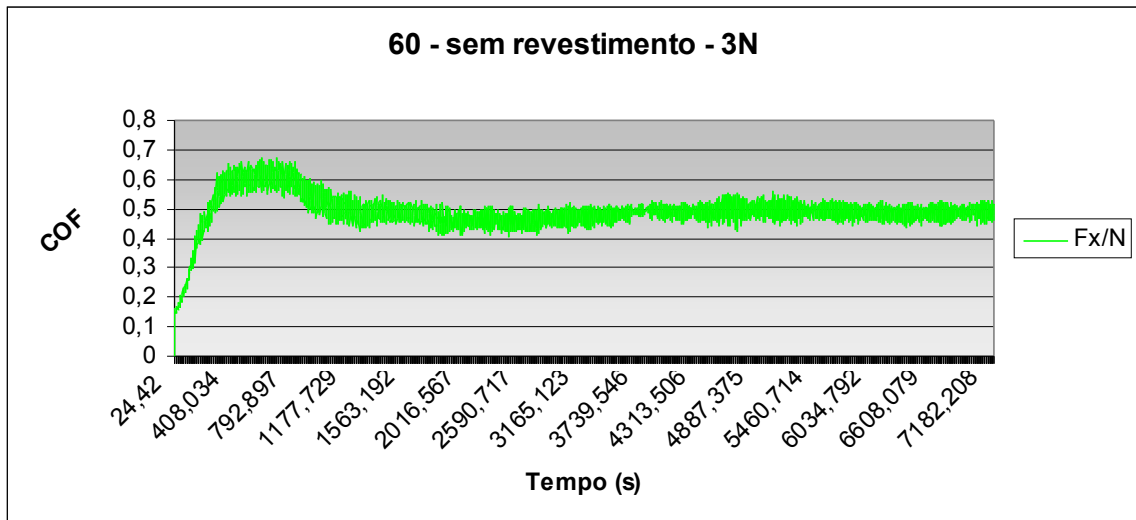


Ilustração gráfica da Amostra nitretada camada: 60 µm

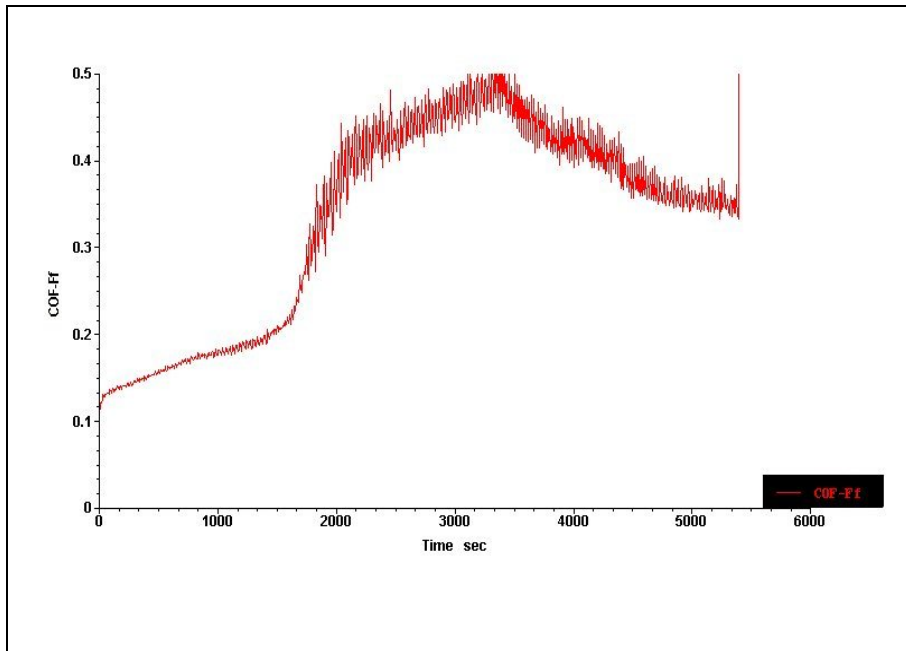
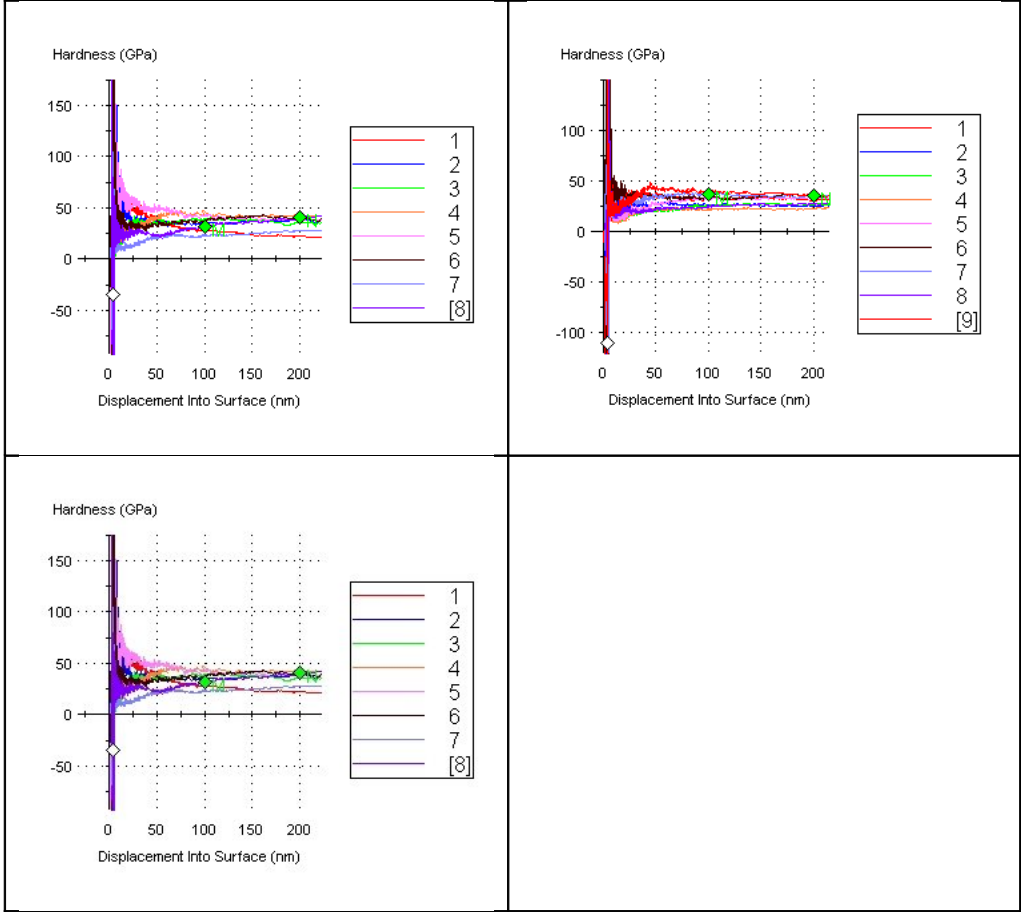
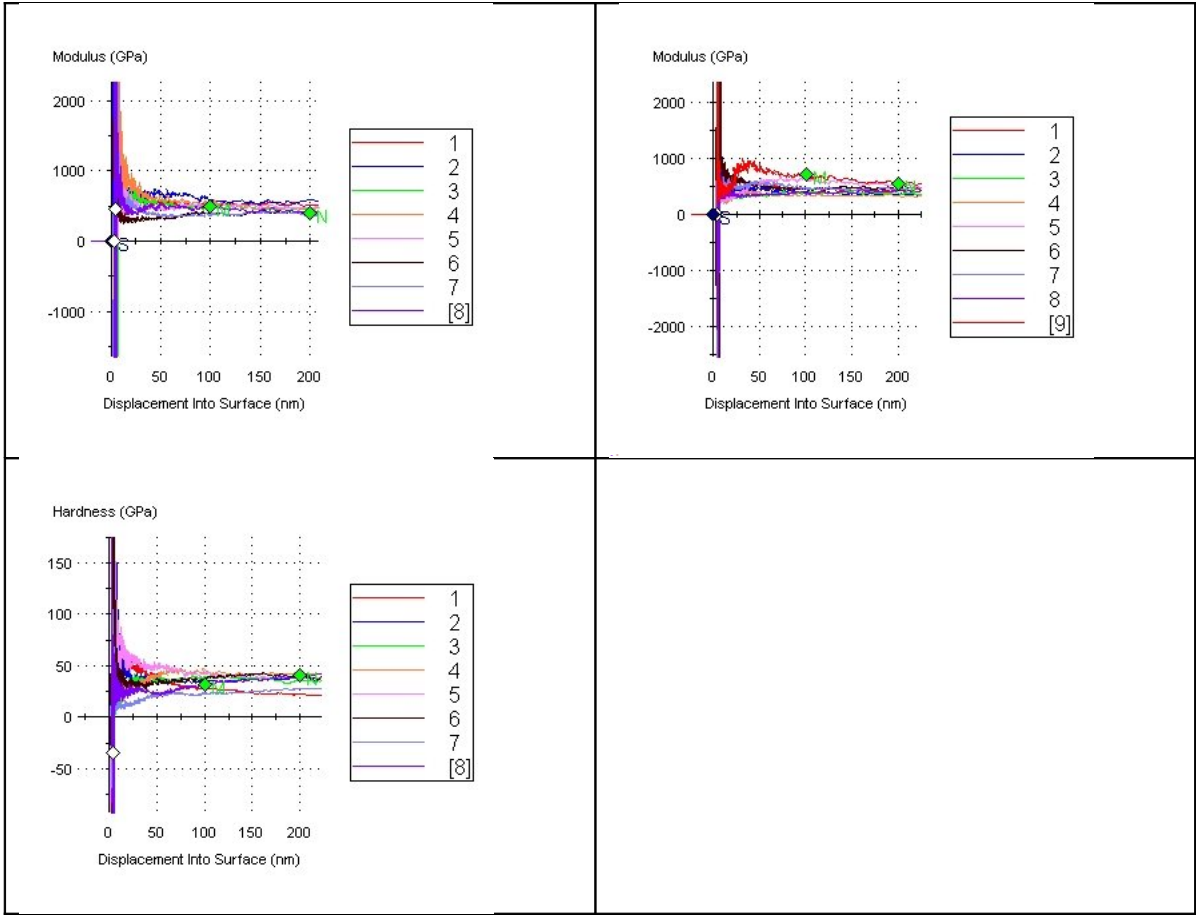


Ilustração gráfica da Amostra nitretada camada: 90 µm

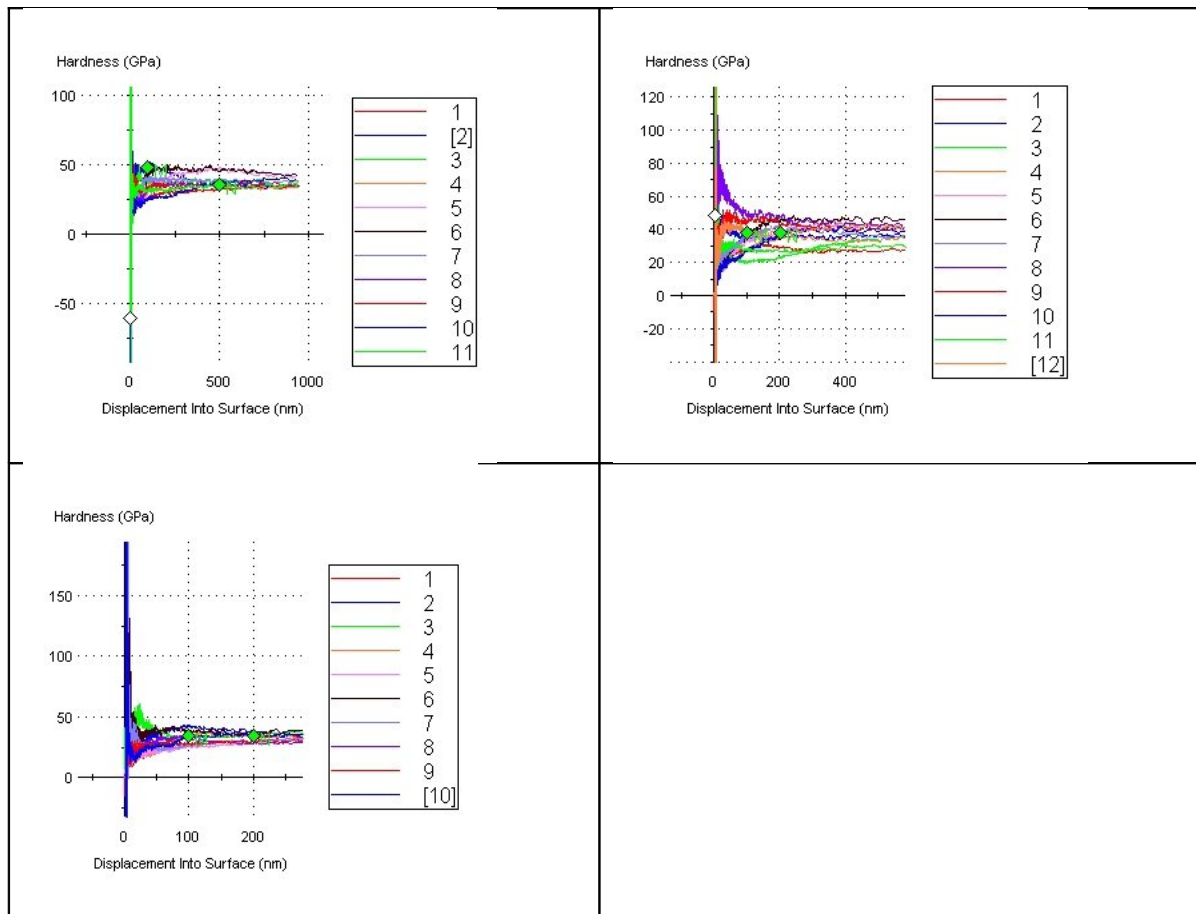
Anexo C
Gráficos dos valores de Nanodureza e Módulo de Elasticidade



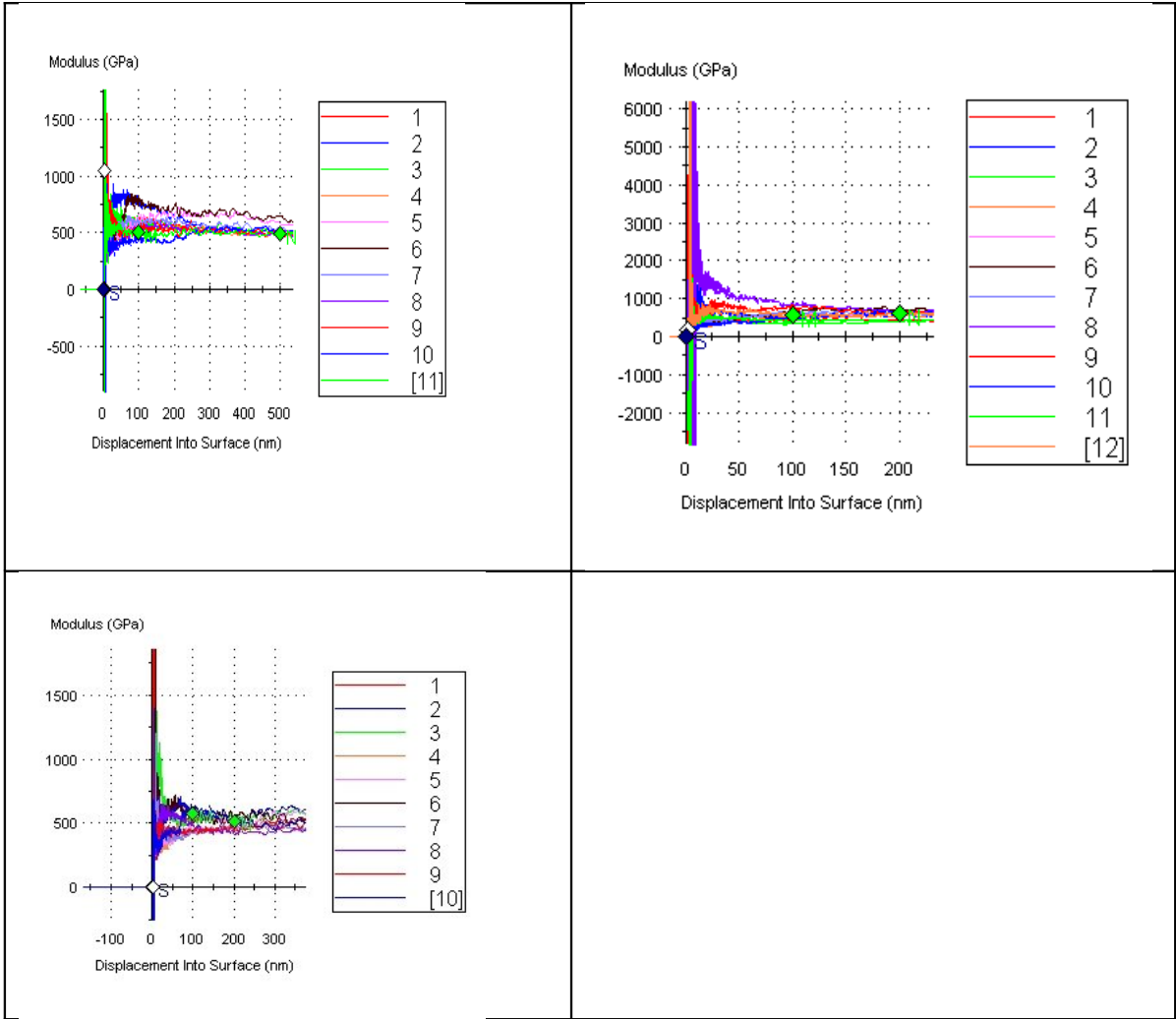
Ilustrações gráficas de dureza amostra de 3,5um.



Ilustrações gráficas de módulo amostra de 3,5 μ m



Ilustrações gráficas de dureza amostra de 8um



Ilustrações gráficas de módulo amostra de 8um

Anexo D
Dados do Perfil de microdureza

Valores de distância e dureza obtidos para as camadas nitretadas analisadas:

30um		60um		90um	
distância (mm)	HV 0.05	distância (mm)	HV 0.05	distância (mm)	HV 0.05
0	961,5	0	1165,6	0	1176,8
0,04	878	0,04	804	0,04	897
0,12	601	0,12	628	0,12	771
0,16	524	0,16	555	0,16	599
0,20	495	0,20	503	0,20	520
0,24	479	0,24	470	0,24	498
0,28	470	0,28	473	0,28	443
0,32	470	0,32	475	0,32	471
0,36	472	0,36	473	0,36	471
0,40	472	0,40	455	0,40	465
0,44	474	0,44	460	0,44	465
0,48	474	0,48	468	0,48	461