

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM**

**Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI
H13 Para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio**

André Ronaldo Froehlich

**Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia**

**Porto Alegre
2003**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13
Para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio.

André Ronaldo Froehlich
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2003

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

- Dr. Pedro A. N. Bernardini – UFSC / SC;
- Dr. Luis Fernando Bastian – COPPE / RJ;
- Dr. Afonso Reguly – UFRGS – PPGEM / RS;

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço a realização deste trabalho ao orientador do mesmo, Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, pela orientação e tempo despendido nas atividades de orientação e também ao Prof. Dr. Augusto Oscar Kunrath Neto pelas valiosas idéias e co-orientação do trabalho aqui apresentado.

Ao aluno de iniciação científica Fabrício dos Santos Pinheiro pela dedicação na construção do equipamento de fadiga térmica em banho de alumínio bem como no acompanhamento dos ensaios.

Ao aluno de iniciação científica Giovani Rocha dos Santos pela ajuda e dedicação no preparo de amostras metalográficas das camadas em estudo.

Ao IWT – Bremen, na pessoa do Prof. Dr. Thomas Hirsch por possibilitar a medição das tensões residuais com a disponibilização dos equipamentos necessários também para a realização de testes de risco.

A BRASIMET, nas pessoas dos Eng^{os}. Marcelo Dorneles Pimenta e Daniel Yuhara, pela presteza na realização dos depósitos via PAPVD dos filmes de nitreto de titânio e nitreto de cromo.

Ao SENAI-CETEMP, na pessoa do Eng. Ricardo Mombru, pela disponibilização do rugosímetro para as medidas necessárias ao trabalho.

Ao amigo Eng. Jorge Braz Medeiros, pelo empenho e auxílio na realização dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento dos materiais necessários ao desenvolvimento do tema aqui apresentado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa de doutorado concedida durante o período de realização do trabalho.

A todos aqui listados e demais envolvidos que, porventura, aqui não são citados, **o meu muito obrigado.**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
1. INTRODUÇÃO.....	01.
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05.
2.1. AÇOS FERRAMENTA.....	05.
2.1.1. Classificação dos Aços Ferramenta.....	05.
2.1.2. Influência dos Elementos de Liga.....	06.
2.2. AÇOS PARA MATRIZES.....	08.
2.3. FALHAS EM MATRIZES.....	10.
2.4. MECANISMOS DE FALHA EM MATRIZES DE INJEÇÃO DE ALUMÍNIO.....	18.
2.4.1. Trincas Térmicas.....	21.
2.4.1.1.Mecanismos Envolvidos.....	21.
2.4.1.2.Fatores que Afetam a Fadiga Térmica.....	26.
2.4.2. Corrosão por Alumínio Líquido.....	30.
2.4.2.1.Mecanismos Envolvidos.....	30.
2.4.2.2.Fatores que Afetam a Corrosão por Alumínio Líquido.....	34.
2.5. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS DE MATRIZES.....	37.
2.5.1. Nitretação à Plasma.....	38.
2.5.2. Processo de Deposição de Filmes via PAPVD.....	40.
2.5.2.1.Evaporação por Feixe de Elétrons.....	43.
2.5.2.2.Evaporação por Arco Catódico.....	44.
2.6. TIPOS DE INTERFACES.....	45.
2.7. ADESÃO DE FILMES DEPOSITADOS.....	47.
2.7.1. Mecanismos Envolvidos na Adesão.....	47.
2.7.2. Fatores que Afetam a Adesão.....	50.
2.8. TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX.....	53.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	57.
3.1. MATERIAL.....	57.
3.2. PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO À PLASMA.....	57.
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS NITRETADAS.....	58.
3.4. DEPOSIÇÃO DO NITRETO DE TITÂNIO.....	59.
3.5. DEPOSIÇÃO DO NITRETO DE CROMO.....	59.
3.6. AVALIAÇÃO DAS CAMADAS DUPLEX.....	60.
3.6.1. Caracterização Metalográfica.....	60.
3.6.2. Caracterização Química.....	60.
3.6.3. Avaliação da Adesão.....	61.
3.6.4. Determinação das Tensões Residuais no Filme e no Substrato.....	62.
3.7. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À FADIGA TÉRMICA EM BANHO DE ALUMÍNIO.....	62.
3.8. EXPERIMENTOS EM REGIME INDUSTRIAL.....	66.
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	69.
4.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO À PLASMA.....	69.
4.1.1. Resultados Metalográficos e de Microdureza.....	69.
4.1.2. Resultados de Difração de Raios X.....	72.
4.1.3. Resultados de Rugosidade.....	74.
4.1.4. Resultados de Tensões Residuais.....	75.
4.2. DEPOSIÇÃO DE TIN EM SUBSTRATOS NITRETADOS À PLASMA.....	76.
4.2.1. Análises Metalográficas.....	76.
4.2.2. Caracterização Química do Filme de TiN Via GDOS.....	79.
4.2.3. Avaliação da Adesão por Indentação HRC.....	83.
4.2.4. Avaliação da Adesão por Teste do Risco.....	86.
4.2.5. Avaliação do Comportamento das Tensões Residuais no Filme e no Substrato.....	89.
4.2.6. Avaliação do Comportamento Frente à Fadiga Térmica em Banho de Alumínio.....	93.
4.3. DEPOSIÇÃO DE CRN SOBRE SUBSTRATOS NITRETADOS À PLASMA.....	96.
4.3.1. Análises Metalográficas.....	96.

4.3.2.	Caracterização Química do Filme de CrN Via GDOS.....	98.
4.3.3.	Avaliação da Adesão por Indentação HRC.....	101.
4.3.4.	Avaliação da Adesão por Teste do Risco.....	103.
4.3.5.	Avaliação do Comportamento das Tensões Residuais no Filme e no Substrato.....	107.
4.3.6.	Avaliação do Comportamento Frente à Fadiga Térmica em Banho de Alumínio.....	110.
4.4.	RESULTADOS EM REGIME INDUSTRIAL.....	112.
5.	DISCUSSÕES.....	115.
5.1.	PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO À PLASMA.....	115.
5.2.	EFEITO DO POLIMENTO NA RUGOSIDADE E NAS TENSÕES RESIDUAIS DO SUBSTRATO.....	115.
5.3.	COMPORTAMENTO DOS FILMES DE TiN E CrN.....	117.
5.3.1.	Perfis de Composição Química dos Filmes Sobre os Substratos Nitretados.	117.
5.3.2.	Adesão dos Filmes Frente às Condições de Nitretação e Polimento do Substrato.....	120.
5.3.3.	Comportamento das Tensões Residuais do Filme e do Substrato Frente às Condições de Nitretação.....	125.
5.3.4.	Comportamento do Tratamento “DUPLEX” Frente ao Ensaio de Fadiga Térmica.....	126.
5.3.5.	Avaliações do Comportamento do Tratamento “DUPLEX” em Regime Industrial.....	131.
5.3.6.	Efeito do Tratamento Duplex Sobre as Solicitações da Interface.....	132.
6.	CONCLUSÕES.....	135.
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	137.
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 – Curvas de revenimento de algumas classes de aços para trabalho à quente. ⁽²⁾	009.
Fig. 2 – Formação de trincas com origem em furos de refrigeração desalinhados ⁽⁴⁾	011.
Fig. 3 – Caracterização de uma falha real em uma matriz de aço ASTM H13 para injeção de plástico. Em (a) as marcas de sargento mostrando o início da falha associado ao furo, e em (b) o desalinhamento com a ocorrência de trinca. ⁽⁵⁾	012.
Fig. 4 – Volume específico da austenita e da martensita em função do teor de carbono. ⁽⁶⁾	013.
Fig. 5 – Esquema do desenvolvimento de tensões residuais térmicas durante o resfriamento considerando as deformações plásticas envolvidas ⁽⁶⁾	014.
Fig. 6 – Formação de tensões residuais. Em (a) tem-se a curva CCT esquemática de um aço perlítico, considerando diferentes taxas de resfriamento entre o centro e a superfície do material. Em (b) tem-se a variação de comprimento em função da temperatura e das transformações de fase no resfriamento e em (c) o esquema de formação das tensões residuais ⁽⁶⁾	015.
Fig. 7 – Camada encruada em decorrência de operações de usinagem em um aço ferramenta ⁽⁴⁾	016.
Fig. 8 – Caracterização de problemas de acantamento do incerto no interior da camisa.....	016.
Fig. 9 – Camada de martensita não revenida, consequência da operação de usinagem por eletro-erosão ⁽⁴⁾	017.
Fig. 10 – Trincas superficiais em decorrência de operações de retífica ⁽⁴⁾	017.
Fig. 11 – Gradiente de temperatura da superfície da matriz em um ciclo de aquecimento ⁽⁴⁾	018.
Fig. 12 – Esquema das partes de uma máquina de injeção de câmara fria ⁽⁹⁾	019.
Fig. 13 – Esquema da sequência de injeção de uma matriz. Em (a) o enchimento da câmara, em (b) a injeção do metal líquido, em (c) a abertura da matriz e em (d) a extração da peça ⁽¹¹⁾	020.
Fig. 14 – Queda da tensão de escoamento em função da temperatura para um aço ferramenta de trabalho a quente da classe AISI H13 ⁽¹⁷⁾ .	022.
Fig. 15 – Efeito da temperatura sobre o módulo de elasticidade do aço AISI H13 ⁽¹⁷⁾	023.
Fig. 16 – Região elástica do ensaio de tração em função da temperatura, caracterizando a queda da tensão de escoamento e do módulo de elasticidade.....	023.
Fig. 17 – Queda de dureza do aço H13 e do aço maraging em função da temperatura após 100 horas de exposição.....	027.
Fig. 18 – Influência da temperatura máxima sobre a taxa de trincamento à quente para um aço ASTM H13 ⁽²¹⁾	028.
Fig. 19 – Trincas à quente e profundidade da trinca vs. Dureza do material ⁽²¹⁾	029.
Fig. 20 – Caracterização do campo tensão x deformação envolvido em ciclos de aquecimento ⁽²²⁾	029.
Fig. 21 – Diagrama de equilíbrio ferro-alumínio, mostrando as fases intermetálicas presentes ⁽³¹⁾	031.

Fig. 22 – Microestrutura de um pino de aço H13 após 5 horas em banho de Al A390 sob movimento relativo de 175 rpm. (1) Liga A390, (2) τ_6 , (3) τ_5 e (4) Aço H13 ⁽⁹⁾	033.
Fig. 23 – Em (1) tem-se a liga A390, em (2) a formação de τ_6 , em (3) τ_5 , em (4) τ_2 e em (5) o aço H13 ⁽³⁰⁾	033.
Fig. 24 – Caracterização superficial de um pino de macho sem revestimento após 1.000 injeções. Microestrutura de martensita revenida normal em um aço ferramenta, com formação superficial de composto intermetálico. (500x) ⁽³⁰⁾	034.
Fig. 25 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al, mostrando as fases e intermetálicos presentes ⁽³⁵⁾	035.
Fig. 26 – Efeito da camada de TiN sobre amostra da liga Ti6Al4V frente ao banho de alumínio fundido ⁽³⁶⁾	036.
Fig. 27 - Figura representativa do equipamento utilizado na nitretação iônica.....	038.
Fig. 28 - Desenho esquemático da evaporação por feixe de elétrons.....	043.
Fig. 29 – Esquema de uma típica fonte por arco catódico.....	045.
Fig. 30 - Diferentes interfaces possíveis entre os materiais ⁽⁴⁹⁾	046.
Fig. 31- Representação esquemática de defeitos superficiais (filme/substrato), onde tensões compressivas ou trativas estão presentes ⁽⁴⁸⁾	047.
Fig. 32- Mecanismos de adesão ⁽⁵⁵⁾	049.
Fig. 33 - Cargas críticas de filmes de TiN sobre aços ferramenta pelo teste do risco em relação a rugosidade conforme vários autores ⁽⁵⁹⁾	052.
Fig. 34 – Caracterização esquemática da influência do gradiente de dureza entre o substrato e a camada na adesão da mesma. Em (a) tem-se a distribuição de dureza do substrato depositado. Em (b) em um substrato nitretado à plasma e, posteriormente, depositado. Em (c) exemplifica-se a distribuição de deformação do substrato depositado e em (d) a distribuição de tensões. Em (e) mostra-se a distribuição de tensões em um substrato nitretado e posteriormente depositado ⁽⁶⁷⁾	054.
Fig. 35 – Esquema de um difratômetro ψ ⁽⁸⁰⁾	059.
Fig. 36 – Observações ao microscópio eletrônico de varredura indicando o critério utilizado para a determinação da carga crítica nos testes do risco.....	061.
Fig. 37 – Esquema do teste de corrosão acelerada em alumínio líquido de Yu, Shivpuri e Rapp.....	062.
Fig. 38 – Esquema do teste de fadiga térmica em banho de alumínio de Yucong.....	063.
Fig. 39 - Croqui esquemático do equipamento para ensaio de fadiga térmica em banho de alumínio.....	064.
Fig. 40 - Equipamento para avaliação dos efeitos de fadiga térmica, corrosão por alumínio e erosão das amostras de aço ferramenta da classe H13.....	065.
Fig. 41 – Curvas de aquecimento e resfriamento do ciclo térmico das amostras entre 350 e 600°C.....	065.
Fig. 42 – Nitratção à plasma dos machos para posterior deposição de TiN e CrN.....	067.
Fig. 43 – Caracterização dos componentes tratados superficialmente para teste em regime industrial.....	067.
Fig. 44 – Machos montados na matriz de injeção.....	068.

Fig. 45 – Detalhe dos machos montados suas respectivas identificações e tratamentos superficiais.....	068.
Fig. 46 – Caracterização das amostras nitretadas a plasma em 350°C por 1, 2 e 3 horas e os respectivos perfis de microdureza obtidos. Ataque de nital. (500x).....	069.
Fig. 47 – Caracterização das amostras nitretadas a plasma em 450°C por 1, 2 e 3 horas e os respectivos perfis de microdureza obtidos. Ataque de nital. (500x).....	070.
Fig. 48 – Caracterização das amostras nitretadas a plasma em 550°C por 1, 2 e 3 horas e os respectivos perfis de microdureza obtidos. Ataque de nital. (500x).....	071.
Fig. 49 – Espectro de difração de raios X das amostras nitretadas em 350°C, mostrando os picos típicos de Fe e ausência dos picos referentes aos nitretos.....	072.
Fig. 50 – Espectro de difração de raios x das amostras nitretadas em 450°C, sendo observada a formação de nitretos ϵ (Fe ₂ -3N) e γ' (Fe ₄ N).....	073.
Fig. 51 – Espectro de difração de raios X das amostras nitretadas em 550°C, sendo observado o crescimento significativo dos picos de nitretos ϵ (Fe ₂ -3N) e γ' (Fe ₄ N).....	074.
Fig. 52 – Difrátograma de raios X de uma amostra nitretada em 550° C, após realização de polimento superficial, mostrando a remoção dos nitretos ϵ e γ'	074.
Fig. 53 – Variação da rugosidade superficial para as diferentes condições de nitretação antes e após o polimento.....	074.
Fig. 54 - Comportamento das tensões residuais das amostras nitretadas com e sem o polimento mecânico.....	075.
Fig. 55 – Gráfico dos valores de 2θ em função do $\sin^2\psi$ da medição de tensões residuais superficiais da amostra nitretada em 350°C por 1 hora. Em (a) sem polimento e (b) com polimento mecânico.....	075.
Fig. 56 - Gráfico dos valores de 2θ em função do $\sin^2\psi$ da medição de tensões residuais superficiais da amostra nitretada em 450°C por 2 horas. Em (a) sem Polimento e (b) com polimento mecânico.....	075.
Fig. 57 - Gráfico dos valores de 2θ em função do $\sin^2\psi$ da medição de tensões residuais superficiais da amostra nitretada em 550°C por 3 horas. Em (a) sem polimento e (b) com polimento mecânico.....	076.
Fig. 58 – Depósito de TiN em substrato sem nitretação no estado temperado e revenido para dureza entre 44 e 46 HRC.....	077.
Fig. 59 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 350°C por duas horas. Camada de difusão não visível..	077.
Fig. 60 – Precipitação de cementita nos contornos de grão em 450° por três horas de nitretação.....	078.
Fig. 61 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 450°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão.....	078.
Fig. 62 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 550°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão com região subsuperficial de enriquecimento de carbono e precipitação de cementida nos contornos de grão.....	078.
Fig. 63 – Caracterização da camada de TiN depositada sobre um substrato nitretado em 450°C por 2 horas. Ataque de nital. (a – 200x e b - 1000x).....	079.
Fig. 64 – Perfil de composição química da amostra sem nitretação.....	080.

Fig. 65 – Perfil de composição química de amostra nitretada em 450°C por duas horas, caracterizando a espessura da interface entre o depósito e o substrato da ordem de 0,90 µm.....	080.
Fig. 66 – Perfil de composição química de amostra nitretada em 550°C por três horas.....	081.
Fig. 67 – Perfil de composição química de amostra nitretada em 550°C por três horas, caracterizando a espessura da interface entre o depósito e o substrato da ordem de 1 µm.....	081.
Fig. 68 – Perfis de composição das amostras nitretadas em 550°C por três horas, sem o polimento (a) e com o polimento após nitretação (b).....	082.
Fig. 69 – Caracterização do ensaio de indentação HRC de uma camada de TiN depositada em substrato de AISI H13 sem nitretação prévia.....	083.
Fig. 70 – Caracterização do ensaio de indentação HRC de uma camada de TiN depositada em substrato de AISI H13 nitretado em 350°C por 1 hora.....	083.
Fig. 71 – Caracterização do ensaio de indentação HRC de uma camada de TiN depositada em substrato de AISI H13 nitretado em 450°C por 2 horas.....	084.
Fig. 72 – Substrato nitretado em 450°C por 2 horas. Região de ruptura através do filme, sem exposição do substrato.....	084.
Fig. 73 – Caracterização das trincas na amostra nitretada em 550°C após a indentação HRC. Trincas radiais em menor número e sem delaminação da interface.....	085.
Fig. 74 – Amostra nitretada em 450°C por duas horas. Pequena delaminação na ponta de uma das trincas radiais, mostrando trinca no substrato.....	085.
Fig. 75 – Amostras nitretadas sem deposição com TiN. Caracterização da ocorrência de trincas no substrato nitretado com a realização da indentação HRC. Em a observa-se uma das amostras nitretadas em 450°C por 2 horas e em (b) uma amostra nitretada em 550°C por 3 horas.....	086.
Fig. 76 – Amostra nitretadas em 350°C, por uma hora, sem polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 37,3 N.....	087.
Fig. 77 – Amostra nitretadas em 450°C, por duas horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 48,2 N.....	087.
Fig. 78 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 75,7 N.....	087.
Fig. 79 – Amostra nitretada em 350°C, por uma hora, com polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 36,3 N.....	088.
Fig. 80 – Amostra nitretada em 450°C, por duas horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 56,7 N.....	088.
Fig. 81 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica superior a 100 N (não ocorreu falha do filme e exposição do substrato).....	088.
Fig. 82 – Evolução da carga crítica para exposição do substrato depositado com TiN para as diferentes condições de nitretação com e sem a realização de polimento mecânico antes da deposição.....	089.
Fig. 83 – Variação das tensões residuais no substrato e no filme de TiN.....	090.

Fig. 84 – Variação de 2θ em função do $\sin^2\psi$ para o substrato somente temperado sem deposição de TiN (a), para o substrato temperado e depositado com TiN (b) e no filme de TiN (c).....	091.
Fig. 85 – Variação de 2θ em função do $\sin^2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C por 2 horas. Em (a) substrato sem deposição de TiN e em (b) tensões do substrato após depositado com TiN.....	091.
Fig. 86 – Variação de 2θ em função do $\sin^2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C por 2 horas para a medida de tensões residuais no filme de TiN.....	092.
Fig. 87 – Variação de 2θ em função do $\sin^2\psi$ para o substrato nitretado em 550°C por 3 horas, sem deposição de TiN (a), para o substrato temperado e depositado com TiN (b) e no filme de TiN (c).....	092.
Fig. 88 – Corrosão pelo alumínio das amostras com tratamentos “duplex” com TiN e nitretadas em 450°C por duas horas e 550°C por três horas.....	093.
Fig. 89 – Caracterização das regiões de falha do filme de TiN depositado sobre o substrato nitretado em 450°C por duas horas.....	093.
Fig. 90 – Micrografias da camada “duplex” com nitretação em 450°C por duas horas e deposição de TiN após o ensaio de fadiga térmica em banho de alumínio.....	094.
Fig. 91 – Caracterização das trincas do filme de TiN em microscopia eletrônica de varredura.....	094.
Fig. 92 – Caracterização das regiões de falha do filme de TiN depositado sobre o substrato nitretado em 550°C por três horas.....	095.
Fig. 93 – Micrografias da camada “duplex” com nitretação em 550°C por três horas e deposição de TiN após o ensaio de fadiga térmica em banho de alumínio.....	095.
Fig. 94 – Caracterização das trincas do filme de TiN em microscopia eletrônica de varredura para o substrato nitretado em 550°C por três horas.....	096.
Fig. 95 – Depósito de CrN em substrato sem nitretação no estado temperado e revenido para dureza entre 44 e 46 HRC.....	096.
Fig. 96 – Depósito de CrN em substrato nitretado em 350°C por duas horas. Camada de difusão não visível.....	097.
Fig. 97 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 450°C por duas horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão.....	097.
Fig. 98 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 450°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão sem a precipitação visível de cementita em contorno de grão.....	098.
Fig. 99 – Depósito de CrN em substrato nitretado em 550°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão com região subsuperficial de enriquecimento de carbono e precipitação de cementita nos contornos de grão.....	098.
Fig. 100 – Perfil de composição do substrato sem nitretação, polido e depositado em CrN.....	099.
Fig. 101 – Perfil de composição do substrato nitretado em 450°C por duas horas, polido e depositado em CrN.....	099.
Fig. 102 – Perfil de composição do substrato nitretado em 550°C por três horas, polido e depositado em CrN.....	100.

Fig. 103 – Perfis de composição das amostras nitretadas em 550°C por três horas, sem o polimento (a) e com o polimento após nitretação (b).....	101.
Fig. 104 – Indentação HRC da camada de CrN em substrato sem nitretação. Ocorrência de delaminação do revestimento nas bordas da impressão.....	102.
Fig. 105 - Indentação HRC da camada de CrN em substrato nitretado em 350°C por uma hora. Ocorrência de delaminação do revestimento tanto nas bordas como no interior da impressão.....	102.
Fig. 106 – Indentação HRC da camada de CrN em substrato nitretado em 450°C por duas horas. Ocorrência menores áreas delaminadas tanto nas bordas como no interior da impressão.....	103.
Fig. 107 – Indentação HRC da camada de CrN em substrato nitretado em 550°C por uma hora. Ausência de áreas delaminadas e ocorrência de trincas radiais.....	103.
Fig. 108 – Amostra nitretada em 350°C, por uma hora, sem polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 25,1 N.....	104.
Fig. 109 – Amostra nitretada em 450°C, por duas horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 48,9 N.....	104.
Fig. 110 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 85,7 N.....	105.
Fig. 111 – Amostra nitretada em 350°C, por uma hora, com polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 18,6 N.....	105.
Fig. 112 – Amostra nitretada em 450°C, por duas horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 50,8 N.....	105.
Fig. 113 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica superior a 100 N (não ocorreu falha do filme e exposição do substrato).....	106.
Fig. 114 – Evolução da carga crítica para exposição do substrato depositado com CrN para as diferentes condições de nitretação com e sem a realização de polimento mecânico antes da deposição.....	106.
Fig. 115 – Variação das tensões residuais no substrato e no filme de CrN.....	107.
Fig. 116 - Variação de 2θ em função do $\text{sen}2\psi$ para o substrato sem nitretação e antes da deposição de CrN (a), para o substrato após depositado CrN.....	108.
Fig. 117 – Variação de 2θ em função do $\text{sen}2\psi$ para o substrato sem nitretação para a medida das tensões residuais no filme de CrN.....	108.
Fig. 118 - Variação de 2θ em função do $\text{sen}2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C. Em (a) observa-se a medida realizada no substrato antes da deposição, em (b) no substrato após deposição e em (c) a medida realizada no filme de CrN.....	109.
Fig. 119 - Variação de 2θ em função do $\text{sen}2\psi$ para o substrato nitretado em 550°C por três horas. Em (a) se observa a medida realizada no substrato antes da deposição, em (b) no substrato após deposição e em (c) a medida realizada no filme de CrN.....	109.
Fig. 120 – Corrosão pelo alumínio das amostras com tratamentos “duplex” com CrN e nitretadas em 450°C por duas horas e 550°C por três horas.....	110.
Fig. 121 – Pontos de corrosão localizada após 1.605 ciclos de fadiga térmica. Em (a) observa-se o substrato nitretado em 450° por duas horas e em (b) a amostra nitretada em 550°C por três horas.....	110.

Fig. 122 – Região frontal ao banho de alumínio da amostra nitretada em 450°C por duas horas e depositada com CrN. Falha do filme através trincas paralelas à superfície do filme.....	111.
Fig. 123 – Microscopia eletrônica de varredura da falha do filme de CrN sobre o substrato nitretado em 450°C por duas horas.....	111.
Fig. 124 – Região frontal ao banho de alumínio da amostra nitretada em 550°C por três horas e depositada com CrN. Falha do filme através trincas paralelas à superfície do filme.....	112.
Fig. 125 – Microscopia eletrônica de varredura da falha do filme de CrN sobre o substrato nitretado em 550°C por três horas.....	112.
Fig. 126 – Perda do filme de TiN sobre o substrato sem nitretação com 1150 injeções e preservação da mesma com o “duplex”. O filme de CrN se manteve intacto para os dois casos.....	113.
Fig. 127 – Detalhe da perda do filme de TiN sem nitretação na região frontal ao canal de injeção.....	113.
Fig. 128 – Caracterização do comportamento do filme de TiN com a nitretação prévia do substrato (a) e sem a nitretação (b).....	114.
Fig. 129 – Caracterização do comportamento do filme de CrN com a nitretação prévia do substrato (a) e sem a nitretação (b).....	114.
Fig. 130 – Perfil de composição do substrato sem nitretação (a), nitretado em 450°C/2 hrs. (b) e 550°C/3 hrs. (c), depositado com TiN. Interface difusiva da ordem de 1 µm (c) de espessura.....	117.
Fig. 131 – Perfil de composição do substrato sem nitretação (a), nitretado em 450°C/2 hrs. (b) e 550°C/3 hrs. (c), depositado com CrN. Interface difusiva da superior a 2 µm de espessura.....	118.
Fig. 132 – Espectro de difração de raios X dos depósitos de CrN sobre um substrato sem nitretação (a) e nitretado em 550°C por 3 horas (b).....	119.
Fig. 133 – Caracterização da ocorrência de trincas do substrato com o ensaio de indentação HRC memo antes da deposição de filme (a) e após a deposição do filme, no caso de TiN (b) caracterizando a mesma configuração de trincas.....	120.
Fig. 134 – Caracterização do encontro de trincas do substrato nitretado em 550°C por duas horas, não tendo ocorrido delaminação dos filmes de TiN (a) e CrN (b).....	121.
Fig. 135 – Caracterização da primeira delaminação do filme de TiN com exposição do substrato no ensaio do risco. Em (a) com o substrato nitretado em 350°C por três horas e em (b) nitretado em 450°C por duas horas.....	121.
Fig. 136 – Caracterização da diferença de crescimento entre os filmes de TiN (a) e CrN (b).....	122.
Fig. 137 – Caracterização do diferente modo de falha entre os filmes de TiN (a) e CrN (b).....	122.
Fig. 138 – Variação da carga crítica do teste de riscamento em função da condição de nitretação do substrato para os depósitos de TiN (a) e CrN (b).....	123.
Fig. 139 – Comportamento das tensões residuais do substrato e do filme sem nitretação e em duas condições de nitretação. Em (a) para o depósito de TiN e em (b) para o depósito de CrN.....	126.

Fig. 140 – Caracterização das amostras revestidas com TiN e CrN nas diferentes condições de nitretação após 1605 ciclos térmicos de ensaio em banho de liga de alumínio SAE 306.....	127.
Fig. 141 – Temperaturas relativas da interface metal molde para um resfriamento unidirecional sem resistência na interface ⁽⁸⁷⁾	129.
Fig. 142 – Falhas do filme de TiN pela ocorrência de trincas para os corpos de prova nitretados em 450°C por duas horas (a) e 550°C por três horas (b).....	130.
Fig. 143 – Falhas do filme de CrN pela ocorrência de trincas para os corpos de prova nitretados em 450°C por duas horas (a) e 550°C por três horas (b).....	131.
Fig. 144 – Comportamento qualitativo dos perfis de temperatura a partir da superfície da matriz com e sem a deposição dos filmes.....	133.
Fig. 145 – Comportamento qualitativo das deformações envolvidas na matriz e nos filmes depositados e sua influência no desempenho da interface.....	134.

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Tipos de Aços Ferramentas (AISI/SAE).....	005.
Tabela II – Classificação dos aços ferramentas e suas propriedades.....	007.
Tabela III – Faixa de composição química do aço para trabalho à quente da classe H13....	008.
Tabela IV – Fases sólidas ternárias do sistema Al-Fe-Si ⁽³⁰⁾	031.
Tabela V – Energia livre das reações entre Fe-Al, Ti-Al e TiN-Al.....	034.
Tabela VI - Modos de falhas compressivas para filmes finos. ⁽⁴⁸⁾	045.
Tabela VII – Composição química da barra de aço H13 e sua especificação segundo AISI056.....	056.
Tabela VIII – Caracterização das condições estudadas de nitretação iônica.....	057.
Tabela IX – Variação das tensões residuais do substrato e do filme antes e após a deposição do filme de TiN.....	086.
Tabela X – Variação das tensões residuais do substrato e do filme antes e após a deposição do filme de TiN.....	098.
Tabela XI - Comportamento das tensões residuais do substrato com a realização do polimento mecânico para remoção da camada de compostos.....	108.
Tabela XII – Dados empregados no cálculo da temperatura da interface matriz/metal injetado ⁽⁸⁷⁾	118.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- TFCI – thermal fatigue crack initial
- σ_t = Tensão térmica;
- η = Coeficiente de constrictão;
- α = Coeficiente de expansão térmica linear;
- E = Módulo de elasticidade;
- γ = Coeficiente de Poisson;
- ΔT = Diferença de temperatura;
- $K\epsilon$ - Fator de concentração de tensões frente ao entalhe;
- α é o coeficiente de expansão térmica;
- σ tensão de escoamento
- EDS- espectroscopia de energia dispersiva
- τ_1 - $Al_3Fe_3Si_2$;
- τ_2 - $Al_{12}Fe_6Si_5$;
- τ_3 - $Al_9Fe_5Si_5$;
- τ_4 - Al_3FeSi_2 ;
- τ_5 - $Al_{15}Fe_6Si_5$;
- τ_6 - Al_4FeSi ;
- PVD - Physical Vapour Deposition;
- PAPVD - Plasma Assisted Physical Vapour Deposition;
- γ' – Intermetálico Fe_4N da camada de compostos;
- ϵ - Intermetálico $Fe_{3-2}N$ da camada de compostos;
- CVD - Chemical Vapor Deposition;
- MPa – Mega Pascal;
- Pa – Pascal;
- EV – Eletron Volt;
- WAB - trabalho feito na separação do filme (A) do seu substrato (B);
- γ_A - energias específicas de superfície dos componentes A;
- γ_B - energias específicas de superfície dos componentes B;
- γ_{AB} - energia livre específica da interface;
- NaCl – Cloreto de Sódio;
-

- HV – Escala de dureza Vickers;
- HRC – Escala de dureza Rockwell C;
- HK – Escala de dureza Knoop;
- GDOS - Espectroscopia Ótica de descarga Incandescente;
- EDX - Microsonda de Energia Dispersiva;
- ψ - Ângulo Psi de incidência do feixe de raios X para análise de tensões residuais;
- N – Força em Newton;
- T_s = Temperatura da Superfície (Interface) em K;
- T_o = Temperatura de regime da matriz em K;
- T_m = Temperatura do metal injetado (liga de alumínio) em K;
- k e k' = Condutividade térmica da matriz e do alumínio respectivamente em $W.m^{-1}.K^{-1}$;
- ρ e ρ' = Densidade da matriz e do alumínio respectivamente em $Kg.m^{-3}$;
- C_p e C'_p = Calor específico da matriz e do alumínio respectivamente em $J.Kg^{-1}.K^{-1}$;

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de camada “duplex” em aços para trabalho à quente da classe AISI H13, com enfoque em matrizes de injeção de ligas de alumínio, visando otimizar a vida das matrizes atuando tanto sobre os mecanismos de ataque superficial da matriz pelo alumínio como sobre a formação de trincas por fadiga térmica. O tratamento duplex consistiu em nitretação à plasma, com gás contendo 5% de nitrogênio e diferentes parâmetros de tempos e temperaturas, sendo as amostras posteriormente revestidas com nitreto de titânio (TiN) ou nitreto de cromo (CrN).

As camadas nitretadas foram avaliadas através de análises metalográficas, perfis de dureza e difração de raios X, buscando caracterizar e qualificar a camada nitretada. Tendo sido observado na difração de raios X a presença de camada de compostos (nitretos de ferro ϵ e γ') mesmo com a utilização de gás pobre em nitrogênio, foram também avaliados substratos nitretados sem a remoção mecânica dos nitretos e com um polimento para remoção destes antes da deposição. A rugosidade dos substratos nitretados com e sem a realização do polimento mecânico também foram determinados, buscando relação deste parâmetro com os resultados obtidos.

O conjunto camada nitretada e depósitos (TiN ou CrN) com e sem o polimento mecânico após-nitretação foram avaliados em termos de adesão com ensaios de indentação Rockwell C com análise em microscopia eletrônica de varredura (qualitativamente) e com o teste do risco (quantitativamente) avaliando tanto as cargas críticas para a falha do filme como o modo de falha também em microscopia eletrônica de varredura. Além disso, foram realizados perfis de composição química via GDOS e determinação das tensões residuais tanto das camadas nitretadas como dos depósitos de TiN ou CrN, buscando determinar relações entre estas e os resultados de ganho de desempenho. Além disso, foram realizados testes de fadiga térmica em banho de alumínio para simulação e avaliação do desempenho da camada “duplex” em condições de trabalho, bem como foram testadas duas condições de nitretação com TiN ou CrN em regime industrial.

Os resultados mostram ganhos de adesão crescentes com o aumento dos tempos e das temperaturas de nitretação, além de maiores ganhos com a remoção mecânica (polimento) do substrato nitretado antes da deposição dos filmes. O comportamento, frente às condições de trabalho também foi superior para condições de nitretação com maiores tempos e temperaturas, tanto nos ensaios de laboratório com nos testes em regime industrial.

ABSTRACT

This work presents a study of duplex layers on a H13 hot work steel used in aluminum injection die applications to improve the die life by increasing the liquid aluminum attack resistance and thermal fatigue resistance. The duplex treatment consisted of plasma nitriding with 5% nitrogen gas at different times and temperatures followed by physical vapor deposition of titanium nitride or chromium nitride.

The nitride layers were evaluated by metallography, microhardness profile and X-ray diffractions. The X-ray diffraction analysis indicated the formation of ϵ and γ' phases even with the poor nitrogen content used. To evaluate its effects a mechanical polishing prior to physical vapor deposition was introduced in some of the samples tested. The roughness of the substrate, with and without mechanical polishing, was measured to evaluate its relationship with the end result.

The adhesion of the duplex layers TiN or CrN, with or without the mechanical polishing, were evaluated using Rockwell C indentation (qualitatively) and scratch testing (quantitatively). The failure mode in both methods was evaluated by scanning electron microscopy. Beside that, the chemical composition profile was assessed with GDOS and residual stresses measurements were taken from both the nitrated layer and the TiN or CrN coatings to evaluate its effect on the performance improvement. Laboratory thermal fatigue tests, in aluminum bath, were conducted to evaluate the performance of duplex (nitrided and TiN or CrN) coatings. Two nitriding conditions with TiN or CrN were also tested in industrial conditions.

The results have shown an adhesion improvement with increasing nitriding time and temperature. A further improvement was observed with the mechanical polishing prior to TiN or CrN deposition. The duplex layers TiN or CrN have also shown a better behavior in working conditions with nitriding for longer times at higher temperatures for both laboratory and industrial conditions.

OBJETIVO

A presente proposta de trabalho busca estudar o comportamento de matrizes de injeção de ligas de alumínio, produzidas em aço para trabalho a quente da classe H13, com tratamento superficial DUPLEX, realizado em câmaras separadas, avaliando os ganhos obtidos com a minimização dos mecanismos de degradação naturais de trabalho destas matrizes, dando enfoque principal aos mecanismos de corrosão por metal líquido.

1 – INTRODUÇÃO

O emprego de processo de injeção para a fabricação de peças e componentes em ligas não ferrosas tem apresentado um interesse crescente na indústria, motivado por fatores que representam grandes vantagens no âmbito produtivo. O processo permite alta produtividade aliada um baixo custo, além de garantir elevada reprodutibilidade tanto em termos de parâmetros de processo como de qualidade dos componentes fabricados, o que representa um aspecto importante na produção em larga escala.

O investimento em equipamentos e ferramentais, apesar de elevado inicialmente, tem um retorno com a alta escala de produção e com o emprego de pouca mão de obra. Neste contexto, a seleção do tipo e tamanho de injetora, bem como o projeto adequado dos ferramentais (matrizes de injeção) para empregos específicos é de grande importância. Considerando que estes aspectos tenham sido bem estabelecidos, o desempenho das matrizes assume um papel relevante em todo o processo, desde a garantia da qualidade com reprodutibilidade até a garantia de otimização dos custos envolvidos uma vez que são ferramentais de elevado valor agregado. Desta forma, a otimização do desempenho das matrizes aumentando sua vida (aumento de número de peças produzidas), reduzindo a necessidade de manutenções e, com isso, reduzindo paradas, se torna de grande interesse no meio industrial.

A constante busca no aumento do desempenho das matrizes passa pelo estudo de materiais e aços para trabalho à quente que resistam aos mecanismos de deterioração presentes nesta aplicação e, mais recentemente, na busca de revestimentos superficiais. No âmbito do desenvolvimento de aços, um dos enfoques atuais está na diminuição dos residuais de impurezas como enxofre e fósforo, além da redução de inclusões no material. Tais ações resultam em ganhos de propriedades à quente e em aumento da resistência à fadiga térmica, definida como um dos princi-

pais mecanismos de deterioração das matrizes de injeção, acompanhado de mecanismos de desgaste e corrosão pelo alumínio líquido.

No entanto as ações sobre os processos de fabricação de aços, buscando otimização e ganhos de desempenho do material metálico propriamente dito tem, aparentemente, alcançado o limite de desenvolvimento para essa aplicação.

O estudo e o desenvolvimento tecnológico de revestimentos superficiais vem de encontro ao fato de que a maioria das solicitações extremas em serviço está localizada nas regiões superficiais dos componentes, justificando os esforços de otimização voltados a estas regiões, sendo este o enfoque da engenharia de superfícies. Com isso o desenvolvimento de novos processos de tratamentos superficiais, tais como a nitretação iônica e a deposição de filmes finos tem alcançado avanços importantes em termos de ganho de desempenho, reduzindo significativamente os custos de fabricação, aumentando a competitividade do setor industrial.

Pode-se notar que, fora problemas grosseiros de fabricação das matrizes, tais como desvios dimensionais, erros de tratamento térmico ou outros aspectos que possam resultar na perda do ferramental que, neste caso, ocorrerá prematuramente, ou seja, com baixa vida em trabalho, as causas naturais de degradação dos ferramentais estão relacionadas a ocorrências superficiais decorrentes das solicitações destas regiões. Assim, considerando a premissa de que a matriz tenha sido devidamente produzida, com tratamento térmico adequado, sem queimas de retífica e outros fatores que possam levar um ferramental a fraturar prematuramente, a otimização da vida do ferramental pode ser alcançada atuando-se nas características superficiais do material, onde os mecanismos de degradação estão presentes.

Conforme abordado anteriormente, nas matrizes de injeção de ligas não ferrosas, a vida do ferramental está relacionada a dois mecanismos básicos de deterioração que ocorrem na superfície, os quais são: 1) o surgimento de trincas térmicas devido à ciclagem de aquecimento e resfriamento (fadiga térmica) e 2) os mecanismos de desgaste e corrosão devido ao ataque químico pelo metal líquido que as matrizes de aço estão sujeitas.

As trincas térmicas ocorrem nas cavidades das matrizes como resultado dos ciclos térmicos decorrentes do fechamento da matriz, injeção da liga, abertura da matriz, extração da peça fundida e fechamento da matriz para nova injeção da liga. Tais trincas acarretam veios nas peças e podem atingir níveis que impeçam a extração das mesmas do interior das matrizes, como resultado da penetração do metal líquido nas trincas da cavidade. Vários fatores inviabilizam a continuidade de operação da matriz, sendo inicialmente o defeito superficial que surge na peça, seguido

da dificuldade operacional de extração da peça, atrasando a produção e causando transtornos na linha produtiva além de causarem defeitos superficiais por arrancamento do material aderido à matriz.

Outro mecanismo de degradação observado relaciona-se com as velocidades e pressões envolvidas na operação para garantir o enchimento da cavidade. Observam-se severos mecanismos de desgaste tanto por abrasão como corrosão por metal líquido. O alumínio e suas ligas no estado líquido deterioram significativamente as matrizes de aço por um mecanismo que pode ser considerado de corrosão, principalmente devido à afinidade química do Fe pelo Al, resultando na formação de intermetálicos Al-Fe do tipo $Fe_2Si_2Al_9^{(1)}$. Estes mecanismos de degradação também acarretam na necessidade de paradas para reparo dos canais e podem também chegar a inviabilizar a utilização da matriz. O aumento do teor de ferro na liga de alumínio diminui a severidade do ataque, no entanto teores de Fe acima de 0,8% prejudicam a tenacidade do material, bem como a usinabilidade pela formação de intermetálicos Al, Fe, Mn e Cr.

Um dos aços mais amplamente empregados na fabricação de matrizes de injeção é o aço para trabalho a quente da série AISI H13, que é caracterizado pela presença de Cr, V e Mo em teores entre 4,75 a 5,50; 0,80 a 1,20 e 1,10 a 1,75%, respectivamente. Esta composição confere elevada resistência ao revenido, possibilitando seu trabalho em temperaturas relativamente elevadas sem a perda de suas propriedades. Basicamente é esta característica que determina a aplicação deste tipo de aço ferramenta, cuja gama de aplicações compreende ferramentais para os mais diversos processos de conformação mecânica à quente ou a morno. Matrizes do processo de forjamento e de injeção de ligas não ferrosas como alumínio e magnésio exemplificam aplicações destes aços.

Os mais recentes desenvolvimentos no campo dos tratamentos superficiais buscam aliar o tratamento superficial de nitretação iônica com um posterior depósito de filme fino por processos também assistidos por plasma, caracterizando os chamados tratamentos DUPLEX. Esta linha de desenvolvimento busca aliar os benefícios decorrentes de uma superfície nitretada a plasma com os benefícios, por exemplo, de uma deposição de nitreto de titânio via Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (PAPVD).

Foram avaliadas previamente nove condições de nitretação com mistura contendo 5% de N_2 , sendo elas 1, 2 e 3 horas, com temperaturas de 350, 450 e 550 graus, realizadas em câmara de nitretação à plasma, e depositadas com TiN e CrN por Plasma Assisted Vapor Deposition em câmaras industriais. As avaliações das camadas nitretadas foram realizadas por metalografia, per-

fis de microdureza, difração de raios X e determinação das tensões residuais, além da medida de rugosidade.

Para a deposição dos revestimentos de TiN e CrN, as amostras nitretadas foram separadas em dois grupos, sendo que um grupo passou por um polimento mecânico antes da deposição, buscando avaliar os ganhos de adesão e comportamento dos revestimentos com a eliminação de possíveis óxidos adsorvidos e nitretos formados.

A adesão e o comportamento dos revestimentos foram avaliados por ensaio de indentação HRC, teste do risco (scratch-test), medição das tensões residuais do filme e do substrato, composição química via GDOS, e ensaios de fadiga térmica em banho de alumínio e análises metalográficas.

Também foram revestidos quatro machos industriais, montados em uma mesma matriz, para avaliação do comportamento das camadas “Duplex” com TiN e CrN em regime industrial.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - AÇOS FERRAMENTAS⁽¹⁾

Os aços ferramentas compreendem um conjunto de aços utilizados na fabricação de ferramentas de uso industrial, sejam elas manuais ou mecânicas. São normalmente de alta qualidade (isto é, com baixo nível de inclusões ou segregações), produzidos sob severas tolerâncias de composição química e propriedades físicas.

Os primeiros aços ferramentas foram os aços comuns ao carbono, sem elementos de liga e classificados como os aços W sendo que, a partir de 1868, muitos aços complexos, altamente ligados, foram desenvolvidos visando atender às crescentes exigências de severidade em serviço, obter controle dimensional e isenção de trincas durante o tratamento térmico.

2.1.1 - Classificação dos aços ferramentas.

Uma macro-classificação dos aços ferramenta pode ser feita considerando as aplicações destes aços, ou seja: aços para trabalho a frio, aços para trabalho a quente e aços para ferramentas de corte ou usinagem.

a) Trabalho a Frio

Considera-se como trabalho a frio as aplicações que ocorrem na temperatura ambiente ou abaixo de 200°C, tais como: I – matrizes para estampagem, dobramento, compactação de pós; II – facas industriais, tesouras e ferramentas de corte e usinagem para papel e madeira; III – pinos guias, punções, calibres, padrões, instrumentos de medição etc.

b) Trabalho à Quente

São aplicações que ocorrem acima de 200°C e, portanto, são mais severas que as do item anterior, englobando os seguintes casos: matrizes para forjamento a quente, moldes para fundição sob pressão, extrusão, facas para tesouras de corte a quente, fieiras, etc.

Algumas ferramentas para trabalho a quente trabalham em contato com material aquecido a 1100°C ou mais, provocando o aquecimento da ferramenta a níveis superiores a 550°C.

c) Ferramentas de Usinagem

São aplicações ainda mais severas que as do item anterior, pois se trata da usinagem de metais, devendo apresentar maior dureza, resistência ao revenimento e ao desgaste em temperaturas elevadas, devendo trabalhar de modo contínuo em temperaturas entre 550 e 600°C. Exemplos típicos são: brocas, alargadores, machos, cossinetes, frezas, bits, ferramentas de corte, desbaste e acabamento para tornos e ferramentas para plainas.

As diferentes classes de aços ferramentas não apresentam uma metodologia racional de

classificação, uma vez que alguns são identificados pelo meio de têmpera empregado em seu tratamento, outros pelas propriedades e outros ainda pelo tipo de elemento de liga presente. A classificação abaixo é aquela adotada pela AISI/SAE.

Além do carbono, os elementos mais frequentemente empregados são o Cr, V, Mo, W (formadores de carbonetos) e, com menor frequência, o Mn, Si, Ni e Co. Nem todos os elementos mencionados estão presentes simultaneamente em um dado aço ferramenta.

A tabela abaixo mostra as composições dos diversos tipos de aços ferramentas.

Tabela I – Tipos de Aços Ferramentas (AISI/SAE)

TIPO	DESIGNAÇÃO	APLICAÇÕES
W	Temperáveis em água (Water)	Trabalho a frio
S	Resistentes ao choque (Shock)	Trabalho a frio ou a quente
O	Aço ferramenta para trabalho frio-temperável em óleo (Oil)	Trabalho a frio
A	Aço ferramenta para trabalho a frio-temperável ao ar (Air)	Trabalho a frio
D	Aços ferramentas para trabalho a frio - matrizes (Deep)	Trabalho a frio e a quente
H	Aços ferramentas para trabalho a quente (Hot)	Trabalho a quente
T	Aços rápidos ao tungstênio (Tungsten)	Usinagem
M	Aços rápidos ao molibdênio (Molibden)	Usinagem
P	Aços para moldes (Plastics)	Molde para injeção de plásticos

2.1.2 – Influência dos Elementos de Liga

As características que levam ao emprego de tais elementos são:

Carbono: é o mais importante considerando à necessidade da formação de carbonetos nesta classe de materiais. Geralmente o teor de carbono é elevado, situando-se entre 0,8 e 2%. Quando a tenacidade é um fator importante para a aplicação (tais como martelos e talhadeiras devido aos esforços de impacto), emprega-se teores de carbono mais baixos (entre 0,5 e 0,7%C), tal como nos aços resistentes ao choque (tipo S).

Silício: Utilizado na fabricação do aço como desoxidante. Normalmente situa-se entre 0,10 e 0,30%, pois teores mais elevados tendem a favorecer a grafitização. Em alguns poucos casos (aços resistentes ao choque) emprega-se silício elevado (1% ou 2%) para fins de aumento de temperabilidade e aumento da resistência ao revenido sem que haja abaixamento das linhas de início e final de transformação martensítica (favoreceria austenita retida). Para estas combinações de médio carbono (0,5 a 0,7%) e alto silício (1 a 2%), a tendência à grafitização é reduzida devido a presença de elementos formadores de carbonetos (Mo, Cr, V).

Manganês: atua também como desoxidante além de dessulfurante. É empregado em teores inferiores a 0,5%. O manganês tem forte efeito na temperabilidade, porém a partir de teores mais elevados (1,5%), forma carbonetos menos estáveis que o ferro, não contribuindo

do para a resistência ao revenido.

Cromo: é o elemento adicionado com a função principal de elevar a temperabilidade, pois é o que apresenta melhor relação custo/benefício. Além disso, o cromo forma carbonetos endurecedores que são facilmente solúveis no tratamento de austenitização que precede a têmpera. O efeito de aumento de temperabilidade pelo cromo geralmente é máximo para teores de 4%Cr, sendo este o valor tipicamente empregado em aços ferramentas para trabalho a quente e em aços rápidos. No caso de aços para trabalho a frio, o teor de cromo pode atingir 12% quando se deseja altíssima temperabilidade. Neste caso o teor de cromo é mais elevado, a fim de gerar maior quantidade de carbonetos de cromo na matriz (o teor de carbono situa-se, então, em cerca de 2%C). O cromo tem ainda o efeito (em teores acima de 4%) de elevar a resistência a quente por aumentar a resistência à oxidação e por contribuir para a formação do pico de dureza secundária.

Vanádio: atua como forte desoxidante (geralmente empregado em teores até 0,5%). O vanádio tem forte efeito sobre a temperabilidade quando dissolvido na austenita. Entretanto a sua função principal é a de atuar como refinador de grão, pois o seu respectivo carboneto é de difícil solubilização na austenita no tratamento de têmpera, evitando que haja o crescimento de grão por ocasião da austenitização. Em aços rápidos, o teor de vanádio situa-se entre 1 e 2%.

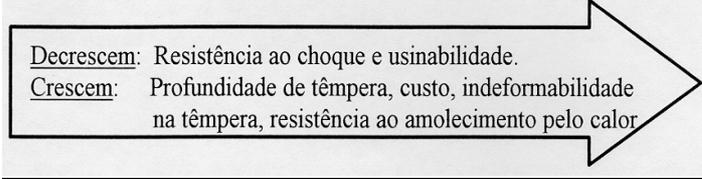
Tungstênio: também atua como formador de carbonetos, favorecendo a obtenção do pico de dureza secundária no tratamento de revenimento. Em teores inferiores a 1,5% (mesmo com alto carbono) o tungstênio tem pequeno efeito no aumento de dureza. Em teores próximos a 4% há aumento significativo da resistência ao desgaste, a ponto de dificultar operações de retificação após a têmpera. Em teores de 12% a 20%, o tungstênio eleva significativamente a dureza a quente (até 600°C) e, por isso, é empregado frequentemente em aços rápidos (grupo W e/ou grupo T).

Molibdênio: tem efeito similar ao tungstênio, tendo sido usado para substituí-lo. O custo do molibdênio é maior, porém a quantidade empregada é menor (normalmente o teor de molibdênio substitui duas vezes a quantidade de tungstênio). Por exemplo, 18% de W equivalem a 6% Mo mais 5% W. A maioria dos aços rápidos emprega Molibdênio e Tungstênio.

Cobalto: tem a função principal de aumentar a dureza a quente dos aços rápidos, apesar de não ser endurecedor. O cobalto aumenta a temperatura sólidos, permitindo que se empreguem temperaturas mais elevadas de austenitização na têmpera. Isto permite maior

dissolução de carbonetos (dos outros elementos, tais como carbonetos de vanádio, molibdênio e tungstênio, já que o cobalto por si só não é formador de carbonetos). O efeito final do cobalto é o de aumentar a dureza no estado temperado (por elevar a dissolução de outros elementos). Aços rápidos com 5 ou 10% são usados para obter maior velocidade em corte contínuo (em corte intermitente há problemas de quebra de ferramenta devido a elevada dureza e baixa tenacidade).

Tabela II – Classificação dos aços ferramentas e suas propriedades⁽¹⁾.



		TRABALHO A FRIO DEFORMAÇÃO NORMAL DE TÊMPERA	TRABALHO A FRIO BAIXA DEFOR- MAÇÃO DE TÊMPERA	TRABALHO A QUENTE BAIXA DEFORMAÇÃO DE TÊMPERA
	ALTA RESISTÊNCIA À A- BRASÃO	W1, W21 (1,1 a 1,3%C)	D2 D3 D6	M3 T5 T8
	MÉDIA RESISTÊNCIA À ABRASÃO	W1, W2 (1,0 a 1,1%C)	A2, O7	M1 M2 T1
	BAIXA RESISTÊNCIA À ABRASÃO	W1, W2 (0,8 a 1,0%C)	O1, O2, L6	H21
	RESISTÊNCIA AO IMPACTO	S1	S5	H11 H12, H13

2.2 - AÇOS PARA MATRIZES

Os aços para matrizes compreendem uma seleta classe de metais que possuem basicamente duas características principais. A primeira delas esta relacionada ao fato de que estes materiais são empregados na fabricação dos mais diversos tipos de produtos, sejam eles de ligas metálicas, cerâmicas ou polímeros. Mesmo em condições menos agressivas de processo de fabricação de produtos, como alguns casos de produtos de polímeros em relação ao processamento de metais, as matrizes desta classe de aços apresentam ganhos significativos de desempenho em relação ao emprego de ligas menos nobres. Em segundo lugar, estes materiais são normalmente empregados com elevadas durezas, certamente superiores que a de outros produtos. São normais valores de 60 HRC ou superiores, o que aumenta a susceptibilidade a ocorrência de falhas⁽²⁾.

Nos casos específicos de processamentos à quente, há basicamente dois tipos de aços

que podem ser empregados. O primeiro deles são os aços maraging, que são endurecíveis por precipitação e o segundo são os aços da série H (hot work). Suas aplicações típicas compreendem matrizes para extrusão de ligas de alumínio, cobre e aços, matrizes para forjamento, matrizes para fundição (coquilhas) e diversas aplicações em que a temperatura excede (200°C)⁽³⁾.

Como sua própria classificação descreve, suas aplicações requerem resistência a elevadas temperaturas⁽⁴⁾. Normalmente contêm teores de carbono entre 0,25 e 0,40%, com elementos de liga tais como Si, Cr, Mo, W e V, possuindo excelente temperabilidade e tenacidade, mantendo adequadas durezas de trabalho até temperaturas de aproximadamente (540°C).

Dentre os aços para trabalho à quente, um dos mais amplamente empregados e com bons desempenhos é o aço classificado pela norma ASTM como H13 (Hot work), que apresenta composição química conforme mostrado na tabela III.

Tabela III – Faixa de composição química do aço para trabalho à quente da classe H13.

C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Mo
0,32 – 0,45	0,80 – 1,25	0,20 – 0,60	0,030	0,030	4,75 – 5,50	0,80 – 1,20	1,10 – 1,75

Os principais elementos de liga são o Cr em geral e maiores teores de W para o aço da classe H21 e de Mo e W para a classe H42. A figura 1 mostra as curvas de revenimento de alguns aços para trabalho à quente.

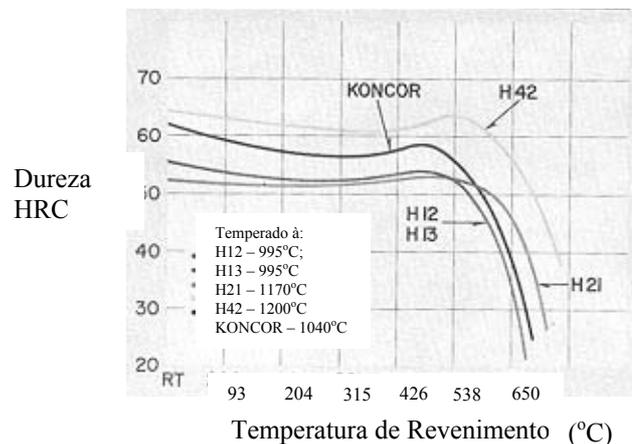


Fig. 1 – Curvas de revenimento de algumas classes de aços para trabalho à quente.⁽³⁾

Como pode ser observado na figura 1, caso sejam necessárias elevadas durezas em altas temperaturas, pode-se buscar aços com relativos maiores teores de elementos de liga como W (9,0 % nos aços da classe H21 ou W e Mo em teores de 6,00 e 5,00%), respectivamente, nos aços da classe H42. Já no caso da necessidade de resistência ao desgaste em elevadas tempe-

raturas, há um aço especificado como Koncor, que possui teores de C da ordem de 1,10% e de V de 4%. No entanto deve-se considerar que, tanto o Koncor como os aços da classe H21 e H42 possuem menor tenacidade em relação aos aços da classe H12 e H13.

Segundo Willian Yung⁽⁵⁾, o aço ASTM H13 é o mais popularmente empregado na confecção de matrizes para fundição, compreendendo mais de 90% das matrizes para esta aplicação, em decorrência de seu bom desempenho nestas condições de serviço. Naturalmente o material deve cumprir certas condições de qualidade, contendo algumas características tais como:

- Estrutura uniforme;
- Ausência de defeitos internos;
- Boa usinabilidade;
- Fácil polimento;
- Apresentar temperabilidade e boa resposta ao tratamento térmico;
- Estabilidade dimensional no tratamento térmico;
- Boa tenacidade e resistência a trincas;
- Boa condutividade térmica;
- Resistência ao desgaste;
- Resistência a trincas térmicas.

2.3 - FALHAS EM MATRIZES

As fontes de trincas ou falhas em matrizes situam-se tanto durante o processo de fabricação como quando colocadas em serviço. A otimização da vida em serviço destes componentes deve considerar cuidadosamente diferentes condições e requisitos listados abaixo: Projeto compatível com o material e processos de fabricação selecionados;

- Material compatível com o processo de fabricação;
- Tratamento térmico adequado;
- Controle de tratamento térmico;
- Cuidados nas operações de acabamento;
- Cuidados relativos a ajustes e alinhamentos das matrizes nas máquinas;
- Cuidados relativos à operação, tais como evitar sobrecargas desnecessárias e imprevistas.

As causas que levam uma matriz à falhas estão relacionadas basicamente com a presença de tensões, as quais possuem sua origem tanto no processo de fabricação das mesmas como

durante sua utilização, sendo que as falhas mais comuns são a ocorrência de trincas, trincas à quente e desgaste⁽⁵⁾. As tensões que resultam em falhas podem ser classificadas de forma abrangente como:

- 1 - Tensões produzidas durante a fabricação da matriz, que podem ter origem em usinagem, lixamento, eletro-erosão, erros de tratamento térmico ou projeto;
- 2 - Tensões produzidas em trabalho da matriz, abrangendo tanto tensões térmicas como mecânicas.

Em linhas gerais, a soma destas tensões não deve exceder o limite de resistência do material visando evitar a ocorrência de falhas. A preocupação em evitar tensões residuais críticas deve estar presente em todas as etapas da fabricação da matriz, desde seu projeto, confecção (usinagem), até a solicitação em serviço da matriz⁽⁵⁾.

Deve-se invariavelmente evitar cantos sem raios de concordância adequados minimizando a ocorrência de locais de elevado fator de concentração de tensões que favorecem trincas. Os canais de refrigeração devem ser perfeitamente alinhados, buscando evitar cantos indesejáveis no interior dos furos, tornando estes locais propícios a formação de trincas, conforme mostra a figura 2.

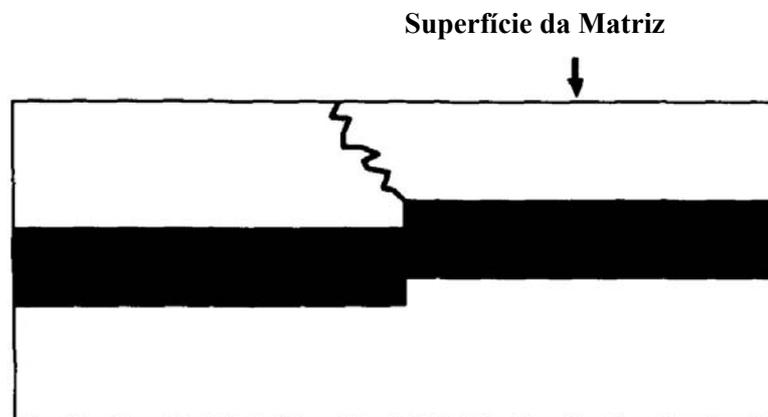


Fig. 2 – Formação de trincas com origem em furos de refrigeração desalinhados⁽⁵⁾.

A figura abaixo mostra a ocorrência de uma falha real em uma matriz de aço H13 para injeção de plástico. Observa-se em (a) o início da falha associado ao furo de refrigeração, e em (b) a ocorrência de um canto no interior do furo devido ao seu desalinhamento, resultando na nucleação de uma trinca.

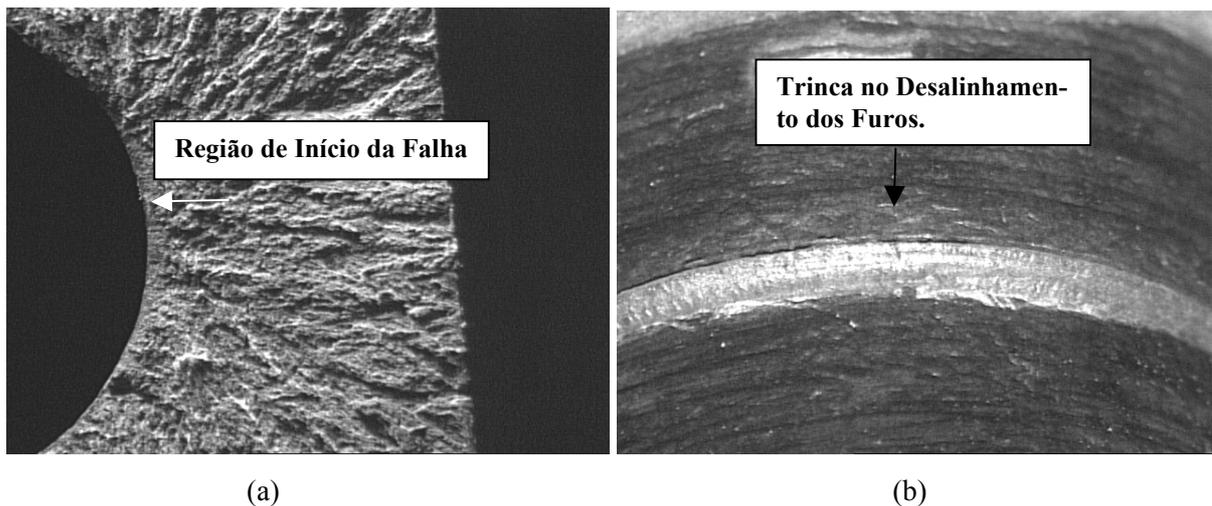


Fig. 3 – Caracterização de uma falha real em uma matriz de aço ASTM H13 para injeção de plástico. Em (a) as marcas de sargento mostrando o início da falha associado ao furo, e em (b) o desalinhamento com a ocorrência de trinca.⁽⁶⁾

A etapa de tratamento térmico é outra grande fonte de fratura de matrizes, sendo esta etapa reconhecidamente crítica no processo de fabricação. Como todo o processo que envolve aquecimento e resfriamento, ocorrem expansões (associadas ao aquecimento) e contrações (associadas ao resfriamento) volumétricas, de acordo com o coeficiente de expansão do material⁽⁵⁾. Além disso, ocorrem variações dimensionais abruptas tanto no aquecimento como no resfriamento devido às transformações de fase presentes. O aço ASTM H13, por exemplo, expande ao ser aquecido conforme seu coeficiente de expansão, até atingir uma temperatura da ordem de 843°C, onde experimenta uma contração devido a transformação de fase ferrita e carbonetos para austenita, que é uma estrutura de maior densidade. Após esta temperatura e com a continuidade do aquecimento, o material volta a expandir até sua temperatura de austenitização para têmpera, ou seja, da ordem de 1010°C. Durante o resfriamento, a matriz contrai segundo o coeficiente do material até a temperatura crítica de transformação de fase, onde a austenita transforma-se em martensita, que tem característica de menor densidade tanto em relação a austenita como da estrutura original recozida, resultando em um aumento volumétrico da matriz em relação as dimensões anteriores ao tratamento térmico. O gráfico da figura 4 mostra o volume específico da martensita e da austenita em função do teor de carbono. Como pode ser observado, o aumento do teor de carbono resulta em um aumento no volume específico do material independentemente da microestrutura. No entanto, em qualquer teor de carbono, a martensita apresenta um volume maior em relação a austenita.

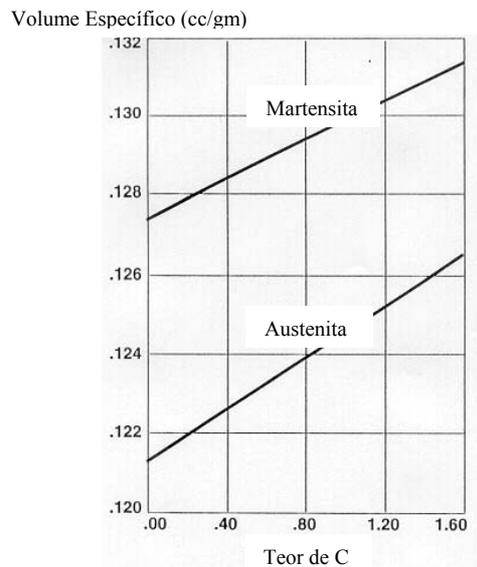


Fig. 4 – Volume específico da austenita e da martensita em função do teor de carbono. ⁽⁷⁾

Desta forma se pode observar que as transformações de fase que ocorrem na prática dos tratamentos térmicos são de grande relevância nas tensões residuais e como consequência na ocorrência de falhas. Este aspecto é ainda mais severo no tratamento de materiais como os empregados em matrizes e ferramentas em geral por se tratarem de materiais de elevados teores de elementos de liga que apresentam alta susceptibilidade à formação de trincas de tratamento térmico.

Além disso, devem ser consideradas as diferenças de taxa de resfriamento entre a superfície e o centro. Fora os aspectos relacionados às transformações de fase, o simples gradiente de temperaturas e taxa de resfriamento entre a periferia e o centro, envolvem deformações plásticas e gradientes de deformações elásticas. A figura 5 mostra, esquematicamente, as tensões residuais térmicas de um cilindro em resfriamento. Este esquema considera a ocorrência de deformação plástica entre as etapas de resfriamento. Naturalmente deve-se observar o comportamento da tensão de escoamento em função da temperatura. O cilindro aquecido homogeneamente se apresenta expandido segundo a constante de expansão térmica do material e sua tensão de escoamento encontra-se reduzida em toda sua massa devido à elevada temperatura.

No início do resfriamento (de t_h para t_l) da superfície do material, caracterizado na etapa (b), são desenvolvidas tensões superficiais trativas, devido à contração superficial pelo resfriamento e a restrição à contração do centro ainda aquecido. Em (c), com a continuidade do resfriamento o campo trativo aumenta, induzindo o centro ainda aquecido e com menor tensão de escoamento a deformar plasticamente entre as etapas (c) e (d), resultando na queda das tensões trativas superficiais.

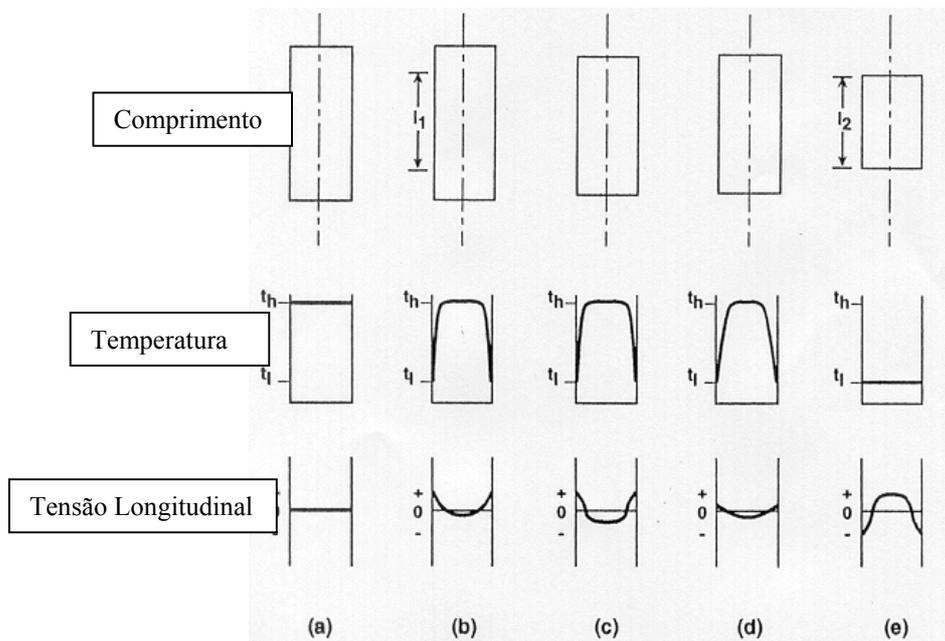


Fig. 5 – Esquema do desenvolvimento de tensões residuais térmicas durante o resfriamento considerando as deformações plásticas envolvidas⁽⁷⁾.

Com a continuidade do resfriamento da massa central já deformada plasticamente, a mesma experimenta a contração volumétrica que é impedida pela superfície já resfriada e de elevada tensão de escoamento, resultando em um campo final de tensões superficiais compressivas e centrais trativas⁽⁷⁾.

No entanto a análise da formação das tensões residuais é ainda mais complexa, pois deve considerar as transformações de fase que ocorrem durante o resfriamento e, como abordado anteriormente, as diferenças volumétricas dos microconstituintes envolvidos. A figura 6 mostra, esquematicamente, o comportamento durante o resfriamento de um cilindro considerando as transformações de fase. Observa-se que a partir do campo austenítico (a), a superfície resfria sob uma taxa elevada, resultando em martensita, enquanto que no centro, a taxa de resfriamento corta, no caso específico em análise, às curvas de transformação perlítica. A variação de comprimento durante o resfriamento caracterizado em (b), mostra que o centro experimenta uma expansão devido à transformação austenita/perlita, continuando a contração após a transformação terminada. Já a superfície experimenta a expansão em temperaturas bem mais baixas, ou seja, ao ocorrer a transformação austenita para martensita resultando em uma expansão ainda maior que o centro ao final do resfriamento, resultando em um campo de tensões residuais compressivas superficiais e trativas ao centro⁽⁷⁾.

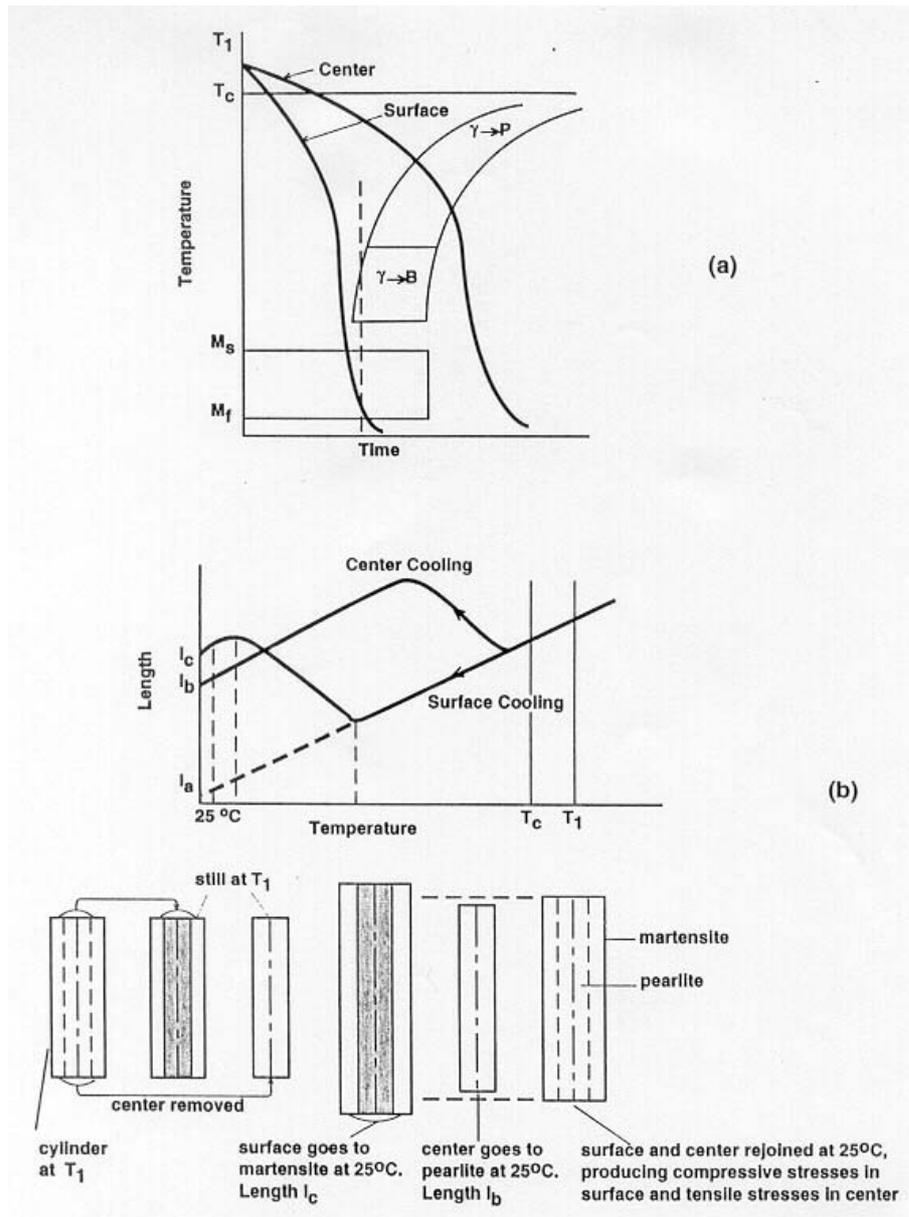


Fig. 6 – Formação de tensões residuais. Em (a) tem-se a curva CCT esquemática de um aço perlítico, considerando diferentes taxas de resfriamento entre o centro e a superfície do material. Em (b) tem-se a variação de comprimento em função da temperatura e das transformações de fase no resfriamento e em (c) o esquema de formação das tensões residuais⁽⁷⁾.

Considerando os fatores de contração e expansão térmicas, deformações plásticas e transformações de fase com variações volumétricas ocorridas durante o resfriamento, observa-se que a formação de tensões é complexa e pode resultar em deformações consideráveis dos componentes e até a ocorrência de trincas nas matrizes.

Outros tipos de variações dimensionais são as chamadas distorções, geradas durante o processo de fabricação. As operações de usinagem removem porções de material, ocorrendo um amassamento da superfície, formando uma camada deformada plasticamente, conforme mostra a figura 7 abaixo.

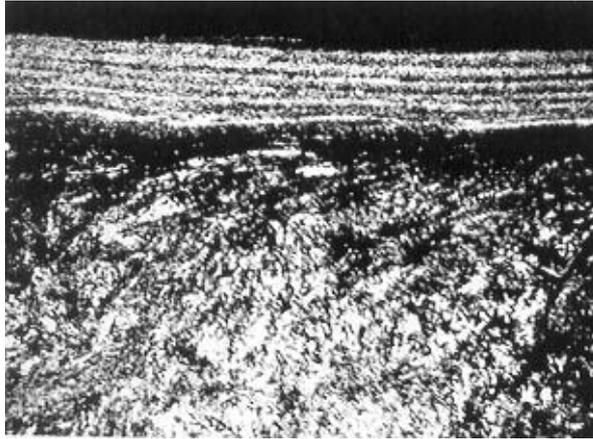


Fig. 7 – Camada deformada em decorrência de operações de usinagem em um aço ferramenta ⁽⁵⁾.

A tensão de escoamento do aço no estado recozido é da ordem de 20% inferior a tensão de ruptura. Assim, em operações pesadas de cortes, as tensões residuais podem ser tão elevadas que deformem o material, causando distorções de forma que, se não ocorrerem durante a usinagem, certamente ocorrerão no tratamento térmico. Com adequados tratamentos de alívio de tensões realizados em temperaturas relativamente baixas e entre certas etapas do processo de fabricação, as distorções são minimizadas ou até eliminadas.

Segundo a literatura, outras causas comuns de falhas nestes componentes podem ser resumidas como:

1 - Assentamento impróprio - O inserto de aço ferramenta apresenta assentamento deficiente na camisa, conforme mostrado na figura 8 ^(5,9).

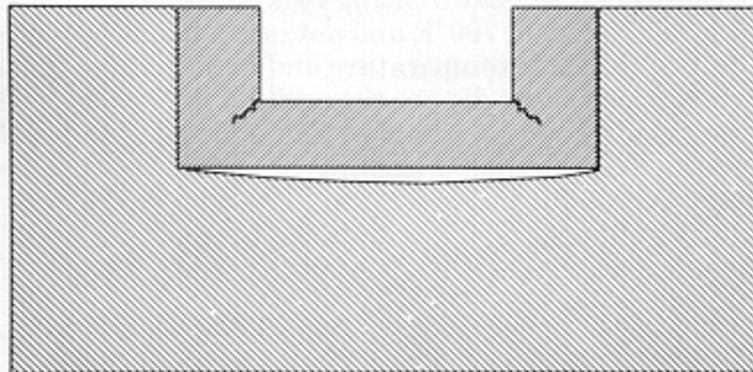


Fig. 8 – Caracterização de problemas de acentamento do inserto no interior da camisa.

2 - Queima de eletro-erosão – O processo de eletro-erosão produz uma camada superficial de elevada dureza e muito frágil, composta de martensita não revenida que, se não for removida pode causar trincas térmicas, erosão ou trincas na superfície da matriz. A figura 9 mostra a camada superficial causada pelo processo de eletro-erosão ⁽⁵⁾.

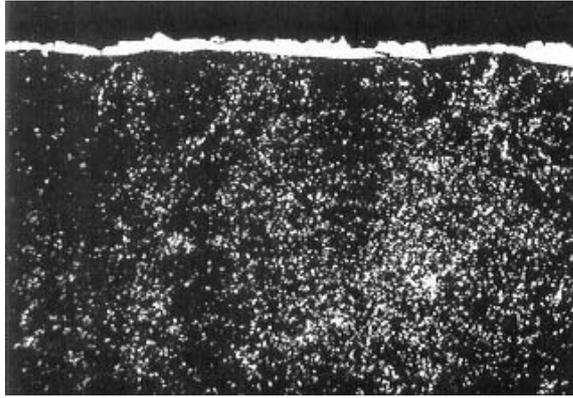


Fig. 9 – Camada de martensita não revenida, consequência da operação de usinagem por eletroerosão⁽⁵⁾.

3 – Trincas de Montagem por Interferência – São causadas em decorrência da montagem por interferência do inserto (aço ferramenta) na camisa (normalmente um aço de menor custo). Esta prática pode causar elevado nível de tensões tanto no inserto como na camisa. Considerando que o aço ferramenta apresenta condições de maior fragilidade, a probabilidade da ocorrência de trincas neste componente é maior. Estas tensões somadas às tensões de trabalho podem resultar em trincas localizadas em cantos e raios tanto na matriz como na camisa⁽⁵⁾.

4 – Trincas e Tensões de Retífica – As operações de acabamento realizadas nas matrizes tratadas termicamente podem causar falhas. O aquecimento associado à operação de retífica agressiva pode gerar as chamadas trincas de retífica, amolecimento e tensões superficiais elevadas. A figura 10 caracteriza trincas de retífica ocorridas em um aço ferramenta⁽⁵⁾.

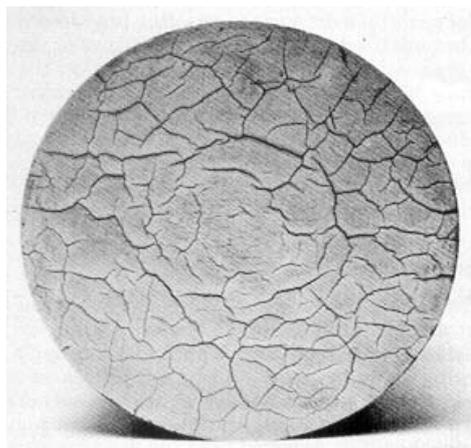


Fig. 10 – Trincas superficiais em decorrência de operações de retífica⁽⁵⁾.

5 – Trincas Térmicas – A ocorrência de trincas térmicas é, segundo a literatura, uma das mais frequentes causas de falhas em matrizes de trabalho à quente, e são normalmente rela-

cionadas a mecanismos de fadiga térmica^(5,9). O mecanismo de fadiga térmica é resultado do aquecimento e resfriamento alternado que ocorre na superfície do material, induzindo tensões e deformações cíclicas que, após certo número de ciclos resultam em pequenas trincas superficiais, as quais propagam e levam a fratura catastrófica da matriz. A figura 11 mostra qualitativamente que durante o ciclo, a superfície da matriz aquece rapidamente até temperaturas próximas a do metal fundido, em seguida resfriando até a temperatura de trabalho da matriz.

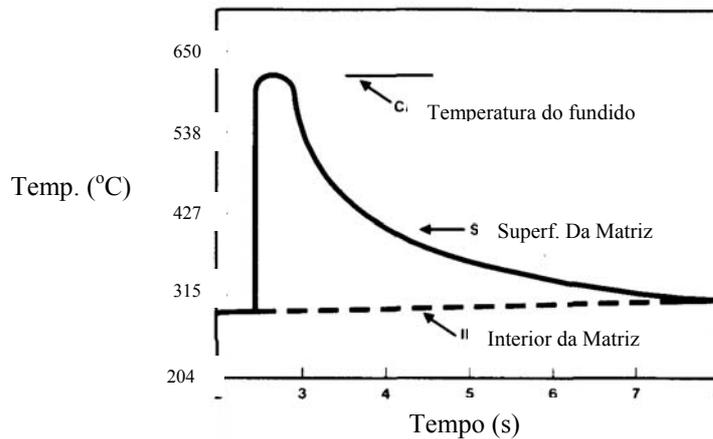


Fig. 11 – Gradiente de temperatura da superfície da matriz em um ciclo de aquecimento⁽⁵⁾.

A importância das falhas por fadiga térmica nas matrizes de trabalho à quente, mais especificamente nas matrizes de fundição, é apontada por Young em seus artigos como uma das maiores causas de falha nestes componentes. Isso, associado ao enfoque no sentido de otimizar a vida destas ferramentas aumentando a resistência à fadiga térmica nestes materiais, torna necessária uma breve revisão quanto as variáveis e mecanismos envolvidos neste tipo de falha, apontando formas de buscar sua minimização.

2.4 - MECANISMOS DE FALHA EM MATRIZES DE INJEÇÃO DE ALUMÍNIO

Basicamente o processo de injeção sob pressão é caracterizado por um processo em que o metal fundido é injetado no interior de um molde de aço contendo como cavidade o negativo, com boa precisão dimensional, da peça a ser obtida, sendo que a pressão de injeção é mantida até a completa solidificação do metal. É um processo em que o metal injetado reproduz, com elevada fidelidade, detalhes finos do molde metálico que o forma⁽¹⁰⁾.

As máquinas de injeção podem ser classificadas como⁽¹¹⁾:

1 – Máquinas de câmara de pressão quente: Neste tipo de máquina o banho fundido faz parte do equipamento, sendo que a câmara de pressão está permanentemente dentro do banho.

2 – Máquinas de câmara de pressão fria: O banho de metal fundido está separado, sendo que para cada injeção introduz-se na câmara a quantidade de metal necessária, deixando a câmara

de pressão em contato com o metal por um intervalo curto de tempo. A câmara, que está próxima ao molde ou dentro dele, pode estar disposta na vertical com injeção de cima para baixo ou de baixo para cima ou com disposição horizontal, sendo a injeção feita horizontalmente.

A figura 12 mostra, esquematicamente, as partes de uma máquina de injeção com câmara fria, mostrando a matriz aberta e na sequência fechada.

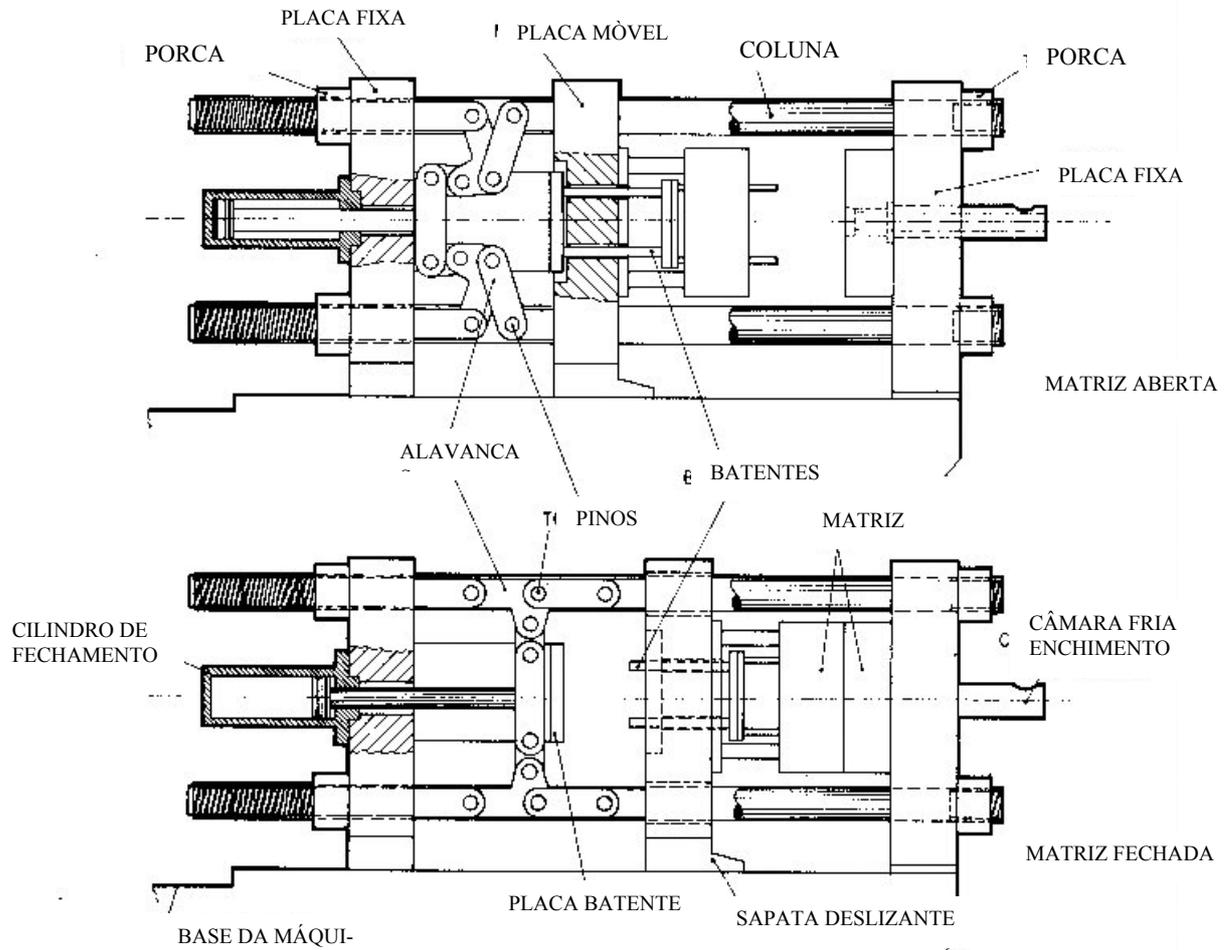


Fig. 12 – Esquema das partes de uma máquina de injeção de câmara fria ⁽¹⁰⁾.

A figura 13 mostra a sequência de injeção de um componente em uma máquina de câmara fria, partindo do enchimento da câmara e chegando na extração do componente injetado.

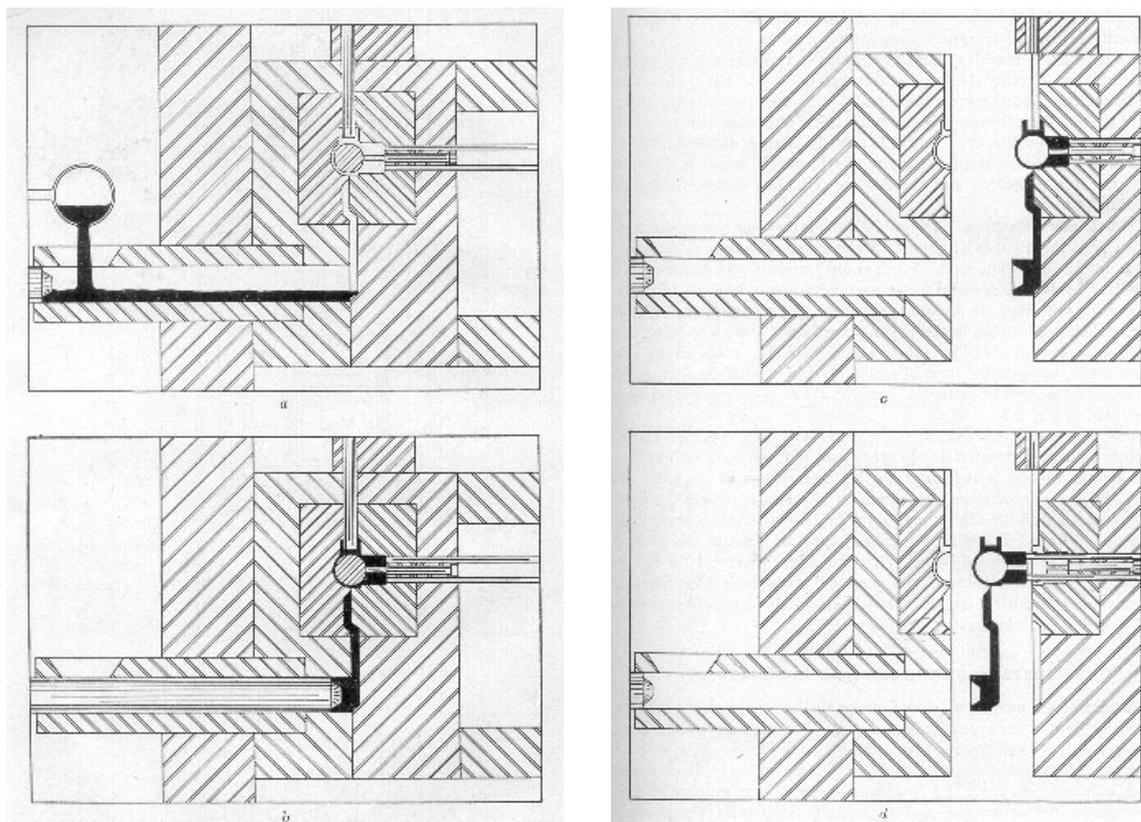


Fig. 13 – Esquema da sequência de injeção de uma matriz. Em (a) o enchimento da câmara, em (b) a injeção do metal líquido, em (c) a abertura da matriz e em (d) a extração da peça.⁽¹²⁾

Segundo Wang⁽¹³⁾, as causas mais comuns de falhas em matrizes podem ser classificadas em:

- a) Trincas superficiais de fadiga térmica;
- b) Corrosão por alumínio líquido;
- c) Desgaste erosivo por alumínio líquido;
- d) Falha catastrófica.

Aparentemente há um consenso de que os dois principais fatores que determinam a vida de uma matriz para injeção de ligas de alumínio são as trincas por fadiga térmica e a corrosão pelo líquido de alumínio. O primeiro deles, e o de maior preocupação tecnológica, ocorre nas matrizes em decorrência da ciclagem térmica superficial, permitindo a penetração do metal injetado nestas trincas e promovendo a aderência da peça injetada. Além destas trincas dificultarem a extração da peça pela aderência à matriz, elas prejudicam o aspecto superficial das peças gerando veios protuberantes. O segundo mecanismo, ou seja, o de corrosão pelo alumínio líquido, também promove aderência da peça no interior da cavidade e está relacionado com a reação de corrosão que o líquido de alumínio exerce sobre a matriz de aço, formando intermetálicos Al-Fe.

2.4.1 - Trincas Térmicas

2.4.1.1 - Mecanismos Envolvidos

A literatura divide basicamente a formação de trincas por fadiga térmica em duas classificações, sendo a primeira delas aquela que considera somente ciclagem térmica sem o carregamento externo. Neste caso os termos “fadiga térmica” ou “fadiga por tensão térmica” são empregados sendo que este mecanismo pode ocorrer em materiais perfeitamente isotrópicos e homogêneos. Este mecanismo pode ser facilmente entendido considerando que, quando a superfície do material é aquecida, tem sua expansão térmica de dilatação impedida pela região abaixo da superfície que está fria, gerando tensões compressivas superficiais. Já no resfriamento, a deformação ocorre inversamente, resultando em tensões trativas superficiais. Repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento poderão resultar na formação de trincas superficiais, definindo a necessidade de reparos do componente em questão e até levando o mesmo a fratura catastrófica caso não sejam realizados os reparos⁽¹⁴⁾.

Além disso, considerando condições uniformes de temperatura, as diferentes orientações cristalinas entre distintos grãos ou pequenas anisotropias relativas ao coeficiente de expansão térmica de certos grãos, geram deformações e tensões internas suficientemente elevadas resultando em aumento das deformações envolvidas que, associadas às irregularidades superficiais no material, resultam em danos e deterioração microestrutural⁽¹⁵⁾.

A segunda macro-classificação considera a existência de carregamentos térmicos associados com carregamentos mecânicos externos, como por exemplo, de cargas aplicadas durante o serviço dos componentes. Nestes casos, o termo mais corretamente aplicado é de “fadiga termo-mecânica”.

Os danos por fadiga em temperatura estão associados a deformações plásticas que ocorrem nas porções aquecidas, as quais se caracterizam por deformações não recuperáveis mesmo após o término da ciclagem, seja ela térmica ou mecânica. Também devem ser considerados os efeitos da temperatura sobre as propriedades mecânicas do material como, por exemplo, a queda da tensão de escoamento e do módulo de elasticidade com a temperatura.

Gorbul'skii⁽¹⁶⁾ coloca que o mecanismo envolvido na formação das chamadas trincas térmicas em moldes permanentes seria similar em princípio ao de formação de trincas térmicas em pás de turbinas⁽¹⁷⁾. Com o contato do alumínio líquido na superfície da coquilha, ocorre uma elevação da temperatura em relação ao interior da matriz resultando em deformações superficiais compressivas. Com o aumento da diferença entre a temperatura da superfície em relação ao centro e com a queda da tensão de escoamento da superfície com a temperatura, a

deformação superficial torna-se plástica. Com o resfriamento, a diferença entre as temperaturas entre a superfície e o centro diminui levando a formação de deformações trativas que podem, ou não, tornarem-se plásticas dependendo das condições⁽¹⁸⁾.

Naturalmente no caso de coquilhas de fundição deve-se considerar as alterações neste modelo de mecanismo, levando em conta que o núcleo da matriz não aquece a temperaturas próximas da superfície, mas mantém-se resfriada através da água que circula nos canais de refrigeração. Desta forma, no início do trabalho, a superfície é aquecida significativamente acima da temperatura do centro gerando deformações superficiais compressivas que podem tornar-se plásticas já no primeiro ciclo, caso a diferença de temperatura entre o centro e a superfície seja suficiente. Durante o ciclo subsequente, a superfície da matriz fica sujeita a tensões compressivas e trativas alternadamente que resultam em deformações plásticas. A deformação plástica é limitada devido ao endurecimento por deformação da superfície devido ao ciclo inicial, assumindo que a temperatura da superfície não aumente após aquele ciclo e que a relaxação da tensão seja ausente. Dependendo do nível de deformação envolvido, o número de ciclos necessários para iniciar as trincas varia de mil até milhões de ciclos. As mudanças de temperatura nas camadas superficiais tem relação direta com os níveis máximos de tensão atingidos na matriz⁽¹⁹⁾.

O gráfico da figura 14 mostra o comportamento da tensão de escoamento com a temperatura para um aço ferramenta da classe H13, mostrando sua significativa queda inclusive nas faixas de temperatura atingidas na superfície de trabalho de uma matriz de injeção de Al, as quais ciclam em faixas de temperaturas entre 250 e 580°C⁽¹⁷⁾.

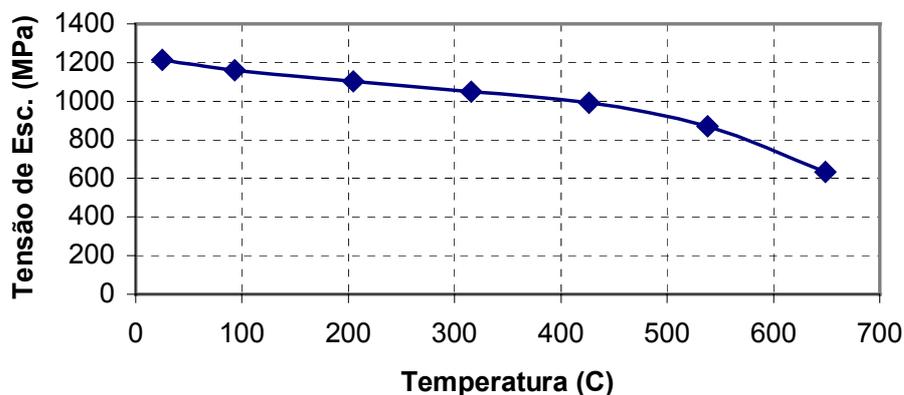


Fig. 14 – Queda da tensão de escoamento em função da temperatura para um aço ferramenta de trabalho a quente da classe AISI H13⁽¹⁸⁾.

O efeito da temperatura sobre o módulo de elasticidade do aço AISI H13 está apresentada na figura 15, podendo ser observado que a constante elástica é significativamente afetada pela temperatura, caracterizando que a superfície das matrizes sujeitas a ciclos térmicos apresentam grande variação desta propriedade⁽¹⁸⁾.

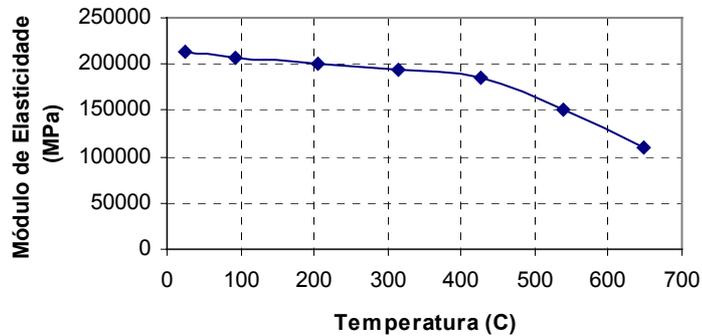


Fig. 15 – Efeito da temperatura sobre o módulo de elasticidade do aço AISI H13⁽¹⁷⁾.

A figura 16, obtida a partir dos dados apresentados nas figura 14 e 15, mostra o comportamento da região elástica em ensaio de tração de um aço H13, mostrando a queda de rigidez devido ao aumento da temperatura.

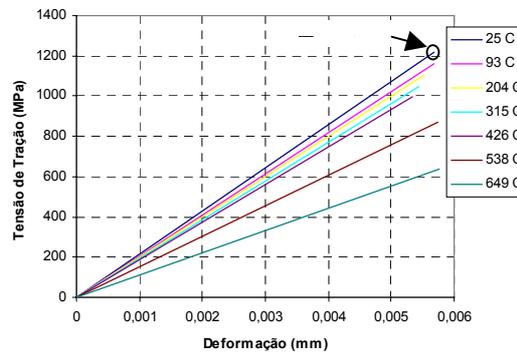


Fig. 16 – Região elástica do ensaio de tração em função da temperatura, caracterizando a queda da tensão de escoamento e do módulo de elasticidade.

Regiões superficiais aquecidas acabam por deformar plasticamente devido à queda do limite de escoamento ($\sigma_{esc.}$). Esta parte do material, quando no resfriamento, experimentará uma contração que será impedida tanto pelo material adjacente não aquecido como pela elevação da tensão de escoamento desta parte do material ciclada termicamente⁽¹⁴⁾.

Também deve ser observado que as condições que envolvem elevadas temperaturas resultam em mecanismos de deterioração adicionais tais como: oxidação, fluência e outros que contribuem nestes casos para a origem de falhas. Além disso, as alterações microestruturais tais como superenvelhecimento, crescimento de partículas precipitadas, precipitação de

segunda fase e as possíveis transformações de fase que podem ocorrer na faixa de temperatura da ciclagem térmica contribuem com a degradação das propriedades do material⁽¹⁴⁾.

Dada a importância do mecanismo de deterioração por fadiga termo-mecânica, a qual representa as aplicações industriais mais realisticamente, esta tem recebido atenção especial de pesquisadores desde a década de 50, tendo sido publicados inúmeros livros e artigos sobre o assunto. O advento dos controles dos parâmetros de ensaios informatizados e das máquinas de ensaios servo-assistidas permitiu a obtenção de um grande número de dados e estudos sobre o comportamento dos materiais nestas condições. No entanto, os dados ainda são escassos se comparados com os dados de fadiga térmica pura. Os experimentos envolvendo os mecanismos térmicos e mecânicos associados são difíceis e caros⁽¹⁴⁾.

Além disso, mecanismos de fluência podem ocorrer em situações de grandes espessuras de fundidos onde o tempo de injeção é longo. Nestes casos, a taxa de deformação pode ser baixa o suficiente para resultar em fluência com o tempo, induzindo trincas térmicas prematuramente.

É de consenso que há muitas variáveis interrelacionadas nos mecanismos de fadiga térmica, dentre elas podendo-se citar: coeficiente de transferência de calor entre os materiais envolvidos, difusividade térmica, coeficiente de expansão térmica, além de efeitos de fluência, envelhecimento, corrosão, trabalho à quente e a frio e crescimento de grão⁽¹⁸⁾.

Para condições não estáveis, a deformação térmica é uma função do coeficiente de expansão térmica e da diferença de temperatura entre um ponto em particular de interesse e da temperatura média do componente, assumindo que não há transformações de fase e nem carregamentos externos. Sendo assim, uma análise da transferência de calor é requerida para qualquer estudo quantitativo de fadiga térmica. Deve-se considerar que os coeficientes de transferência de calor variam com o aquecimento médio, forma geométrica, materiais envolvidos no aquecimento, além de poderem ocorrer alterações com o tempo⁽¹⁹⁾.

As condições de transferência de calor podem ser divididas em três estágios: I – transferência de calor entre o fluxo de metal e a coquilha; II – transferência de calor entre a solidificação do fundido e a coquilha e III –resfriamento separado do fundido e da coquilha por radiação e convecção.

O estágio I é controlado pelas condições de fluxo, velocidade do metal líquido, espessura da camada de óxido lubrificante e forma da cavidade. O coeficiente de transferência de calor neste estágio leva em conta a condutividade térmica através da camada de óxido lubrificante e o coeficiente superficial, sendo este último relacionado aos números de Reynolds e Prandtl⁽¹⁹⁾.

Já o estágio II é controlado pela transferência de calor considerando a condutividade térmica do “gap” de ar entre o fundido e a matriz⁽²⁰⁾, a pele sólida de alumínio e a camada de óxido lubrificante.

O estágio III ocorre após a extração do fundido. O resfriamento ocorre rapidamente nesta etapa, sendo que a extração de calor é acelerada pelos canais de refrigeração onde circula água.

Também devem ser considerados os fatores referentes tanto a natureza do metal fundido do material da matriz e dos demais materiais envolvidos, considerando as variáveis relacionadas ao processo de fundição tais como temperatura de vazamento, temperatura da matriz, pressão de injeção e outros.

O constante desenvolvimento de aços para ferramentas, partindo deste a elaboração e tratamento do aço, passando pelos processos de tratamento térmico para controle microestrutural e indo até as etapas de usinagem final, atingiram hoje um patamar de desenvolvimento, onde os acréscimos de propriedades e desempenhos da matriz devido ao material são pequenos. Considerando que os mecanismos de falha em geral ocorrem inicialmente na superfície, ou regiões subsuperficiais dos materiais, assim como também as falhas por fadiga termomecânica descrita, a engenharia de superfícies vem buscando atuar no sentido de otimizar as propriedades superficiais com novas tecnologias, alcançando ganhos significativos de desempenho de diversos componentes.

Guobin Li, et al⁽²¹⁾ em um de seus trabalhos, definem a resistência à fadiga térmica através da trinca por fadiga térmica inicial (TFCI – thermal fatigue crack initial) sob o ponto de vista de engenharia. A resistência à fadiga térmica seria o número de ciclos necessários para que a trinca térmica atinja um tamanho específico. No entanto, no início do processo de fadiga térmica, a trinca inicia como um conjunto de muitas trincas finas, sendo difícil definir entre elas uma que venha a ser a trinca principal. Devido a isso, Guobin, Xiangshi e Jianjun⁽²¹⁾ consideraram para fins de engenharia que o tamanho da trinca de fadiga térmica é de 0,25 mm, definindo o número de ciclos térmicos necessários para se atingir este comprimento de trinca, associando a isso a resistência à fadiga térmica. O princípio da fadiga térmica é que uma tensão de origem térmica inicia uma deformação térmica que produz uma fadiga térmica por deformação.

A TFCI está relacionada a diversos fatores como gradiente de temperatura, fluência de tensão térmica e alta temperatura de oxidação. As tensões térmicas podem ser descritas através da seguinte expressão⁽²¹⁾:

$$\sigma = \eta * \alpha * E * \left(\frac{\Delta T}{1 - 2\gamma} \right) \quad (1)$$

Onde:

- σ = Tensão térmica;
- η = Coeficiente de constricção;
- α = Coeficiente de expansão térmica linear;
- E = Módulo de elasticidade;
- γ = Coeficiente de Poisson;
- ΔT = Diferença de temperatura.

No entalhe, a deformação decorrente da tensão térmica é⁽²¹⁾:

$$\Delta \varepsilon = K \varepsilon * \eta * \alpha * \Delta T \quad (2)$$

Onde $K \varepsilon$ é o fator de concentração de tensões frente ao entalhe.

Estes autores chegaram a uma modificação da expressão de Manson-Coffin derivada para descrever a trinca de fadiga térmica inicial (TFCI), ou seja, a resistência à fadiga, conforme é mostrado abaixo:

$$N_i = K(\Delta T - \Delta T_o)^{-2} \quad (3)$$

Segundo os autores, quando as diferenças de temperatura ΔT dos ciclos térmicos são menores que a diferença de temperatura crítica ΔT_o , a TFCI de uma matriz de trabalho à quente tenderia ao infinito.

2.4.1.2 - Fatores Que Afetam a Vida em Fadiga Térmica.

Considerando todos os aspectos econômicos envolvidos na ocorrência de falhas de uma matriz, torna-se importante à atuação sobre as fontes de causas destas falhas buscando otimizar a vida destas ferramentas. Fora o custo financeiro direto de matéria-prima, confecção e tratamentos para a substituição de uma matriz, deve-se ainda considerar os custos indiretos relacionados a tempo de parada de máquinas, custos de substituição, set-up dos equipamentos envolvidos, etc⁽⁹⁾. Logo, o conhecimento dos fatores que afetam a vida destas matrizes e de como eles podem piorar ou melhorar o desempenho delas assume um importante papel no sentido de buscar a otimização em termos de vida útil e, conseqüentemente, em termos de custos produtivos.

Sob condições de ciclos térmicos as tensões dependem do gradiente de temperatura, o

qual varia de acordo com a difusividade térmica do material e do coeficiente de expansão, fatores estes que quase não variam considerando que, basicamente as matrizes são de aço. Logo, a habilidade que o material apresenta em resistir às tensões envolvidas, evitando o início da trinca térmica, está relacionada a sua resistência, ductilidade e módulo de elasticidade na presença ou não de transformações de fase. A resistência e o módulo de elasticidade diminuem com o aumento da temperatura enquanto que, a ductilidade aumenta⁽⁹⁾. A variação destas propriedades com a temperatura afetam significativamente a formação das trincas térmicas e, conseqüentemente, a vida em fadiga térmica. No caso de componentes fundidos em alumínio, os picos de temperatura na superfície da matriz são da ordem de (540 – 600°C). Estas temperaturas são críticas tanto para as matrizes de aço temperadas e revenidas (H13) como para aquelas fabricadas com aços maraging (endurecíveis por envelhecimento). A queda de dureza nestes materiais ocorre nesta faixa de temperatura, como pode ser observado na figura 17, que mostra a perda de dureza em função da temperatura.

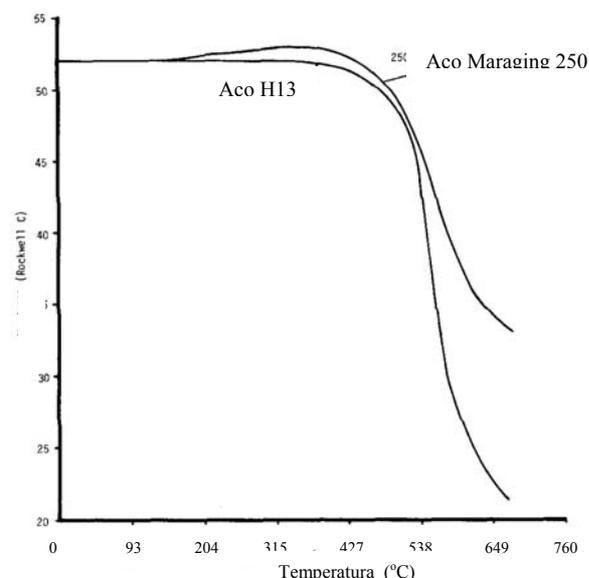


Fig. 17 – Queda de dureza do aço H13 e do aço maraging em função da temperatura após 100 horas de exposição⁽⁸⁾.

A literatura reporta ainda que os mecanismos de perda de dureza, tanto para o aço H13 como para o maraging, são acelerados pelas deformações envolvidas, significando que a matriz sofrerá maior amolecimento que o esperado com tempo de exposição⁽⁹⁾.

Dados bibliográficos mostram que um aço da classe ASTM H13 temperado e revenido, submetido a ciclos térmicos entre (600 e 200° C) teve sua dureza reduzida de 46 HRC para 25 HRC após 1000 ciclos de teste. Também há citações indicando que são necessárias duzentas horas em 600°C para que um aço H13 tenha sua dureza reduzida de 46 HRC para 27

HRC.

A perda de dureza é acompanhada de uma queda na resistência à fadiga térmica, aumentando a susceptibilidade à ocorrência de trincas. Alterações de composição e tratamentos podem aumentar a resistência ao revenido a 600°C. A elevação da temperatura de têmpera tem este efeito devido a maior dissolução dos elementos de liga, no entanto pode ocorrer um crescimento de grão indesejável.

Outro fator que afeta significativamente a vida em fadiga térmica das matrizes, está relacionada às temperaturas máxima e mínima de operação da matriz. Howes⁽⁸⁾ coloca que a entrada de calor da matriz em serviço é aproximadamente constante e, portanto, o aumento da temperatura mínima tem um efeito de aumentar a temperatura global da matriz. Logo, tanto o aumento da temperatura mínima como da máxima tem um efeito de aumentar a susceptibilidade da ocorrência de trincas térmicas. Desta forma, um eficaz resfriamento da matriz reduzindo sua temperatura global em alguns graus, pode resultar em diferenças significativas de vida da matriz.

Malm e Tidlund⁽²²⁾ concluíram em seus estudos que temperaturas acima de 700°C resultam em alta densidade de trincas profundas, e que altas taxas de resfriamento aumentam a tendência a trincas à quente. Além disso, os autores reportam que se deve manter uma pequena diferença entre a mínima e máxima temperatura dos ciclos térmicos, manter por pouco tempo na máxima temperatura, a qual deve ser o mais baixa possível, acompanhado de uma relativa taxa lenta de resfriamento.

A figura 18 mostra o grau relativo de trincamento à quente pelo número de ciclos para diversas temperaturas máximas dos ciclos térmicos para um aço ASTM H13.

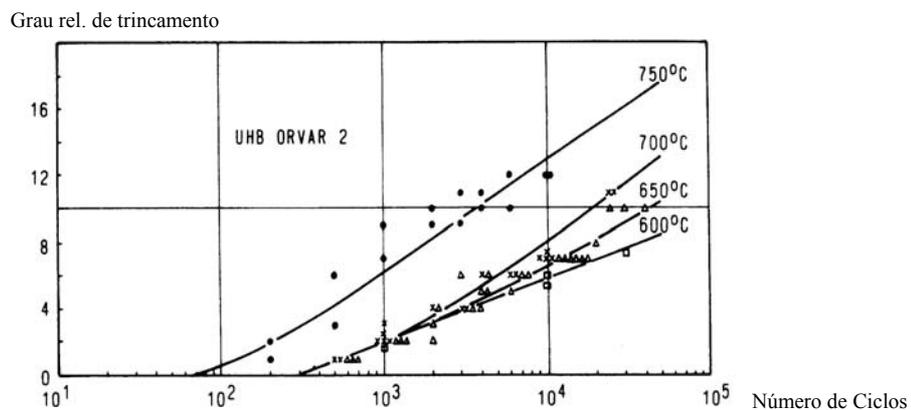


Fig. 18 – Influência da temperatura máxima sobre a taxa de trincamento à quente para um aço ASTM H13⁽²²⁾.

Em termos de propriedades do material da matriz, no caso do aço H13, os melhores resultados foram obtidos com revenimentos entre 550 e 600° C que promovem valores de dure-

za da ordem de 47 a 48 HRC, conforme mostra a figura abaixo.

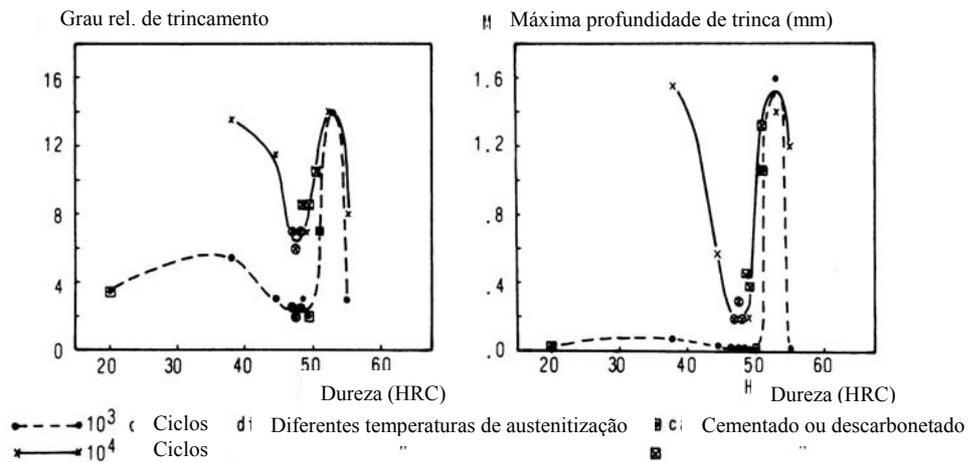


Fig. 19 – Trincas à quente e profundidade da trinca vs. Dureza do material⁽²²⁾.

Starling e Branco⁽²³⁾, ilustraram esquematicamente os ciclos de tensão e deformação durante o trabalho a quente de uma matriz conforme mostrado na figura 20.

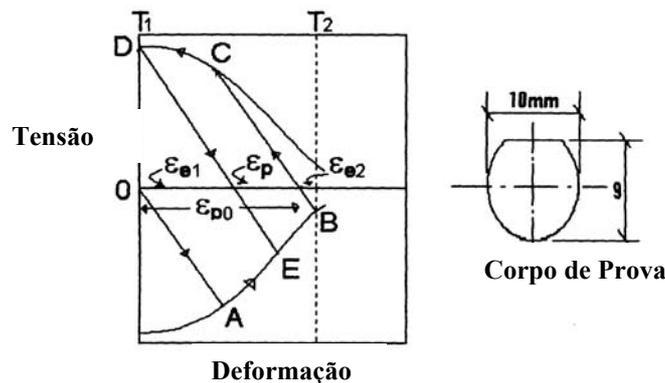


Fig. 20 – Caracterização do campo tensão x deformação envolvido em ciclos de aquecimento.⁽²³⁾

Estes autores demonstram que estão envolvidas duas deformações elásticas correspondentes as temperaturas máxima e mínima atingidas durante os ciclos térmicos, ϵ_{e2} e ϵ_{e1} , correspondendo às deformações nas temperaturas máxima T_2 e mínima T_1 , respectivamente. Considerando que na temperatura T_1 inicialmente tem-se um campo de tensões nulo, ao iniciar-se um aquecimento até T_2 , induz-se tensões térmicas gradativamente, enquanto que a tensão de escoamento do material diminui. No ponto A, a tensão induzida é relaxada pela menor tensão de escoamento do material, resultando em uma deformação plástica compressiva superficial até ser atingida a temperatura T_2 . Esta etapa de aquecimento é descrita pelo segmento OAB. No resfriamento de T_2 para T_1 , o fenômeno segue BCD da figura 20 envolvendo uma deformação plástica compressiva de magnitude ϵ_p diferente de ϵ_{p0} . Este ciclo inicial, que

partiu de 0, ao chegar em D pressupõe que um segundo ciclo térmico partirá do ponto D, ou seja, com uma tensão residual trativa. Logo, a partir do segundo ciclo, o campo tensão X deformação segue DEBCD na figura 1.

A nucleação e o crescimento de trincas de fadiga térmica pode ser descrita segundo a equação de Coffin-Manson e Solomon mostrada abaixo⁽²⁴⁾:

$$\epsilon_p = \alpha (T_2 - T_1) - \frac{(1 - \eta_2) \sigma_2}{E_2} - \frac{1 - \eta_1 \sigma_1}{E_1} \quad (4)$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica, η , σ e E são os coeficientes de Poisson, tensão de escoamento e módulo de elasticidade, respectivamente, e os sub-índices 1 e 2 correspondem as temperaturas T_1 e T_2 .

Segundo este modelo, uma alta resistência à fadiga térmica pode ser obtida em materiais com baixo coeficiente de expansão térmica, baixo coeficiente de Poisson e alta relação tensão de escoamento sobre módulo de elasticidade. Segundo Eliason e outros⁽²⁵⁾, a resistência à oxidação e tensões residuais compressivas também contribuem para uma elevação da resistência à fadiga térmica.

A literatura sugere que os revestimentos duros de TiN e CrN podem aumentar a resistência à fadiga térmica em aços para trabalho a quente, considerando que estes revestimentos são inertes quimicamente e que desenvolvem elevadas tensões residuais compressivas quando produzidas por deposição física de vapor⁽²³⁾.

A nitretação iônica, por desenvolver uma considerável profundidade de endurecimento e com tensões residuais compressivas, também aumentam a resistência à fadiga térmica⁽²³⁾.

2.4.2 – Corrosão por Alumínio Líquido

2.4.2.1 – Mecanismos Envolvidos

Outro fator que propicia a adesão das peças injetadas no interior da cavidade da matriz, é a formação de intermetálicos entre o ferro, alumínio e eventualmente Si, que normalmente está presente como elemento de liga nas ligas de alumínio injetadas.

A formação destes compostos intermetálicos entre o alumínio e o ferro pode ser definida como um processo de corrosão por metal líquido, considerando a definição de corrosão: “Reação química ou eletroquímica entre um material, usualmente um metal, e seu ambiente, produzindo deterioração do material e de suas propriedades”⁽²⁶⁾. O material em deterioração seria o aço ferramenta H13 da matriz inserido em um ambiente de liga de alumínio fundida.

Segundo a literatura, são observados intermetálicos dos tipos $Fe_2Si_2Al_9$, Fe_3Al_5 ,

Fe_2Al_5 , FeSi_2Al_4 ⁽²⁷⁾, Fe_3Al , FeAl , FeAl_3 ⁽²⁸⁾, Fe_2SiAl_9 e Fe_3SiAl_9 ⁽²⁹⁾. O crescimento da camada intermetálica segue a Lei de Fick e a equação de Arrhenius, considerando obviamente as temperaturas envolvidas. No entanto outros fatores como pressão, gradientes de temperatura e de tensões também atuam no sentido de promover o crescimento da camada⁽³⁰⁾. Shivpuri e Rapp⁽³¹⁾ colocam que se trata de um mecanismo envolvendo reação de corrosão e difusão de vários elementos simultaneamente, sendo difícil sua prevenção devido às elevadas temperaturas de operação das matrizes.

Resultados de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostraram que a camada composta formada entre a liga aderida A390 e o substrato de aço H13 é o composto intermetálico τ_6 , ou seja, Al_4FeSi , o qual segundo o diagrama ternário é formado no intervalo de temperatura entre 577 a 620°C, ou seja, muito próximo à temperatura de operação da matriz.⁽³¹⁾ A figura 21 apresenta o diagrama de equilíbrio entre o Fe e Al, mostrando os intermetálicos possíveis. Os aspectos cinéticos das reações de formação dos intermetálicos não estão considerados neste diagrama, tais como difusão, molhabilidade e interação entre as fases presentes.

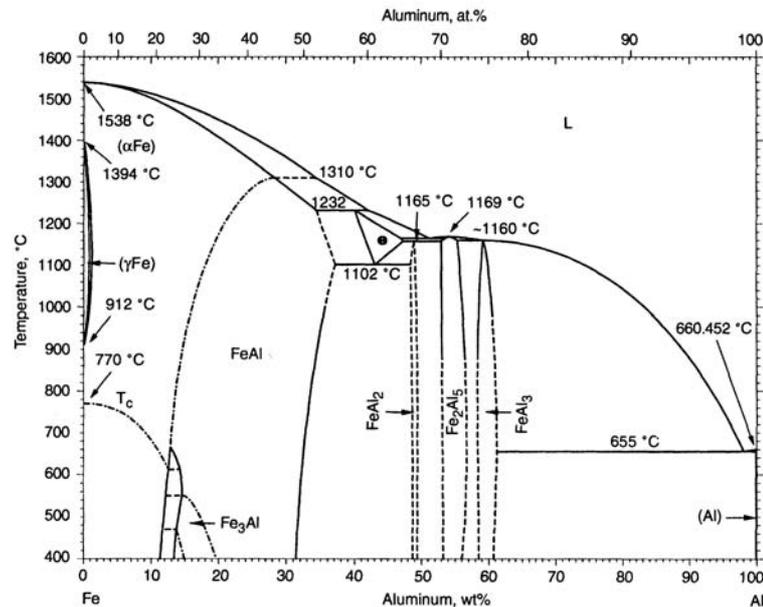


Fig. 21 – Diagrama de equilíbrio ferro-alumínio, mostrando as fases intermetálicas presentes⁽³²⁾. Segundo o diagrama binário, observa-se a presença de FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 .

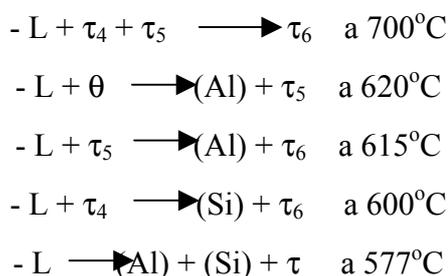
Observa-se que o FeAl_3 é o intermetálico de maior teor de Al, sendo esperado que este seja o primeiro intermetálico a ser encontrado próximo a liga de alumínio.

Já do sistema ternário Fe-Al-Si, observa-se a formação dos diferentes compostos intermetálicos conforme mostrado na tabela IV.

Tab. IV – Fases sólidas ternárias do sistema Al-Fe-Si⁽³¹⁾.

Símbolo	Fórmula	Al (%)	Fe (%)	Si (%)
τ_1	$\text{Al}_3\text{Fe}_3\text{Si}_2$	26,6	55,0	18,4
τ_2	$\text{Al}_{12}\text{Fe}_6\text{Si}_5$	40,5	41,9	17,6
τ_3	$\text{Al}_9\text{Fe}_5\text{Si}_5$	36,6	42,1	21,2
τ_4	Al_3FeSi_2	41,9	28,9	29,1
τ_5	$\text{Al}_{15}\text{Fe}_6\text{Si}_5$	46,0	38,1	16,0
τ_6	Al_4FeSi	56,3	29,1	14,6

Entre 577 e 700°C ocorrem as seguintes reações eutéticas e peritéticas que culminam na formação dos intermetálicos abaixo⁽³¹⁾:



Na faixa de temperatura que a superfície da matriz atinge, ou seja, entre 500 e 600°C, segundo as reações eutéticas e peritéticas 4 e 5, espera-se encontrar τ_6 . Shivpuri e Rapp, com resultados de EDX de uma camada intermetálica simples, mostrada na figura 22, identificaram uma composição média deste intermetálico de 55,6% em peso de Al, 15,53% de Si e 28,6% de Fe e 1,85% de Cr. Esta composição em percentuais atômicos é muito próxima a composição do composto τ_6 (Al_4FeSi).

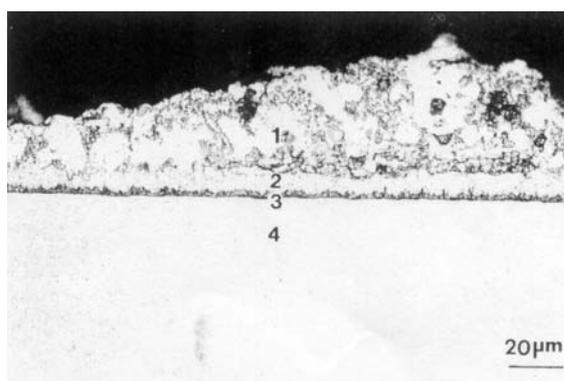


Fig. 22 – Microestrutura de um pino de aço H13 após 5 horas em banho de Al A390 sob movimento relativo de 175 rpm. (1) Liga A390, (2) τ_6 , (3) τ_5 e (4) Aço H13⁽¹⁰⁾.

Com longos tempos de exposição da matriz de aço H13 ao banho de Al, como mostrado na figura 23, observa-se a formação e o crescimento dos intermetálicos τ_5 ($\text{Al}_{15}\text{Fe}_6\text{Si}_5$) e τ_2 ($\text{Al}_{12}\text{Fe}_6\text{Si}_5$).

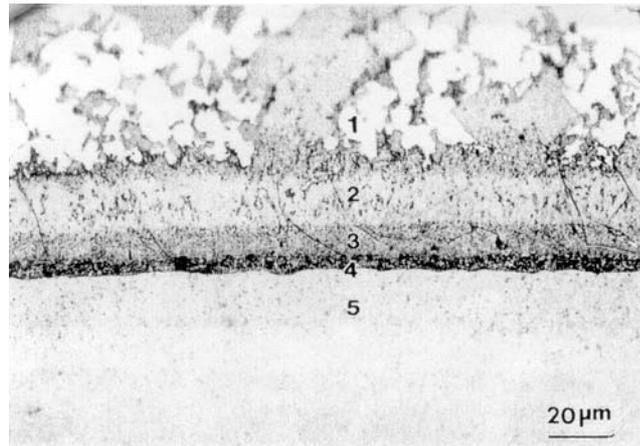


Fig 23 – Em (1) tem-se a liga A390, em (2) a formação de τ_6 , em (3) τ_5 , em (4) τ_2 e em (5) o aço H13⁽³¹⁾.

A relação Al/Si em τ_2 é menor que em τ_5 , a qual também é menor que em τ_6 , e o teor de Al decresce de τ_6 para τ_2 , ou seja, da liga de alumínio para a matriz de aço. Isso mostra que o Al deve ser suprido através da difusão entre as camadas intermetálicas. Tanto a reação como a difusão ativa ocorre entre as camadas intermetálicas τ_6 , τ_5 e τ_2 . A dissolução do aço continua devido a dissociação e destacamento da camada protetora de τ_6 e a transformação sequencial de fase H13 para τ_2 , τ_2 para τ_5 e τ_5 para τ_6 . Estas transformações de fase são causadas por difusão do Al, Si e Fe através das camadas intermetálicas.

A figura 24 mostra a micrografia obtida de uma matriz de injeção de liga de alumínio após 1000 injeções. Segundo dados bibliográficos, esta camada pode apresentar espessuras de 20 a 40 microns, podendo atingir espessuras de até 200 microns. Como se trata de uma camada dura e de elevada fragilidade, após uma certa espessura, associada as tensões térmicas e solicitações mecânicas, a camada rompe, expondo novamente a matriz a ação do alumínio favorecendo nova formação do intermetálico.

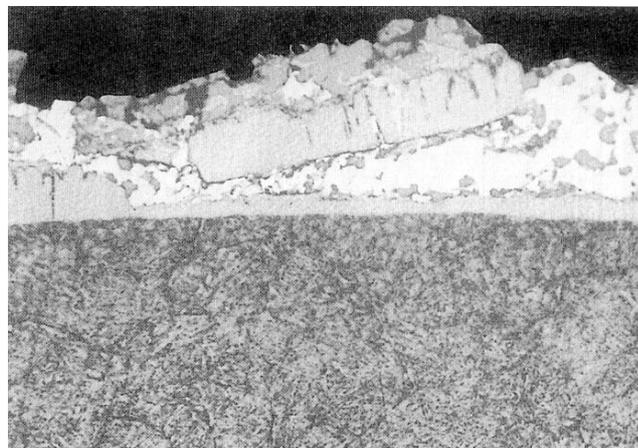


Fig. 24 – Caracterização superficial de um pino de macho sem revestimento após 1.000 injeções. Microestrutura de martensita revenida normal em um aço ferramenta, com formação superficial de composto intermetálico. (500x)⁽³¹⁾.

2.4.2.2 - Fatores Que Afetam a Corrosão por Alumínio Líquido

Basicamente, a corrosão e a formação de intermetálicos é devido ao ferro, assim como outros elementos do aço da matriz, possuem maior ou menor solubilidade no banho de alumínio. Elevadas temperaturas de vazamento agravam estes mecanismos de dissolução, causando oxidação da superfície⁽³³⁾.

Em termos de composição química das ligas de alumínio, no que tange aos mecanismos de corrosão e ataque da matriz, é usual a adição de teores de ferro da ordem de 0,7% em peso ou maiores, com o objetivo de facilitar a extração da peça fundida do interior da cavidade bem como minimizar os efeitos da aderência da mesma sobre a superfície da matriz⁽³⁴⁾. A presença de teores de ferro na liga de alumínio parece reduzir a atividade desta, alterando as condições termodinâmicas que favorecem a corrosão pelo alumínio com a formação de intermetálicos. Por outro lado, teores de Fe acima de 0,8% resultam na quedas da tenacidade e prejuízos da usinabilidade na peça da liga de alumínio injetada.

A constante busca da otimização da vida das matrizes tem levado a aplicação de tratamentos superficiais que atuem sobre os mecanismos de falha, tais como a nitretação buscando reduzir os efeitos de desgaste e aumentando a resistência a fadiga térmica. Nos últimos anos tem-se reportado a aplicação de filmes de elevada dureza (filmes finos), depositados por PVD (physical vapor deposition) no sentido de buscar a minimização dos mecanismos relacionados com a corrosão das matrizes pelo alumínio^(13,33).

Diversos autores têm demonstrado que o emprego de revestimentos superficiais tais como a deposição de TiN minimizam os problemas de aderência das peças injetadas nas matrizes. Starling e Branco^(13, 23, 35), destacam que os revestimentos em geral possuem grande inércia química. Isso, em princípio, atuaria no sentido de impedir a formação do composto intermetálico entre o ferro e a liga de alumínio.

Deve-se considerar que há uma forte afinidade entre o Ti e o Al, formando também intermetálicos do tipo Al_3Ti , Ti_5Al_{12} , Al_2Ti , $TiAl$, Ti_3Al , conforme mostrado no diagrama de equilíbrio Ti-Al na figura 4⁽³²⁾. Observa-se que o intermetálico Al_3Ti é o mais rico em Al e, portanto, também se espera que seja o primeiro a ser observado a partir da liga de alumínio.

Termodinamicamente, observa-se que as reações Fe-Al e Ti-Al são significativamente mais favoráveis que a reação de dissolução do TiN para formação dos intermetálicos $TiAl_3$, como pode ser observado na tabela V.

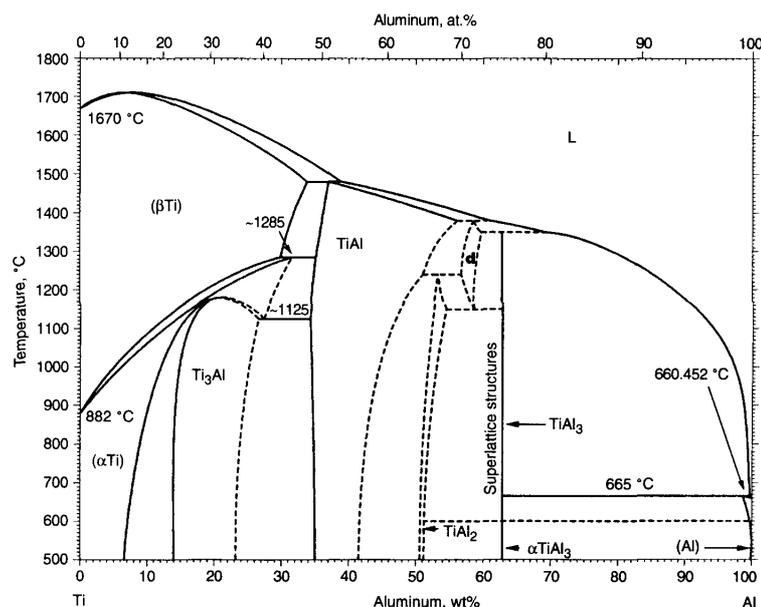


Fig. 25 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al, mostrando as fases e intermetálicos presentes⁽³²⁾.

Tabela V – Energia livre das reações entre Fe-Al, Ti-Al e TiN-Al.

Reação a 720°	(ΔG_{720}°)
$Fe + 3Al = FeAl_3$	-31.522 J
$Ti + 3Al = TiAl_3$	-39.550 J
$TiN + 4Al = TiAl_3 + AlN$	-21.080 J

Como pode ser observado, a dissolução do TiN pelo Al apresenta maior variação de energia livre em relação às reações entre Fe-Al e Ti-Al, tornando-a a menos favorecida dentre as três. Estes dados demonstram que, teoricamente, o TiN pode atuar como uma significativa barreira contra o ataque por metal líquido das matrizes de injeção, desde que sejam garantidas as condições de uma boa adesão da camada de TiN.

No entanto as análises termodinâmicas apresentadas não garantem as condições termodinâmicas envolvidas na possível dissolução do TiN frente ao banho de alumínio. Dados experimentais mostram que amostras da liga Ti6Al4V expostas a um banho de alumínio líquido resultam na formação de intermetálicos alumínio/titânio, resultando da forte interação entre as ligas. Já amostras da mesma liga de titânio, nitretadas à plasma com a formação superficial de nitretos de titânio e expostas a mesma liga de alumínio fundida não apresentam a formação dos intermetálicos. Observam-se, ainda, características de baixa molhabilidade do alumínio sobre a liga de titânio nitretada para tempos de 20 minutos, conforme mostra a figura 26.⁽³⁶⁾

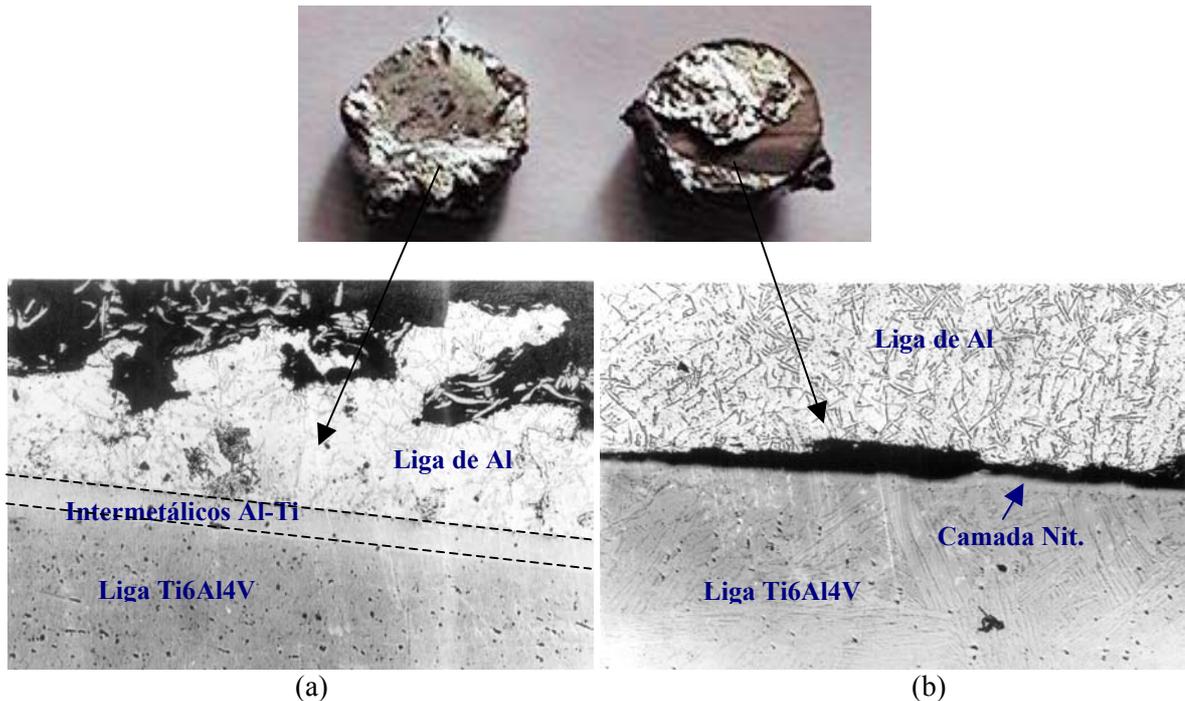


Fig. 26 – Efeito da camada de TiN sobre uma amostra da liga Ti6Al4V frente ao banho de alumínio fundido⁽³⁶⁾.

Este resultado, juntamente com os dados termodinâmicos, mostram a grande potencialidade do emprego de revestimento de TiN na busca de minimizar os mecanismos de ataque da matriz pela liga de alumínio.

2.5 – TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Tanto a formação de trincas por fadiga térmica como a corrosão da matriz por alumínio líquido podem ser minimizadas com o emprego de tratamentos superficiais^(23, 36). No caso dos mecanismos de fadiga térmica, tanto o tratamento de nitretação como a deposição de filmes superficiais, os quais resultam em tensões residuais compressivas, teriam um efeito de aumentar a vida das matrizes^(23, 37). Já no caso da corrosão pelo alumínio, a deposição de filmes como TiN, CrN e outros, teriam basicamente grande inércia química frente a liga de alumínio, protegendo a matriz dos efeitos danosos desta corrosão desde que garantidas as condições de adesão do filme sobre a superfície da matriz^(13, 33).

Dentre as tecnologias e processos de tratamentos superficiais, as exigências ambientais tem levado constantemente a busca de tecnologias limpas, ou seja, que garantam resíduos não tóxicos e de baixa agressividade ao meio ambiente. O desenvolvimento de novos processos que garantam condições de prevenção ambiental levou ao desenvolvimento de tratamentos iônicos, ou a plasma, sendo este o foco do presente trabalho.

Apesar do conhecimento já estabelecido de que os revestimentos de via Assisted Phy-

sical Vapor Deposition (PAPVD) podem atuar como uma significativa barreira contra a corrosão por alumínio, alguns autores mostram que o ataque da matriz pelo alumínio líquido pode ainda ocorrer devido a infiltração do alumínio através da camada do revestimento, ou através da falha de adesão da camada sobre o substrato, expondo a matriz ao alumínio. Estes mesmos autores colocam a importância de uma boa adesão e da redução da permeabilidade dos depósitos. ⁽¹³⁾.

Neste sentido, Spies et al⁽³⁸⁾ e Bromark et al⁽³⁹⁾, demonstram que o pré-tratamento de nitretação do substrato melhora a adesão da camada depositada, resultando assim em um aumento da resistência à falha do revestimento, causada pelas tensões termomecânicas devido ao alumínio líquido. Outros autores colocam que a nitretação modifica a distribuição de tensões residuais superficiais, resultando em menores gradientes de tensões entre o revestimento e o substrato aumentando a tenacidade do revestimento ⁽⁴⁰⁾.

Este trabalho busca desenvolver o tratamento superficial de deposição de um filme de TiN e outro de CrN, via PAPVD sobre o substrato de aço AISI H13 previamente nitretado, com o objetivo da obtenção dos efeitos benéficos de ambos tratamentos no ganho de vida de matrizes, caracterizando um dos chamados tratamentos duplex. Portanto é abordado alguns aspectos a respeito do processo de nitretação à plasma e do processo de deposição de filmes finos por deposição física de vapor.

2.5.1 – Nitretação a Plasma

O tratamento superficial de endurecimento superficial de nitretação consiste em um processo termoquímico, onde o nitrogênio na forma elementar é introduzido na superfície do material⁽⁴¹⁾, até uma certa profundidade⁽⁴²⁾.

A nitretação iônica, ou a plasma, se caracteriza pela utilização de um gás ionizado através da aplicação de uma diferença de potencial entre o equipamento (ânodo) e o substrato a ser nitretado (cátodo), sob baixas pressões (vácuo), formando o plasma. O gás no estado iônico é composto de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio em diferentes proporções. Com a ionização do gás contendo nitrogênio o processo de nitretação é favorecido devido ao bombardeamento da amostra pelos íons (ânions) nitrogênio. Desta forma, o processo passa a ser termo físico-químico e sua aplicação industrial é relativamente nova. Com a adsorção do nitrogênio à superfície, este reage com o ferro e elementos de liga da peça formando nitretos de alta dureza e alta resistência ao desgaste. A faixa de temperatura empregada varia entre 375 a 650° C⁽⁴²⁾. A figura 27 mostra, esquematicamente, a configuração de um equipamento destinado a nitretação iônica (ou a plasma).

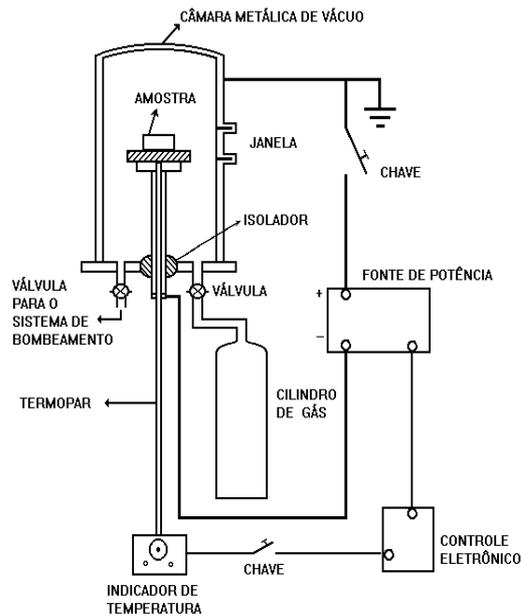


Fig. 27- Figura representativa do equipamento utilizado na nitretação iônica.

A estrutura da camada nitretada inclui uma zona de difusão com ou sem uma zona de compostos (camada branca). Esta estrutura depende dos tipos de elementos de liga presentes, do tempo e da temperatura de tratamento. A formação da zona de compostos ou da zona de difusão depende da concentração do nitrogênio no gás, sendo que o mecanismo usado para gerar o nitrogênio elementar na superfície da peça afeta a estrutura da camada⁽⁴⁴⁾.

A camada de difusão na camada nitretada pode ser descrita como a microestrutura original do núcleo com nitrogênio em solução sólida e precipitação de nitretos. Em materiais a base de ferro, o nitrogênio existe como átomos em solução sólida intersticial até que o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro seja excedido. Esta camada é levemente mais dura que o núcleo⁽⁴⁵⁾ e sua espessura depende do gradiente de concentração do nitrogênio, temperatura, tempo e composição do material.

Como a concentração do nitrogênio aumenta em direção à superfície, precipitados coerentes são formados quando o limite de solubilidade do nitrogênio é atingido. Os precipitados podem existir tanto nos contornos dos grãos como dentro destes no reticulado cristalino. Estes precipitados de nitretos de ferro e de elementos de liga distorcem os reticulados e ancoram as discordâncias, aumentando substancialmente a dureza do material.

A profundidade e dureza da camada nitretada está diretamente ligada à quantidade de elementos formadores de nitretos. Via de regra, quanto maior a quantidade de elementos de liga, maior será a dureza e menor a profundidade da camada.

A camada de compostos consiste na formação de nitretos γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{3-2}N)^(41, 45).

Esta é chamada de camada branca devido à sua coloração após polimento e ataque. A camada de nitretos proporciona uma diminuição de atrito pela redução de fenômenos de adesão e através da concentração de óleos lubrificantes nos poros da camada.

Segundo Edennhofer⁽⁴⁶⁾, a ductilidade da camada composta depende, principalmente, de dois fatores:

- Homogeneidade da camada, buscando uma camada monofásica, isto é, composta somente por um tipo de nitreto. Se a camada for composta por γ' e ϵ , há a formação de elevadas tensões entre as diferentes estruturas favorecendo a ocorrência de microtrincas nas regiões de transição;
- A espessura da camada deve ser a menor possível para se obter a necessária resistência ao desgaste e a corrosão. O aumento da espessura da camada branca diminui a ductilidade da camada nitretada;

A profundidade e a composição da camada branca devem ser uma função das condições do serviço do componente nitretado. A camada ϵ é melhor para aplicações de resistência ao desgaste que são livres de choques ou altas tensões localizadas. A camada γ' é tenaz e mais adequada em situações com carregamentos severos.

Outra característica do processo de nitretação iônica é a grande versatilidade de controle sobre os parâmetros de processamento, possibilitando a seleção dos nitretos desejados, sejam eles nitretos γ' e ou ϵ para obter-se uma camada monofásica ou até suprimir a formação da camada branca. Esta pode ser considerada uma das grandes vantagens deste processo. Uma zona de compostos pouco profunda com uma zona de difusão subjacente é a combinação desejada para a maioria das aplicações da ionitretação.

2.5.2 – Processo de Deposição Via PAPVD

Basicamente os métodos de deposição de filmes em que o mesmo é formado a partir da fase vapor podem ser divididos em dois grupos: PVD e CVD.

Nos processos de Deposição Química de Vapor ou CVD (Chemical Vapor Deposition), a deposição envolve reações químicas termicamente induzidas na superfície de um substrato aquecido, com os reagentes fornecidos na forma gasosa (ex: $\text{TiCl}_4 + (1/4)\text{N}_2 + 2\text{H}_2 = \text{TiN}(\text{sólido}) + 4\text{HCl}(\text{gás})$). Estes processos normalmente são realizados em temperaturas na faixa de 600 a 1100 °C, as quais podem produzir efeitos adversos no material do substrato limitando a sua aplicação⁽⁴⁷⁾. O uso de sistemas de CVD assistidos por plasma (PACVD) permite a utilização de temperaturas da ordem de 400 a 550 °C⁽⁴⁸⁾.

Nos processos de Deposição Física de Vapor ou PVD (Physical Vapor Deposition), o material do filme é transportado até a superfície na forma atômica, molecular ou iônica, obtidas por meios físicos a partir de fontes sólidas, líquidas ou gasosas. Reações químicas podem ocorrer na superfície do substrato, mas não necessariamente. Como a temperatura no substrato é normalmente menor que em processos CVD (entre 50 e 500 °C), estes processos são mais indicados para substratos sensíveis ao calor^(47, 49). Considerando que o processo de deposição empregada no presente estudo consiste em um processo de PVD, far-se-á um maior detalhamento quanto deste processo.

Apesar da definição geral apresentada acima para os processos de deposição física de vapor (PVD), existem diversas variações do processo em função do meio de obtenção do vapor ou mesmo da existência ou não de reações químicas durante o processo. Muitas vezes em PVD, um gás reativo (N₂, CH₄, O₂) é introduzido no processo a fim de promover reações químicas com as espécies evaporadas para a obtenção de compostos. Nestes casos o processo é chamado de PVD reativo^(47, 49, 50).

A fase vapor pode ser gerada por meios térmicos (evaporação) ou por meio de transferência de momento (sputtering).

A evaporação por meios térmicos é o mais simples dos métodos e é caracterizado pela evaporação do material empregando uma fonte de calor/energia. A evaporação é realizada sob vácuo, de maneira a produzir um fluxo de átomos que irão condensar sobre a superfície do substrato produzindo o revestimento. Nestes processos a energia cinética dos átomos atingindo o substrato é resultante somente da energia térmica. Sobre o substrato frio, os átomos perdem esta energia rapidamente, e ocorre uma pequena interação entre os átomos da superfície do substrato e os átomos do filme. Conseqüentemente, a adesão é fraca e pode ser ainda mais prejudicada por contaminantes no substrato (ex: gases adsorvidos). Alguma melhora pode ser alcançada pelo aquecimento do substrato promovendo a interdifusão de átomos do substrato e do filme, mas a resistência das ligações é normalmente muito baixa para aplicações tribológicas. Outra limitação do processo é referente ao transporte de átomos no vácuo, pois estes viajam da fonte para o substrato em linhas retas (dificultando a uniformidade do filme e o revestimento de perfis complexos)⁽⁴⁷⁾.

As diferentes técnicas de evaporação são classificadas de acordo com o método de aquecimento para a geração do vapor. Entre os meios de aquecimento mais comuns podemos citar: resistivos (efeito Joule), indutivos, por feixes energéticos (como o feixe de elétrons), arco e a laser⁽⁴⁹⁾.

Já na geração da fase vapor por sputtering, a geração da fase vapor se dá através do

bombardeio do material fonte (alvo) por íons e átomos, ou seja, por transferência de momento das partículas incidentes para os átomos do alvo. A aplicação de um potencial elétrico negativo ao alvo mantido em baixas pressões (0,1 a 1 Pa) promovem a formação de uma descarga incandescente ou plasma, e o conseqüente bombardeio do alvo por íons e átomos com energias de alguns keV. Geralmente são usados gases nobres devido à facilidade de ionização de seus átomos e o seu caráter não reativo, como é o caso do argônio. Este bombardeio causa o arrancamento de átomos do alvo, os quais chocam-se com o substrato localizado a uma pequena distância. Os átomos gerados possuem uma energia muito maior (tipicamente dezenas de eV) que os que os gerados por energias térmicas (frações de 1 eV), promovendo uma maior interdifusão e mistura com os átomos de substrato, tendo uma adesão mais eficaz que filmes evaporados⁽⁴⁶⁾.

Os processos de sputtering, embora freqüentemente apresentem menores taxas de deposição, possuem as seguintes vantagens em relação a processos de evaporação: maior uniformidade das camadas, possibilidade de deposição de materiais refratários, deposição de filmes isolantes, processo sem a formação de macropartículas (ex: deposições com evaporação com arcos)⁽⁵¹⁾.

Alguns métodos de deposição física por sputtering são: por diodo (mais simples dos métodos), por tríodo (adição de um terceiro eletrodo para aumentar a ionização), por RF ou rádio-freqüência (permitindo a deposição de filmes não condutores), por magnetron sputtering (um campo magnético que confina os elétrons em torno do alvo, aumentando consideravelmente a ionização) e por magnetron sputtering não balanceado⁽⁴⁹⁾.

Tanto em processos por evaporação como por sputtering pode-se utilizar uma descarga incandescente (plasma) aplicada no substrato. Estes processos podem então ser chamados de ion plating, PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition) ou Deposição Física de Vapores Assistida por Plasma, sendo considerados por vários autores como um terceiro grupo de métodos de deposição^(47,49). Nestes processos os átomos de vapor e gás tornam-se ionizados positivamente no plasma e são acelerados até o substrato, enquanto outros se movem com suas velocidades térmicas (realçadas por colisões com íons de argônio energizados) para finalmente chocar-se com o substrato. Este bombardeio promove importantes modificações na morfologia e estrutura dos filmes, além de conferir algumas vantagens ao processo^(47, 49) tais como:

- Melhor adesão do filme devido a possibilidade da realização de limpeza por *sputtering* e do pré-aquecimento por bombardeamento por íons e partículas neutras da superfície do substrato;

- Maior uniformidade da espessura e controle da estrutura do filme devido a efeitos de bombardeamento do substrato (e do filme em crescimento) com consequente aumento da mobilidade dos átomos adsorvidos à superfície;
- A não necessidade de uma etapa posterior de acabamento ou polimento, pois, geralmente, os revestimentos mantêm o acabamento superficial;
- Deposição de uma ampla faixa de materiais, incluindo isolantes elétricos;
- Controle das taxas de deposição;
- Deposição de filmes com alta pureza através de ambiente em vácuo e da utilização de fontes (materiais) de alta pureza.
- Baixas temperaturas de deposição devido a altas energias envolvidas diretamente nas espécies do revestimento.

2.5.2.1 - Evaporação por Feixe de Elétrons

Considerando o equipamento e a técnica de deposição do nitreto de titânio (TiN) empregada no desenvolvimento em questão, que consiste na geração do vapor por meio térmico, baseado em feixe de elétrons, esta técnica será brevemente detalhada a seguir.

Dentre os vários métodos de evaporação, a utilização do feixe de elétrons (electron beam) tem grande destaque no meio industrial devido a sua versatilidade e altas taxas de deposição. Neste processo, elétrons são emitidos por efeito termo-iônico de um filamento aquecido (normalmente de tungstênio), e então acelerados até o material da fonte gerando uma densidade de energia suficiente para evaporar qualquer material conhecido. Num caso típico envolvendo 400mA de corrente de emissão através de uma diferença de potencial de 10kV, 4kW os elétrons são levados até o impacto com o material da fonte. Para evitar descargas elétricas indesejáveis, o canhão deve operar em alto vácuo (menos que 10^{-4} torr), para isto o canhão deve ser diferentemente evacuado através de câmaras divididas, permitindo a deposição em pressões maiores. O feixe de elétrons é magneticamente defletido e posicionado sobre o material da fonte, onde ocorre a formação de uma poça fundida. O material fonte fica em um cadinho, normalmente de cobre e refrigerado com água, proporcionando a evaporação de materiais de alta pureza ^(49, 50, 51)

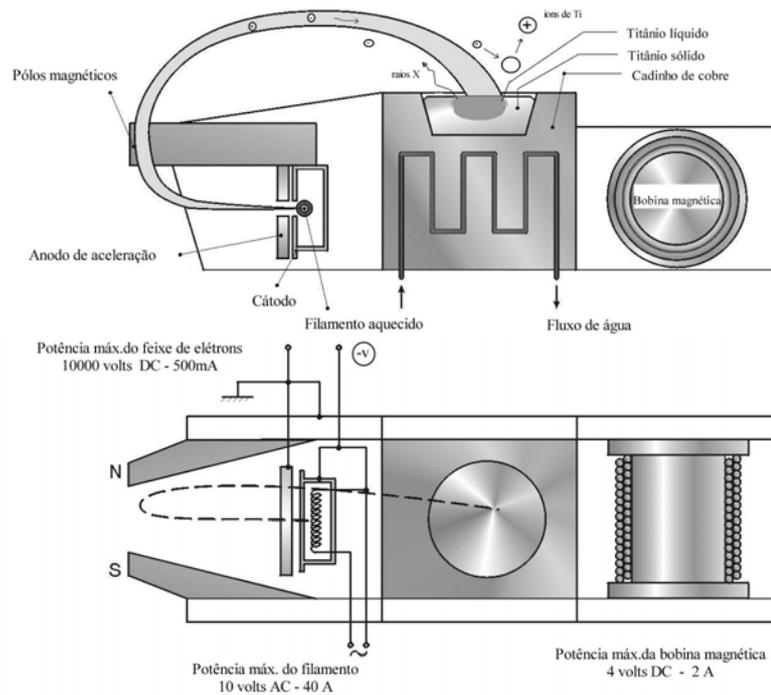


Fig. 28- Desenho esquemático da evaporação por feixe de elétrons.

Nos processos de evaporação por feixe de elétrons, os filmes depositados apresentam variações nas suas propriedades dependendo da distância e da posição dos substratos em relação à fonte de material evaporado. Quanto mais perto da fonte, o fluxo de material evaporado é mais significativo, conseqüentemente a espessura do filme deve ser maior, podendo inclusive apresentar variações na estequiometria e estrutura. Esta falta de uniformidade pode ser amenizada com o movimento dos substratos e a otimização dos parâmetros do processo (aumento da pressão, por exemplo)^(49, 52).

Todas as formas de evaporação com intensos e estreitos feixes de energia estão sujeitas a problemas de ejeção de macropartículas do material fonte. As macropartículas que atingem o substrato tornam o filme heterogêneo e com propriedades normalmente inferiores. O fenômeno de ejeção pode ocorrer devido à evaporação repentina de um contaminante com alta pressão de vapor (rápida expansão de gases presos em poros do material fonte) ou em função de uma excessiva densidade de energia do feixe (causando distorções na superfície do material fundido). Estes problemas podem ser minimizados com a utilização de feixes com menores densidades de energia e materiais fonte de alta pureza e sem porosidades (preferencialmente fundidas e sinterizadas)^(49, 50).

Além da energia térmica (em torno de 0,2 eV), a interação dos elétrons do feixe com o material fonte gera emissões eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa da luz visível e raios-X. Os raios-X gerados no processo normalmente não possuem energia suficiente

para oferecerem risco aos operadores, mas podem prejudicar o produto (em particular para materiais dielétricos para aplicações eletrônicas). Uma outra consequência do processo que merece destaque é a geração de íons positivos, os quais são gerados acima da fonte pelo impacto do feixe chegando sobre o vapor. As espécies gasosas também são parcialmente dissociadas e ionizadas por colisões com o feixe de elétrons e com o material vaporizado. As frações dos materiais ionizados variam com a densidade do feixe e com a composição do vapor, mas estas quantidades são relativamente baixas quando comparadas a outros processos industriais (ex: magnetron sputtering ou por arco catódico). Para aumentar a ionização fontes auxiliares de ionização são utilizadas no processo (ex: filamentos aquecidos de tungstênio) ^(50, 53, 54).

2.5.2.2 - Evaporação por Arco Catódico⁽⁵⁴⁾

No caso da deposição do nitreto de cromo (CrN), a evaporação da fonte foi obtida por meios térmicos com emprego de arco catódico, o qual será sucintamente abordado a seguir.

A evaporação por arco catódico opera em baixa voltagem e alta corrente. A câmara do equipamento é aterrada e atua como anodo, enquanto que o conjunto pode também ser aterrado, ou ficar negativo de 50 a 500V para deposição, e 1 a 3 kV para aquecimento e pré-limpeza. O processo de deposição é realizado em alto vácuo (5×10^{-3} mtorr) em gás inerte ou gás reativo como por exemplo o nitrogênio para a produção de revestimentos duros de nitretos. A figura 29 mostra esquematicamente o sistema de evaporação por arco catódico.

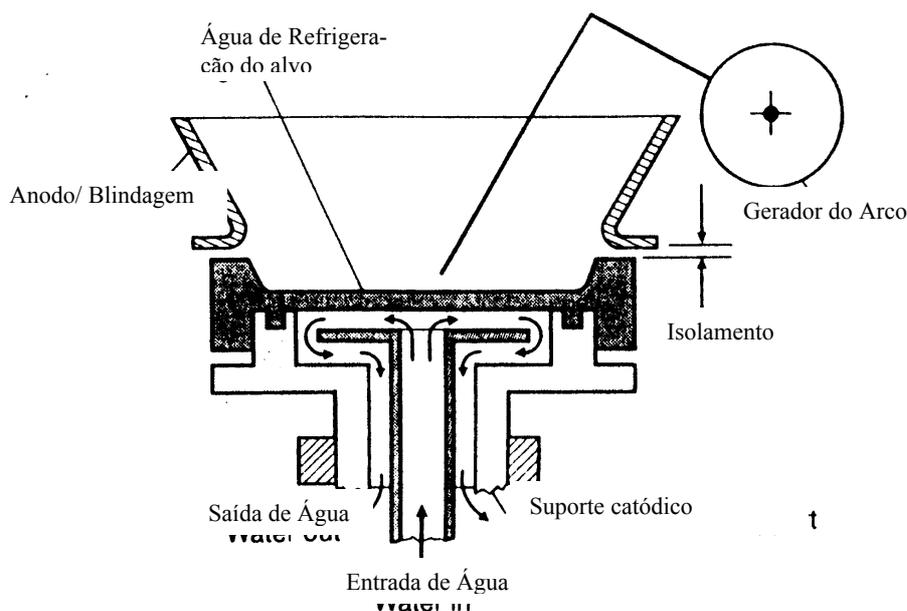


Fig. 29 – Esquema de uma típica fonte por arco catódico.

Com as correntes empregadas, da ordem de 100 A ou maiores, são desenvolvidos inúmeros feixes catódicos iniciando áreas com intenso plasma sobre a superfície da fonte. Cada feixe possui poucos microns de diâmetro desenvolvendo densidades de corrente locais da ordem de 10^7 A / cm^2 e, com duração da ordem de 10^{-7} s. Com a iniciação de outro feixe catódico imediatamente após o último, a descarga é mantida e os inúmeros feixes viajam aleatoriamente sobre a superfície catódica. Não há a formação de uma grande região fundida como na evaporação por canhão de elétrons, no entanto são instantaneamente produzidas fusões localizadas ou crateras das quais são formadas macrogotas de algumas dezenas de microns de diâmetro são ejetadas, algumas atingindo a superfície do substrato.

Visando a redução da formação de macrogotas, prejudicial para as propriedades mecânicas e de corrosão dos revestimentos, foi desenvolvido o processo com arco dirigido, confinando os feixes catódicos magneticamente, dirigindo o caminho de percurso dos feixes permitindo a varredura de uma maior área do metal fonte com uniformidade e caminho controlado, reduzindo o tamanho e a frequência da formação das gotas.

2.6 – TIPOS DE INTERFACES

Independente do mecanismo de adesão considerado, os filmes finos inevitavelmente formam interfaces com o substrato ou entre as diferentes camadas de diferentes materiais do filme. as interfaces podem ser divididas em cinco tipos, conforme a figura 30.⁽⁵⁰⁾

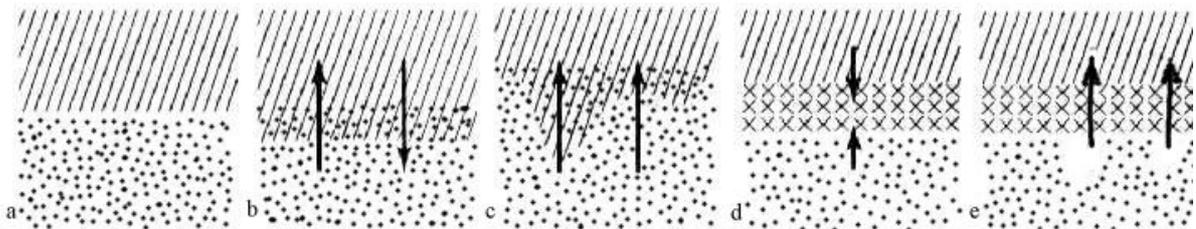


Fig. 30 - Diferentes interfaces possíveis entre os materiais⁽⁵⁰⁾.

Embora se observe a formação de interfaces abruptas em alguns sistemas, figura 6a, a grande parte das interfaces apresenta algum tipo de difusão de átomos de um material no outro, mesmo no estado sólido. Esta interdifusão promove a formação de soluções sólidas ou mesmo reações com formação de compostos intermediários, sendo que a extensão na qual isto ocorre é determinada pelo tempo e temperatura. A taxa de interdifusão entre quaisquer dois materiais pode variar consideravelmente com as suas estruturas. Em materiais policristalinos, a taxa varia com a estrutura do grão, pois a difusão ocorre preferencialmente nas regiões de contornos. Em materiais epitaxiais, a difusão ocorre intersticialmente (entre sítios atômicos) no caso da difusão de pequenos átomos, ou substitucionalmente (nos sítios atômicos) no caso de

grandes átomos. Este último caso é fortemente influenciado pela concentração de vacâncias do substrato que pode variar consideravelmente com as condições de deposição, particularmente aumentada com o bombardeio de íons⁽⁵⁰⁾.

O tipo de interação resultante do conjunto substrato/filme pode teoricamente ser avaliado pelo diagrama de fase, o qual informa a composição das fases alcançadas no equilíbrio. A mais simples situação consiste de dois elementos completamente miscíveis um no outro e sem a formação de nenhum composto. Neste caso, forma-se uma região de difusão planar (figura 6b). Quando a solubilidade é assimétrica, ou seja, a difusão ocorre num sentido preferencial, observa-se uma difusão em pits (figura 6c). Por exemplo, o Si difunde no Al, mas o Al não difunde no Si⁽⁵⁰⁾.

Como mencionado anteriormente, muitos elementos ou compostos reagem com outros na interface formando novos compostos. Estes compostos formados na interface são mostrados genericamente como as linhas verticais em diagramas binários. Quando mais que um composto aparece no diagrama, nem todos necessariamente se formarão na interface do filme, isto vai depender de considerações termodinâmicas da reação e de fatores cinéticos. Quando a reação que ocorre na interface forma um composto que serve como barreira de difusão, então a reação possui um limite próprio para reação interfacial conforme mostra a figura 6d. Exemplo disso é a reação do Al com o O₂, formando um óxido estável de poucos nm⁽⁵⁰⁾.

Quando o material difunde unilateralmente através do composto, então se forma a interface da figura 6e (o material é reduzido nas regiões da qual ele difunde, conduzindo a formação de vazios, degradando a integridade da estrutura)⁽⁵⁰⁾

As interfaces formadas podem ser simples com uma camada ou região, ou a combinação de várias regiões com propriedades distintas. Caso o filme venha a falhar é importante a identificação da região de onde iniciou a falha a fim de determinar onde a ligação é mais fraca⁽⁵²⁾. Se a falha ocorrer na interface ou nos compostos formados, esta é tida como falha adesiva e, se a falha ocorrer no filme ou no substrato esta falha é tida como falha coesiva. Falhas típicas (trativas e compressivas) levando ao descolamento da camada são mostradas na figura 31. Uma análise do modo e local da falha é apresentada na tabela VI para filmes com tensões compressivas com diferentes ligações interfaciais e ductilidades da camada e do substrato⁽⁴⁹⁾

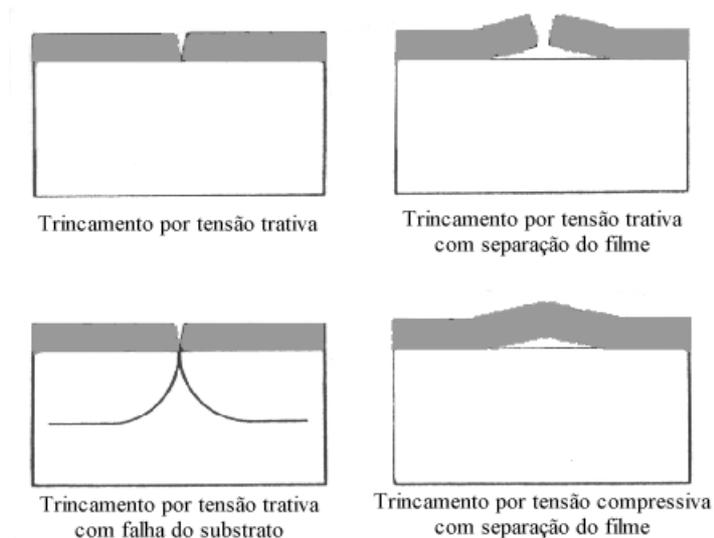


Fig. 31 - Representação esquemática de defeitos superficiais (filme/substrato), onde tensões compressivas ou trativas estão presentes.⁽⁴⁹⁾

Tabela VI - Modos de falhas compressivas para filmes finos.⁽⁴⁹⁾

Filme	Substrato	Ligação Interfacial	Mecanismo de separação
Frágil	Dúctil	Boa	Flambagem, propagação de trincas no filme
		Fraca	Flambagem, propagação de trincas na interface
Dúctil / Frágil	Frágil	Boa	Trincas no substrato
		Fraca	Flambagem, propagação trincas na interface
Dúctil	Dúctil	Boa	Sem separação
		Fraca	Flambagem, propagação de trincas na interface

2.7 – ADESÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

No caso particular de filmes finos, considera-se adesão como sendo a ligação entre o filme e o substrato. A adesão pode ser abordada genericamente de três formas:

- Abordagem Física: Adesão é definida como a soma de todas as interações intermoleculares na interface entre os materiais de contato. Sabendo-se o tipo da interação entre o material do filme e do substrato, e o número de interações por área, então se pode calcular a adesão fundamental. Desta forma, a adesão representa a energia para quebrar as ligações (químicas, físicas e mecânicas) do plano mais fraco da ligação filme/substrato⁽⁵⁵⁾.
- Abordagem Termodinâmica (em termos de energia ou trabalho): A adesão é expressa pela variação da energia livre quando a interface é formada (ou separada). O trabalho de adesão (WAB) é definido como o trabalho feito na separação do filme (A) do seu substrato (B) o qual é dado pelo seguinte critério de energia:

$$WAB = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Onde γ_A e γ_B são as energias específicas de superfície dos componentes A e B, e γ_{AB} é a energia livre específica da interface. Onde ocorre alguma plasticidade na região interfacial da separação do filme, um termo extra (γ_P) deve ser adicionado, o qual muitas vezes domina o comportamento^(49, 55).

- **Abordagem Prática:** A adesão significa a força ou trabalho para remover ou separar um filme de um substrato independentemente do local da falha (interface, substrato ou filme), isto inclui a energia requerida para deformar o sistema substrato/filme, a energia dissipada como calor ou armazenada, bem como a parcela referente à adesão física. Assim, a adesão prática pode ser considerada como uma função da adesão física e outros fatores tais como: a tensão residual no filme, a distribuição de defeitos interfaciais, as propriedades mecânicas do filme e do substrato, a espessura do filme, o trabalho consumido com deformação plástica, a técnica usada na medição e os parâmetros utilizados na técnica⁽⁵⁵⁾.

2.7.1- Mecanismos Envolvidos na Adesão

No estudo de um sistema substrato/filme o conhecimento dos mecanismos que atuam na adesão e nas interfaces envolvidas é fundamental. Estes fatores, juntamente com as características dos filmes e substratos, definem tanto o desempenho dos filmes como o modo e o local da falha, caso esta ocorra.

Os mecanismos de adesão podem ser divididos em três grupos: ancoramento mecânico, ligações físicas e ligações químicas, conforme mostrado na figura 32. Em todos sistemas filme/substrato estes mecanismos, individualmente ou em conjunto são responsáveis pela adesão sendo que, freqüentemente, há o domínio de um destes mecanismos.⁽⁵⁶⁾

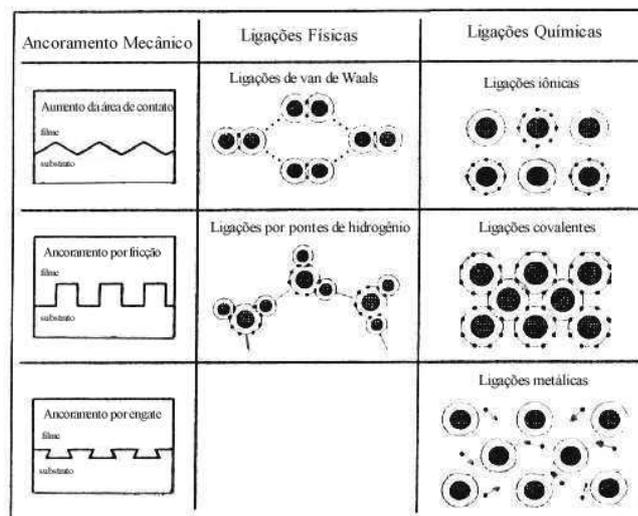


Fig. 32 - Mecanismos de adesão⁽⁵⁶⁾.

As forças de ancoramento mecânico são proporcionais ao tamanho e geometria dos sítios de travamento. Estes sítios podem variar de encaixes, ranhuras, formas macroscópicas usinadas mecanicamente até rebaixos porosos de decapagem ou microrugosidades produzidas por jateamento abrasivo. Dependendo da geometria resultante, três efeitos sobre a adesão podem ser observados. O primeiro é o aumento da área de contato com a qual as ligações químicas e/ou físicas tornam-se mais efetivas. O segundo consiste do aumento da fricção entre o filme e o substrato. O terceiro efeito é uma forma de engate, onde filme e substrato ficam entrelaçados em determinadas regiões com forças sendo transmitidas de acordo com as propriedades mecânicas dos materiais envolvidos⁽⁵⁶⁾.

As ligações físicas podem ser forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio e são muito fracas, suas interações energéticas são menores que 50kJmol^{-1} com distâncias entre 0,3 a 0,5 nm⁽⁵⁶⁾.

As ligações de maior força são as ligações químicas, divididas em iônicas, metálicas e covalentes. As ligações metálicas tem níveis de energia entre 10 e 260kJmol^{-1} , enquanto que as ligações covalentes e iônicas alcançam até 1000kJmol^{-1} e distâncias da ordem de 0,1 a 0,2 nm. As forças de adesão resultantes destas energias variam com pelo menos uma ordem de magnitude entre as ligações físicas e químicas, cerca de 500Nmm^{-2} para ligações de hidrogênio e 5000Nmm^{-2} para ligações químicas⁽⁵⁶⁾.

Exemplos típicos dos diferentes tipos de ligação são: ligações metálicas em metais, ligações covalentes no diamante, ligações iônicas na alumina e ligações físicas entre macromoléculas de polímeros termoplásticos. Polímeros em superfícies metálicas são usualmente aderidos por forças físicas, embora ligações químicas possam ocorrer sob certas condições⁽⁵⁶⁾.

2.7.2 Fatores que Influenciam a Adesão

Um revestimento vem a falhar quando o filme é separado parcialmente ou completamente do substrato. Quando esta falha ocorre de forma prematura, o problema normalmente está associado a uma adesão deficiente do filme com o substrato. Esta baixa adesão pode estar relacionada aos seguintes aspectos⁽⁵⁷⁾:

1. Compatibilidade do sistema substrato/filme sob condições de trabalho.
2. Preparação para o depósito (condição do substrato, a pureza química do revestimento e a limpeza do equipamento usado).
3. Condições iniciais de deposição (ligação entre o filme e o substrato) e o crescimento do

filme.

Cada sistema (filme/substrato) possui características próprias que influenciam a adesão e, conseqüentemente, o desempenho do revestimento. Como abordado anteriormente, as ligações químicas são as mais fortes que podem ocorrer entre um filme e um substrato, logo, a afinidade química entre as duas partes torna-se importante. Um exemplo disto pode ser observado pela adesão superior de filmes de Al_2O_3 para aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 321 em relação ao tipo AISI 304. O primeiro aço possui adições de titânio, que formam fortes ligações Ti-O-Al enquanto que no aço AISI 304 as ligações Fe-O-Al são mais fracas e conseqüentemente a adesão é inferior⁽⁵⁸⁾.

A estrutura cristalina e o parâmetro de rede do filme e do substrato também têm influência na adesão entre as duas partes. Quando aos fatores cristalográficos do substrato interferem significativamente no crescimento do filme a partir da interface, este crescimento é chamado de epitaxial⁽⁵⁰⁾. Se a estrutura cristalina e o parâmetro de rede são similares a ligação é favorecida, pois as redes são naturalmente alinhadas sem requerer esforços de ajuste de reticulado, como é o caso da deposição de filmes de TiN em aços rápidos. A presença de carbonetos tipo MC (M=metal), em especial VC, com o mesmo tipo de estrutura cristalina e similaridade do parâmetro de rede em relação ao TiN, favorecem a nucleação e a adesão do filme ($a_{\text{V}_4\text{C}_3} = 0,416 \text{ nm}$ e $a_{\text{TiN}} = 0,424 \text{ nm}$, com estrutura tipo NaCl). Esta melhor adesão já foi comprovada através de testes de resistência ao risco onde se observou o aumento da carga crítica para aços com concentrações maiores destes carbonetos. Outro fator importante é a distribuição dos carbonetos, onde os aços sinterizados (distribuição mais homogênea) conferem uma performance superior em relação aos aços produzidos convencionalmente^(59, 60, 62).

Adicionalmente, propriedades físicas e mecânicas do filme e substrato também influenciam a adesão: Módulo de elasticidade, tensão de escoamento, dureza e coeficiente de dilatação térmica, estes dois últimos influenciando direta ou indiretamente a adesão favorecendo sustentação mecânica para a camada ou através da geração de tensões residuais.

A preparação do substrato é parte importante de qualquer processo de deposição, e inclui qualquer condicionamento prévio da superfície do substrato para a deposição. Esta preparação pode envolver a redução de contaminantes até um nível aceitável (limpeza), a modificação das propriedades físicas mecânicas ou químicas da superfície, a ativação de átomos na superfície para facilitar as reações ou a adição de nucleantes desejados⁽⁶³⁾.

Durante a deposição, a nucleação e o “empilhamento” das primeiras camadas atômicas são determinantes no modo de crescimento do filme, sendo influenciados, por exemplo, pela presença de óxidos, contaminantes orgânicos e pela rugosidade superficial. Para obter-se uma

boa adesão, a superfície deve estar limpa, com um número suficiente de sítios para promover uma ligação química entre os átomos do substrato e do filme, a interface entre o substrato e o filme deve ter uma baixa porosidade e não deve conter fases intermetálicas frágeis⁽⁵⁶⁾.

Alguns processos de deposição são mais sensíveis à preparação do substrato do que outros. Processos com crescimento epitaxial do filme são fortemente influenciados pela preparação do substrato, enquanto processos assistidos por plasma são menos sensíveis⁽⁶²⁾. De uma forma geral pode-se dividir a preparação do substrato em três etapas: acabamento mecânico (rugosidade), limpeza química e “limpeza física” (por *sputtering*).

O acabamento mecânico, que determina a rugosidade, tem influência direta no desempenho dos componentes em serviço. Nos diversos processos de manufatura, menores valores de rugosidade são obtidos com o aumento do tempo relativo de produção, e conseqüente aumento nos custos de produção. Como os processos para deposição de filmes finos são relativamente caros e em geral necessitam superfícies bem acabadas, a utilização de processos de fabricação mais lentos, que produzem menor rugosidade, é justificada economicamente⁽⁶³⁾.

O acabamento mecânico tem grande influência no desempenho dos componentes revestidos, onde valores menores de rugosidade indicam adesões superiores. A figura 33 apresenta os valores das cargas críticas (maior carga = maior adesão) obtidas pelo teste de resistência ao risco no sentido transversal em relação a rugosidade obtidos por diferentes autores para filmes de TiN sobre aços ferramenta. A diminuição nos valores das cargas críticas com o aumento da rugosidade é atribuída ao movimento de “sobe e desce” em sulcos e protuberâncias, onde os cumes concentram as tensões aumentando a probabilidade de falha. Além disso, observa-se a diminuição da área de contato na distribuição da carga normal⁽⁶³⁾.

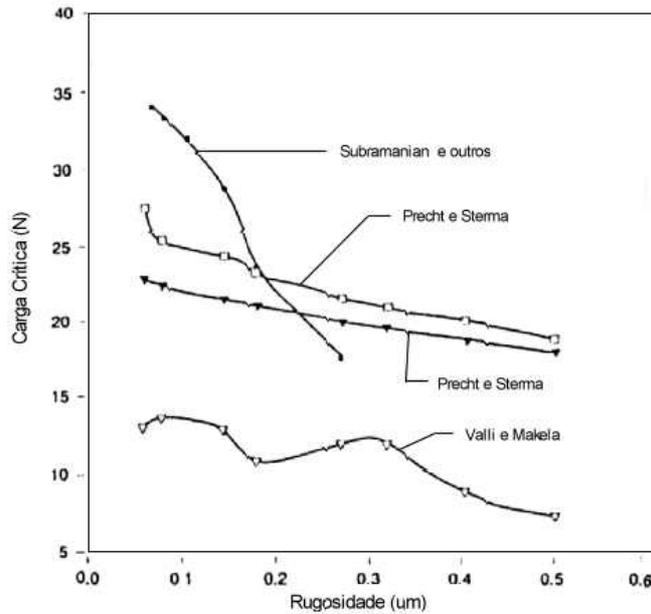


Fig. 33 - Cargas críticas de filmes de TiN sobre aço ferramenta pelo teste do risco em relação a rugosidade conforme vários autores⁽⁶⁰⁾.

A segunda etapa, limpeza química, consiste na redução dos contaminantes para um nível aceitável. A contaminação é originada por reações com o meio ambiente num determinado período de tempo, podendo ser potencializadas por altas temperaturas ou ambientes corrosivos. Esta contaminação pode resultar do manuseio, armazenagem, processamento do substrato ou, em alguns casos, do próprio material⁽⁶²⁾.

Normalmente, a remoção de contaminantes é feita por solventes, por soluções alcalinas ou ácidas com enxágües intermitentes (onde inibidores são adicionados para reduzir o ataque ao metal) ou por água destilada e/ou de-ionizada^(57, 64). Para a limpeza ser mais efetiva, sistemas auxiliares podem ser utilizados isoladamente ou combinados, como sprays, agitação, desengraxe em vapores (melhora da eficiência e substratos secam rapidamente) e banhos ultra-sônicos (retirada de partículas finas e limpeza de pequenos furos e trincas)⁽⁶⁵⁾.

O último estágio de preparação do substrato é realizado no próprio equipamento de deposição, a “limpeza física” ou *sputtering* consiste na remoção de uma camada superficial de contaminantes utilizando um bombardeamento de íons. Estes contaminantes podem ser filmes de água e hidrocarbonetos adsorvidos fisicamente ou filmes naturais de óxidos com espessuras de 1 a 10 nm. Primeiramente, ocorre a remoção irreversível das ligações fracas dos filmes de água e hidrocarbonetos (indicado pela diminuição significativa do oxigênio e carbono da superfície com tempos pequenos, poucos segundos, de *sputtering*), e posteriormente ocorre a remoção parcial da camada de óxidos. Também ocorre um aumento da rugosidade a níveis

atômicos e a superfície tem sua reatividade aumentada⁽⁶⁶⁾. O argônio é normalmente utilizado como gás de limpeza, mas pode-se utilizar outros gases como o hidrogênio para melhorar a eficiência do processo (redução de óxidos). Vários autores observaram a influência significativa do processo de limpeza física na adesão^(60, 64, 66).

2.8 – TRATAMENTO SUPERFICIAL “DUPLEX”

Como descrito acima, a deterioração das matrizes pelos mecanismos de trincas térmicas associadas à fadiga, podem ser minimizados com a utilização do tratamento de nitretação a plasma⁽²³⁾. Este processo possibilita grande controle do tratamento no sentido da obtenção de camadas desejadas, favorecendo ausência de camada de compostos (camada branca) e a existência de uma camada de difusão com características desejadas. Esta camada propicia a formação de tensões residuais compressivas superficiais que otimizam a vida em fadiga térmica das matrizes⁽²³⁾.

Por outro lado, a deposição de nitreto de titânio via PAPVD, propicia uma barreira de elevada inércia química contra a corrosão por metal líquido do alumínio sobre a matriz de aço, além de também produzir uma camada com tensões residuais compressivas aumentando a resistência ao surgimento de trincas térmicas⁽³⁷⁾.

Considerando os efeitos tanto da nitretação iônica como da deposição de TiN via PAPVD sobre os mecanismos de deterioração das matrizes de injeção de ligas de alumínio, busca-se a utilização do chamado tratamento superficial DUPLEX, que associa a deposição de TiN via PAPVD em um substrato previamente nitretado, no caso, à plasma.

Além disso, e considerando que para esta aplicação, a adesão do depósito é de grande importância para garantir a eficácia da barreira contra a formação dos intermetálicos Al e Fe, esta tecnologia vem a otimizar, segundo Molinari et al, as condições de adesão das camadas de TiN⁽³⁵⁾. Caso a camada depositada não tenha uma adesão adequada, o seu lascamento prejudicará os ganhos que poderiam ser obtidos, além de inviabilizar o processo. Um dos problemas que favorecem a baixa adesão das camadas está relacionada a grande diferença de dureza entre o substrato e a camada depositada.

O grande gradiente de dureza existente entre o TiN (2.500 a 3000 HV) e o material do substrato (450 a 460 HV) associado a uma interface abrupta⁽⁶⁷⁾ e a tensões residuais, levariam a diminuir a adesão do depósito. Com a nitretação iônica do substrato produz-se um perfil gradual de dureza, minimizando os efeitos prejudiciais desta grande diferença de dureza. A nitretação atinge níveis de dureza superficial da ordem de 1.200 HV para um aço ASTM H13, com um perfil decrescente gradual até a dureza do núcleo do substrato. A figura 34 caracteri-

za esquematicamente o efeito.

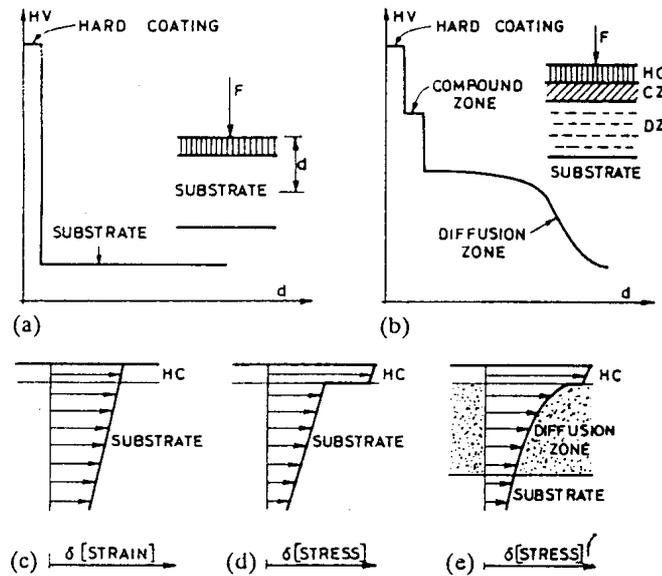


Fig. 34 – Caracterização esquemática da influência do gradiente de dureza entre o substrato e a camada na adesão da mesma. Em (a) tem-se a distribuição de dureza do substrato depositado. Em (b) em um substrato nitretado à plasma e, posteriormente, depositado. Em (c) exemplifica-se a distribuição de deformação do substrato depositado e em (d) a distribuição de tensões. Em (e) mostra-se a distribuição de tensões em um substrato nitretado e posteriormente depositado⁽⁶⁸⁾.

Zlatanovic coloca que, teoricamente, com relação a substratos não nitretados, a nitretação resultaria em melhores substratos para a deposição de revestimentos duros. A maior resistência à deformação plástica da camada superficial através da nitretação aumentaria a capacidade de carga do substrato, favorecendo um melhor comportamento do depósito, conforme mostra a figura 34⁽⁶⁸⁾. Yilbas e Nizam⁽⁶⁹⁾ colocam a nitretação à plasma dos substratos afetam significativamente o crescimento e as propriedades dos filmes, aumentando sua dureza e sua adesão ao substrato. Damasscheck et al⁽⁷⁰⁾ indicam que a nitretação prévia promove tensões residuais compressivas superficiais, diminuindo assim a diferença do campo de tensões entre o filme depositado de TiN e o substrato.

Outros autores abordam os benefícios da deposição sobre um substrato nitretado como sendo uma consequência não só da estrutura da camada nitretada, mas também pela sua composição química e estrutura do próprio depósito. Segundo autores como Walkowicz⁽⁷¹⁾, D'Haen et al⁽⁷²⁾ e Podgornik⁽⁷³⁾, sugerem a ocorrência de uma interação química entre o Ti intermediário e os oxi-nitretos e nitretos do substrato nitretado, o que favoreceria uma interdifusão na interface favorecendo as ligações químicas nesta, resultando em ganhos de adesão do filme depositado. Já Faccoli e outros⁽⁸¹⁾, colocam que uma camada nitretada introduz tensões residuais compressivas na interface, reduzindo assim as tensões trativas no filme cerâmico e

proporcionando uma camada endurecida ao substrato evitando a fratura do filme durante o serviço do componente.

Vários autores atribuem os problemas de adesão do depósito de TiN sobre substratos nitretados à presença da camada de compostos (camada branca). Sirvio e outros⁽⁷⁵⁾ colocaram que a pior adesão do TiN sobre a camada nitretada em comparação ao substrato sem nitretação esta associada a existência de uma camada de compostos e a formação de uma camada de óxidos frágeis.

Van Stapen e outros⁽⁷⁶⁾ ressaltaram a importância dos processos intermediários entre a nitretação e a deposição do TiN. Estes autores explicam a falha do depósito de TiN pela formação de uma camada de compostos altamente tensionada sobre a superfície do substrato durante a nitretação à plasma de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304.

Zlatanovic⁽⁶⁸⁾ considerou em seu trabalho que, como a nitretação é um processo difusivo, o problema de adesão não deveria existir, mas a camada frágil deve ser destruída devido às tensões mecânicas da superfície. A adesão da zona de compostos é mais crítica que a da zona de difusão considerando que ela consiste de uma região de fases completamente novas e distintas se comparadas ao substrato do material. Além disso, este autor atribuiu a baixa adesão de algumas amostras de seu trabalho com a presença de uma zona de compostos, sendo que as amostras que não apresentaram tal região apresentaram boa adesão do depósito.

Outro aspecto relacionado à camada de compostos no sentido deletério da adesão do filme de TiN sobre o substrato, esta relacionada a formação da chamada “black layer” (camada preta), que é uma decomposição ou denitretação da camada de nitretos de ferro $Fe_{2-3}N$ (ϵ) e Fe_4N (γ'), resultando em uma camada de ferro puro na forma de fase α , que ocorre acima de temperaturas da ordem de $500^{\circ}C$ ^(68, 71, 77, 79, 82, 83). De acordo com alguns autores, o bombardeamento com ions argônio, durante a etapa de ataque iônico, pode reduzir a temperatura crítica de decomposição dos nitretos da camada branca para temperaturas da ordem de $350^{\circ}C$ ^(76, 77). O bombardeamento com ions Ti também podem, segundo Dingremont et al⁽⁸⁰⁾, ativar a decomposição da camada de nitretos (camada de compostos). Walkowicz et al colocam que são necessárias duas condições para a obtenção de uma boa adesão do depósito sobre um substrato nitretado, que são: obtenção de uma camada nitretada de difusão com ausência de camada de compostos ou a remoção mecânica da camada de nitretos ϵ e γ' superficiais⁽⁷¹⁾.

Considerando que vários autores atribuem a baixa adesão à presença de uma zona de compostos, busca-se obter um perfil de dureza gradual na zona de difusão para otimização das tensões residuais envolvidas e que se deseja um ganho significativo de resistência à fadiga

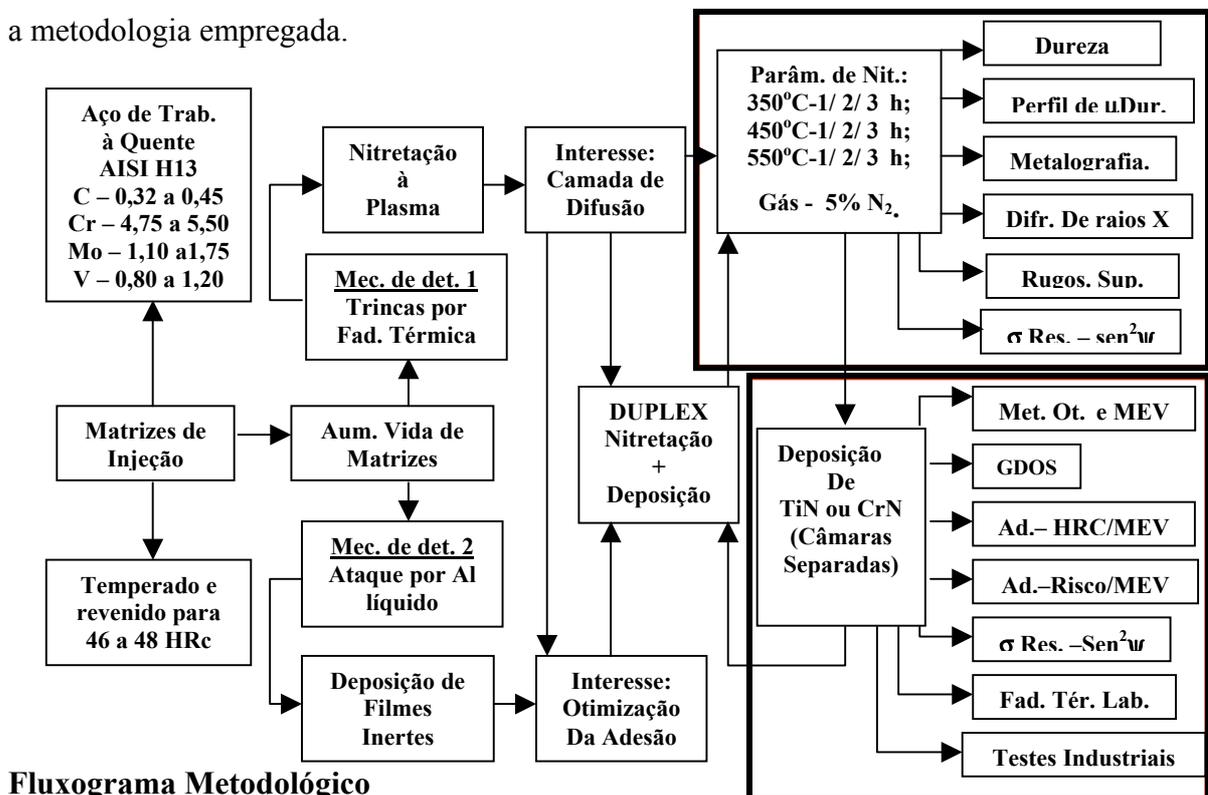
térmica da camada de difusão, foram estabelecidas três condições de contorno para os experimentos:

1. Obtenção de uma camada nitretada difusional, sem presença de camada de compostos;
2. Obtenção de uma camada de difusão relativamente profunda e com um perfil de dureza +gradual;
3. Ausência de carbo-nitretos precipitados nos contornos de grão na zona de difusão favorecida com a utilização de um gás pobre em N_2 na nitretação à plasma.

3 – METODOLOGIA

Como o objetivo foi o de estudar o tratamento duplex visando otimizar a vida de matrizes de injeção de alumínio, o aço ferramenta ficou definido como o aço AISI H13 beneficiado para estas aplicações que é temperado e revenido para dureza de 46 a 48 HRC. Como se buscou a otimização frente a corrosão por alumínio e a fadiga térmica, buscou-se a realização de nitretação à plasma (aumento de resistência à fadiga térmica) e a deposição de filmes inertes de TiN ou CrN (aumento da resistência ao ataque pelo alumínio), sendo que no primeiro caso, o interesse esta centrado em uma boa camada de difusão e no segundo caso na otimização da adesão visando evitar a falha do filme. Além disso, uma boa camada de difusão potencializa a adesão do filme.

Logo, em uma primeira etapa, buscou-se o estudo de diferentes parâmetros de nitretação para preparação do substrato para a obtenção das camadas duplex, sendo as camadas ne-tretadas caracterizadas por: Dureza superficial, perfis de microdureza, metalgrafia, difração de raios X, rugosidade (que afeta propriedades adesivas do filme), tensões residuais (também pode afetar a adesão). Após este estudo da preparação do substrato, iniciou-se o estudo do duplex com a deposição dos filmes de TiN ou CrN, sendo as camadas duplex caracterizadas via metalografia, perfis de composição química via GDOS, adesão via indentação estática de dureza HRC e dinâmica via teste do risco, tensões residuais, ensaio de fadiga térmica em banho de alumínio laboratoriais e testes industriais. O fluxograma abaixo mostra resumidamente a metodologia empregada.



3.1 - Material

As amostras foram obtidas a partir de uma barra redonda com diâmetro de 25 mm de um aço ferramenta para trabalho a quente da classe AISI H13, com composição química mostrada na tabela VII.

A barra foi seccionada em corpos de prova no diâmetro da barra e com altura de 10 mm e preparada em lixamento para remoção da camada de óxido, sendo que uma das superfícies foi polida conforme procedimentos típicos de metalografia.

Tabela VII – Composição química da barra de aço H13 e sua especificação segundo AISI.

Elementos	Barra para ensaios	Especificação
C	0,40	0,32 a 0,45
Si	0,92	0,8 a 1,25
Mn	0,39	0,20 a 0,60
P	0,024	0,030 máx.
S	0,008	0,030 máx.
Cr	4,73	4,75 a 5,50
Ni	0,14	-----
Mo	1,20	1,10 a 1,75
V	1,07	0,80 a 1,20
Ti	0,005	-----
Al	0,010	-----
W	0,04	-----
Co	0,03	-----

As amostras foram temperadas e revenidas para obtenção de níveis de dureza tipicamente empregadas em matrizes de injeção de ligas de alumínio, que é da ordem de 46 HRC.

3.2 - Parâmetros de Nitretação Iônica

Considerando as condições de contorno desejadas para a camada nitretada descritas acima, assim como também que os parâmetros de nitretação iônica para a obtenção de uma camada com as características desejadas não eram ainda conhecidos, a segunda etapa da metodologia contemplou a determinação dos parâmetros de processamento para obtenção desta camada.

O gás empregado na realização dos tratamentos de nitretação iônica foi composto de uma mistura gasosa contendo 5% de nitrogênio e 95% de hidrogênio, visando inibir a formação da camada de compostos, considerando que esta foi uma das condições de contorno para a realização do desenvolvimento. Foram estudadas em uma primeira aproximação, três temperaturas (350, 450 e 550oC) e três tempos de tratamento (1, 2 e 3 horas). A tabela VIII mostra a distribuição das amostras e a identificação das mesmas buscando facilitar a sua relação com as condições de tratamento realizadas.

Tabela VIII – Caracterização das condições estudadas de nitretação iônica.

Tempos (h) Temperat. (°C)	1	2	3
350	35.1-1	35.2-1	35.3-1
	35.1-2	35.2-2	35.3-2
	35.1-3	35.2-3	35.3-3
450	45.1-1	45.2-1	45.3-1
	45.1-2	45.2-2	45.3-2
	45.1-3	45.2-3	45.3-3
550	55.1-1	55.2-1	55.3-1
	55.1-2	55.2-2	55.3-2
	55.1-3	55.2-3	55.3-3

3.3 – Caracterização das Camadas Nitretadas

A caracterização das camadas nitretadas foi baseada na realização de análises metalográficas tanto em microscopia ótica como eletrônica de varredura, buscando identificar a presença de camada de compostos e de carbo-nitretos precipitados, ambas à princípio indesejáveis no trabalho em questão. Além disso, foi empregada a técnica de difração de raios X, para identificar a presença de possíveis camadas de compostos ou de carbonitretos precipitados não detectados pelas técnicas de microscopia ótica. Os difratogramas foram obtidos em difratômetro da marca Philips, entre os ângulos de 30° e 125°, com passo de 0,02°, tempo de exposição de 3s e radiação do $\text{CuK}\alpha$.

Foram realizados ensaios de microdureza para determinação dos valores de dureza superficial, bem como perfis de dureza em função das diferentes condições de tratamento realizadas.

Sob o ponto de vista de desempenho dos revestimentos, as características de adesão assumem elevada importância. O próprio emprego de um substrato nitretado objetiva ganhos de adesão e de desempenho. Nesta ótica, a ausência de nitretos, óxidos ou demais impurezas superficiais no substrato nitretado torna-se uma exigência. O trabalho de Walkowicz(71) mostrou ganhos significativos de adesão com a remoção mecânica da camada de compostos. O problema é ainda agravado, com o emprego de tratamento Duplex realizados em câmaras separadas, como o tratamento em estudo neste trabalho. Visando o estudo do efeito da aplicação de um tratamento de limpeza mecânica, dois grupos de substratos nitretados nas distintas condições de nitretação, foram empregados na avaliação da adesão via Scratch-Test, sendo um grupo com a deposição de TiN realizada após um polimento prévio pós nitretação.

A caracterização dos efeitos da limpeza mecânica pós nitretação foi realizada utilizando a técnica de difração de raios X, visando avaliar a presença de nitretos superficiais. A determinação da rugosidade antes e depois deste trabalho mecânico com o equipamento de medição de textura superficial TALYSURF 5M, bem como o comportamento das tensões residuais da

camada nitretada também com e sem a limpeza mecânica também medidos e avaliados, considerando que estes fatores são determinantes na adesão do filme.

A medição das tensões residuais foi realizada através da medição do nível de deformações do reticulado cristalino com difratômetros de raios X. O método empregado foi o do $\sin 2\psi$, tendo sido realizadas medições de 15 ângulos ψ no intervalo de $-45 < \psi < +45$, no caso das medições das amostras nitretadas e das amostras nitretadas e polidas. A avaliação da validade das medidas realizadas foi realizada através da linearidade entre 2θ em função de $\sin 2\psi$. O ângulo 2θ varia em torno do pico de intensidade do plano que se deseja medir a deformação do reticulado e dois pontos para garantir o background. A figura abaixo mostra esquematicamente um difratômetro ψ .

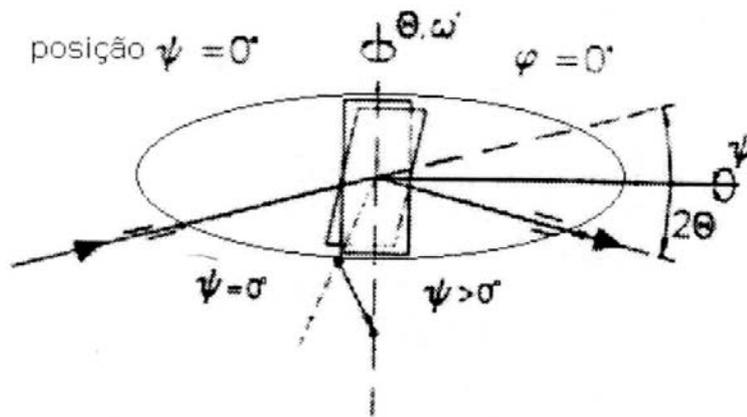


Fig. 35 – Esquema de um difratômetro ψ .⁽⁸⁴⁾

3.4 - Deposição do Nitreto de Titânio

As amostras nitretadas nas diferentes condições foram submetidas à deposição do filme de TiN via Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (PAPVD), em equipamento TEC-VAC, por ELECTRON-BEAM Evaporation e temperatura de 450oC. A camada depositada apresentou espessuras entre 3 e 4 micrometros.

3.5 - Deposição do Nitreto de Cromo

Buscando avaliar também o comportamento do tratamento dúplex com deposição de nitreto de cromo, amostras previamente nitretadas também foram depositadas com este intermetálico via Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (PAPVD). O equipamento utilizado foi METAPLAS MZ 333, cathodic arc evaporation e a deposição foi realizada em 400o C.

3.6 - Avaliação das Camadas DUPLEX

Foram depositados, tanto com TiN e outro com CrN, dois grupos de substratos nitretados nas diferentes condições, sendo que um deles passou por um polimento mecânico pós-nitretação, caracterizando uma pré-limpeza superficial antes da deposição, considerando que o tratamento em estudo é realizado em câmaras distintas. Segundo alguns autores, a remoção de óxidos adsorvidos e até alguma presença de camada de compostos superficial seria removido através desta operação de limpeza, tendo como resultado ganhos significativos de adesão do depósito.

3.6.1 – Caracterização Metalográfica

A caracterização metalográfica das camadas duplex foi realizada através do seccionamento ortogonal à superfície depositada, visando à avaliação das condições da interface entre os filmes depositados e o substrato nitretado, bem como as condições de zona de difusão e visualização de possíveis formações de nitretos (camada branca), sendo as mesmas avaliadas tanto em microscopia ótica como eletrônica de varredura.

3.6.2 – Caracterização Química

Foi empregada a técnica de Espectroscopia Ótica de descarga Incandescente (GDOS) para a determinação dos perfis de elementos químicos tanto nos depósitos como nas zonas de difusão da nitretação a plasma.

A quantificação dos elementos presentes na superfície da amostra através desta técnica está baseada na emissão de fótons de energia específica de cada elemento, após partículas do material terem sido pulverizadas a partir da superfície devido à colisão de íons pesados de um gás nobre como, por exemplo, o argônio. Tais íons pesados, impulsionados com alta energia cinética sobre a superfície da amostra que atua como um cátodo em um plasma de descarga incandescente resulta na pulverização das partículas. A emissão do fóton ocorre no reestabelecimento do estado de equilíbrio destas partículas pulverizadas e em estado de excitação. Um espectrômetro de emissão ótica mede as intensidades da luz em faixas específicas do espectro característico de cada elemento por meios fotoelétricos, obtendo-se valores absolutos da concentração das intensidades através de padrões de calibração.

O perfil da concentração dos elementos a partir da superfície pode ser obtido devido à erosão que ocorre quando da pulverização das partículas, cuja profundidade está relacionada ao tempo de bombardeamento.

3.6.3 – Avaliação da Adesão

A adesão das camadas de TiN e CrN foi avaliada por ensaio estático de dureza HRC, avaliando o comportamento do filme depositado com relação ao surgimento de trincas e da interface filme substrato, observadas em microscopia eletrônica de varredura. Também foram realizados ensaios de carregamento dinâmico (scratch test) com a utilização de equipamento RITZTESTER no IWT - Bremen. O comprimento total do risco é de 10mm, sendo que a velocidade transversal do indentador (cone de diamante empregado para dureza Rockwell C) é de 0,1 mm/s, com tempo de aquisição de 0,2 segundos e taxa de carregamento normal de 1N/s. O equipamento permitia a obtenção da força tangencial bem como do sinal acústico durante e deslocamento e da aplicação da força normal. Em cada amostra foram realizados quatro riscos para determinação da carga crítica.

O critério para determinação da carga crítica no teste do risco foi baseado na observação dos riscos obtidos em microscopia eletrônica de varredura, assumindo como carga crítica àquela que resultava na primeira exposição do substrato, o que significaria que o alumínio líquido entraria em contato com a matriz de aço, favorecendo os mecanismos de corrosão. A exposição do substrato foi avaliada e confirmada através da realização da micro-análise em microsonda de energia dispersiva EDX nas trincas laterais ao risco, como mostra a figura 36.

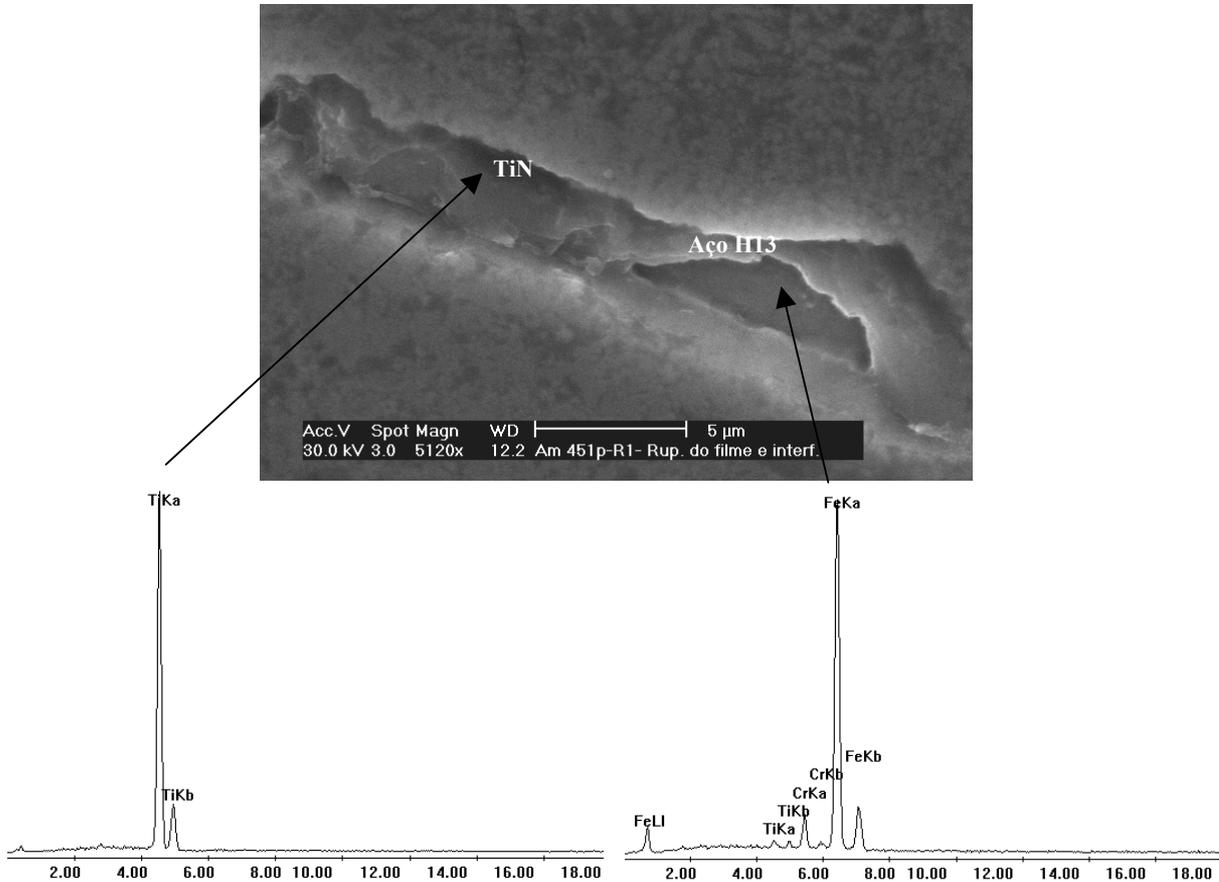


Fig. 36 – Observações ao microscópio eletrônico de varredura indicando o critério utilizado para a determinação da carga crítica nos testes do risco.

3.6.4 – Determinação das Tensões Residuais no Filme e no Substrato

Foram realizadas medições de tensões residuais pelo método do $\sin 2\psi$, já descrito anteriormente no item 3.3, em amostras somente temperadas, temperadas nitretadas e temperadas, nitretadas e depositadas com TiN e CrN, para duas condições de nitretação com polimento prévio antes da deposição. As medidas foram realizadas tanto no filme como no substrato já depositado, buscando avaliação do comportamento das tensões após a deposição. Cabe ressaltar que para a medição das tensões residuais no depósito de TiN e CrN, o intervalo de ψ empregado foi $-60 < \psi < +60$.

3.7 - Avaliação do Comportamento Frente à Fadiga Térmica em Banho de Alumínio

O comportamento das amostras frente ao banho da liga de alumínio fundida foi avaliado com a imersão das mesmas em um cadinho contendo a liga de Alumínio da classe SAE 306 fundida a uma temperatura de 740oC, com ciclos repetitivos de imersão e retirada das amostras limitadas entre as temperaturas de 350 e 600oC. Além disso, através da rotação das amostras no interior do banho de alumínio, buscou-se associar os efeitos de erosão devido a velocidade de injeção do metal líquido no interior das cavidades buscando a reproduzir ciclos de injeção. A realização destes ensaios foi baseado nos trabalhos de Yu, Shivpuri e Rapp(31), os quais realizaram testes acelerados de corrosão em alumínio líquido, conforme mostra a figura 37, e de Yucong Wang(15), que realizou testes de fadiga térmica em banho de alumínio, conforme mostrado na figura 38.

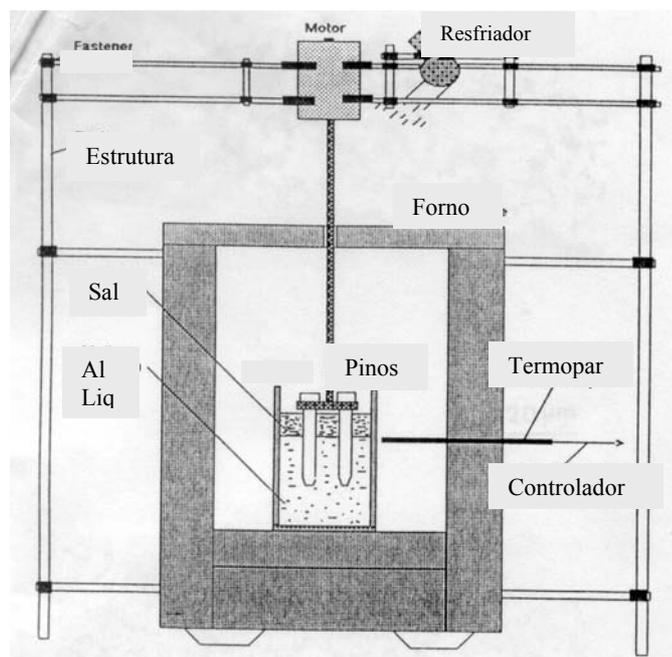


Fig. 37 – Esquema do teste de corrosão acelerada em alumínio líquido de Yu, Shivpuri e Rapp⁽³¹⁾.

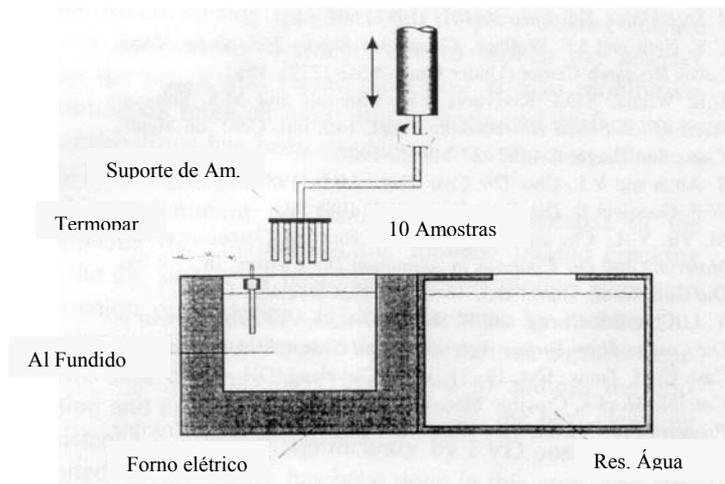


Fig. 38 – Esquema do teste de fadiga térmica em banho de alumínio de Yucong⁽¹³⁾.

A realização destes ensaios tornou necessária a construção de um forno de fusão de alumínio com o desenvolvimento de um sistema pneumático para imersão e emersão das amostras no banho, promovendo o aquecimento e o resfriamento das amostras dentro das faixas de temperaturas citadas acima. O controle da faixa de temperaturas para o ensaio foi realizado com a utilização de uma amostra falsa, contendo um termopar cromel-alumel junto à superfície ensaiada, sendo que o acionamento do sistema pneumático dentro da faixa de temperatura desejada foi comandado através de um microcontrolador da marca Novus. O microcontrolador recebia o sinal de temperatura do termopar, comandando uma válvula solenóide que acionava o pistão pneumático na temperatura máxima desejada (580oC), retirando as amostras do interior do banho e, simultaneamente, abrindo um jato de ar comprimido sobre as amostras promovendo uma taxa de resfriamento acelerada até a temperatura mínima desejada (350oC) quando o comando novamente inseria as amostras no banho de alumínio. Devido à elevada taxa de aquecimento e da inércia do sistema, a temperatura máxima atingia os 600oC. Esta configuração permitiu associar os efeitos de fadiga térmica com os efeitos de corrosão por alumínio líquido, aos quais estão sujeitas as superfícies das matrizes de injeção.

O número de ciclos térmicos foi marcado através de um contador mecânico acoplado a extremidade do pistão pneumático. A figura 39 mostra, esquematicamente, o equipamento desenvolvido e suas principais partes.

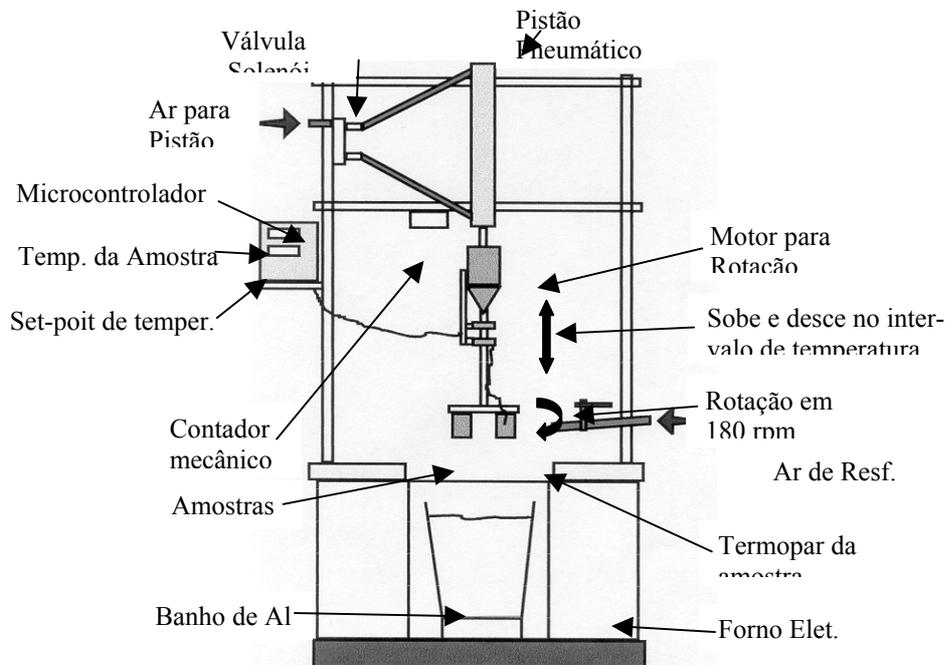


Fig. 39 - Croqui esquemático do equipamento desenvolvido para ensaio de fadiga térmica em banho de alumínio.

Além disso, através do acionamento por motor elétrico acoplado na extremidade do pistão pneumático, as amostras transladavam ao redor de um eixo no interior do banho a uma rotação de 180 rpm, resultando em uma velocidade tangencial de 0,595 m/s, somando assim aos efeitos de fadiga térmica e ataque químico do aço frente ao alumínio, o efeito da erosão simulando a velocidade de injeção da liga no interior da matriz.

Na figura 40, observa-se o equipamento construído conforme descrição acima, para desenvolvimento do presente trabalho.

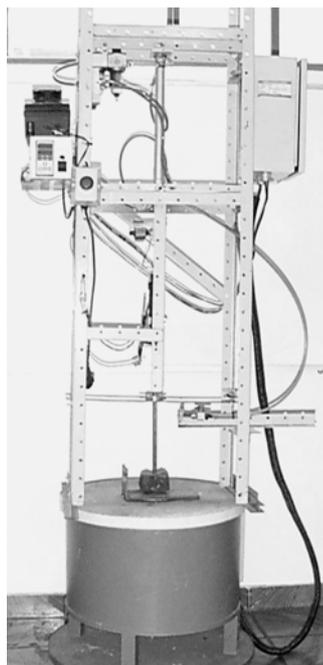


Fig. 40 - Equipamento para avaliação dos efeitos de fadiga térmica, corrosão por alumínio e erosão das amostras de aço ferramenta da classe H13.

Foram realizados ensaios de fadiga térmica no equipamento acima em amostras no estado temperado e revenido, amostras temperadas, revenidas e nitretadas com a camada desejada, amostras temperadas, revenidas e depositadas com nitreto de titânio e amostras temperadas revenidas e com o tratamento Dúplex (nitretadas e depositadas). O ciclo térmico empregado de imersão e emersão na liga de alumínio fundida é mostrado na figura 41 abaixo.

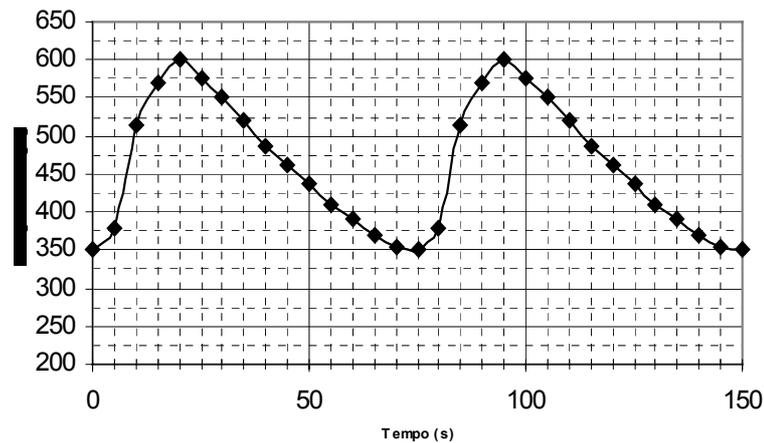


Fig. 41 – Curvas de aquecimento e resfriamento do ciclo térmico das amostras entre 350 e 600°C.

A avaliação da deterioração da superfície das amostras após os ensaios foi realizada em termos de trincas por fadiga térmica e corrosão por alumínio. Considerando que após o ensaio as amostras apresentam uma camada significativa de alumínio e de intermetálicos (Al, Fe, Si), esta foi removida através de ataque com solução aquosa contendo 20% de NaOH e 10 % de H₂SO₄.

Para avaliação das amostras submetidas ao ensaio quanto à fadiga térmica, utilizou-se uma metodologia apresentada por Faccoli et al (78), que consiste na determinação dos seguintes parâmetros:

- 1 – Densidade de trincas (ρ) por área, definida como a relação entre o número de trincas e a área analisada;
- 2 – Profundidade máxima ($P_{m\acute{a}x.}$) da trinca mais longa;
- 3 - Comprimento médio de trinca ($L_{m\acute{e}d.}$), sendo o somatório dos comprimentos das trincas sobre o número de trincas;

O produto destes parâmetros dividido pelo número de ciclos resulta, segundo esta metodologia, no chamado “parâmetro de fadiga térmica” delta (δ).

Como o trabalho buscar otimizar a vida das matrizes minimizando os mecanismos básicos de deterioração, também estão previstos ensaios de fadiga térmica das amostras com tratamento Duplex, avaliando os ganhos de vida obtidos com este tratamento.

3.8 – Experimentos em Regime Industrial

Visando estabelecer uma correlação entre os resultados laboratoriais obtidos, foram tratados superficialmente quatro machos de uma matriz de quatro cavidades para produção de caixas de derivação, com diferentes tratamentos, sendo: Um macho depositado com TiN via PAPVD, outro macho depositado com CrN via PAPVD, um terceiro macho foi nitretado à plasma em 4500C por duas horas, posteriormente polido e depositado com TiN via PAPVD e um quarto macho foi também nitretado à plasma nas mesmas condições de tempo e temperatura, posteriormente polido e depositado com CrN.

Os quatro machos tratados superficialmente nas diferentes condições foram montados na matriz de quatro cavidades e submetidos ao regime industrial, possibilitando a avaliação do comportamento simultaneamente dos quatro machos com o mesmo número de injeções.

A figura 42 mostra o tratamento de nitretação dos componentes para posterior polimento e deposição de TiN e CrN.

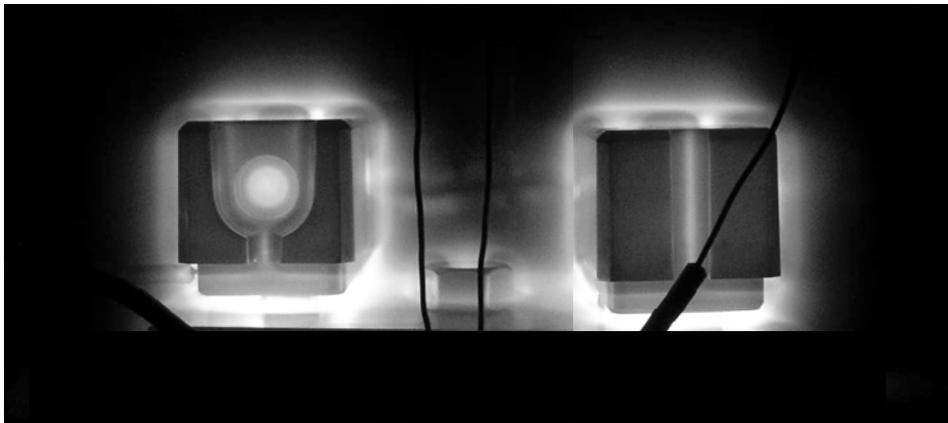


Fig. 42 – Nitretação à plasma dos machos para posterior deposição de TiN e CrN.

Figura 43 mostra os quatro componente após tratados superficialmente.

A identificação dos machos foi a seguinte:

- Macho 1 – Temperado e revenido, nitretado e depositado com CrN;
- Macho 2 – Temperado e revenido, depositado com CrN;
- Macho 3 – Temperado e revenido, nitretado e depositado com TiN;
- Macho 4 – Temperado e revenido, depositado com TiN.



Fig 43 – Caracterização dos componentes tratados superficialmente para teste em regime industrial.

A figura 44 mostra a montagem dos machos na matriz de quatro cavidades.

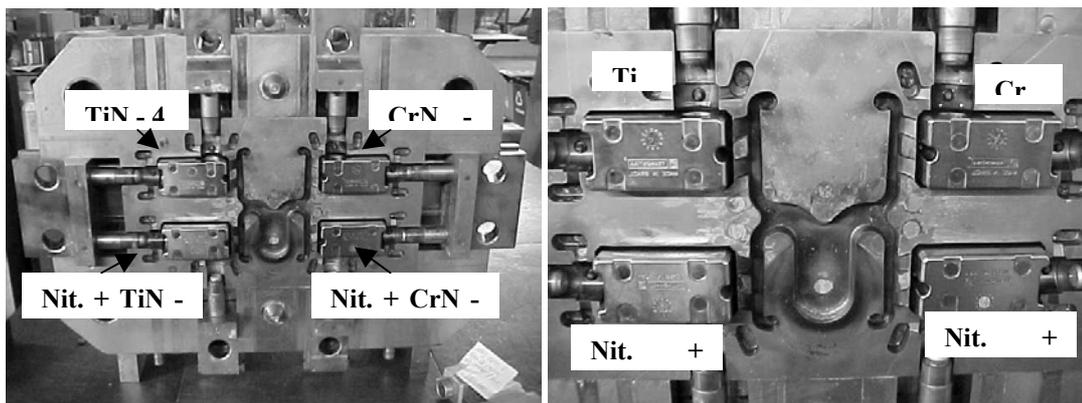


Fig. 44 – Machos montados na matriz de injeção e a respectiva identificação dos tratamentos superficiais empregados.

Invariavelmente as regiões mais solicitadas são as regiões frontais aos canais de injeção. Tais regiões estão destacadas na figura 44 através das elipses traçadas.

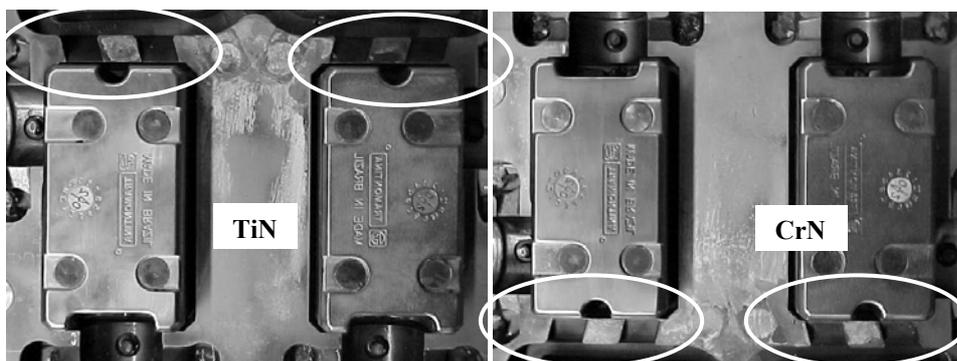


Fig. 45 – Detalhe dos machos montados e das regiões de maior solicitação em serviço.

4 - RESULTADOS

4.1 – Determinação dos Parâmetros de Nitretação Iônica

4.1.1 – Resultados Metalográficos e de Microdureza

Os resultados mostram que a temperatura de 350°C com o gás de 5% de nitrogênio, independentemente do tempo de tratamento apresentou uma camada definida e visível na metalografia entre de 7 e 15 microns. A figura 46 mostra a microestrutura obtida com o perfil de dureza da camada. Como pode ser observada, a efetividade da nitretação foi somente observada através de um aumento da dureza superficial que passou para valores da ordem de 822 HK para 1 hora e 894 HK para 3 horas de nitretação.

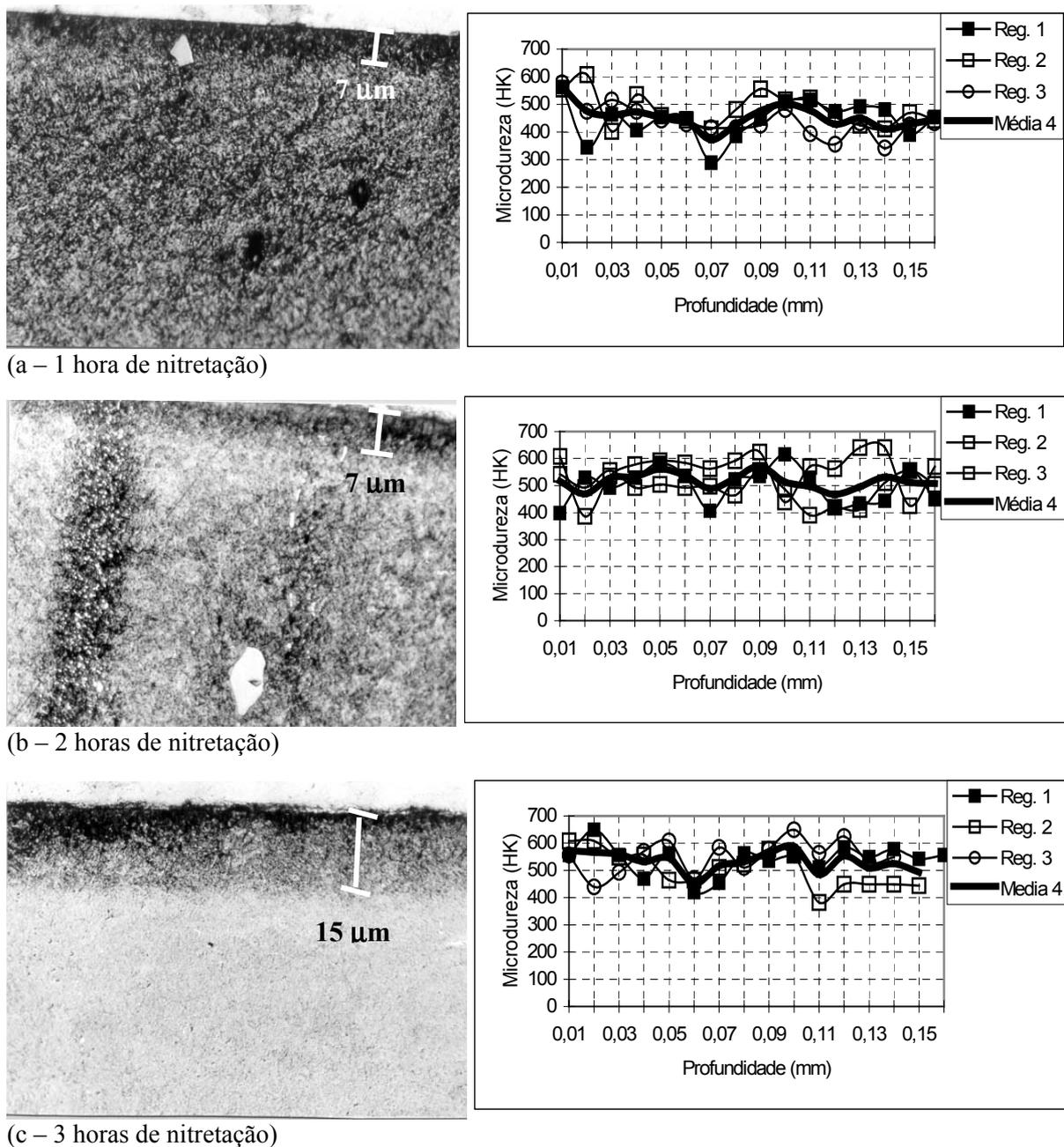


Fig. 46 – Caracterização das amostras nitretadas a plasma em 350°C por 1, 2 e 3 horas e os respectivos perfis de microdureza obtidos. Gás com 5% de N₂. Ataque de nital. (500x)

Como podem ser observados, os perfis de microdureza Knoop não apresentaram aumentos significativos na superfície da amostra, no entanto a metalografia mostra a existência de uma camada nitretada. Deve-se considerar que os ensaios de dureza para determinação dos perfis foram realizados com avanços de profundidade de 10 em 10 μm . Devido a isso é que não foi observada uma queda gradual da dureza nestas amostras considerando que somente acima de 2 horas é que se observou uma camada da ordem de 15 μm .

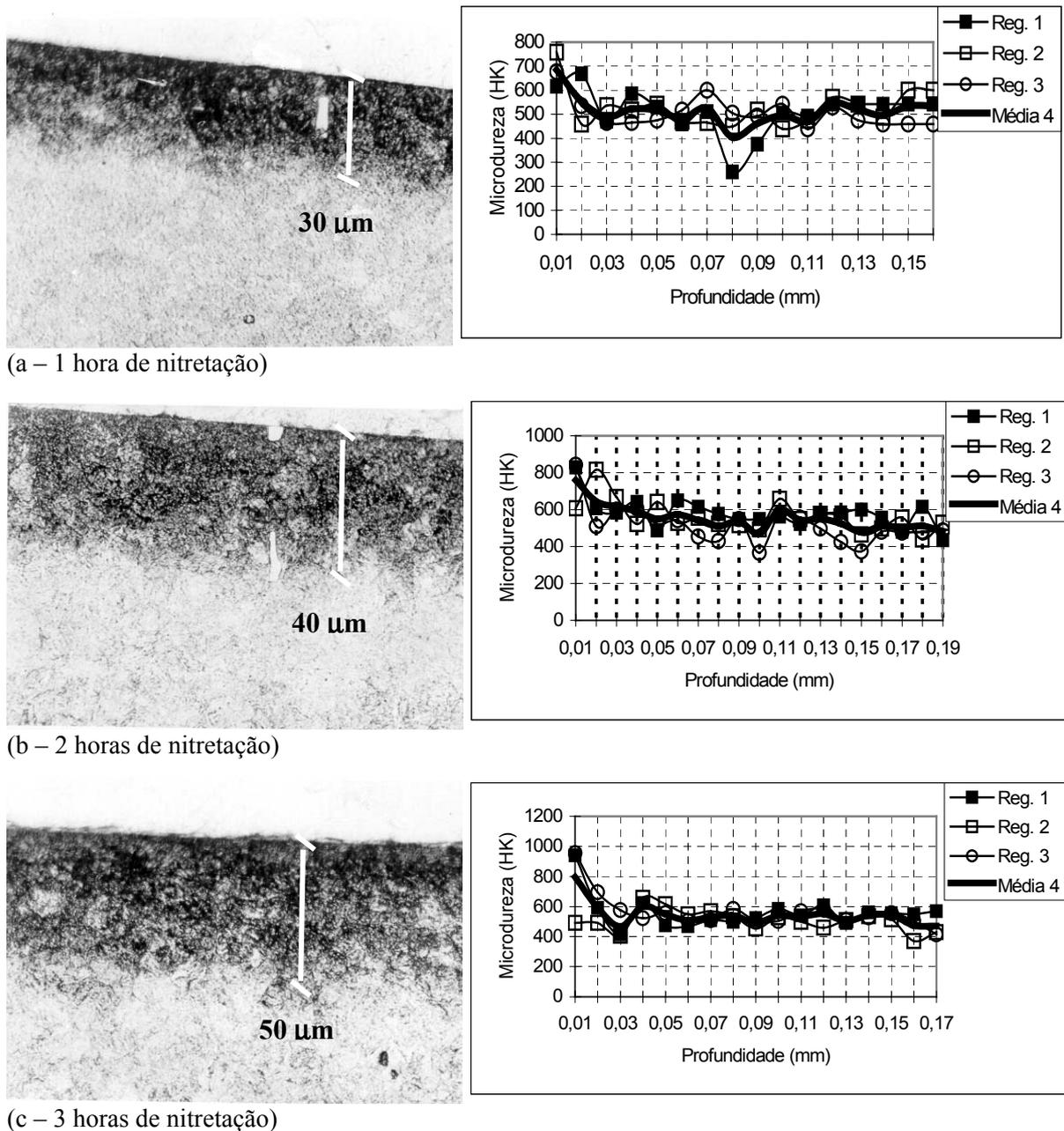


Fig. 47 – Caracterização das amostras nitretadas à plasma em 450°C por 1, 2 e 3 horas e os respectivos perfis de microdureza obtidos. Ataque de nital. (500x)

Na figura 47 são observadas algumas das amostras nitretadas à plasma em 450°C também por 1, 2 e 3 horas. Nestas amostras já se detecta um perfil de dureza apresentando um

gradiente até uma camada com a profundidade da ordem de 30 μm . Tanto nestas amostras como nas nitretadas em 350°C não foi observada a formação da camada de compostos (camada branca), nem a formação de precipitados em contorno de grão do tipo carbonetos, nitretos ou carbo-nitretos. A dureza superficial variou de 1187 HK para 1 hora até 1217 para 2 horas.

Na figura 48 observam-se as amostras nitretadas a 550°C. Nestas amostras também não foi observada a formação de camada de compostos, no entanto, com os tempos de 2 e 3 horas ocorreu a precipitação de carbo-nitretos contínuos nos contornos de grão, o que levaria a uma camada de elevada fragilidade.

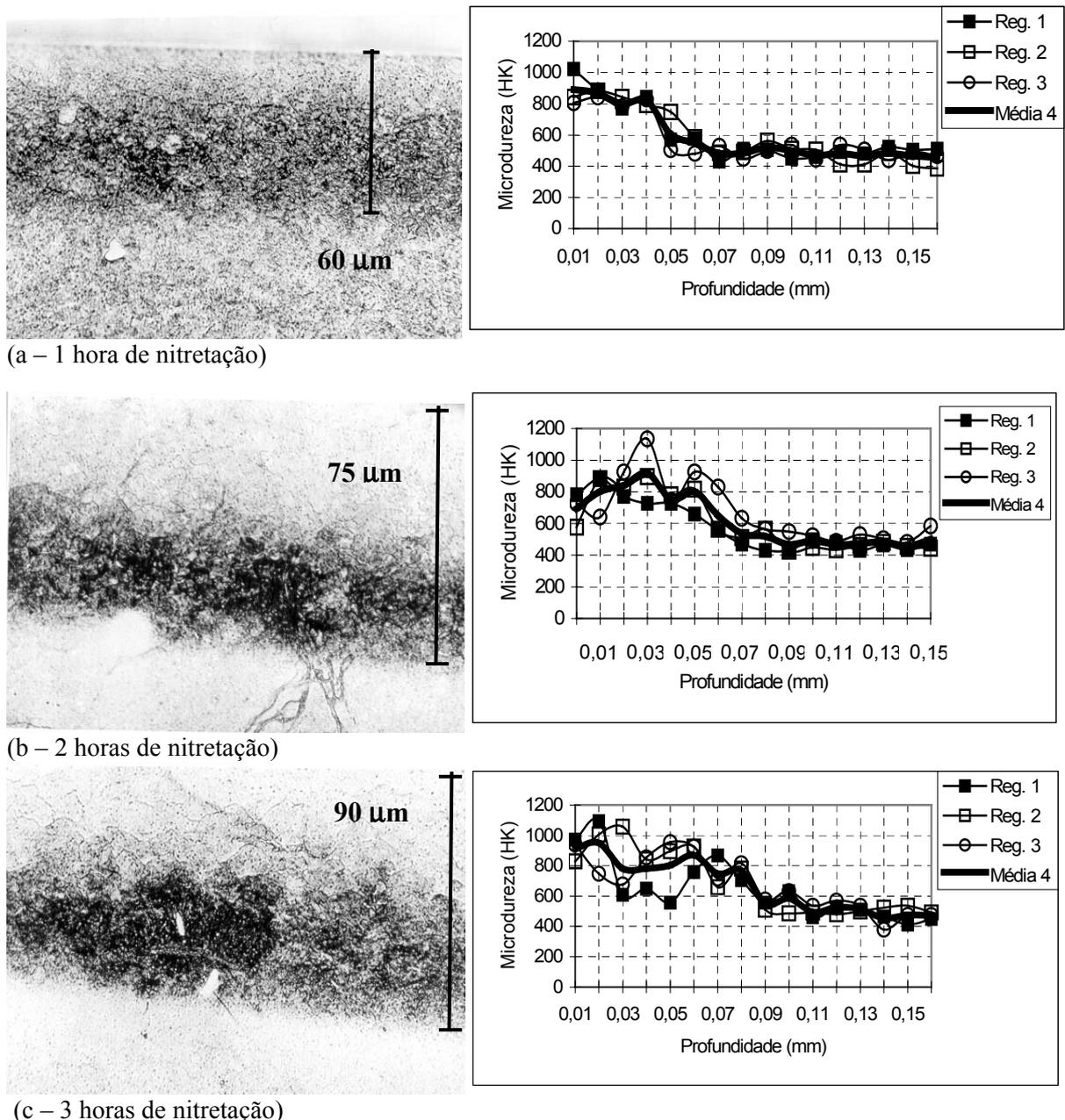


Fig. 48 – Caracterização das amostras nitretadas a plasma em 550°C por 1, 2 e 3 horas e os respectivos perfis de microdureza obtidos. Ataque de nital. (500x)

A profundidade desta camada foi da ordem de entre 60 e 90 μm , com níveis de dureza superficial da ordem de 1280 HK para 1 hora de nitretação e 1360 HK para 3 horas.

Visando favorecer uma maior adesão da camada de nitreto de titânio a ser depositada posteriormente evitou-se a formação da camada de compostos o que, segundo a literatura, é prejudicial para uma boa adesão do TiN. A inexistência de precipitados em contorno de grão na camada de difusão favorece uma camada de elevada resistência mecânica, minimizando prováveis lascamentos e descascamentos da mesma otimizando o comportamento em fadiga térmica. Buscou-se uma camada de difusão de relativa profundidade e que favoreça um gradiente de queda de dureza suave, favorecendo à boa aderência do depósito de TiN. Em nenhum dos casos foi observada a presença de camada de compostos via análise metalográfica e somente nas duas últimas condições de nitretação, ou seja, 550°C por 2 e 3 horas é que foram detectados a presença de precipitados em contorno de grão.

4.1.2 – Resultados de Difração de Raios X

A figuras 49, 50 e 51, mostram os espectros de difração de raios X das amostras nitretadas a 350°, 450° e 550°, respectivamente, onde se observa que a partir de 450 graus há a presença de picos de nitretos.

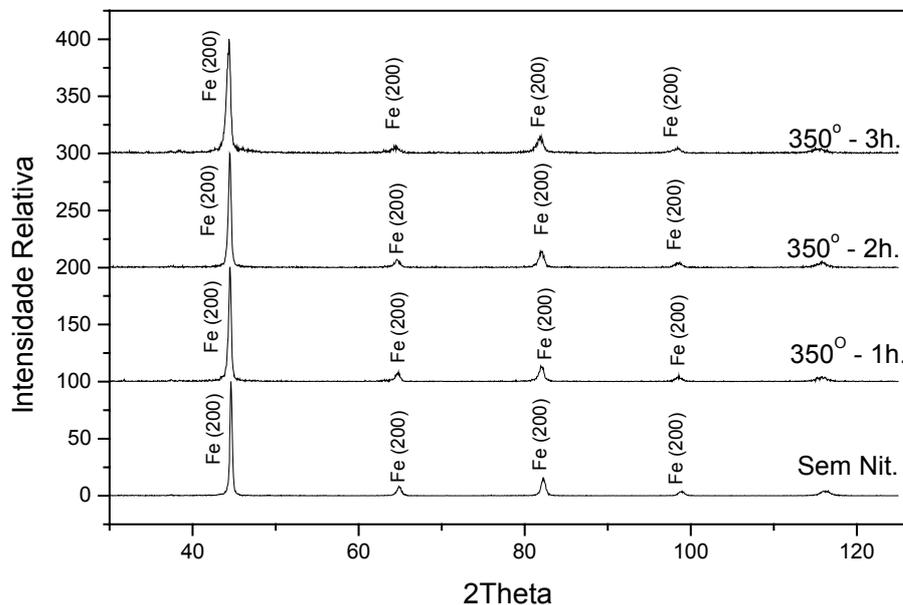


Fig. 49 – Espectro de difração de raios X das amostras nitretadas em 350°, mostrando os picos típicos de Fe e ausência dos picos referentes aos nitretos.

Apesar de não ser observada a presença de camada de compostos nas análises metalográficas, os espectros de difração de raios X mostram a presença de nitretos γ' e ϵ nas nitretações de 450 e 550 graus, não sendo observados tais nitretos quando das nitretações em 350 graus em gás com 5% de N_2 .

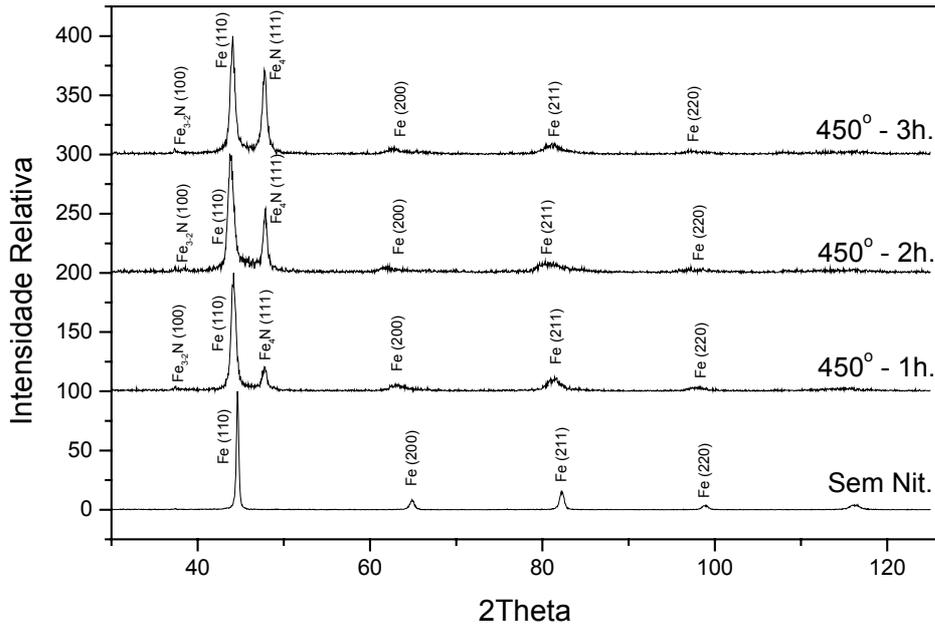


Fig. 50 – Espectro de difração de raios x das amostras nitretadas em 450°, sendo observada a formação de nitretos ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N).

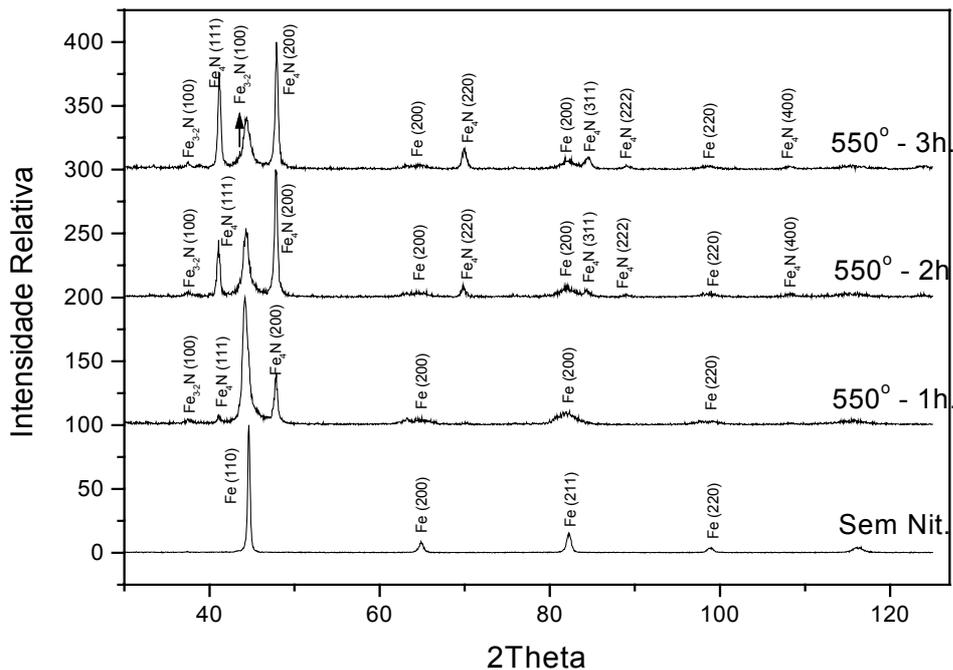


Fig. 51 – Espectro de difração de raios X das amostras nitretadas em 550°, sendo observado o crescimento significativo dos picos de nitretos ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N).

Como pode ser observado, apesar da utilização de gás 5% de N_2 na nitretação iônica e da aparente ausência de camada de compostos na análise metalográfica, a difração de raios X mostra a presença de nitretos ϵ e γ' quando as amostras foram nitretadas em temperaturas de 450 e 550°C. Considerando a presença de carbo-nitretos em contorno de grão, observados em temperaturas e tempos maiores, há a possibilidade de que os picos observados representem esta ocorrência. A presença efetiva de camada de compostos foi confirmada com a realização

de um polimento rápido e leve em uma das amostras nitretadas em 550°C por 3 horas, com posterior realização da difração de raios X. A figura 52 mostra que com a realização do polimento houve uma redução significativa dos picos de nitretos através do polimento. Esta redução dos picos referentes aos nitretos não seria observada caso os mesmos fossem devido aos carbonitretos de contorno de grão.

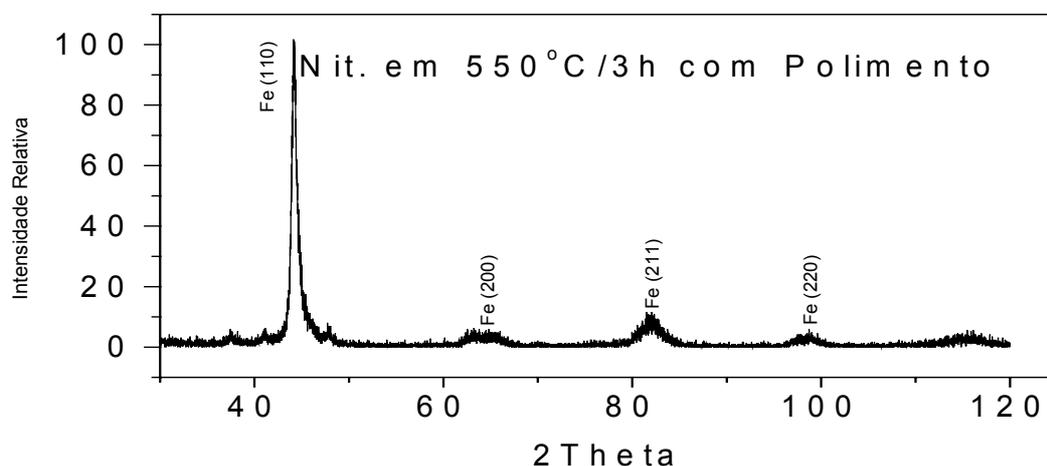


Fig. 52 – Difratograma de raios X de uma amostra nitretada em 550°C, após realização de polimento superficial, mostrando a remoção dos nitretos ϵ e γ' .

4.1.3 – Resultados de Rugosidade

A figura 53 mostra os resultados das medições de rugosidade nas amostras nitretadas realizadas antes do polimento e após sua realização.

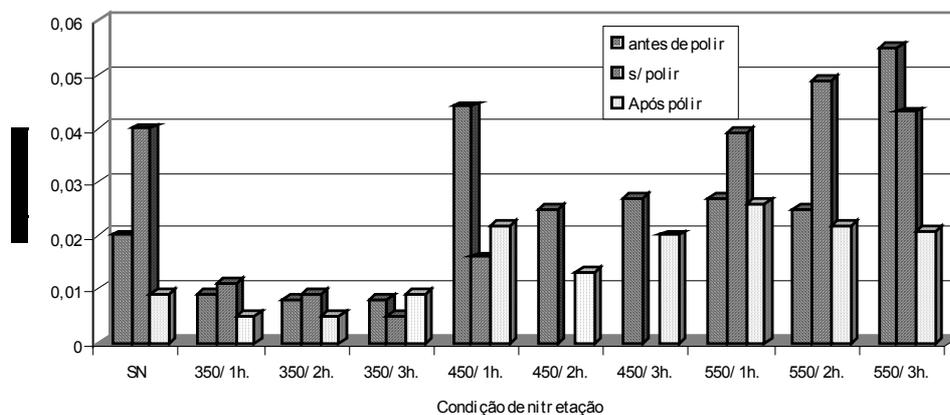


Fig. 53 – Variação da rugosidade superficial para as diferentes condições de nitretação antes e após o polimento.

Observa-se que a operação de polimento realizada após a etapa de nitretação resulta, em linhas gerais, em uma queda da rugosidade da superfície do substrato. Pode também ser observado que há uma grande variação de rugosidade entre amostras de mesma condição de nitretação antes do polimento. Além disso, há um aumento de rugosidade à medida que as condições de nitretação se tornam mais severas no que tange ao tempo e a temperatura de tratamento.

4.1.4 – Resultados de Tensões Residuais

Os resultados de tensões residuais mostram que a realização do polimento após a nitreção não altera os níveis destas tensões em relação à amostra sem o polimento. Para as amostras nitretadas em 350°C por 1 hora as tensões ficaram em -463 MPa e -452 MPa para a amostra sem o polimento e com a realização do polimento, respectivamente. Já para as amostras nitretadas em 450°C por duas horas, os níveis de tensões ficaram de -1603 MPa e -1665 MPa, respectivamente, voltando a valores de -451 MPa e -443 MPa com a nitreção em 550°C por 3 horas, como pode ser observado na figura 54 (tensões sempre compressivas).

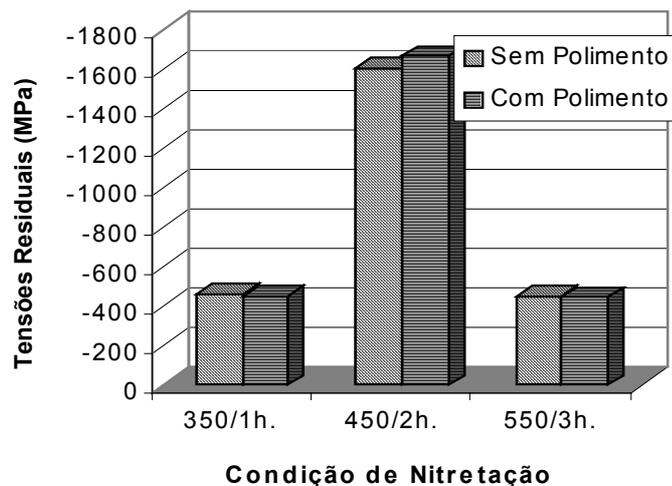


Fig. 54 - Comportamento das tensões residuais das amostras nitretadas com e sem o polimento mecânico.

As figuras 55, 56 e 57 mostram os gráficos dos valores de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$, mostrando a linearidade da função através do coeficiente R^2 , comprovando a validade da utilização do método para a medição destas tensões residuais. Como o valor das tensões residuais é uma função da inclinação da reta, pode-se observar que os coeficientes das equações, bem como suas inclinações, são muito próximos.

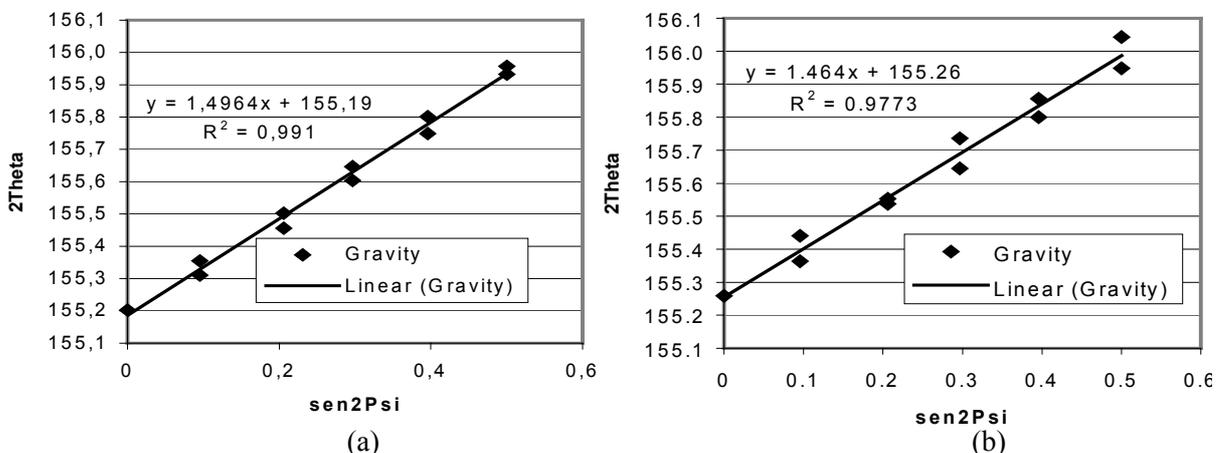


Fig. 55 – Gráfico dos valores de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ da medição de tensões residuais superficiais da amostra nitretada em 350°C por 1 hora. Em (a) sem polimento e (b) com polimento mecânico.

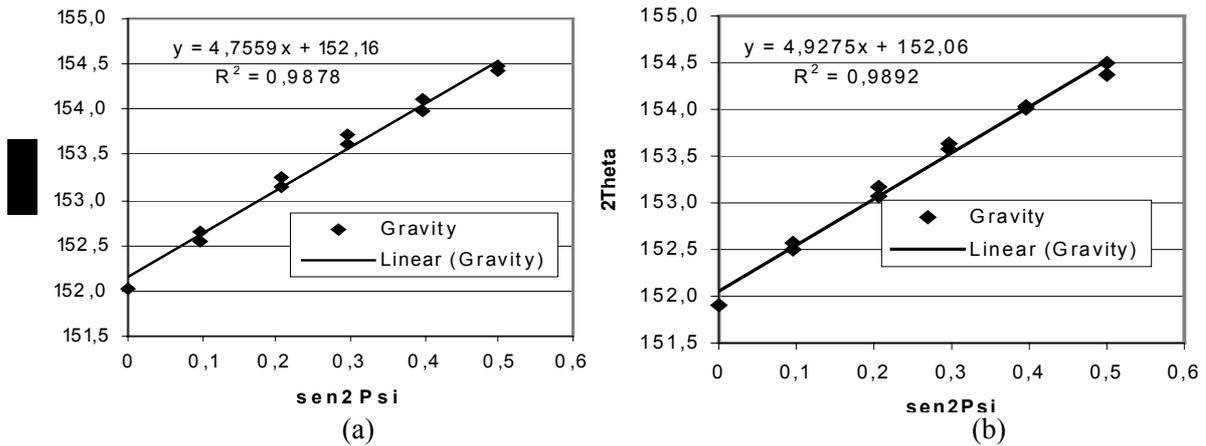


Fig. 56 - Gráfico dos valores de 2θ em função do $\text{sen}^2\Psi$ da medição de tensões residuais superficiais da amostra nitretada em 450°C por 2 horas. Em (a) sem Polimento e (b) com polimento mecânico.

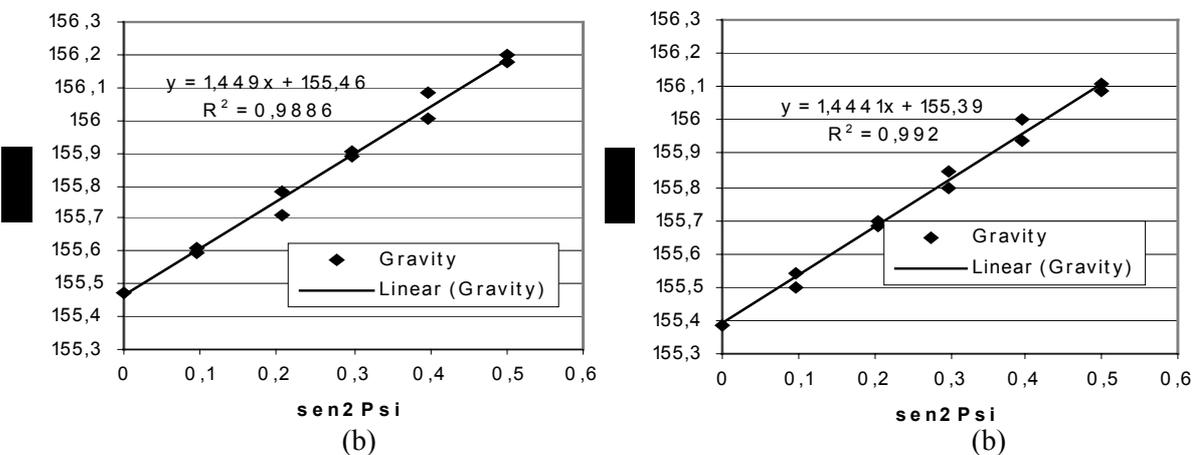


Fig. 57 - Gráfico dos valores de 2θ em função do $\text{sen}^2\Psi$ da medição de tensões residuais superficiais da amostra nitretada em 550°C por 3 horas. Em (a) sem polimento e (b) com polimento mecânico.

4.2 – Deposição de TiN em Substratos Nitretados à Plasma.

4.2.1 – Análises Metalográficas

Considerando os resultados da difração de raios X, onde ficou caracterizada a existência de uma camada de compostos ainda que não visível em metalografia, tanto na condição de nitretação de 450° como na de 550°C, bem como também que a realização de um polimento entre as etapas de nitretação e deposição elimina esta camada, indesejável neste estudo, as análises metalográficas foram realizadas em amostras com o polimento prévio.

A figura 58 mostra a deposição de filme de TiN, espessura da ordem de 3 μm , sobre um substrato sem nitretação, no estado temperado e revenido para a faixa de dureza de aplicação nas matrizes de injeção de alumínio. Já na figura 59, se observa o depósito realizado sobre um substrato nitretado em 350°C por duas horas. Não se observa claramente a zona de difusão nesta condição de nitretação, no entanto, como já citado anteriormente, a dureza superficial comprova a existência de uma camada endurecida mesmo que ainda não claramente visível.

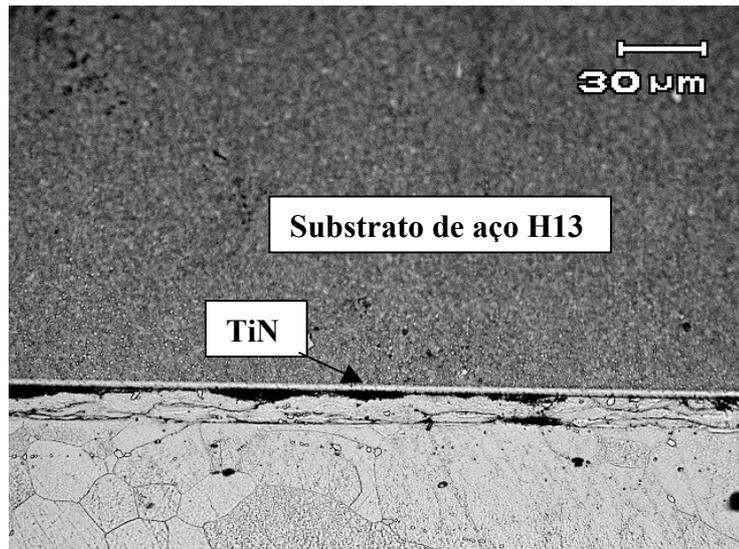


Fig 58 – Depósito de TiN em substrato sem nitretação no estado temperado e revenido para dureza entre 44 e 46 HRC.

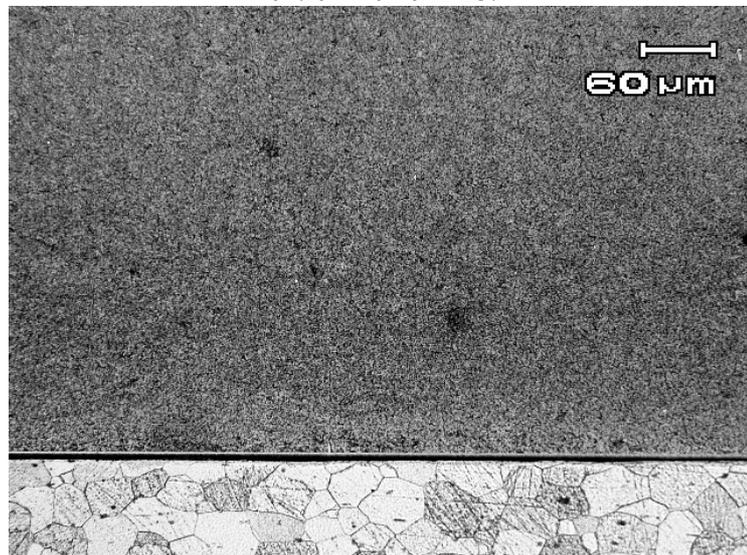


Fig 59 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 350°C por duas horas. Camada de difusão não visível.

A figura 60 caracteriza uma deposição de TiN em amostras nitretadas em 450°C por três horas, onde a zona de difusão é observada claramente. Apesar da severidade da condição de nitretação, a resolução e a ampliação da microscopia ótica não revela a presença de cementita em contornos de grão. No entanto, em microscopia eletrônica de varredura, foi identificada a presença dos carbonetos precipitados em contorno de grão. Isso estabelece que 450°C por duas horas é o limite entre as condições de nitretação avaliadas que não precipita tais carbonetos, uma vez que com a mesma temperatura em três horas de tratamento já ocorreram tais precipitados. A figura 62 mostra amostras depositadas nitretadas em 550°C por três horas, onde também se observa claramente não somente a zona de difusão, mas também a região subsuperficial de enriquecimento de carbono, com presença de cementita precipitada em contornos de grão.



Fig. 60 – Precipitação de cementita nos contornos de grão em 450° por três horas de nitretação.

Cabe ressaltar que aspectos relativos à adesão do filme em função da condição de nitretação não podem ser avaliados via análises metalográficas, sendo esta uma técnica puramente de caracterização.

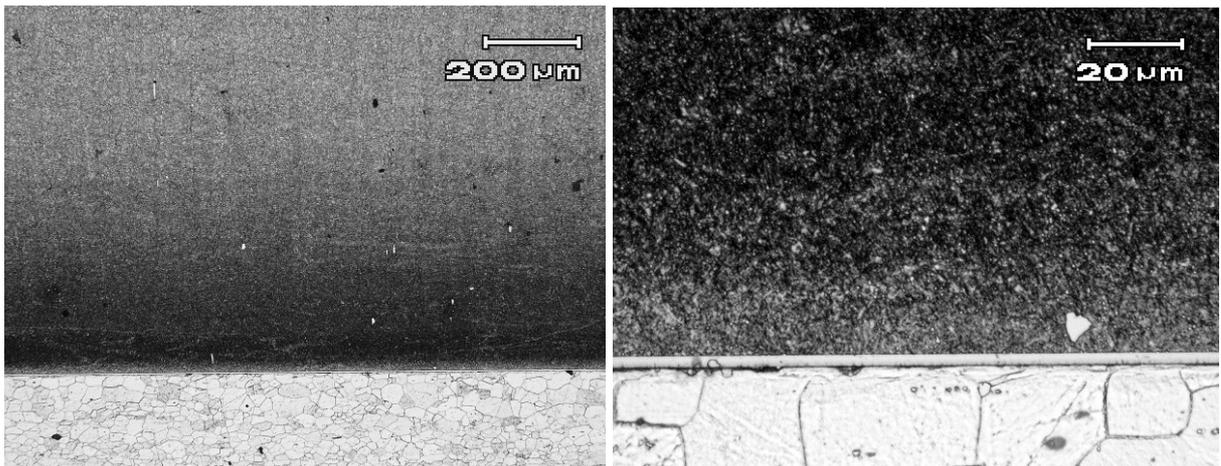


Fig. 61 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 450°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão.

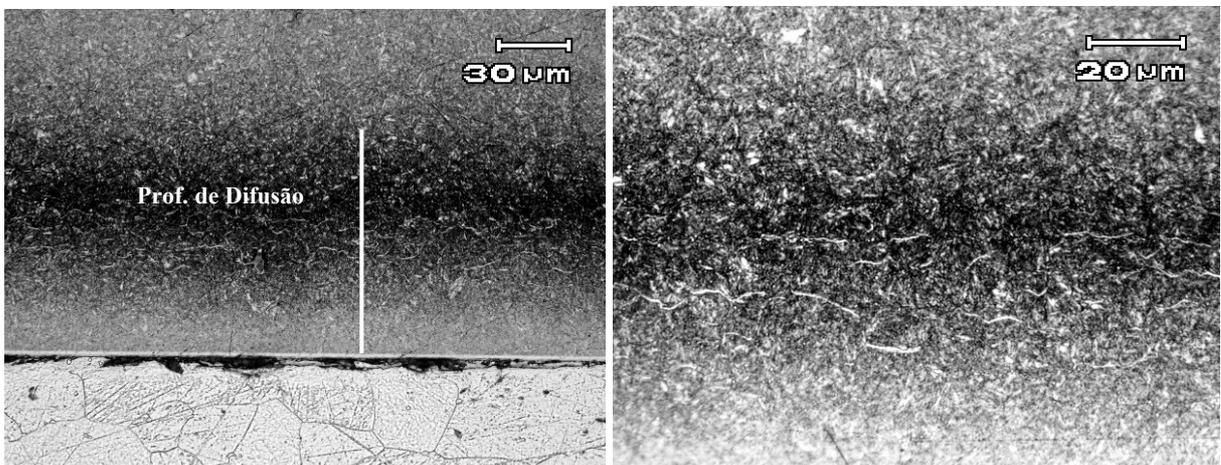


Fig. 62 – Depósito de TiN em substrato nitretado em 550°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão com região subsuperficial de enriquecimento de carbono e precipitação de cementita nos contornos de grão.

Buscando avaliar previamente a ocorrência de ganhos com relação ao comportamento do filme com a realização de uma nitretação prévia, foram depositadas duas amostras, sendo uma sem nitretação e outra nitretada em 450°C por duas horas. As amostras foram imersas em um banho de alumínio SAE 306 à 720°C sob condições estáticas por 60 minutos. A figura 63a mostra que a amostra não nitretada apresentou falha do filme com conseqüente formação de intermetálico Al-Fe, degradando a superfície da amostra. Já com o substrato nitretado, (63b) não houve a ocorrência da falha do filme nestas condições.

Além disso, também pode ser observado em 63b, que o filme de nitreto de titânio é inerte a ação agressiva do alumínio líquido com aparente baixo grau de molhabilidade, exercendo uma proteção à matriz de aço AISI H13.

Este resultado prévio mostra o potencial do revestimento com nitretação prévia no aumento da proteção superficial da material da matriz de injeção.

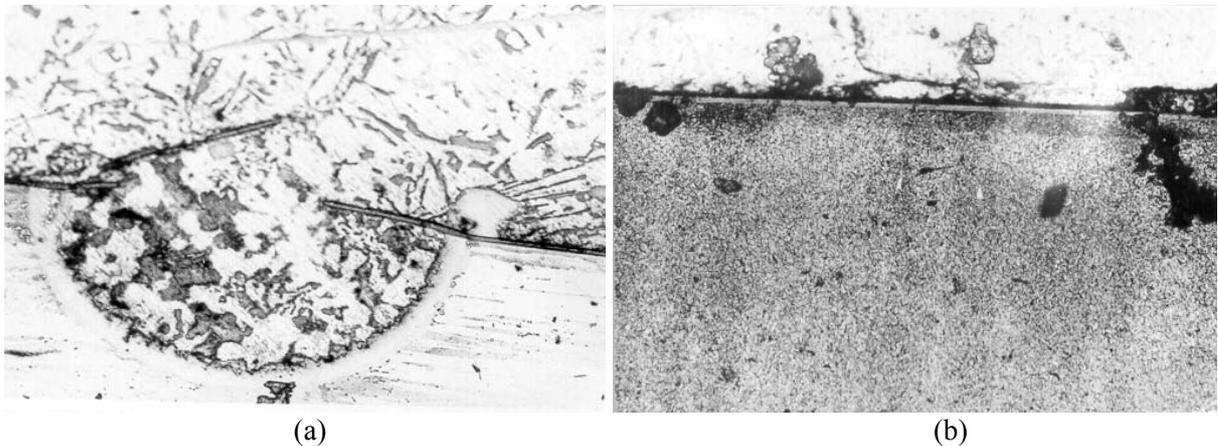


Fig. 63 – Caracterização da camada de TiN depositada sobre um substrato sem nitretação em (a) nitretado em 450°C por 2 horas em (b). Ataque de nital. (1000x).

4.2.2 – Caracterização Química do Filme de TiN Via GDOS

Foram realizados perfis dos teores de Ti, N, C, Fe e Cr para as amostras depositadas com TiN sem nitretação do substrato, com nitretação em 450°C por duas horas e 550°C por três horas com o polimento antes da deposição, além da amostra nitretada em 550°C por três horas sem o polimento, buscando avaliar possíveis diferenças na interface em função do preparo mecânico.

A figura 64 mostra o perfil de composição para a amostra sem nitretação onde pode ser observado que as quantidades de Ti e N seguem o mesmo perfil, reduzindo praticamente a zero na mesma profundidade. Observa-se também que, apesar de não visualizado nas técnicas de microscopia, há uma região de difusão do N e do Ti da ordem de 1 µm (delimitada entre as linhas tracejadas), onde co-existem Ti, N, Fe e Cr, sendo este último da própria liga do aço AISI H13.

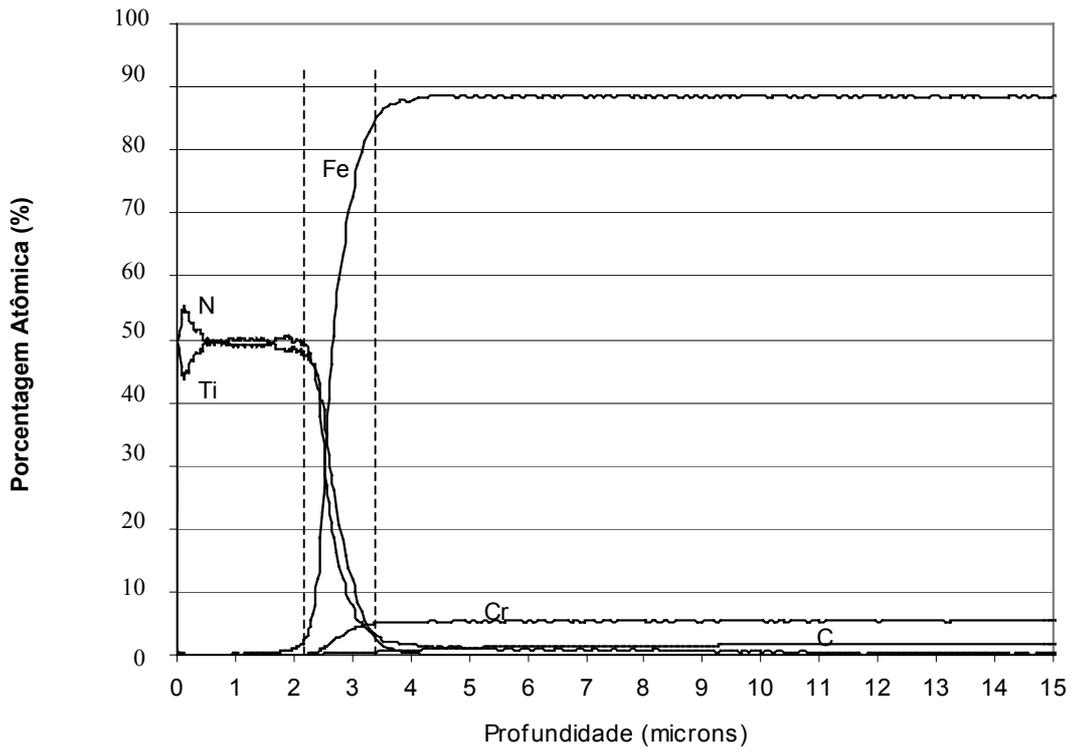


Fig. 64 – Perfil de composição química da amostra sem nitretação.

Já os substratos nitretados em 450°C por duas horas e 550°C por três horas são mostrados respectivamente nas figuras 65 e 66. Observa-se na figura 65 que a região da interface também indica uma difusão com espessura da ordem de aproximadamente 0,9 μm , com uma camada de difusão de nitrogênio da ordem de 28 μm .

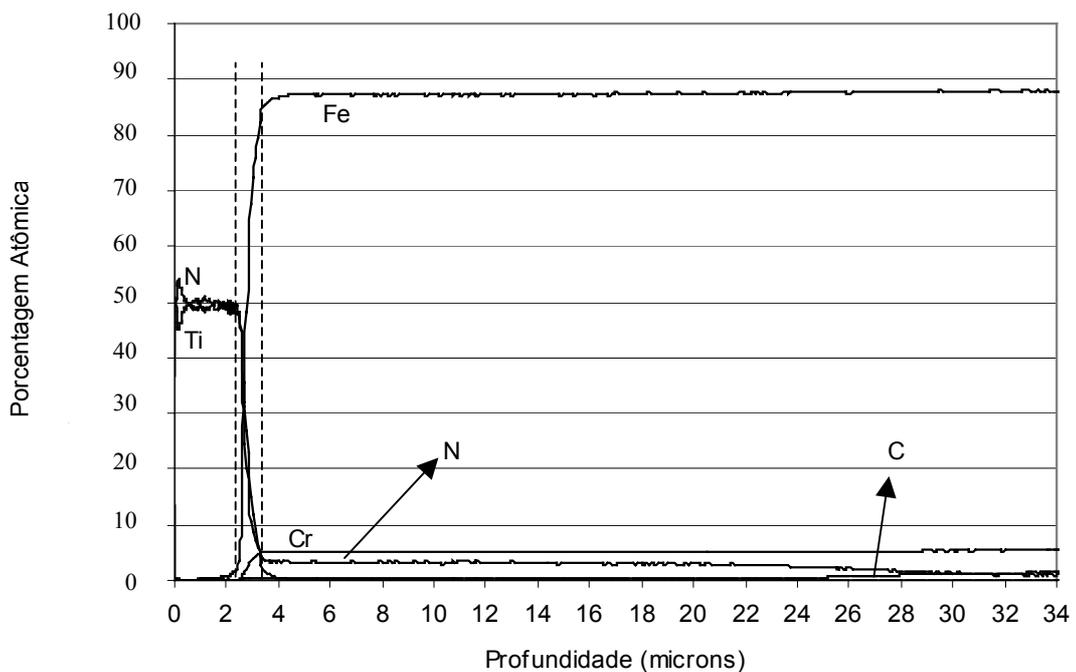


Fig. 65 – Perfil de composição química de amostra nitretada em 450°C por duas horas, caracterizando a espessura da interface entre o depósito e o substrato da ordem de 0,9 μm .

Nesta condição de nitretação, observa-se que o perfil de nitrogênio começa a decair a partir de 70 μm , sendo que a camada de difusão de nitrogênio está ainda acima de 80 μm .

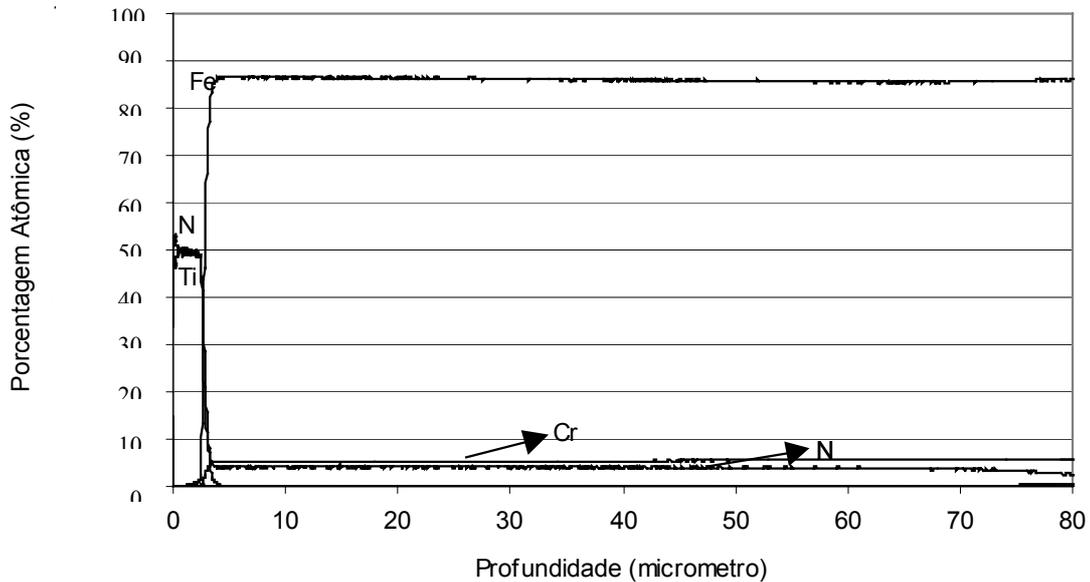


Fig. 66 – Perfil de composição química de amostra nitretada em 550°C por três horas.

A figura 67 mostra o perfil de composição química em menor escala, mostrando que a interface apresenta espessura da ordem de 1 μm .

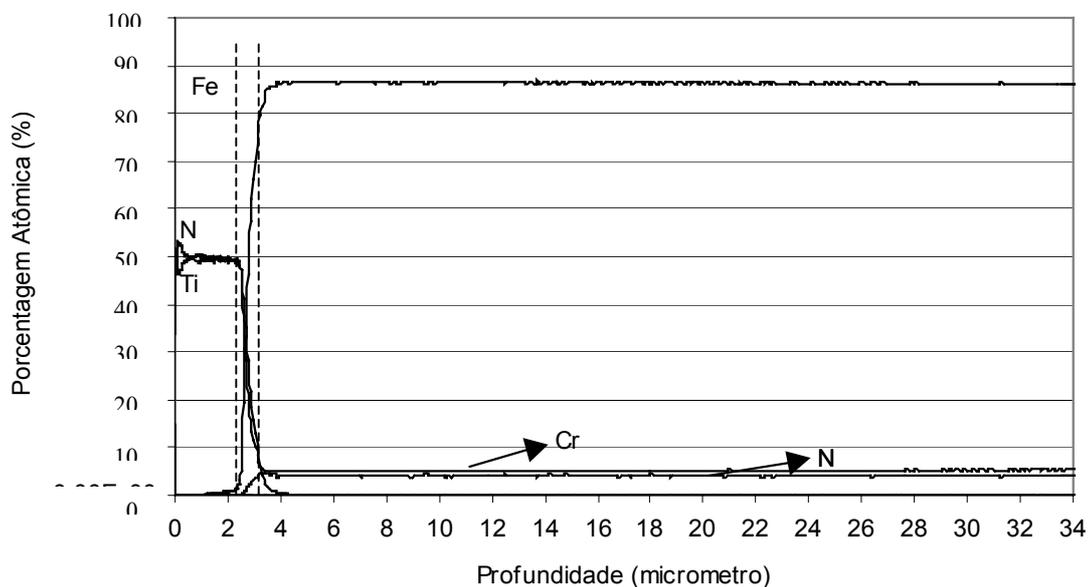


Fig. 67 – Perfil de composição química de amostra nitretada em 550°C por três horas, caracterizando a espessura da interface entre o depósito e o substrato da ordem de 1 μm .

Observa-se que a interface, onde coexistem teores de Ti, N, Fe e Cr é, aparentemente, mais espessa para a condição de nitretação mais severa (550°C por três horas), ou seja, 1 μm contra 0,86 μm para a nitretação de 450°C por duas horas.

Visando avaliar a possível ocorrência de variações de composição química na interface entre o depósito e o substrato, em função da realização da etapa de polimento mecânico antes da deposição (após nitretação), foram realizadas análises de GDOS em uma amostra depositada com TiN sem o polimento, em outra polida após nitretação. Para tal avaliação, tomaram-se as amostras nitretadas em 550°C por três horas, considerando que esta condição foi a que resultou em maior presença de nitretos de ferro em relação às demais condições.

Como pode ser observado na figura 68, não há caracterização de alguma diferença significativa nos perfis constitucionais entre a amostra sem o polimento (a) e com o polimento após nitretação (b).

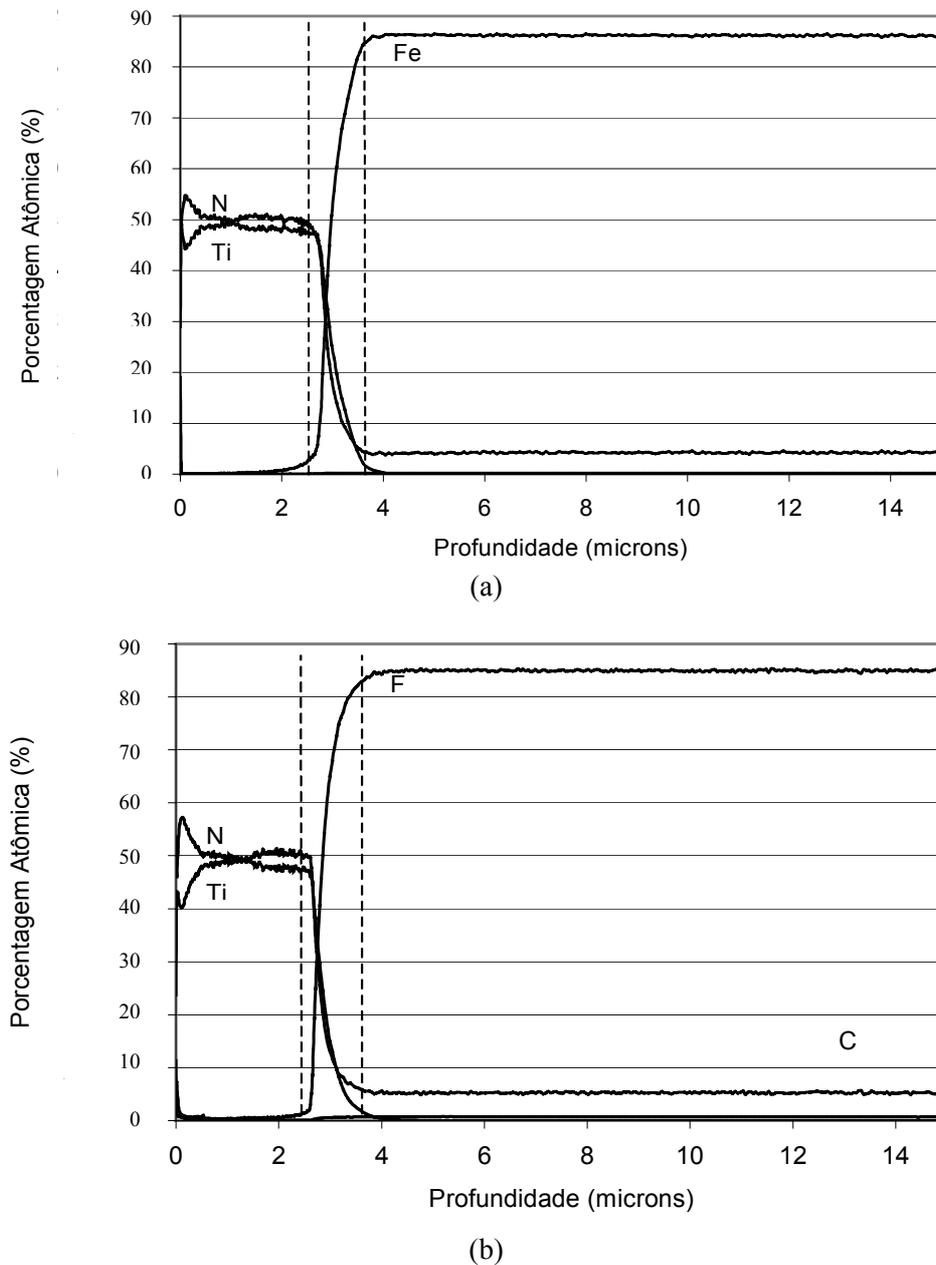


Fig. 68 – Perfis de composição das amostras nitretadas em 550°C por três horas, sem o polimento (a) e com o polimento após nitretação (b).

4.2.3 – Avaliação da Adesão por Indentação HRC

As amostras nitretadas e depositadas nas diferentes condições de nitretação, foram submetidas à avaliação de adesão através da indentação HRC. A figura 69 mostra a indentação realizada em uma amostra sem a nitretação prévia do substrato observado ao microscópio eletrônico de varredura. Como se pode observar, o depósito de TiN mostra uma forte delaminação ao redor da indentação, com surgimento de trincas circunferenciais. A separação da interface substrato/filme é observada na figura 69b, caracterizando uma baixa aderência da interface.

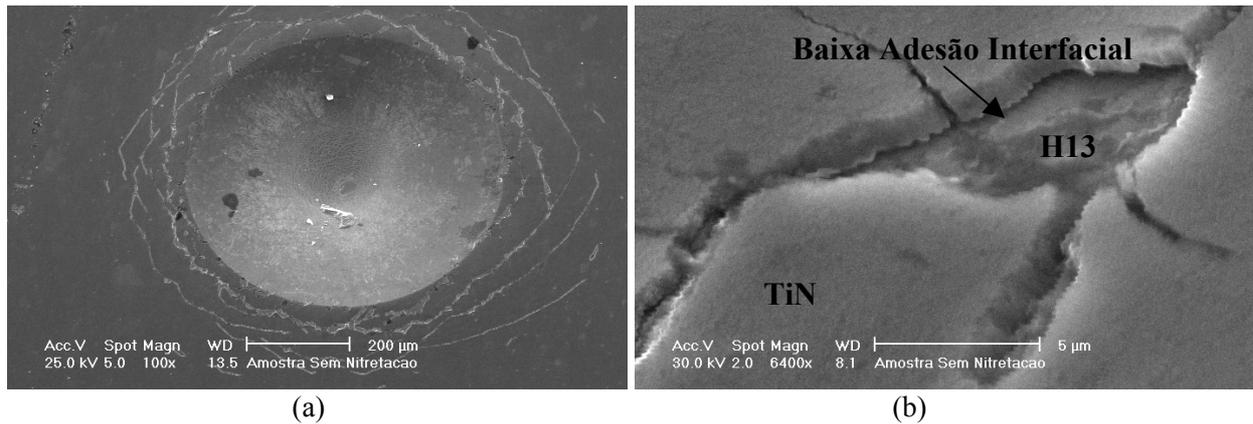


Fig. 69 – Caracterização do ensaio de indentação HRC de uma camada de TiN depositada em substrato de AISI H13 sem nitretação prévia.

Com a nitretação do substrato em 350°C por 1 hora, ainda observa-se grande delaminação, como pode ser observado na figura 70a, com a ocorrência de descolamento da interface do substrato, conforme observado na figura 70b.

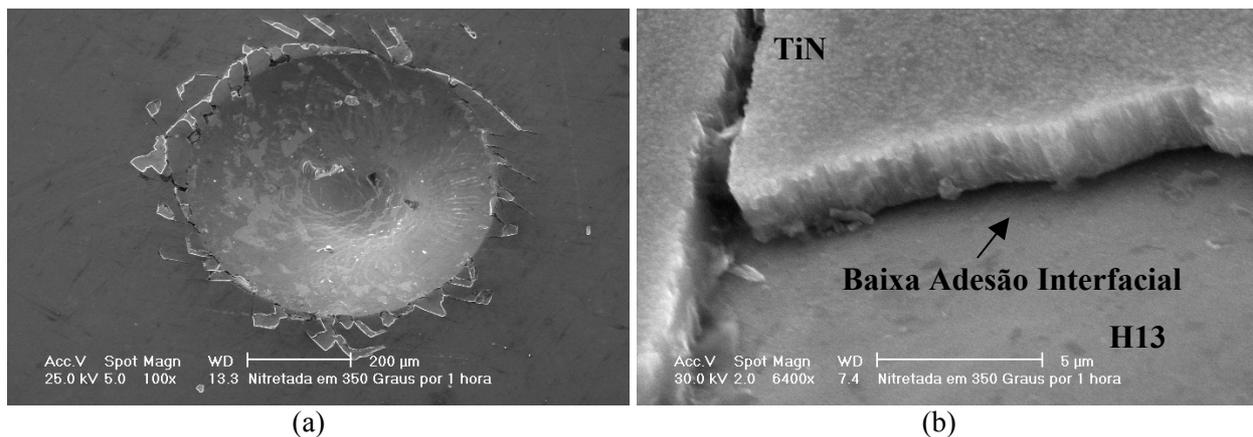


Fig. 70 – Caracterização do ensaio de indentação HRC de uma camada de TiN depositada em substrato de AISI H13 nitretado em 350°C por 1 hora.

A avaliação de um dos substratos nitretados sob 450°C por 2 horas mostra um comportamento diferenciado em relação às condições de nitretação menos severas. Ainda observa-se a ocorrência de delaminações, no entanto a análise da interface em microscopia eletrônica de varredura mostra um início de ruptura através do filme e não na interface. Pode ser também obser-

vado que a interface substrato/filme apresenta uma maior ligação em relação ao observado nas condições anteriores. A figura 71a mostra delaminação em poucas áreas (em relação a nitretação em 350°C) e em (b) observa-se uma interface aderida, com início de ruptura através do filme.

A maior área delaminada, indicada na figura 71a, é detalhada na figura 72, onde se observa que houve ruptura do filme de TiN (falha coesiva) e não da interface, comprovada pela significativa quantidade de Ti detectada na análise de microsonda por energia dispersiva EDX (fig. 72b).

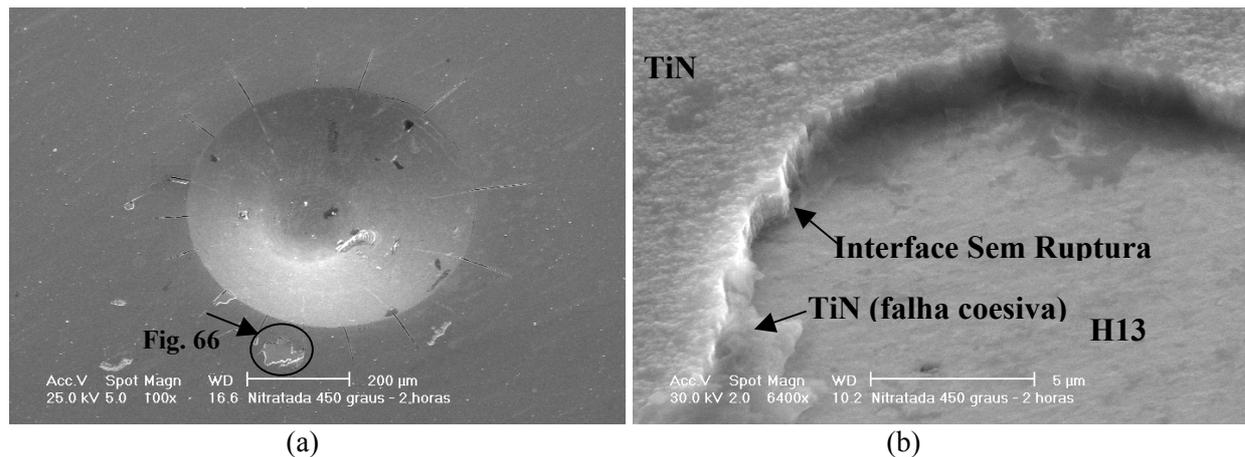


Fig. 71 – Caracterização do ensaio de indentação HRC de uma camada de TiN depositada em substrato de AISI H13 nitretado em 450°C por 2 horas.

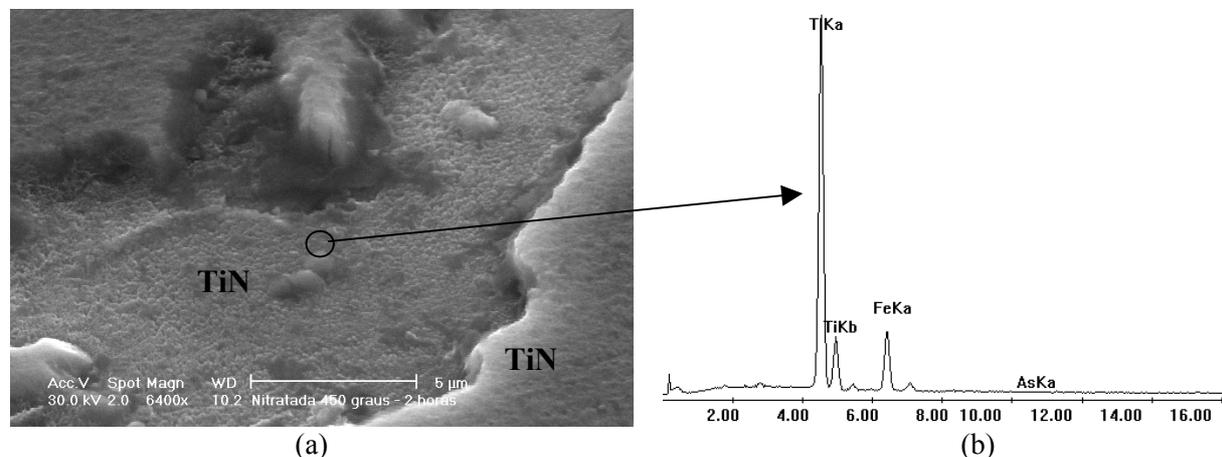


Fig. 72 – Substrato nitretado em 450°C por 2 horas. Região de ruptura através do filme com falha coesiva, sem exposição do substrato.

Observa-se que o padrão das trincas adjacentes a indentação é alterado à medida que os parâmetros de nitretação evoluem. As trincas passam de circunferenciais à impressão para radiais, conforme mostra a figura 73 em amostras nitretadas em 550°C por 1 e 2 horas, respectivamente, com significativa diminuição das áreas delaminadas e com interfaces sem falhas (72b), indicando ganhos de adesão do filme de TiN.

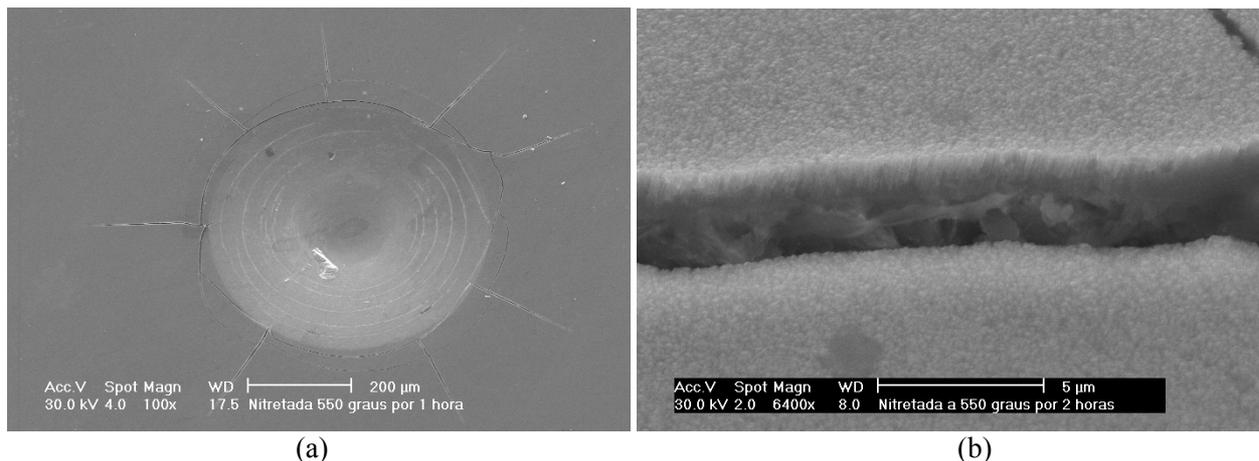


Fig. 73 – Caracterização das trincas na amostra nitretada em 550°C após a indentação HRC. Trincas radiais em menor número e sem delaminação da interface.

A análise de uma das amostras nitretadas em 450°C por duas horas revelou uma pequena área delaminada junto à ponta da uma das trincas, conforme mostra a figura 74. Como pode ser observado, há a presença da trinca abaixo da camada depositada, o que dá indícios da ocorrência desta trinca no substrato nitretado. Tal ocorrência foi confirmada com a indentação de uma amostra nitretada e sem deposição, como mostra a figura 75.

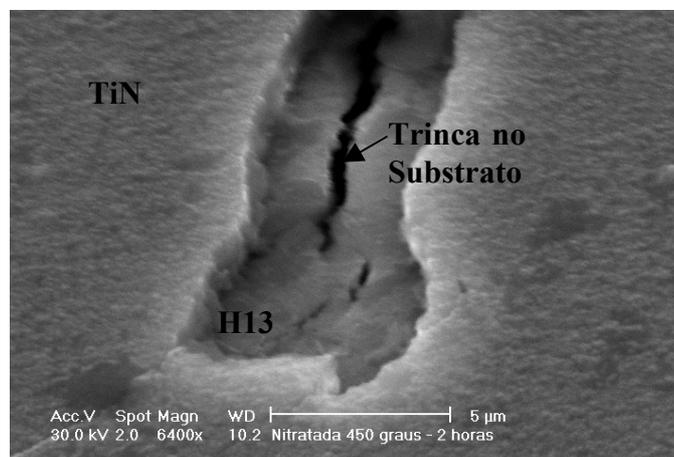


Fig. 74 – Amostra nitretada em 450°C por duas horas. Pequena delaminação na ponta de uma das trincas radiais, mostrando trinca no substrato.

Como pode ser observado, há a ocorrência de trincas radiais no substrato nitretado, sendo que as trincas observadas sobre a camada depositada refletem, nestes casos, o trincamento do substrato.

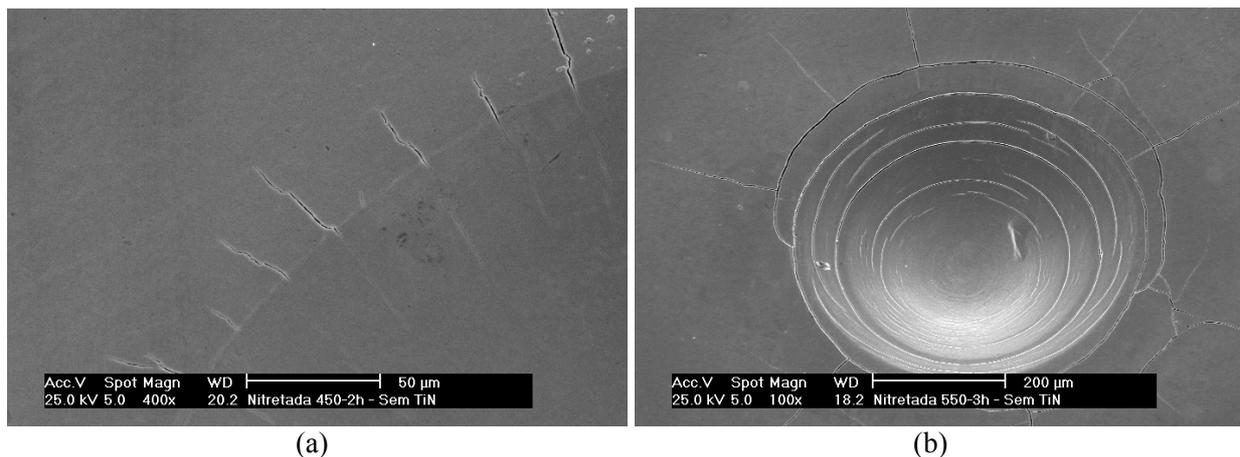


Fig. 75 – Amostras nitretadas sem deposição com TiN. Caracterização da ocorrência de trincas no substrato nitretado com a realização da indentação HRC. Em (a) observa-se uma das amostras nitretadas em 450°C por 2 horas e em (b) uma amostra nitretada em 550°C por 3 horas.

Conforme mostra a figura 73, observa-se que apesar da ocorrência da trinca no substrato nitretado, o depósito de TiN não apresentou delaminação do filme para as amostras nitretadas em 550°C por 2 e 3 horas, apresentando uma interface “coerente” entre o filme e o substrato. Isso dá indícios de uma boa adesão do filme frente à camada nitretada, considerando a deposição em substratos de aço AISI H13 sem nitretação.

4.2.4 – Avaliação da Adesão por Teste do Risco

Conforme observado através das difrações de raios X, foi constatada a formação de nitretos de ferro ϵ e γ' nas nitretações realizadas em 450 e 550°C, mesmo com o emprego de gás contendo 5% de nitrogênio, como mostra as difrações de raios X das figuras 50 e 51.

Além disso, e considerando a intenção de eliminar esta camada de compostos, se adotou um procedimento de remoção mecânica desta camada de compostos através de um polimento realizado entre a etapa de nitretação e de deposição do filme.

As figuras 76 a 78 mostram os gráficos obtidos no ensaio de scratch-test para as amostras depositadas sem o polimento mecânico e nitretadas em 350 graus por 1 hora, em 450 graus por duas horas e em 550 graus por 3 horas. Já as figuras 79 a 81 mostram os resultados de scratch-test com o polimento mecânico.

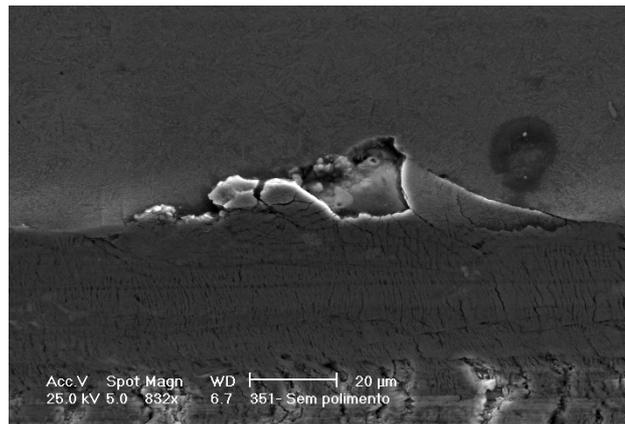
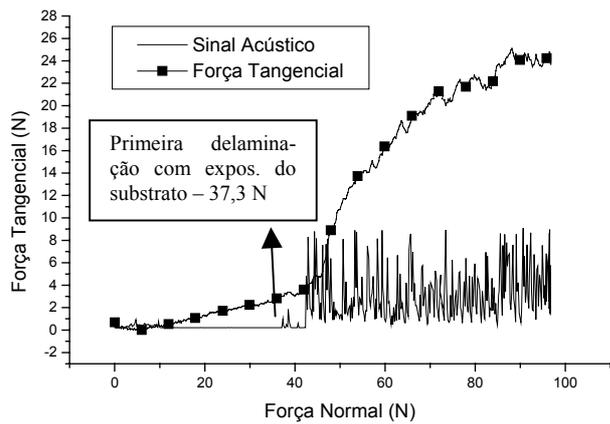


Fig. 76 – Amostra nitretadas em 350°C, por uma hora, sem polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 37,3 N.

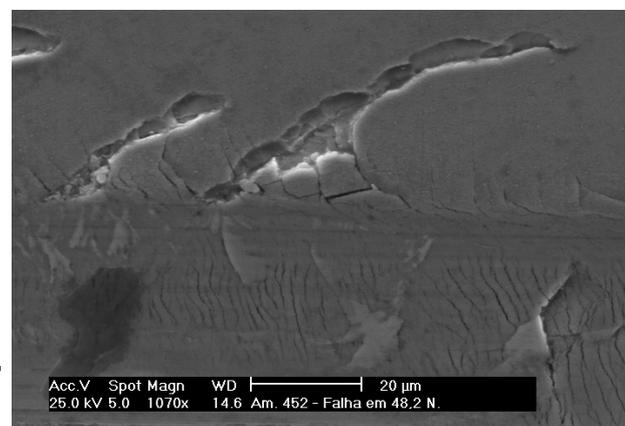
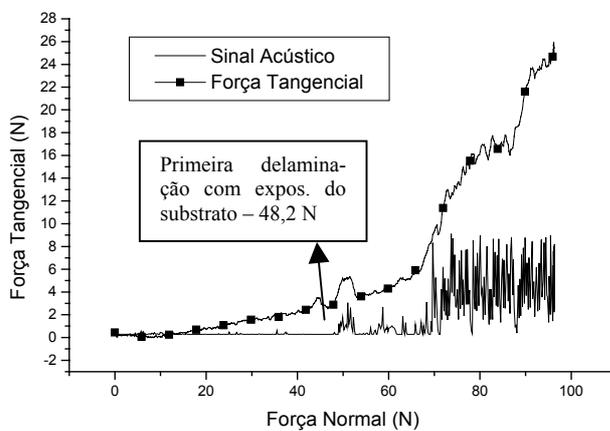


Fig. 77 – Amostra nitretadas em 450°C, por duas horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 48,2 N.

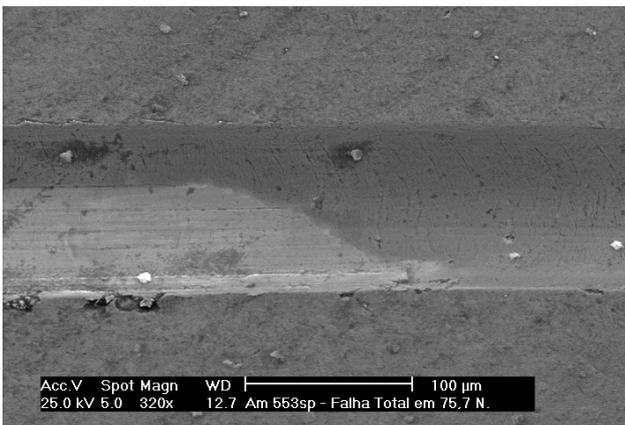
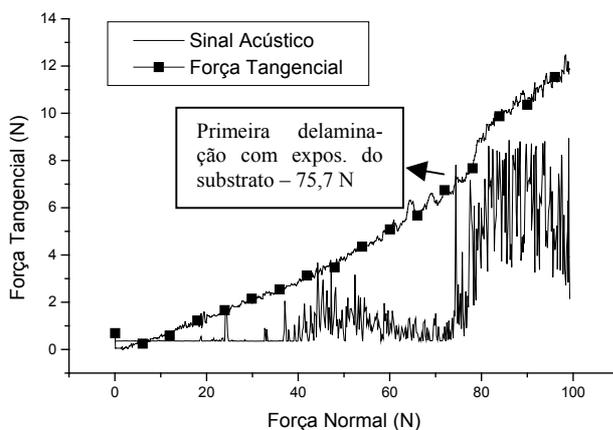


Fig. 78 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 75,7 N.

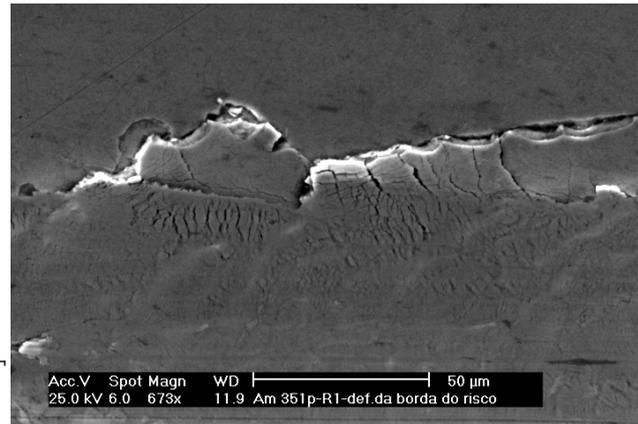
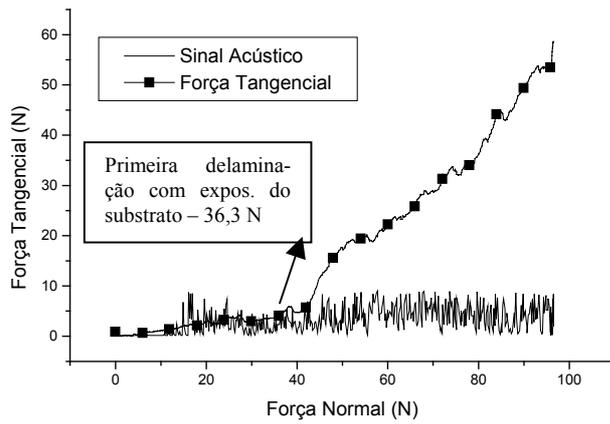


Fig. 79 – Amostra nitretada em 350°C, por uma hora, com polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 36,3 N.

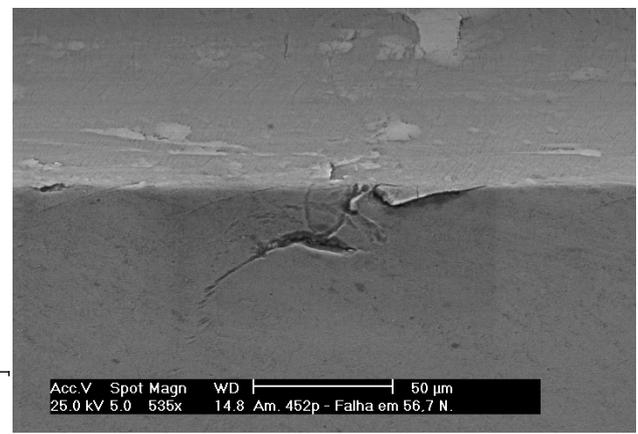
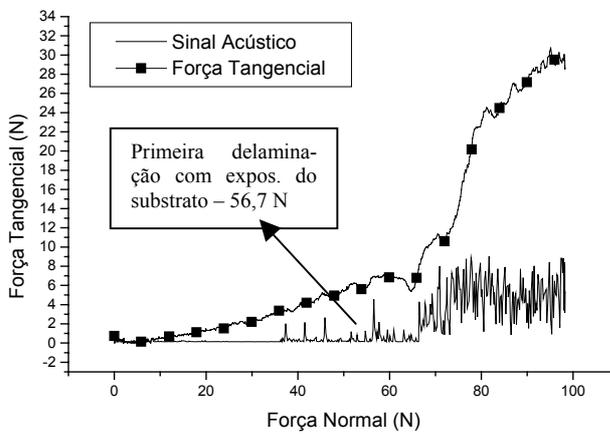


Fig. 80 – Amostra nitretada em 450°C, por duas horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica de 56,7 N.

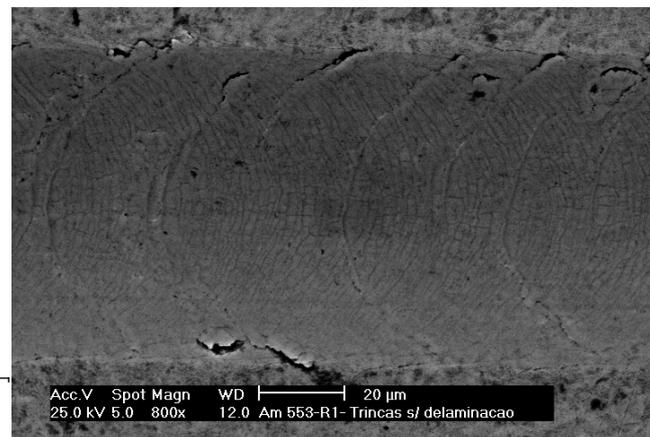
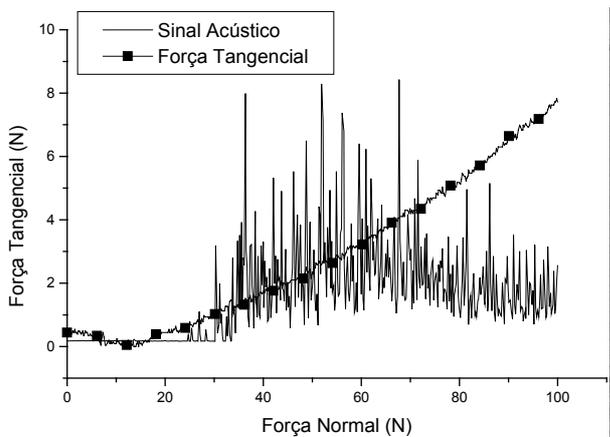


Fig. 81 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de titânio. Carga crítica superior a 100 N (não ocorreu falha do filme e exposição do substrato).

A figura 82 mostra os dados de carga crítica de falha do filme plotados para os dois grupos de amostras em função das diferentes condições de nitretação. Foram realizadas regressões exponenciais para avaliação da tendência das curvas.

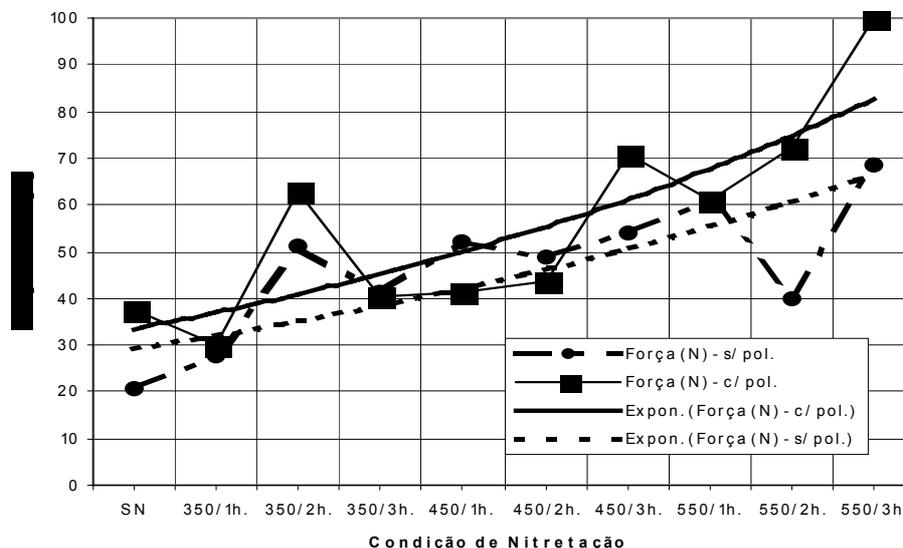


Fig. 82 – Evolução da carga crítica para exposição do substrato depositado com TiN para as diferentes condições de nitretação com e sem a realização de polimento mecânico antes da deposição.

Pela Figura 82, pode-se dizer que a principal tendência observada é o efeito da nitretação a plasma sobre a carga crítica (LC) de falha. Esta LC aumenta exponencialmente com a nitretação a plasma, isto é, quanto mais efetiva a condição de nitretação (maior temperatura e tempo de tratamento) maior é a LC. Este efeito está relacionado não somente a um aumento de adesão do filme ao substrato, como também a um aumento da capacidade de sustentação de carga do substrato. Com relação ao polimento mecânico, que efetivamente removeu a camada de compostos, observa-se que em todo o intervalo de condições de nitretação avaliados, sempre o polimento apresentou maiores cargas críticas para falha do filme, indicando maior adesão.

4.2.5 – Avaliação do Comportamento das Tensões Residuais no Filme e no Substrato

A figura 83 mostra os resultados das medidas de tensões residuais realizadas no substrato antes da deposição do filme de TiN, tensões no substrato após a deposição e a tensão residual no filme de TiN. Estas tensões foram sempre compressivas.

Como pode ser observado, as tensões do substrato caem em módulo significativamente após a realização da deposição de TiN como mostra a tabela IX abaixo. No caso do substrato sem nitretação, as tensões que eram da ordem de -274 MPa caíram em módulo para valores de -134 MPa após deposição. As quedas mais significativas ocorreram nas amostras nitretadas, onde para a condição de 450°C por 2 horas e 550°C por 3 horas observaram-se tensões da ordem de -1665 MPa e -443 MPa, após a deposição estas caíram em módulo para -285 e -77 MPa, respec-

tivamente. Já os valores destas tensões no filme ficaram em -5.964 MPa no substrato sem nitretação, -6.473 MPa no substrato nitretado em 450°C por 2 horas e -5.464 MPa para o substrato nitretado em 550°C por 3 horas.

Tabela IX – Variação das tensões residuais do substrato e do filme antes e após a deposição do filme de TiN.

	Sem Nitretação (MPa)	Nit. $450^{\circ}\text{C}/2$ horas (MPa)	Nit. $550^{\circ}\text{C}/3$ horas (MPa)
Subst. Antes do dep.	-274	-1665	-433
Subst. Após dep.	-134	-285	-77
Filme de TiN	-5.964	-6.473	-5.464

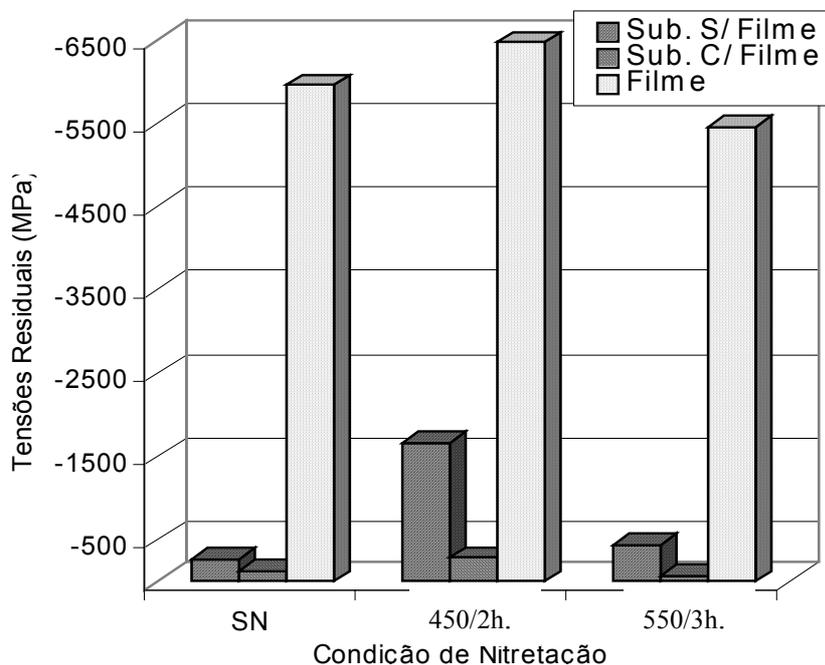


Fig. 83 – Variação das tensões residuais no substrato e no filme de TiN.

A figura 84 mostra a variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para amostras sem nitretação para as medidas de tensões residuais do substrato antes da deposição, do substrato após deposição do filme de TiN e no filme de TiN. Como pode ser observado, em todos os casos houve um elevado grau de linearidade das funções, comprovado pelo fator R^2 , validando o método de medição utilizado. O valor das tensões residuais é função da inclinação da reta.

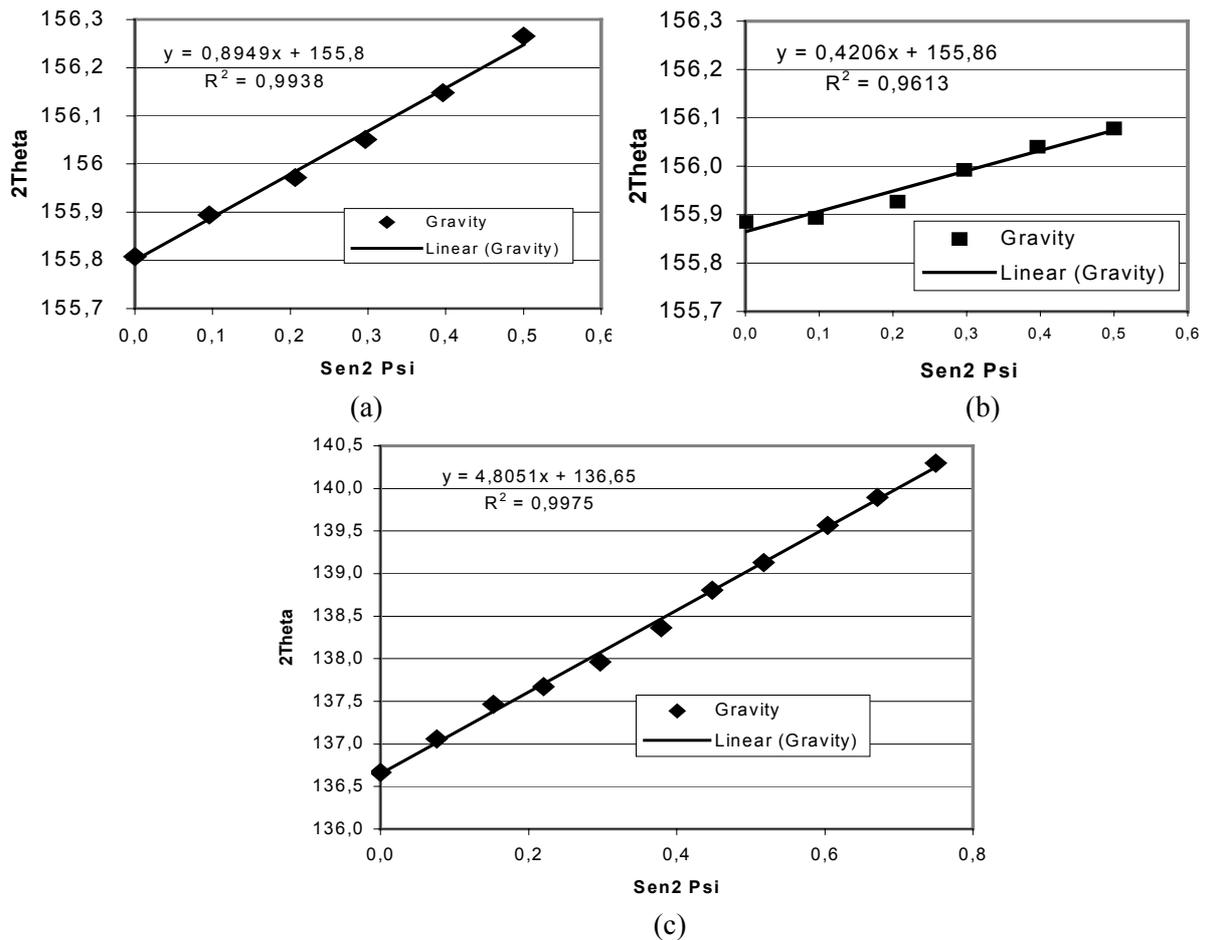


Fig. 84 – Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato somente temperado sem deposição de TiN (a), para o substrato temperado e depositado com TiN (b) e no filme de TiN (c).

As figuras 85 e 86 mostram a variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para amostras nitretadas em 450°C por duas horas, para as medidas de tensões residuais do substrato antes da deposição, do substrato após deposição do filme de TiN e no filme de TiN. A linearidade também é comprovada pelo fator R^2 .

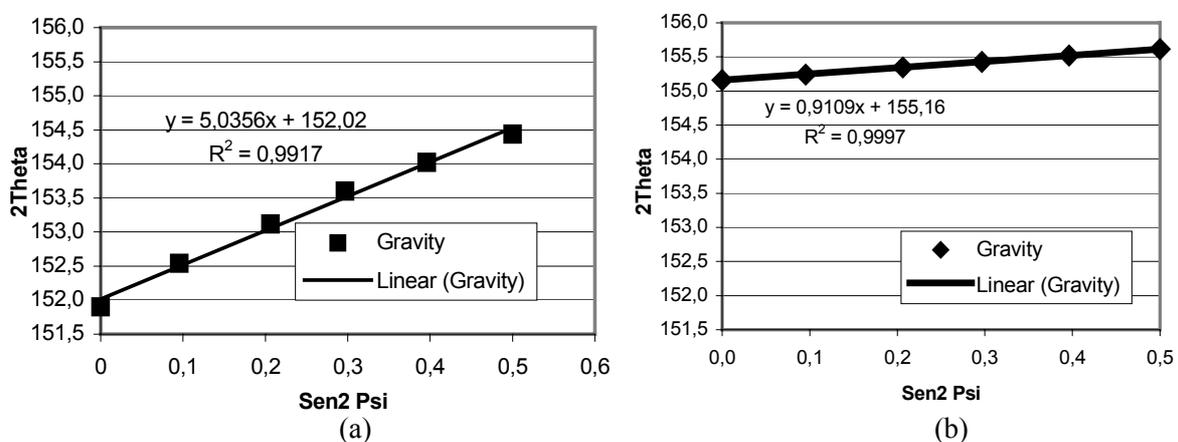


Fig. 85 – Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C por 2 horas. Em (a) substrato sem deposição de TiN e em (b) tensões do substrato após depositado com TiN.

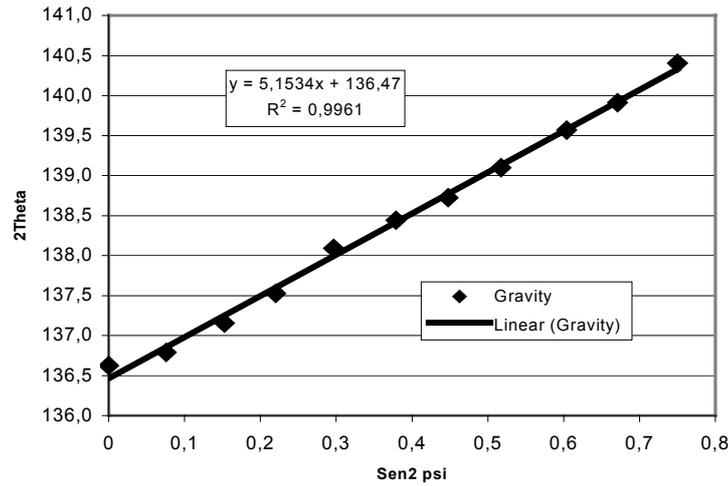


Fig. 86 – Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C por 2 horas para a medida de tensões residuais no filme de TiN.

A figura 87 mostra a variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para amostras nitretadas em 550°C por três horas, para as medidas de tensões residuais do substrato antes da deposição, do substrato após deposição do filme de TiN e no filme de TiN. A linearidade também é comprovada pelo fator R^2 .

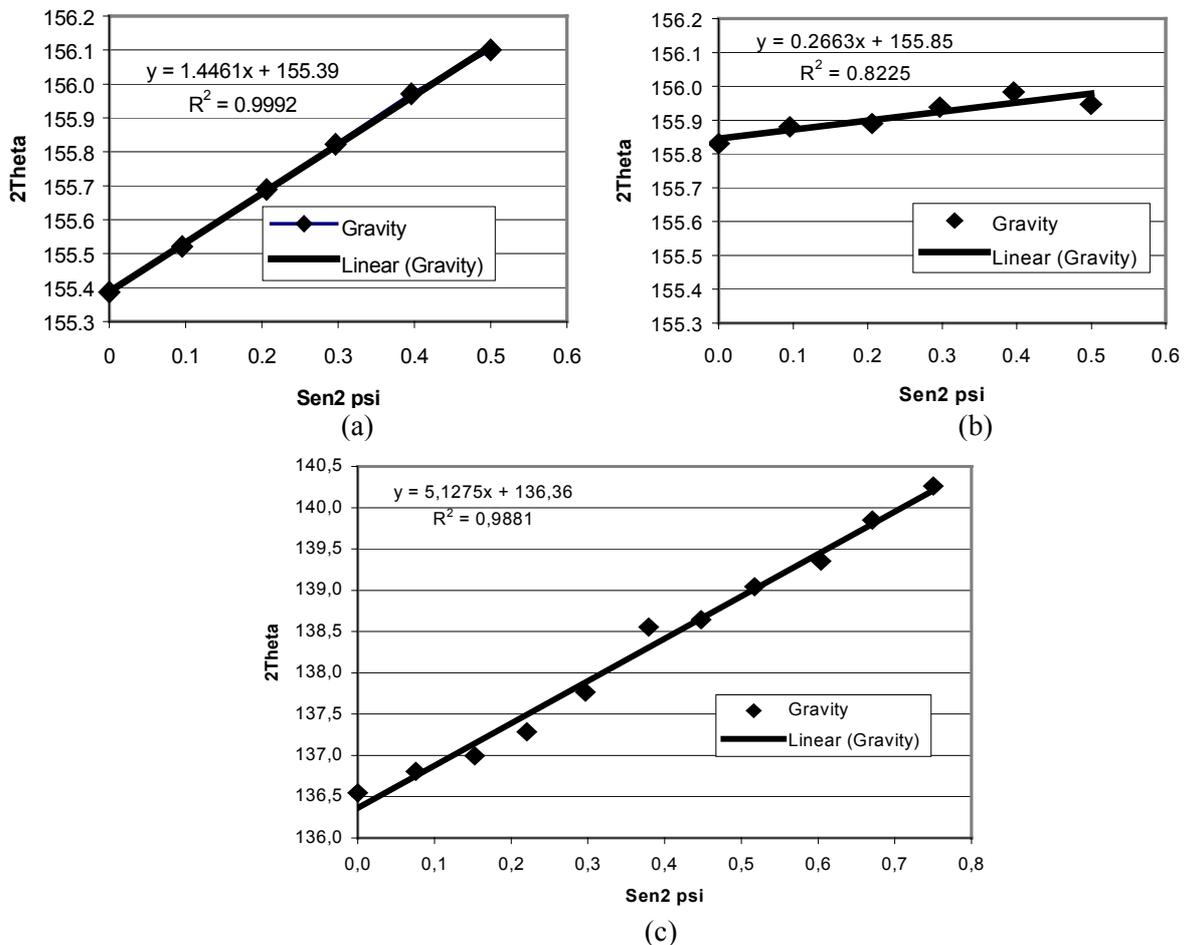


Fig. 87 – Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 550°C por 3 horas, sem deposição de TiN (a), para o substrato temperado e depositado com TiN (b) e no filme de TiN (c).

4.2.6 – Avaliação do Comportamento Frente aos Ciclos Térmicos em Banho de Alumínio

Foram avaliadas duas condições de nitretação, ou seja, 450°C por duas horas e 550°C por três horas, com realização do polimento antes da deposição do filme de TiN, considerando que já foi comprovado, através dos ensaios de indentação HRC (4.2.3 – pág. 8) e Scratch-Test (4.2.4 – pág. 86), que tanto o polimento como as condições de nitretação mais severas (maiores tempos e temperaturas) resultam em ganhos de adesão do filme.

Com a condição de nitretação de 450°C por duas horas, foi observado início da presença de mecanismos de corrosão em torno de 840 ciclos térmicos, enquanto que a condição de nitretação em 550 graus, a presença de corrosão foi observada em torno de 1400 ciclos térmicos. A figura 88 caracteriza as condições de degradação das amostras após 1605 ciclos térmicos, sendo observado que a condição de nitretação de 450°C por duas horas seguida de deposição com TiN apresenta significativa maior perda de material por dissolução pelo alumínio do que a condição de nitretação de 550°C por três horas depositada com o mesmo revestimento.

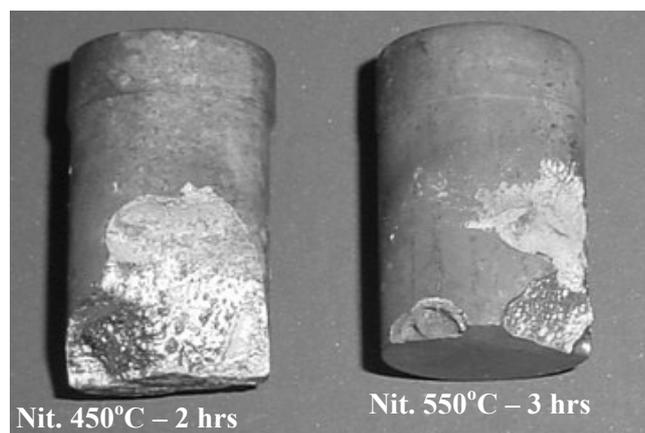


Fig. 88 – Corrosão pelo alumínio das amostras com tratamentos “duplex” com TiN previamente nitretadas em 450°C por duas horas e 550°C por três horas.

A figura 89 caracteriza as regiões atacadas pelo alumínio, caracterizando o início do mecanismo, ocorrendo em regiões localizadas de falha do filme de TiN e evoluindo para a dissolução macroscópica do material do substrato. Caracterização após 1605 ciclos.

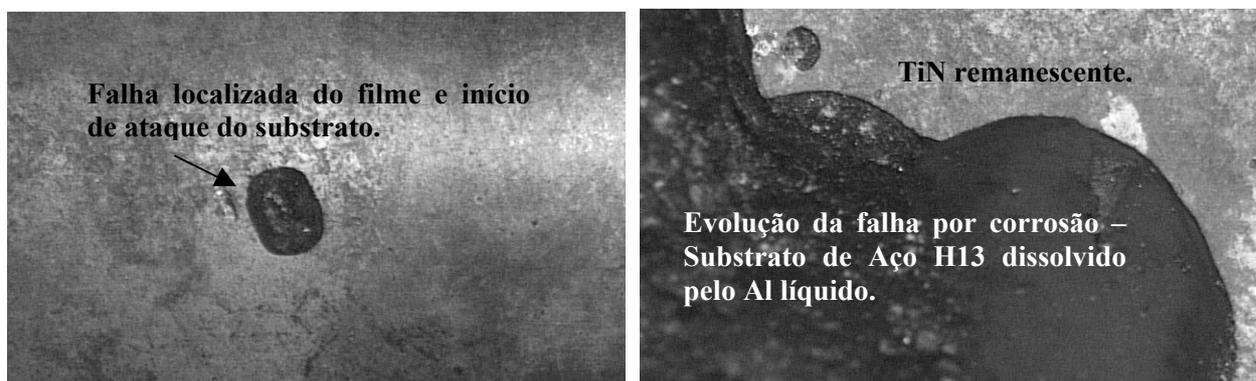


Fig. 89 – Caracterização das regiões de falha do filme de TiN depositado sobre o substrato nitretado em 450°C por duas horas.

A análise metalográfica da amostra na secção transversal dos corpos de prova, mostra que o início da falha do filme de nitreto de titânio se processa através do surgimento de microtrincas transversais a espessura do filme, na região frontal do corpo de prova em relação ao movimento de circular no interior do banho de alumínio. Esta região dos corpos de prova é a região de maior severidade em função do movimento frontal com o banho, onde os mecanismos de desgaste são mais agressivos, além de estarem presentes maiores taxas de aquecimento e de resfriamento durante o ensaio. A figura 90 mostra o corpo de prova nitretado em 450°C por duas horas.

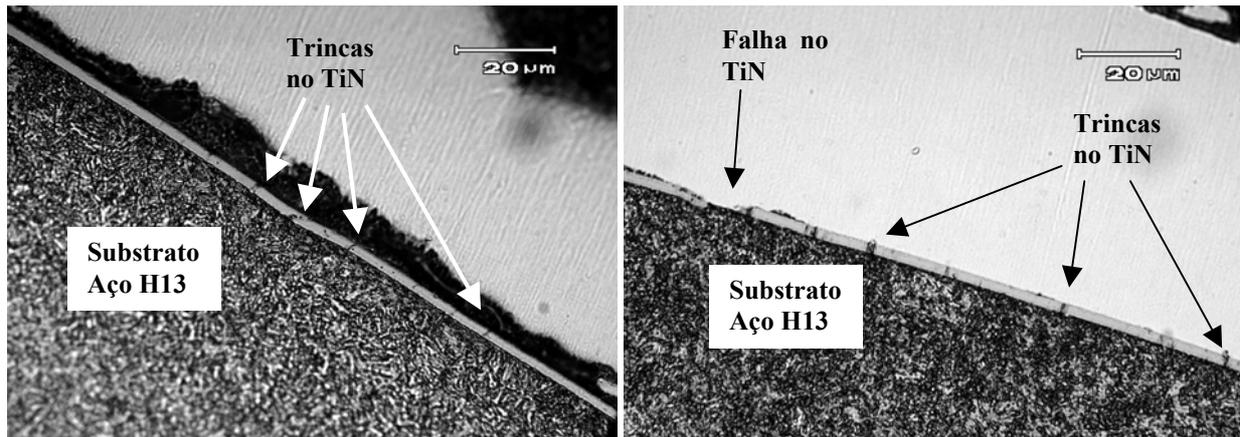


Fig. 90 – Micrografias da camada “duplex” com nitretação em 450°C por duas horas e deposição de TiN após o ensaio de fadiga térmica em banho de alumínio.

A figura 91 mostra a falha do filme de TiN caracterizada em microscopia eletrônica de varredura. Como pode ser observado há a ocorrência de várias trincas que atravessam a espessura do filme, expondo o substrato ao alumínio líquido.

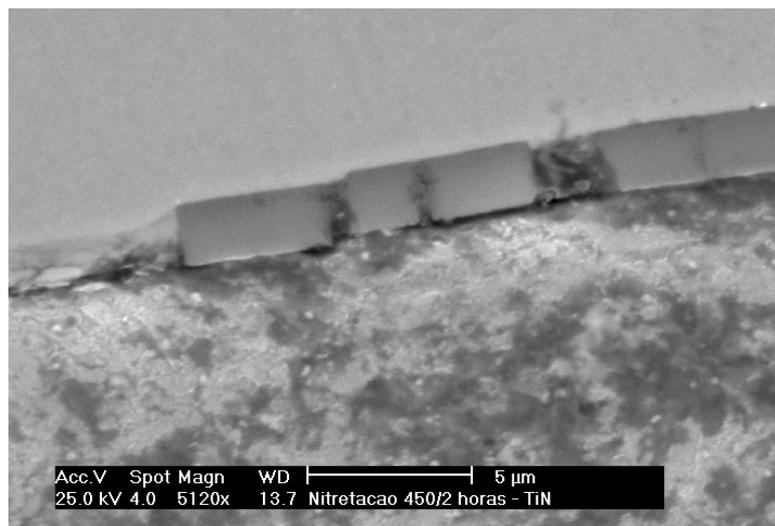


Fig. 91 – Caracterização das trincas do filme de TiN em microscopia eletrônica de varredura.

A figura 92 caracteriza o substrato nitretado em 550°C por três horas, o qual apresentou, conforme mostra a figura 88, menor perda do substrato por dissolução pelo alumínio para o mes-

mesmo número de ciclos de ensaios. A corrosão foi evidenciada com um número de ciclos maior em relação à corrosão da amostra nitretada em 450°C por duas horas.

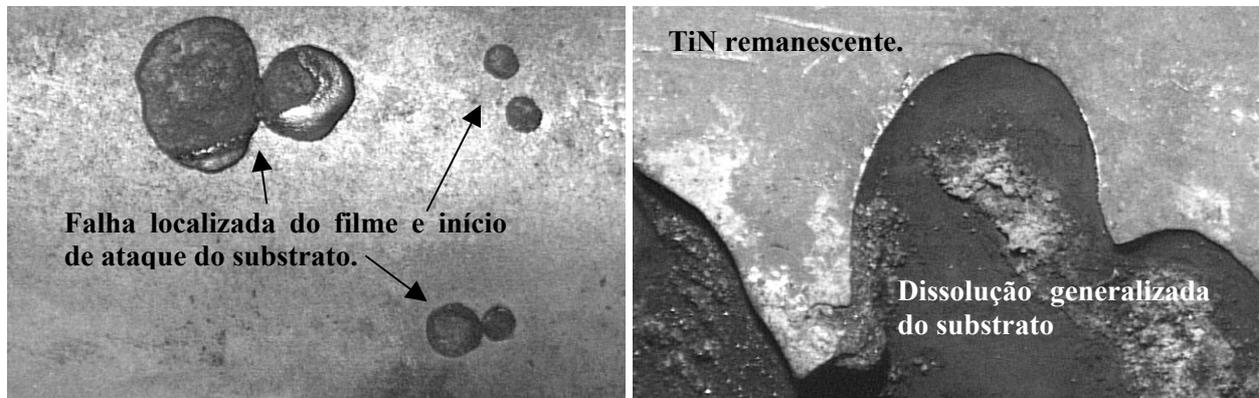


Fig. 92 – Caracterização das regiões de falha do filme de TiN depositado sobre o substrato nitretado em 550°C por três horas.

A análise metalográfica mostra a formação de trincas no filme na região de maior solicitação no ensaio. No entanto as trincas observadas neste corpo de prova, o qual foi nitretado em 550°C por três horas, se apresentam no sentido longitudinal a espessura do filme, como fica caracterizado na figura 93, sentido este diferente das trincas observadas na amostra da figura 90.

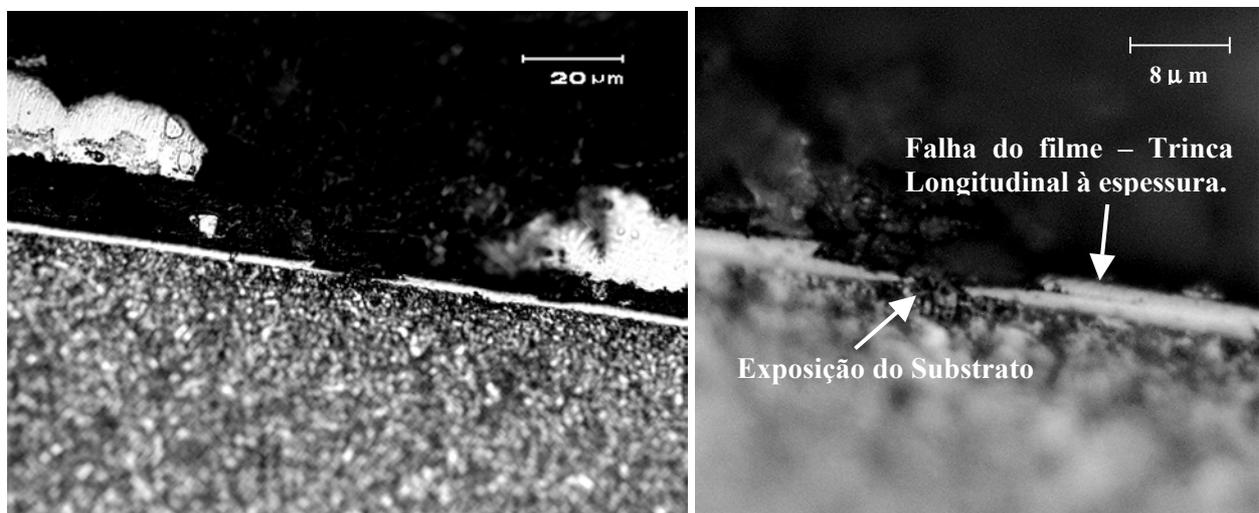


Fig. 93 – Micrografias da camada “duplex” com nitretação em 550°C por três horas e deposição de TiN após o ensaio de fadiga térmica em banho de alumínio.

A figura 94 caracteriza a falha do filme sobre o substrato nitretado em 550°C por três horas em microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que nas regiões de falha, há a presença de trincas paralelas à espessura do filme, não sendo observadas trincas no sentido de ortogonal a superfície depositada como na amostra nitretada em 450° por duas horas. Isso caracteriza uma diferença entre o modo de falha do filme de uma condição de nitretação para a outra.

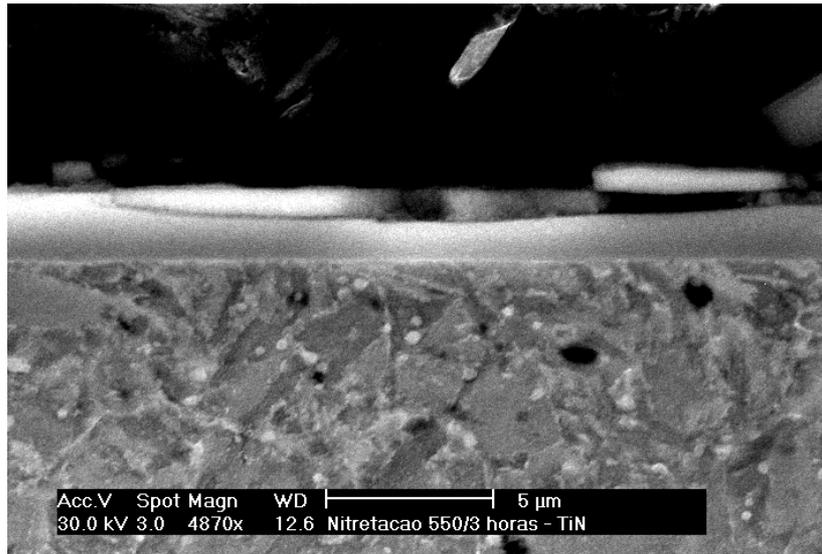


Fig. 94 – Caracterização das trincas do filme de TiN em microscopia eletrônica de varredura para o substrato nitretado em 550°C por três horas.

4.3 – Deposição de CrN sobre Substratos Nitretados à Plasma

4.3.1 – Análises Metalográficas

A figura 95 caracteriza o depósito de CrN em substrato não nitretado, temperado e revenido. O filme de CrN apresentou espessura da ordem de 6μm. Da mesma forma que observado para o depósito de TiN, pode-se observar a continuidade do filme depositado, com uma espessura homogênea.

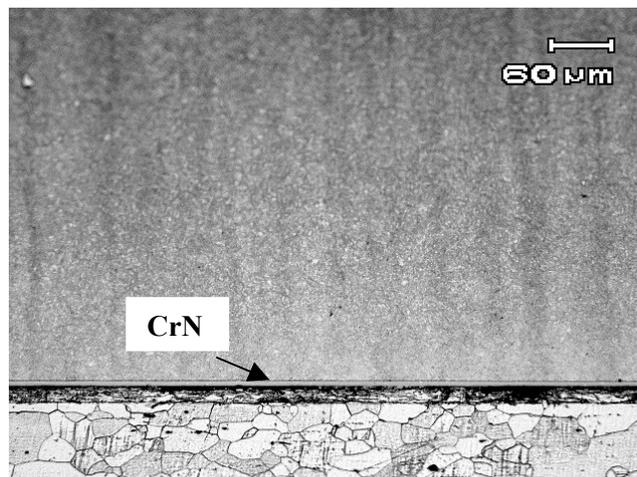


Fig 95 – Depósito de CrN em substrato sem nitretação no estado temperado e revenido para dureza entre 44 e 46 HRC.

A figura 96 mostra a deposição do CrN sobre o substrato nitretado em 350°C por duas horas, apresentando as mesmas características do substrato nitretado nesta condição depositado com TiN. Também não se observa claramente a zona de difusão, no entanto sua presença é comprovada pela dureza superficial alcançada.

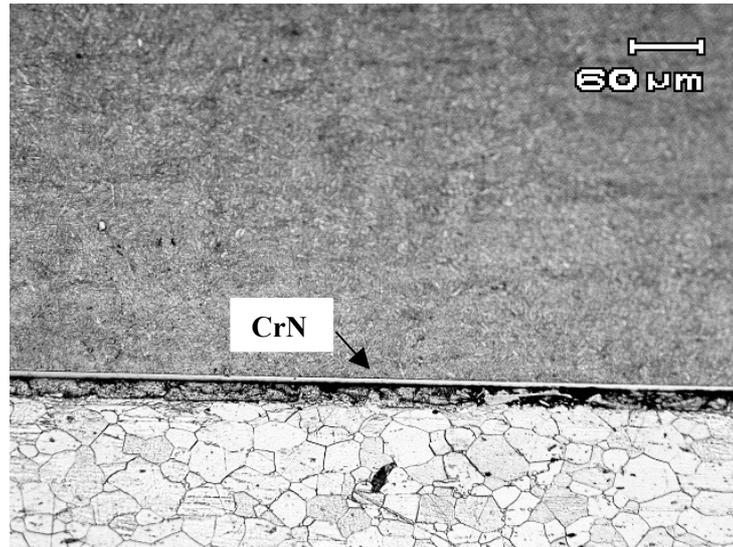


Fig. 96 – Depósito de CrN em substrato nitretado em 350°C por duas horas. Camada de difusão não visível.

A figura 97 caracteriza a deposição de CrN em amostras nitretadas em 450°C por duas horas, onde a zona de difusão é observada claramente. Conforme observado para o depósito de TiN, a resolução e a ampliação da microscopia ótica não revela a presença de cementita em contornos de grão.

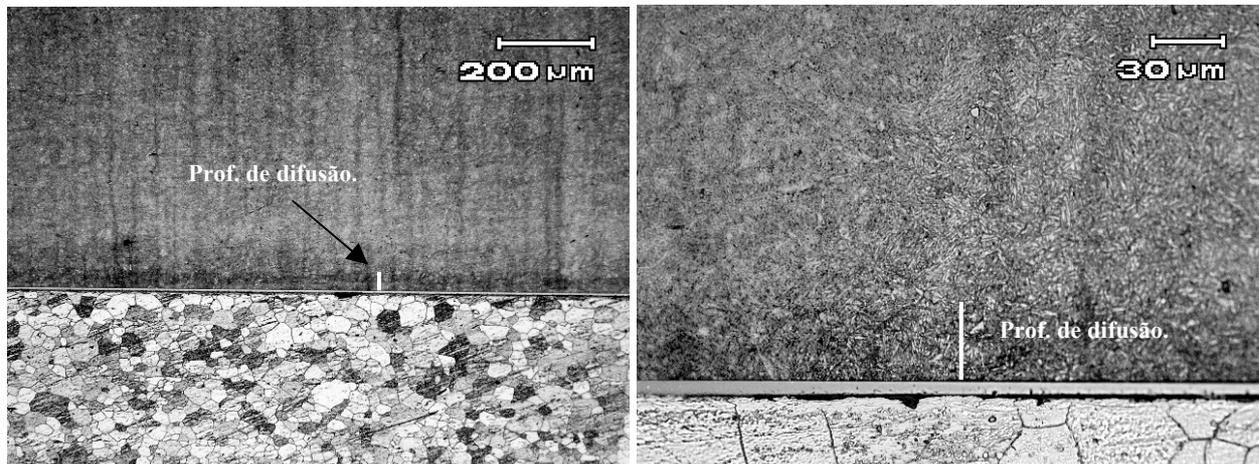


Fig. 97 – Depósito de CrN em substrato nitretado em 450°C por duas horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão.

A figura 98 mostra amostras depositadas nitretadas em 450°C por três horas, onde também se observa claramente zona de difusão sem, no entanto observar, via microscopia ótica, a presença de cementita nos contornos de grão.

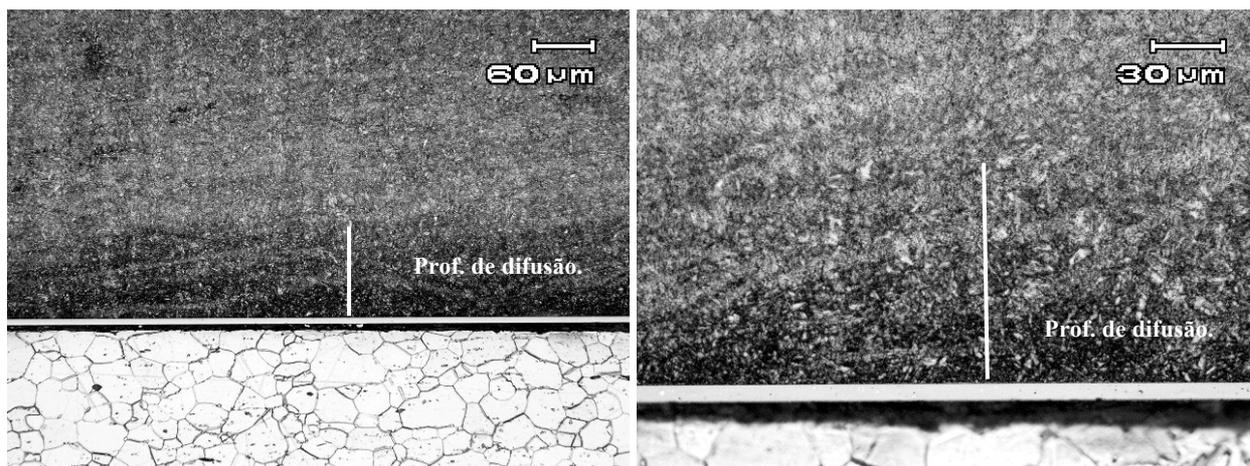


Fig. 98 – Depósito de CrN em substrato nitretado em 450°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão sem a precipitação visível de cementita em contorno de grão.

A figura 99 mostra amostras depositadas nitretadas em 550°C por três horas. A zona de difusão é visível claramente, bem como também a região subsuperficial de enriquecimento de carbono, com presença de cementita precipitada em contornos de grão.

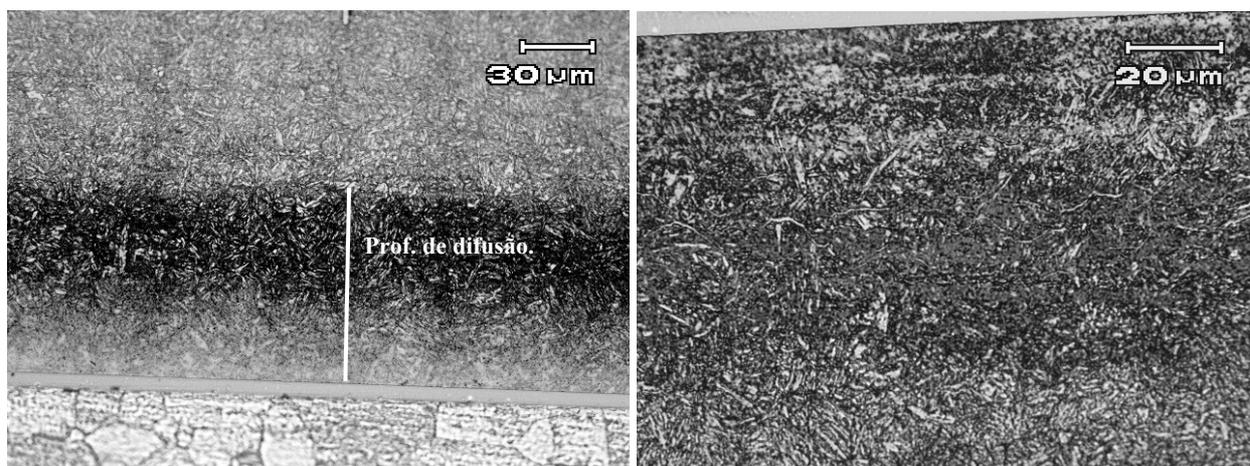


Fig. 99 – Depósito de CrN em substrato nitretado em 550°C por três horas. Observa-se a formação de uma considerável camada de difusão com região subsuperficial de enriquecimento de carbono e precipitação de cementita nos contornos de grão.

4.3.2 – Caracterização do Filme de CrN Química Via GDOS

Foram realizados perfis dos teores de Cr, N, C e Fe para as amostras depositadas com CrN sem nitretação do substrato, com nitretação em 450°C por duas horas e 550°C por três horas com o polimento antes da deposição, além da amostra nitretada em 550°C por três horas sem o polimento, buscando avaliar possíveis diferenças na interface em função do preparo mecânico.

A figura 100 mostra o perfil de composição do substrato sem nitretação, com polimento após nitretação e depositada com CrN. Pode-se observar que há interface, onde ocorrem as variações de composição química (entre os limites tracejados), possui uma espessura da ordem de 2,2 μm .

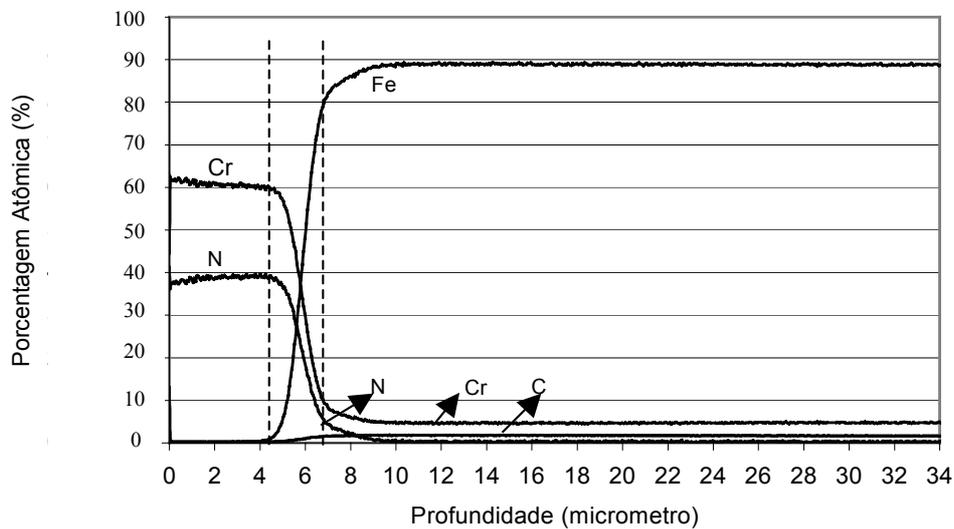


Fig. 100 - Perfil de composição do substrato sem nitretação, polido e depositado em CrN.

A figura 101 mostra o perfil de composição do substrato nitretado em 450°C por duas horas, com polimento após nitretação e depositada com CrN. Pode-se observar que há interface, onde ocorrem as variações de composição química (entre os limites tracejados), possui uma espessura da ordem de 2,2 μm , com uma camada de nitretada da ordem de 30 μm com nitrogênio difundido.

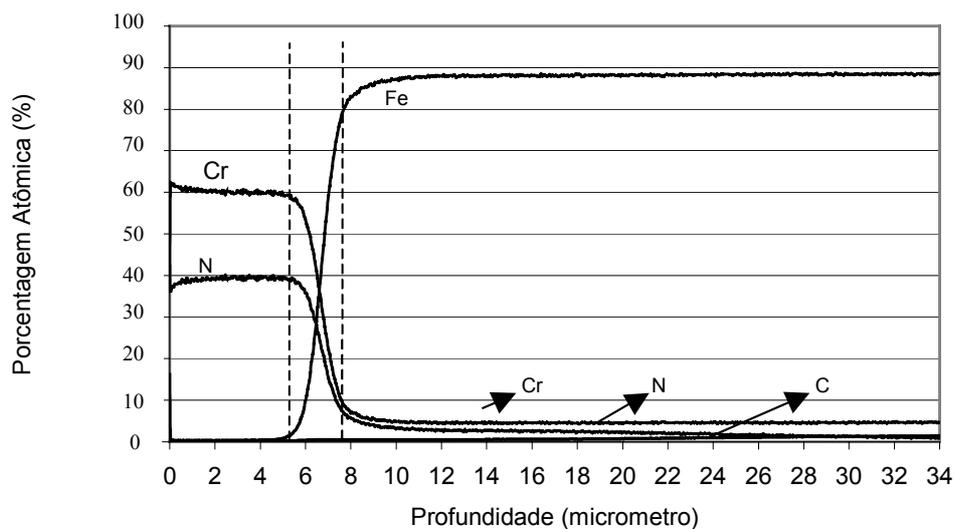


Fig. 101 – Perfil de composição do substrato nitretado em 450°C por duas horas, polido e depositado em CrN.

O perfil de composição química para o substrato nitretado em 550°C por três horas é apresentado na figura 102. A interface apresenta uma difusão dos elementos em uma espessura da ordem de 2,35 µm.

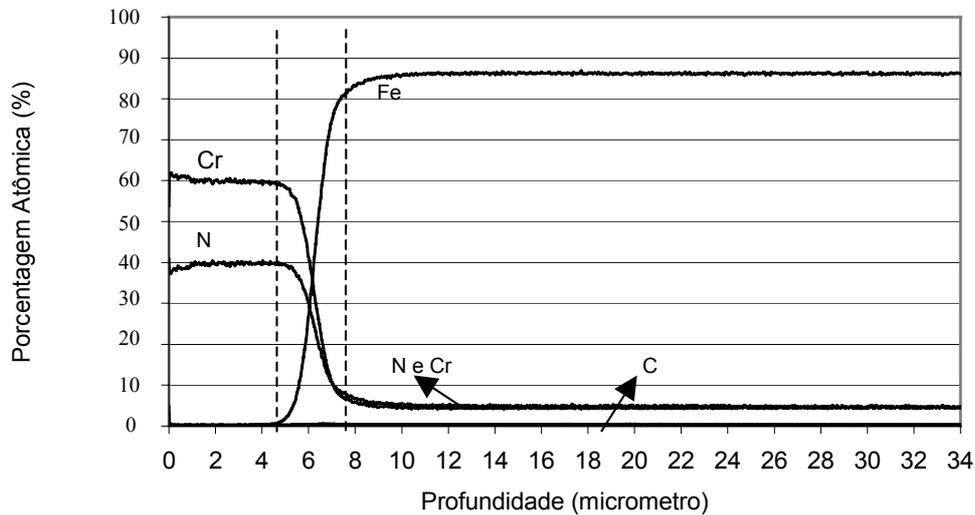
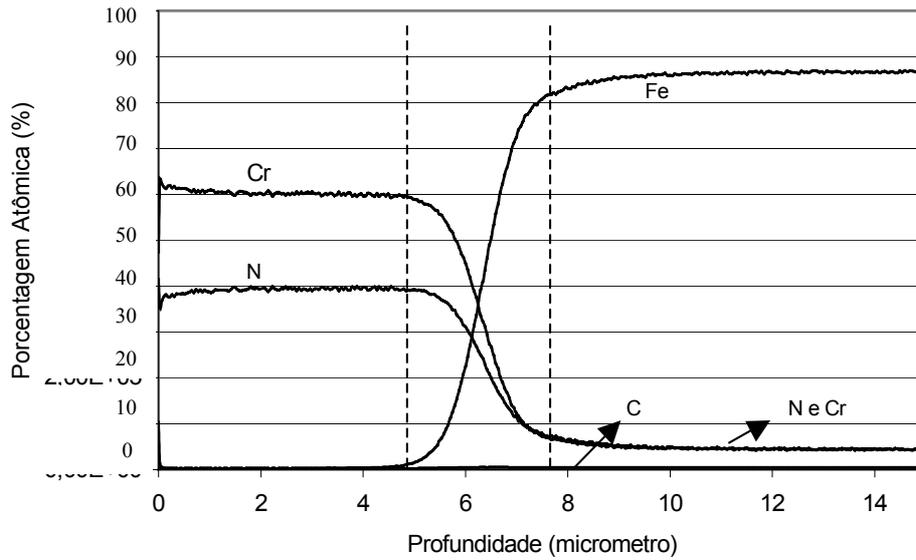


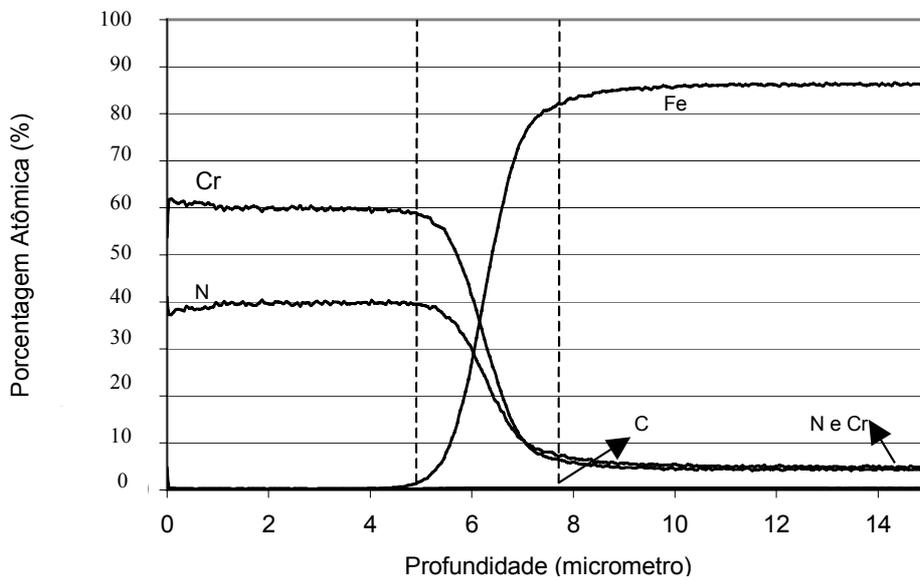
Fig. 102 – Perfil de composição do substrato nitretado em 550°C por três horas, polido e depositado com CrN.

Com relação a nitretação em 450°C por duas horas, apresentada na figura 101, observa-se que o teor de nitrogênio da camada de difusão nitretada é maior para esta condição de nitretação, com uma porcentagem atômica equivalente ao teor de Cr do aço AISI H13. Além disso, conforme observado nos depósitos de TiN, há indícios de que a espessura da interface (onde coexistem os teores de Cr, N, Fe), seja ligeiramente superior para a nitretação de 550°C por três horas em relação a nitretação em 450°C por duas horas, ou seja 2,35 µm contra 2,2 µm respectivamente.

Para avaliar o efeito do polimento pós-nitretação, foram realizadas determinações dos perfis de composição nas amostras nitretadas em 550°C por três horas, com e sem o polimento, mostrado na figura 103. Não foram observadas diferenças nos perfis de composição química, assim como também observado nos filmes de TiN.



(a)



(b)

Fig. 103 – Perfis de composição das amostras nitretadas em 550°C por três horas, sem o polimento (a) e com o polimento após nitretação (b).

4.3.3 – Avaliação da Adesão por Indentação HRC

A figura 104 abaixo mostra o comportamento do filme de CrN sobre um substrato de aço AISI H13 sem nitretação e temperado e revenido para a faixa de dureza empregada nas matrizes. Como se pode observar, há um lascamento da interface da camada na região da borda da indentação.

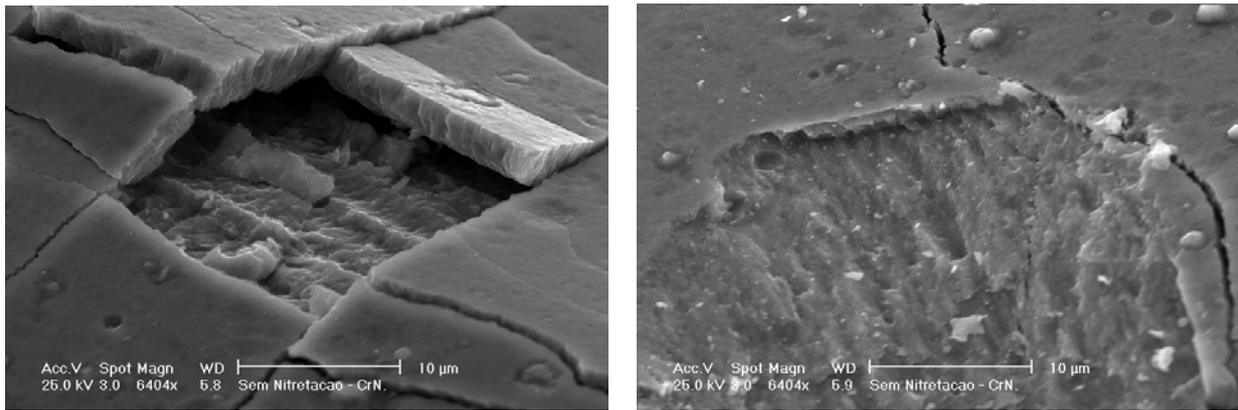


Fig. 104 – Indentação HRC da camada de CrN em substrato sem nitretação. Ocorrência de delaminação do revestimento nas bordas da impressão.

Os resultados de avaliação da adesão via ensaio de dureza Rockwell C nas camadas de CrN depositadas nos substratos nitretados nas diferentes condições mostram comportamento semelhantes àqueles observados nas amostras depositadas com TiN, ou seja, observam-se indícios de ganhos de adesão nas condições de nitretação mais severas.

Com a nitretação em 350°C por uma hora, mostrada na figura 105, não foi constatado grandes ganhos, sendo ainda observadas regiões delaminadas. Aparentemente neste caso a nitretação em 350°C por uma hora não é efetiva para obtenção de melhores desempenhos do filme de CrN, conforme já observado para o filme de TiN.

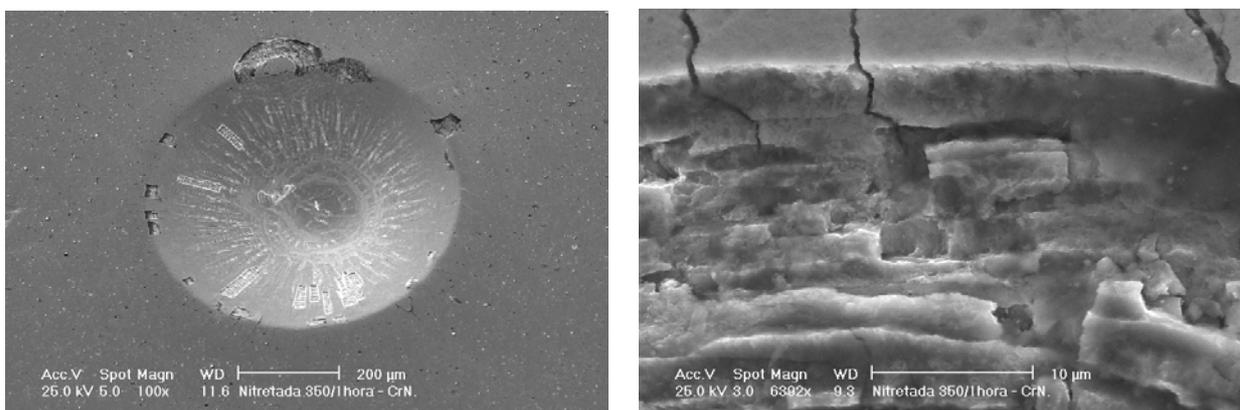


Fig. 105 - Indentação HRC da camada de CrN em substrato nitretado em 350°C por uma hora. Ocorrência de delaminação do revestimento tanto nas bordas como no interior da impressão.

Já o substrato nitretado em 450°C por duas horas apresentou um decréscimo nas áreas delaminadas, como pode ser observado na figura 106 abaixo. As maiores áreas delaminadas foram nas regiões internas as indentações. A região mostrada na figura 106b é uma das regiões delaminadas na borda da impressão.

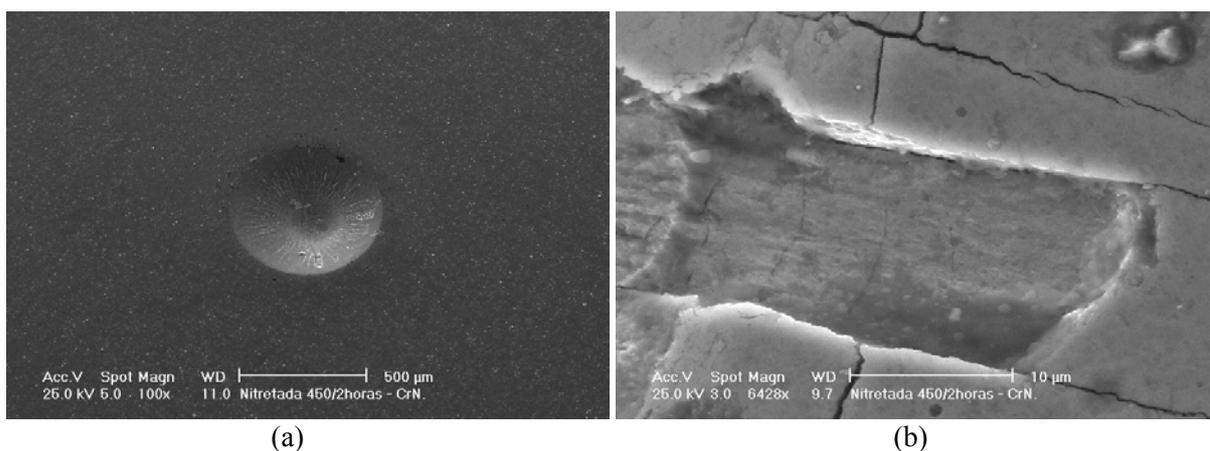


Fig. 106 – Indentação HRC da camada de CrN em substrato nitretado em 450°C por duas horas. Ocorrência de menores áreas delaminadas tanto nas bordas como no interior da impressão.

Já nas amostras nitretadas em 550°C não foram observadas áreas delaminadas, como pode ser observado na figura 107. O padrão de trincas observado nestes casos foi semelhante àquele ocorrido com os revestimentos de TiN depositados em substratos nitretados nesta condição.

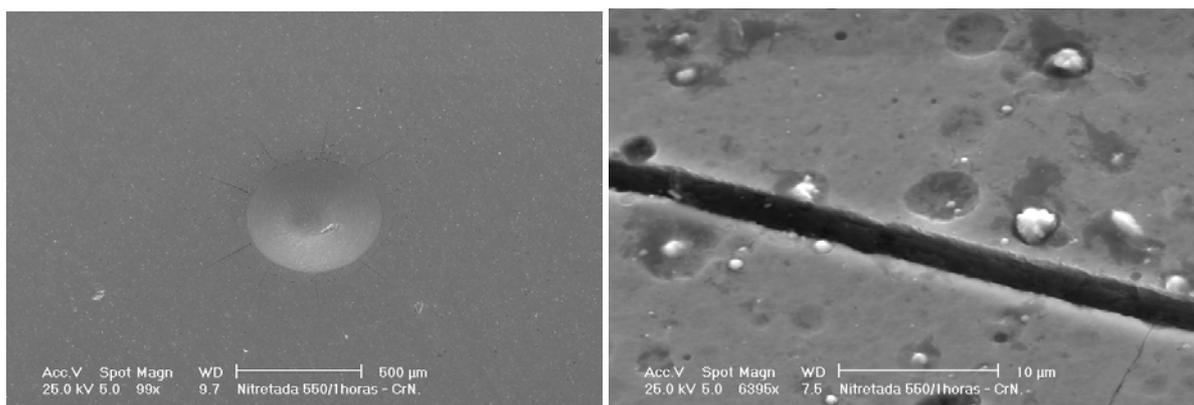


Fig. 107 – Indentação HRC da camada de CrN em substrato nitretado em 550°C por uma hora. Ausência de áreas delaminadas e ocorrência de trincas radiais.

Estes resultados indicam um aumento de desempenho da camada depositada com o aumento da severidade de nitretação. Este mesmo comportamento foi observado para os depósitos de TiN.

4.3.4 – Avaliação da Adesão por Teste do Risco

O critério empregado ao considerar a carga crítica de ruptura do filme foi o mesmo exposto para o filme de Nitreto de Titânio, ou seja, a primeira exposição do substrato. Observou-se um modo de falha semelhante em termos da exposição do substrato. Como no caso do TiN, tal exposição ocorreu antes na borda do risco do que em seu interior, sendo que esta carga foi considerada crítica no critério utilizado.

Observou-se também que as falhas do filme de CrN foram distintas em relação ao TiN no que tange a formação de trincas do filme. No caso do CrN, não foram observadas trincas laterais, mas sim a ocorrência de uma área com falha que, em alguns casos caracterizou-se por falha no filme e não na interface, não expondo o substrato e em outros casos esta falha vem a expor o substrato.

As figuras 108 a 110 mostram os gráficos obtidos no ensaio de scratch-test para as amostras depositadas sem o polimento mecânico e nitretadas em 350 graus por 1 hora, em 450 graus por duas horas e em 550 graus por 3 horas. Já as figuras 111 a 113 mostram os resultados de scratch-test com o polimento mecânico.

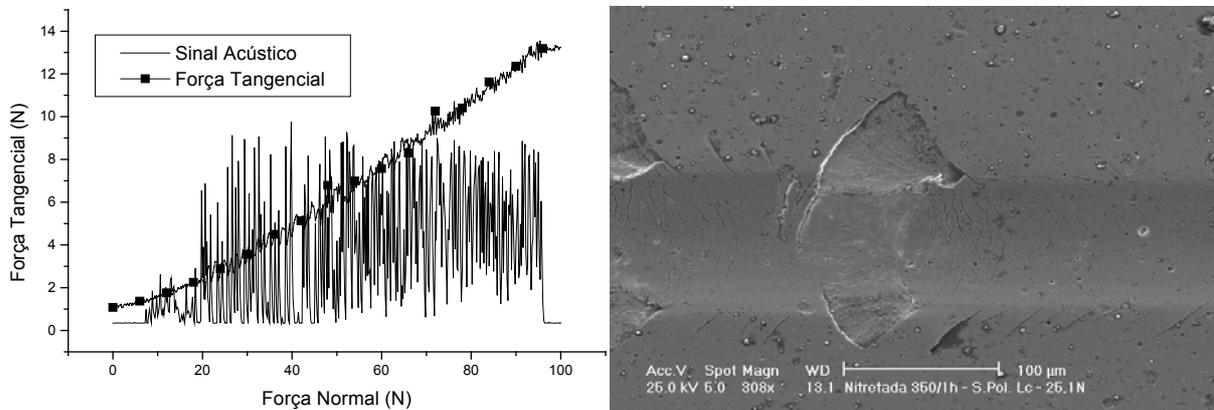


Fig. 108 – Amostra nitretada em 350°C, por uma hora, sem polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 25,1 N.

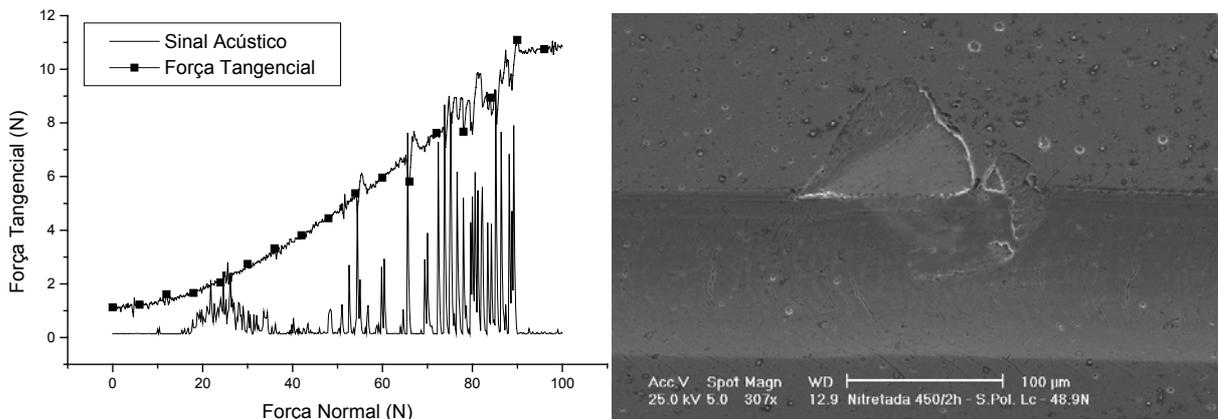


Fig. 109 – Amostra nitretada em 450°C, por duas horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 48,9 N.

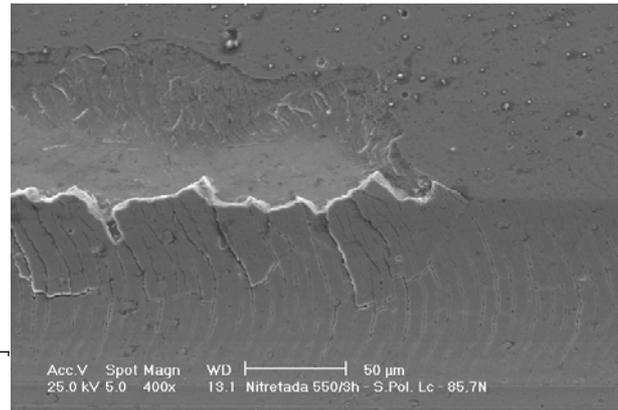
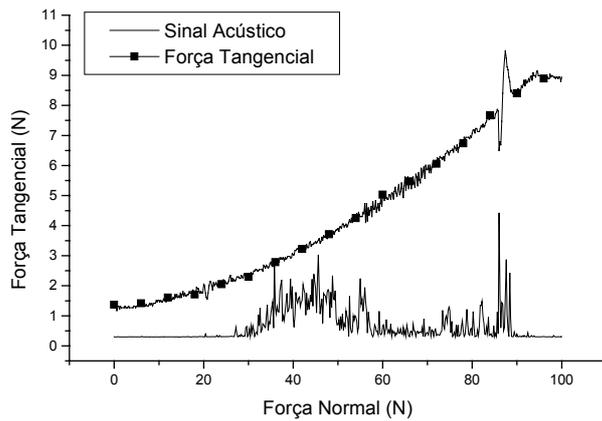


Fig. 110 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, sem polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 85,7 N.

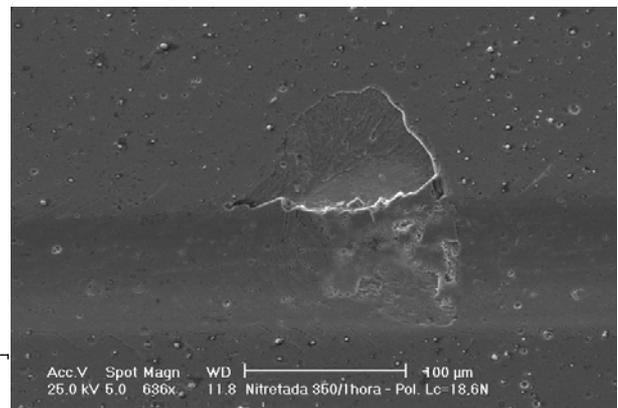
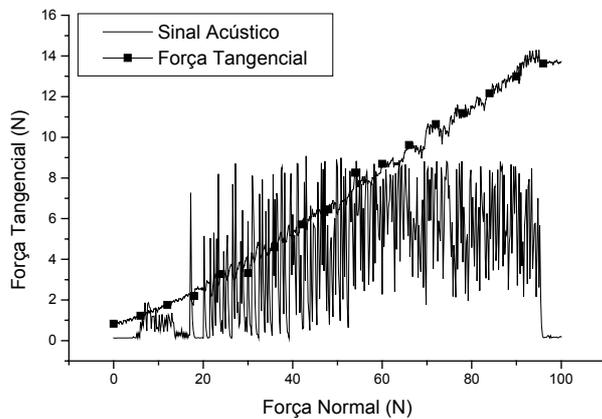


Fig. 111 – Amostra nitretada em 350°C, por uma hora, com polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 18,6 N.

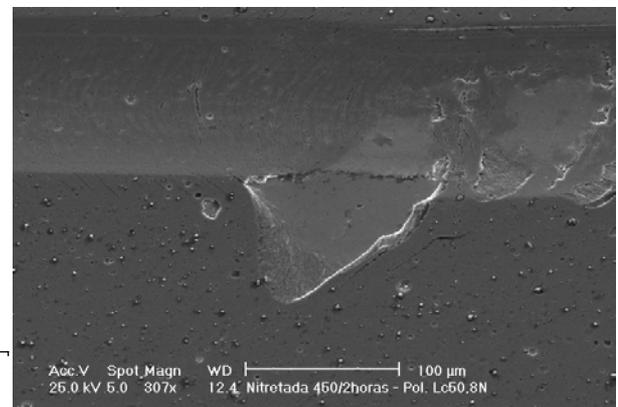
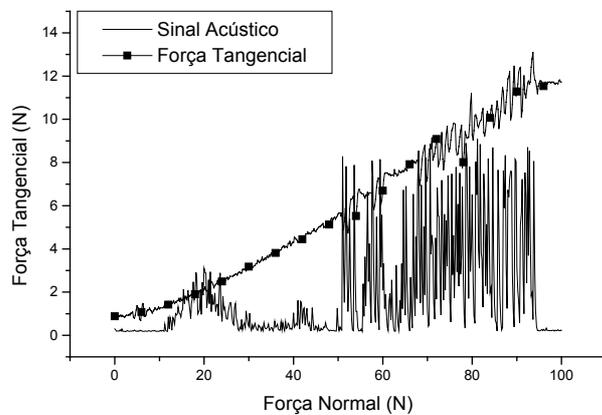


Fig. 112 – Amostra nitretada em 450°C, por duas horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica de 50,8 N.

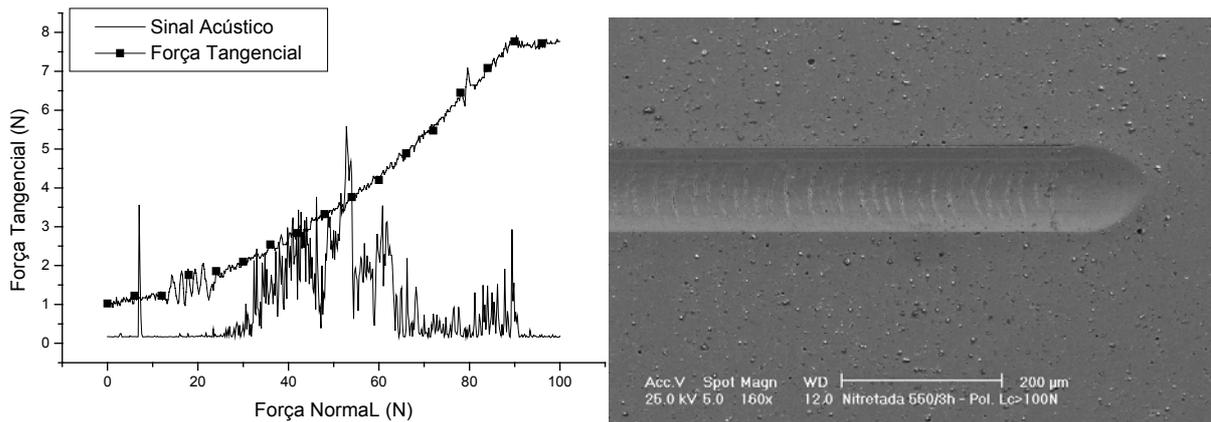


Fig. 113 – Amostra nitretada em 550°C, por três horas, com polimento prévio para deposição de nitreto de cromo. Carga crítica superior a 100 N (não ocorreu falha do filme e exposição do substrato).

Conforme realizado para os estudos dos depósitos de TiN, os resultados do ensaio do risco para os substratos depositados com CrN, foram realizados em dois grupos de substratos de AISI H13 nitretados nas diversas condições. Um grupo, caracterizado pelo tratamento de nitretação, seguido de deposição de TiN, e outro grupo caracterizado pelo tratamento de nitretação, seguido de um polimento mecânico e posterior deposição de TiN.

A figura 114 mostra os dados de carga crítica de falha do filme plotados para os dois grupos de amostras em função das diferentes condições de nitretação.

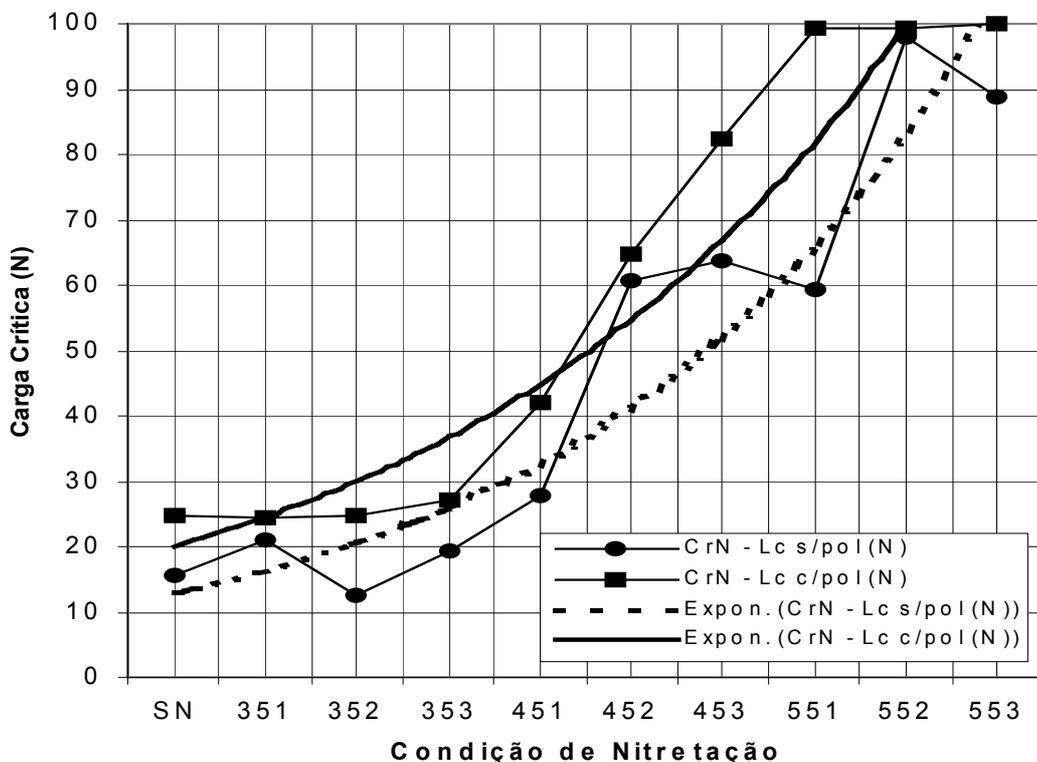


Fig. 114 – Evolução da carga crítica para exposição do substrato depositado com CrN para as diferentes condições de nitretação com e sem a realização de polimento mecânico antes da deposição.

4.3.5 – Avaliação do Comportamento das Tensões Residuais no Filme e no Substrato

Conforme realizado com as amostras depositadas com TiN, também foram realizadas medidas de tensões residuais realizadas no substrato antes da deposição do filme de CrN, tensões no substrato após a deposição e a tensão residual no filme de CrN.

O comportamento geral das tensões residuais foi o mesmo para ambos depósitos como pode ser observado na tabela X abaixo, ou seja, as tensões do substrato caem após a deposição. O principal diferencial entre os dois depósitos, é o fato de que para o substrato nitretado em 450°C por duas horas a queda da tensão residual do substrato foi menor quanto depositado com CrN em relação a mesma condição de nitretação depositada com TiN. No caso da deposição com TiN, a tensão do substrato caiu em módulo de -1665 para -285 MPa, enquanto que quanto a deposição foi realizada com CrN, esta tensão caiu de valores da ordem de -1655 para -712 MPa.

Tabela X – Variação das tensões residuais do substrato e do filme antes e após a deposição do filme de TiN.

	Sem Nitretação (MPa)	Nit. 450°C/2 horas (MPa)	Nit. 550°C/3 horas (MPa)
Subst. Antes do dep.	-270	-1655	-440
Subst. Após dep.	-123	-712	-205
Filme de TiN	-3.173	-3.082	-3.571

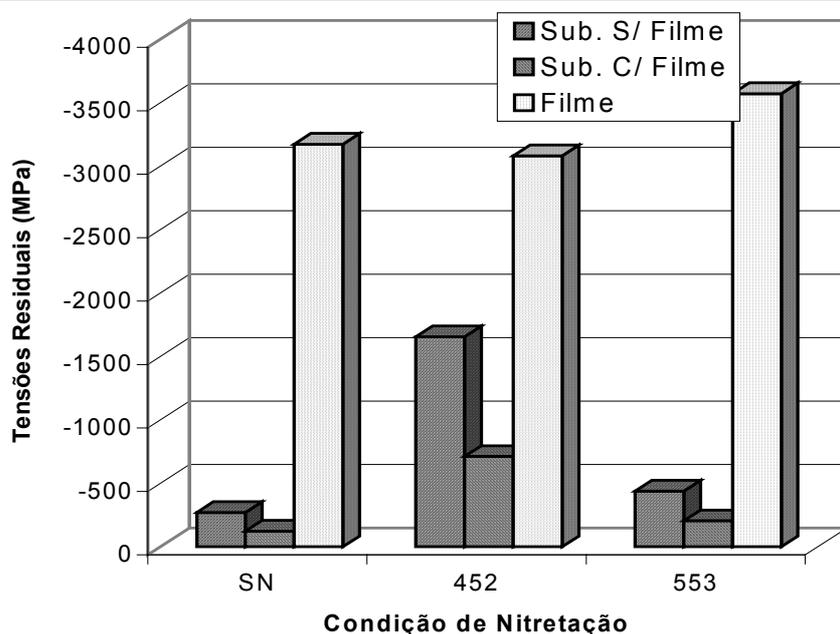


Fig. 115 – Variação das tensões residuais no substrato e no filme de CrN.

A figura 116 mostra a variação de 2θ em função do $\sin^2\psi$ para amostras sem nitretação para as medidas de tensões residuais do substrato antes da deposição, do substrato após deposição do filme de CrN e no filme de CrN. Como pode ser observado, em todos os casos houve um elevado grau de linearidade das funções, comprovado pelo fator R^2 também validando o método de medição utilizado como nas medições das amostras depositadas com TiN.

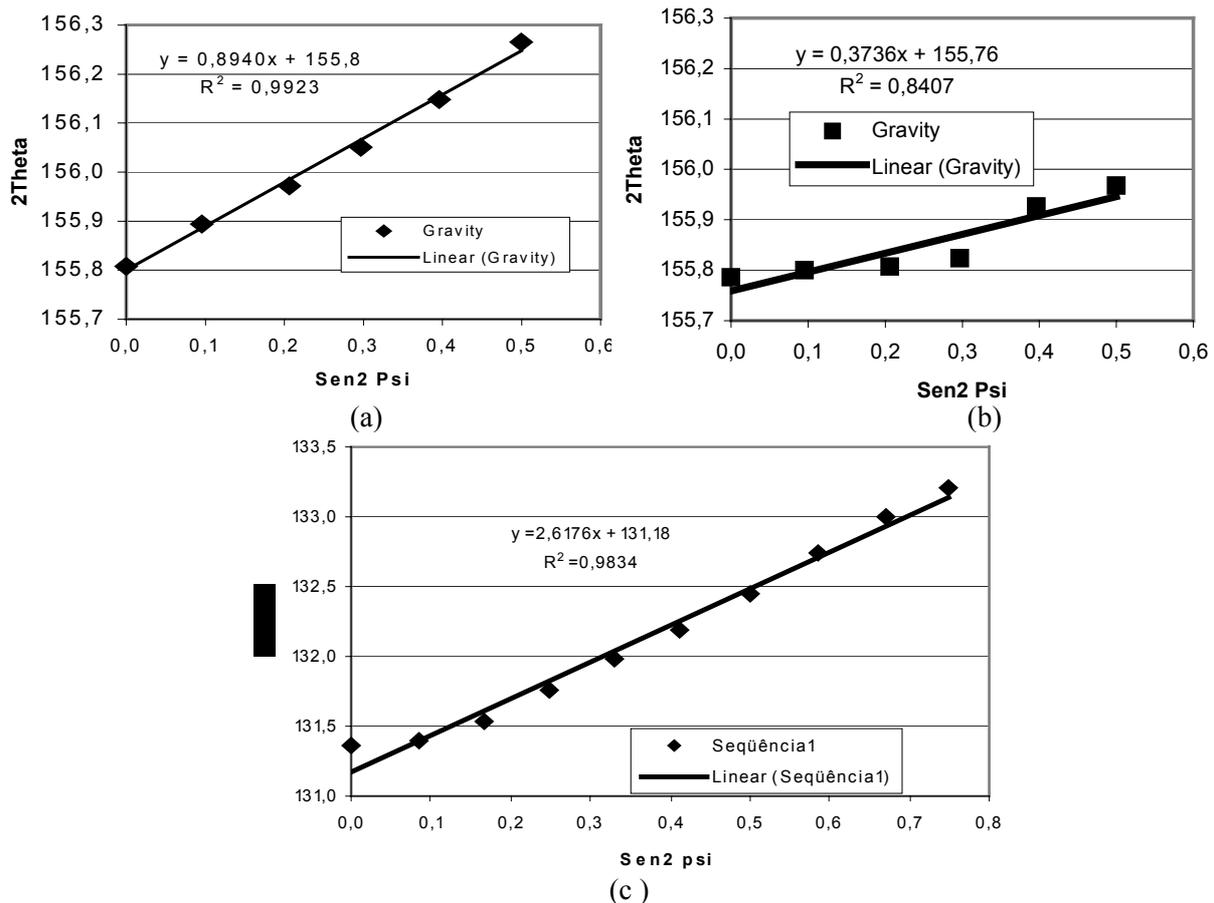


Fig. 116 - Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato sem nitretação. Em (a) observa-se a medida realizada no substrato antes da deposição, em (b) no substrato após deposição e em (c) a medida realizada no filme de CrN.

A figura 117 mostra a variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C por duas horas da medida de tensões residuais do substrato antes da deposição de CrN (a), após a deposição (b). Na figura 118, as tensões do filme, mostrando o elevado grau de linearidade comprovando a validade do método para determinação das tensões residuais.

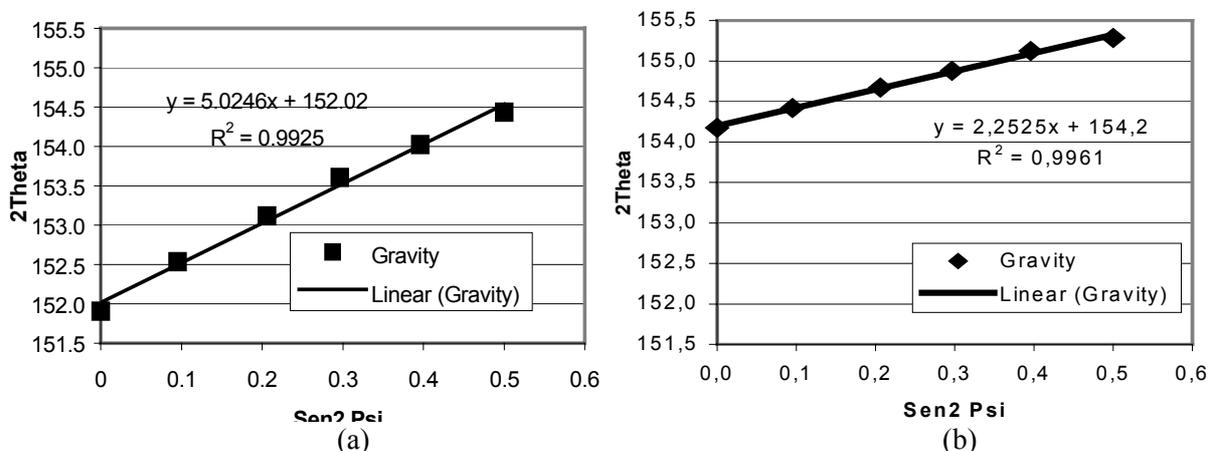
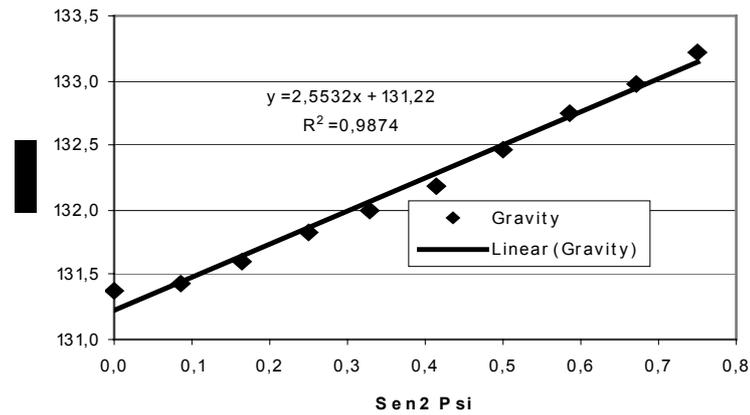


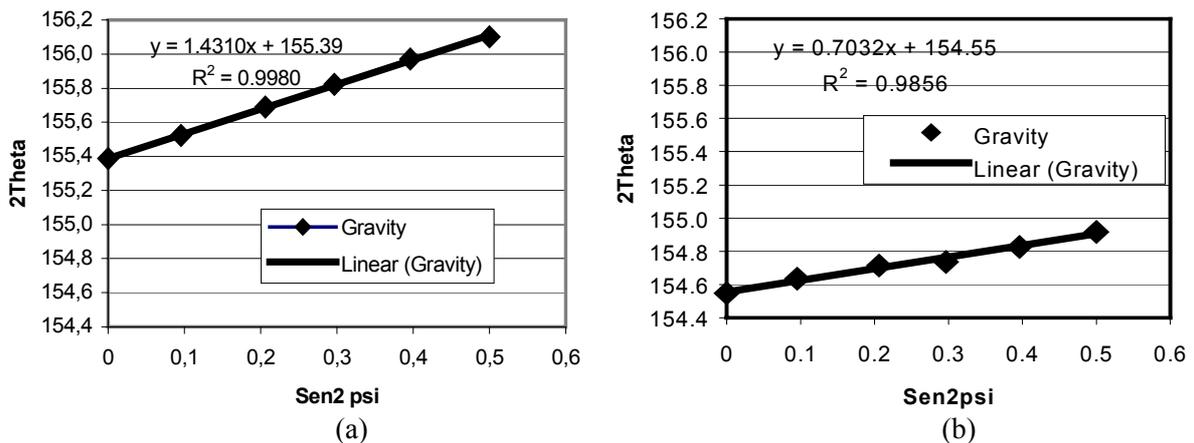
Fig. 117 - Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C . Em (a) observa-se a medida realizada no substrato antes da deposição, em (b) no substrato após deposição



(c)

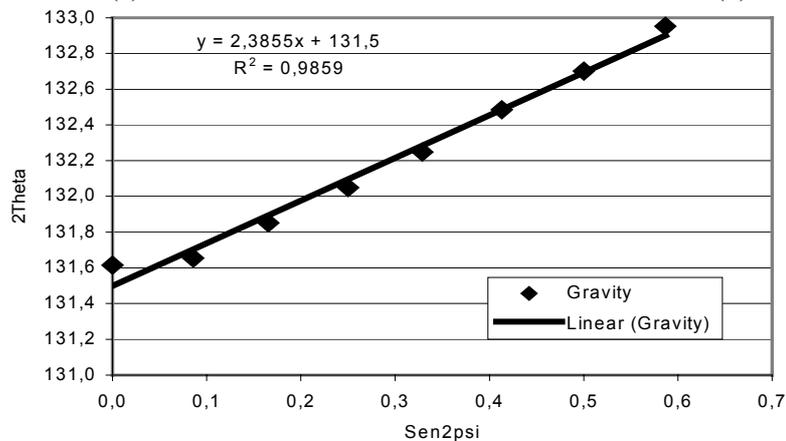
Fig. 118 - Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 450°C . Medida realizada no filme de CrN.

A figura 119 mostra o comportamento de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 550°C por três horas, sendo em (a) a medida das tensões no substrato antes da deposição de CrN, em (b) as tensões do substrato após deposição e em (c) a medida das tensões no filme de CrN.



(a)

(b)



(c)

Fig. 119 - Variação de 2θ em função do $\text{sen}^2\psi$ para o substrato nitretado em 550°C por três horas. Em (a) observa-se a medida realizada no substrato antes da deposição, em (b) no substrato após deposição e em (c) a medida realizada no filme de CrN.

4.3.6 – Avaliação do Comportamento Frente aos Ciclos Térmicos em Banho de Alumínio

Os ensaios em fadiga térmica frente ao banho de alumínio para o revestimento de CrN foram realizados em substratos nitretados a 450°C por duas horas e 550°C por três horas, polidos antes da deposição conforme realizado para o revestimento de TiN.

Os resultados mostram que não houve corrosão generalizada, ou seja, significativa dissolução do substrato como observado para o revestimento de TiN. Com 1.605 ciclos os corpos de prova não apresentam perdas de material como mostra a figura 120 abaixo.



Fig. 120 – Corrosão pelo alumínio das amostras com tratamentos “duplex” com CrN e nitretadas em 450°C por duas horas e 550°C por três horas.

Nestas amostras foram observadas corrosões localizadas conforme mostra a figura 121 abaixo. Neste caso, o substrato nitretado em 450°C por duas horas apresentou um único ponto localizado de início de corrosão conforme mostra a figura 121a, enquanto que o substrato nitretado a 550°C por três horas, figura 121b, apresentou seis pontos de início do processo corrosivo.

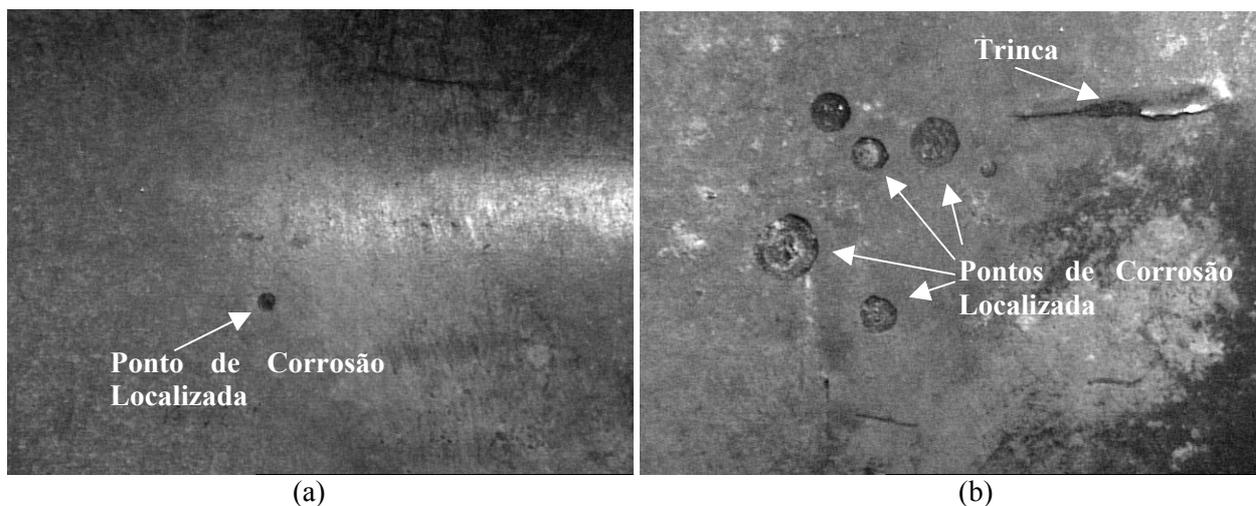


Fig. 121 – Pontos de corrosão localizada após 1.605 ciclos de fadiga térmica. Em (a) observa-se o substrato nitretado em 450° por duas horas e em (b) a amostra nitretada em 550°C por três horas.

As análises metalográficas realizadas nas amostras depositadas com CrN, mostram que não houve a formação de trincas no filme no sentido ortogonal à superfície depositada em nenhuma das duas condições de nitretação ensaiadas. A figura 122 que a falha do filme de nitreto de cromo, distintamente ao nitreto de titânio, ocorre com trincas do filme, paralelas a superfície depositada, indicando um modo de falha diferente para este filme.

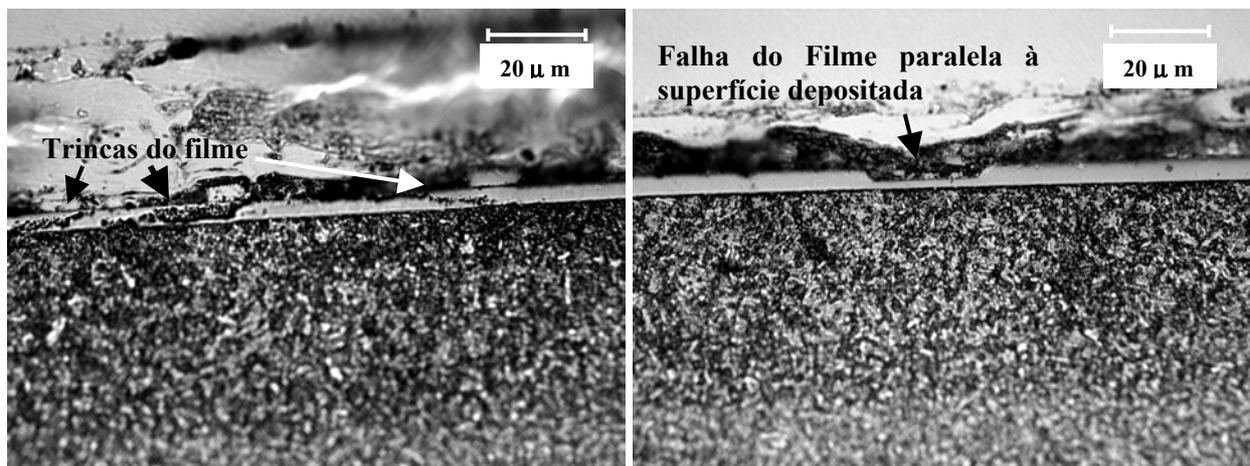


Fig. 122 – Região frontal ao banho de alumínio da amostra nitretada em 450°C por duas horas e depositada com CrN. Falha do filme através trincas paralelas à superfície do filme.

A figura 123 mostra a falha do filme de CrN sobre o substrato nitretado em 450°C por duas horas em microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que a falha ocorre como deslocamentos na espessura do filme. Efetivamente o duplex com CrN apresenta melhor comportamento que o tratamento com TiN.

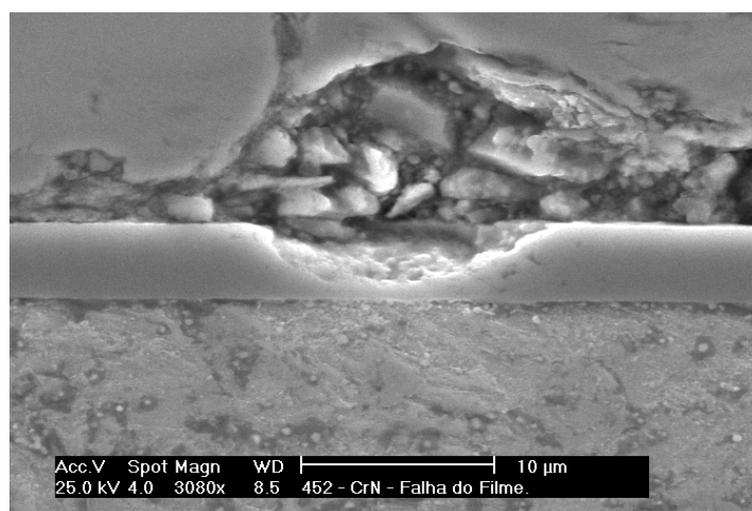


Fig. 123 – Microscopia eletrônica de varredura da falha do filme de CrN sobre o substrato nitretado em 450°C por duas horas.

A falha do filme de CrN sobre o substrato nitretado em 550°C por três horas é mostrada na figura 124. Observam-se também falhas paralelas à superfície tratada, conforme observado no filme de CrN sobre a nitretação de 450°C. Na figura 125 pode ser observada a falha do filme deste corpo de prova em microscopia eletrônica de varredura, onde o mecanismo de “desplacamento” e de trincas ao logo da espessura do filme ficam mais evidentes.

Não há presença de trincas ortogonais ao filme como observado no filme de TiN, sendo todas as falhas do nitreto de cromo paralelas a espessura do depósito.

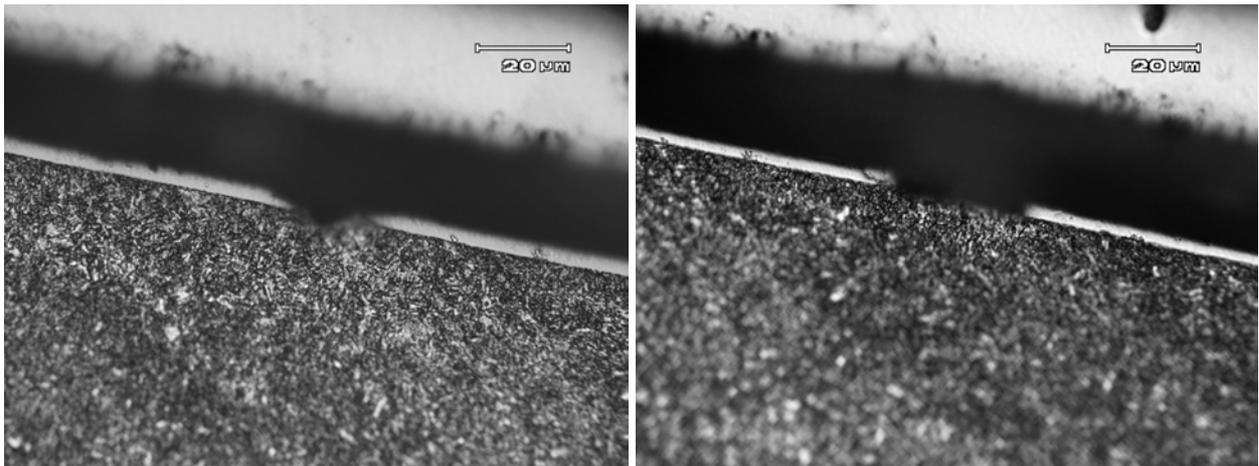


Fig. 124 – Região frontal ao banho de alumínio da amostra nitretada em 550°C por três horas e depositada com CrN. Falha do filme através trincas paralelas à superfície do filme.

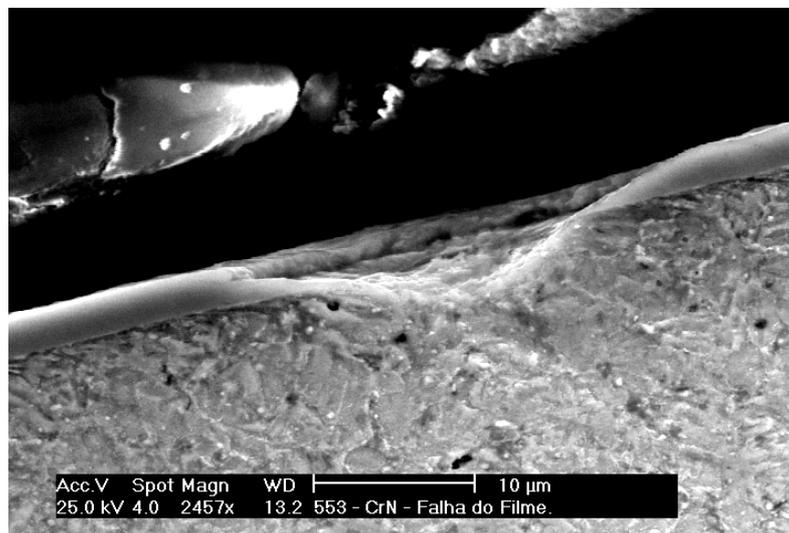


Fig. 125 – Microscopia eletrônica de varredura da falha do filme de CrN sobre o substrato nitretado em 550°C por três horas.

4.4 – Resultados em Regime Industrial

Os componentes depositados para avaliação do comportamento dos tratamentos superficiais em regime industrial, caracterizam-se como machos de um componente denominado como

caixa de derivação, componente empregado em instalações elétricas. As avaliações foram realizadas após 1150 e 4167 injeções.

A figura 126 mostra os componentes após 1150 injeções (ciclos), onde pode ser observado que o filme de TiN, sem nitretação prévia, já apresenta delaminação e perda da camada na região frontal aos canais de injeção. Tal perda do depósito não foi observada no componente nitretado em 450°C/2 horas e depositado com TiN, conforme indicado na figura. Já no filme de CrN, com este número de injeções, não foi contada perda do filme em nenhum dos dois machos, seja ele com CrN simples ou com o “Duplex” (nitretado previamente).

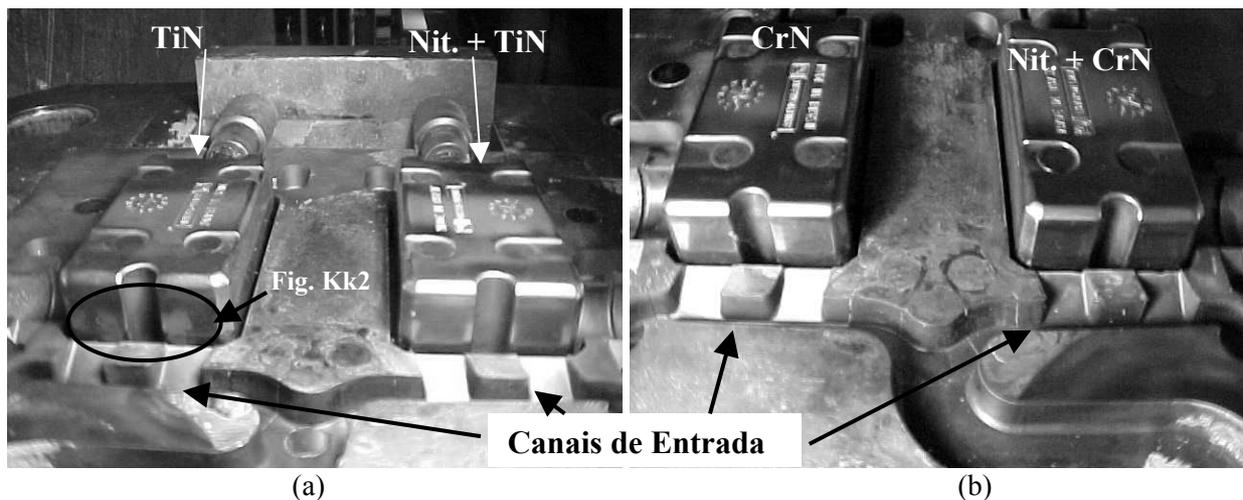


Fig. 126 – Perda do filme de TiN sobre o substrato sem nitretação com 1150 injeções e preservação da mesma com o “duplex”. O filme de CrN se manteve intacto para os dois casos.

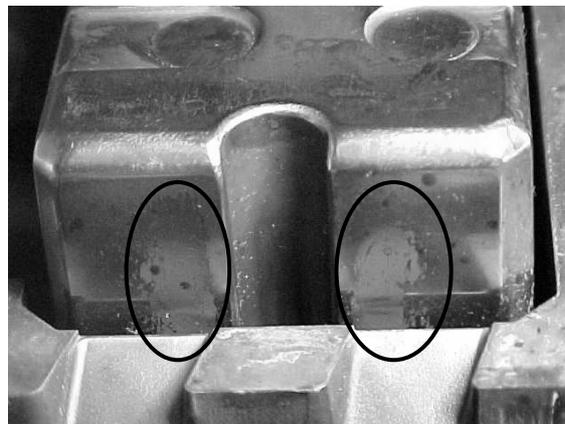
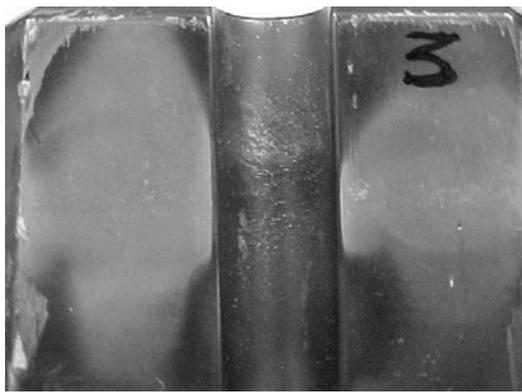
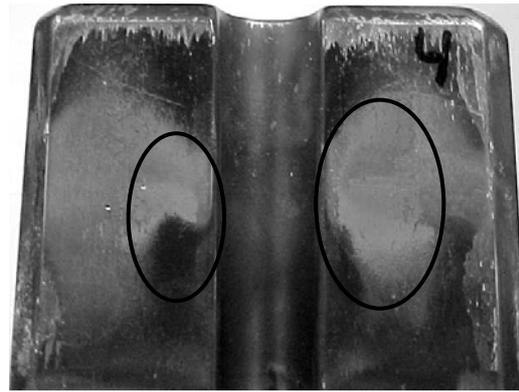


Fig. 127 – Detalhe da perda do filme de TiN sem nitretação na região frontal ao canal de injeção.

Na figura 128 se observa o revestimento de TiN após 4167 injeções. Como pode ser observado, o filme de TiN sem a prévia nitretação do substrato apresentou delaminação ou perda do filme na região frontal aos canais de injeção com estes número de injeção, enquanto que o tratamento superficial “duplex” ainda preserva o filme praticamente intacto, como pode ser observado na figura 128a.



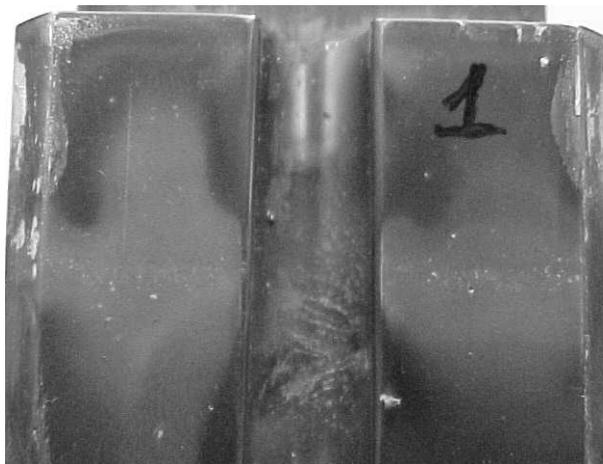
(a)



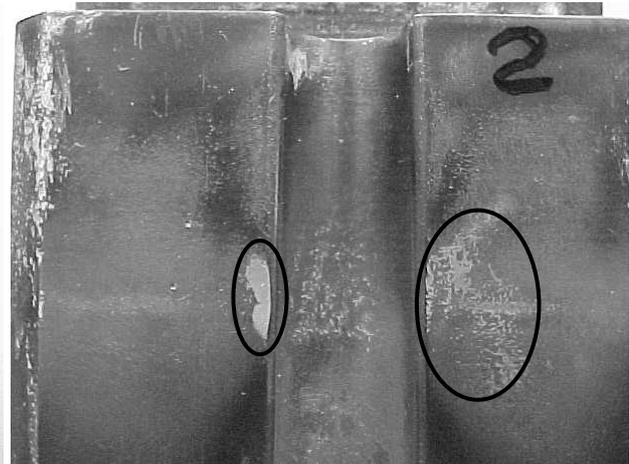
(b)

Fig. 128 – Caracterização do comportamento do filme de TiN com a nitretação prévia do substrato (a) e sem a nitretação (b).

A figura 129 mostra o filme de CrN com 4167 injeções, frente a condição de trabalho industrial com e sem a realização da nitretação prévia do substrato. Pode-se observar que, mesmo sem a nitretação, o filme de CrN apresenta uma maior vida em relação ao TiN. Além disso, o tratamento superficial “duplex”, assim como para o depósito de TiN, apresentou melhor comportamento se mantendo preservado após este número de injeções.



(a)



(b)

Fig. 129 – Caracterização do comportamento do filme de CrN com a nitretação prévia do substrato (a) e sem a nitretação (b).

5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 – Parâmetros de Nitretação à Plasma

Como pode ser observado tanto através dos perfis de microdureza como da microestrutura, as nitretações em 350°C não apresentaram resultados efetivos no que tange à obtenção de uma camada de difusão que pudesse evidenciar um ganho significativo em termos de perfil de dureza e de melhor comportamento do filme. A presença de uma camada endurecida pode ser constatada pela dureza superficial que foi da ordem de 900 HV e em três horas de nitretação, observou-se uma camada difusiva de somente 15µm.

Já com a temperatura de 450°C e tempo de uma hora, a camada de difusão se torna evidente e apesar da utilização de um gás nitretante pobre, contendo 5% de N₂, e da não visualização em microscopia ótica, houve a formação de nitretos de ferro do tipo ε (Fe₂₋₃N) γ (Fe₄N) observados na difração de raios X. Com o emprego de temperatura de 550°C, os picos de difração referentes a estes nitretos são ainda mais evidentes como mostram as figuras 50 e 51.

Considerando autores como Walkowicz⁽⁷¹⁾, Spies⁽⁸²⁾ e Michler⁽⁸³⁾, colocam a decomposição da camada de nitretos formando uma camada de ferro α (Black Layer) durante o processo de deposição. Segundo estes autores, a “black layer” compromete significativamente a adesão do filme sobre o substrato, além de reportarem a obtenção de ganhos de adesão com o emprego de um polimento mecânico para remoção desta camada. Desta forma, desenvolveu-se um estudo abordando amostras nitretadas e depositadas, bem como também amostras nitretadas, polidas e posteriormente depositadas, buscando avaliar os ganhos de desempenho dos filmes de TiN e CrN obtidos com o polimento e remoção da camada de compostos. A difração de raios X realizada após o polimento, comprova que houve remoção destes nitretos conforme mostra a figura 52.

A precipitação de cementita em contornos de grão, normalmente visualizadas em condições de nitretação mais severas, foi observada a partir da condição de 450°C por três horas. Cabe ressaltar que teoricamente, sob o ponto de vista de ganhos na vida em fadiga térmica, estes precipitados seriam indesejáveis no contexto do estudo, caracterizando uma das condições de contorno previamente estabelecidas.

Considerando as condições de contorno estabelecidas, a condição de nitretação em 450°C por duas horas seguida de polimento mecânico favoreceu a ausência de camada de compostos, ausência de cementita em contornos de grão com uma espessura de camada difusiva da ordem de 40 µm observada na figura 47b.

5.2 – Efeito do Polimento na Rugosidade e nas Tensões Residuais do Substrato

A realização da remoção mecânica da camada de compostos através de um polimento objetivou eliminar os nitretos de ferro presentes bem como possíveis óxidos superficiais formados entre as etapas de tratamento superficial, buscando aumentar a adesão dos filmes depositados otimizando seu desempenho. Efetivamente, a eliminação dos compostos formados durante a nitretação, apesar do emprego de gás pobre em nitrogênio, foi comprovada através da realização de difrações de raios X feitas antes e após o polimento, como observado nas figuras 51 e 52.

No entanto cabe atentar que o polimento traz outras conseqüências que podem afetar significativamente as medições para avaliação de adesão dos filmes depositados tais como uma variação da rugosidade além da possibilidade de alterar os níveis de tensões residuais superficiais do substrato.

Constata-se claramente na figura 53, que o processo de polimento reduz a rugosidade da superfície a ser depositada. Considerando que os processos de deposição via PVD replicam rigorosamente a rugosidade superficial⁽⁸⁵⁾, uma elevada rugosidade do substrato resulta em uma maior rugosidade final do filme. No teste do risco, uma grande variação de picos e vales pode representar maiores resistências ao movimento do penetrador quanto este passar por um vale, o que aumenta a carga tangencial sobre o filme para uma mesma carga normal aplicada no penetrador, favorecendo sua delaminação. Por outro lado, a redução da rugosidade também reduz tanto a área de contato da interface entre o filme e o substrato como também o efeito de ancoramento mecânico.

No entanto se constata que o polimento antes da deposição, reduzindo a rugosidade e efetivamente removendo a camada de nitretos, teve efeitos positivos no que tange ao melhor comportamento dos filmes frente ao teste do risco.

Em termos de tensões residuais, a tabela abaixo mostra que não houve alteração das tensões residuais do substrato com a realização do polimento antes da deposição dos filmes.

Tabela XI - Comportamento das tensões residuais do substrato com a realização do polimento mecânico para remoção da camada de compostos.

	Tensões Residuais (MPa)	
	Sem polimento	Com polimento
350°C / 1 hora	-463	-452
450°C / 2 horas	-1.603	-1665
550°C / 3 horas	-451	-443

Como pode ser observada na tabela, a tensão residual aumenta significativamente para a condição de nitretação em 450° C por duas horas, voltando a reduzir na condição de 550° C por três horas. Conforme observado nas análises metalográficas, a partir de 450°C com três

horas de tratamento, ocorre à precipitação de cementita em contornos de grão além de estarem envolvidos mecanismos de alívio destas tensões com a temperatura e com o tempo. Outro efeito que deve estar envolvido na queda destas tensões residuais é o crescimento de precipitados inicialmente coerentes^(45, 78) e, portanto, favorecendo a distorção cristalina. Tal crescimento leva-os a uma condição de incoerência reduzindo, conseqüentemente, a distorção do reticulado e as tensões residuais envolvidas, ou seja, “envelhecendo” o material.

Apesar do comportamento das tensões residuais do substrato em função das condições de nitretação, o teste do risco mostra um contínuo crescimento da carga crítica à medida que aumenta a “severidade” da nitretação, ou seja, maior temperatura e tempo.

5.3 – Comportamento dos Filmes de TiN e CrN

5.3.1 - Perfis de Composição Química dos Filmes Sobre os Substratos Nitretados

Como pode ser observado nos perfis de composição química dos filmes de TiN, tanto no substrato sem nitretação como nos nitretados, observou-se uma interface com interdifusão dos elementos (Ti, N, Fe e Cr) da ordem de 1 μm como pode ser observado na figura 130 para o substrato sem nitretação (a) e para os substratos nitretados em 450°C/2 horas (b) e 550°C/3 horas (c).

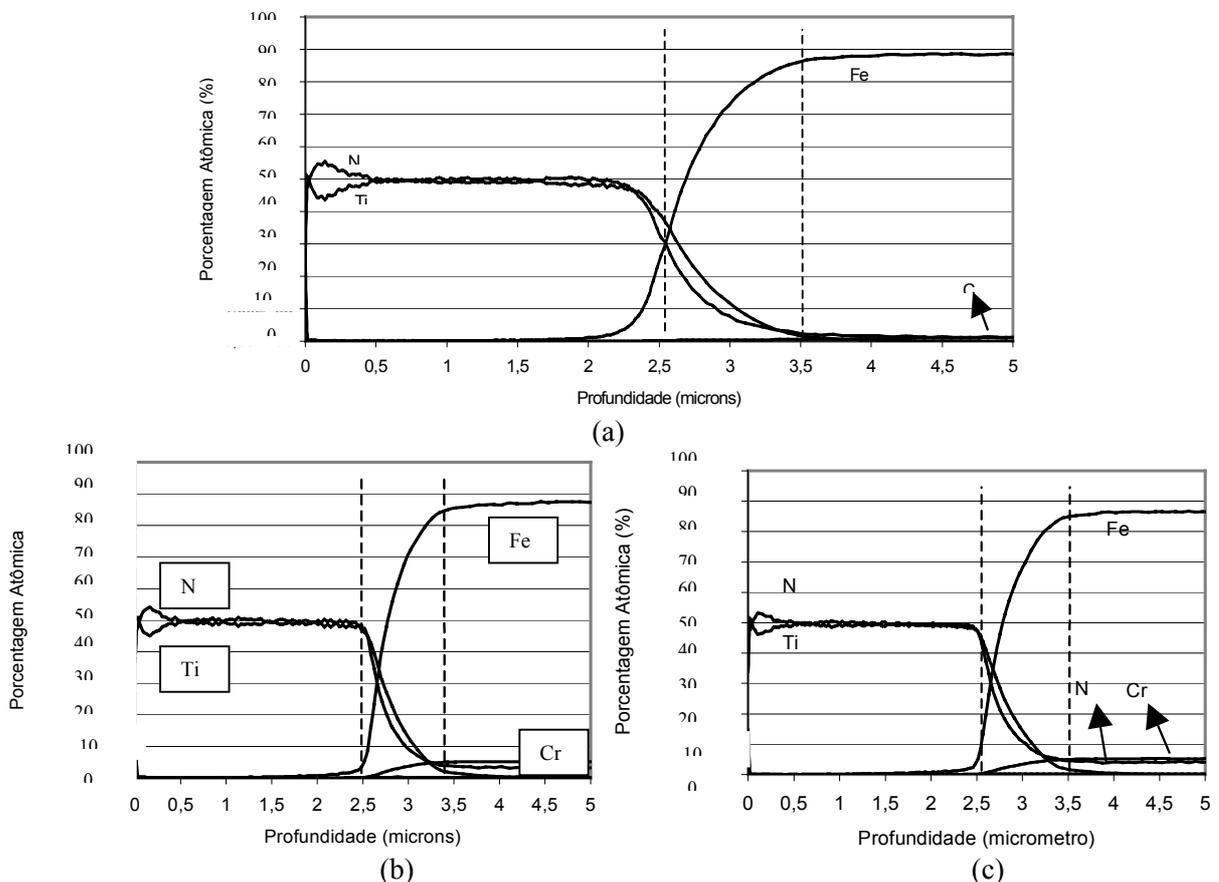


Fig. 130 – Perfil de composição do substrato sem nitretação (a), nitretado em 450°C/2 hrs. (b) e 550°C/3 hrs. (c), depositado com TiN. Interface difusiva da ordem de 1 μm de espessura.

Já os filmes de CrN, mostram uma interface difusiva significativamente superior, atingindo valores superiores a 2 μm , conforme pode ser observado na figura 131. Isso indica que os depósitos de CrN possuem uma difusão mais favorável em relação ao TiN provavelmente devido a presença de Cr no aço H13 da ordem de 5%, resultando em uma maior interdifusão entre os elementos presentes no substrato e na camada, podendo justificar o melhor comportamento do filme, o que é abordado por D’Haen et al⁽⁷²⁾ e Podgornik⁽⁷³⁾.

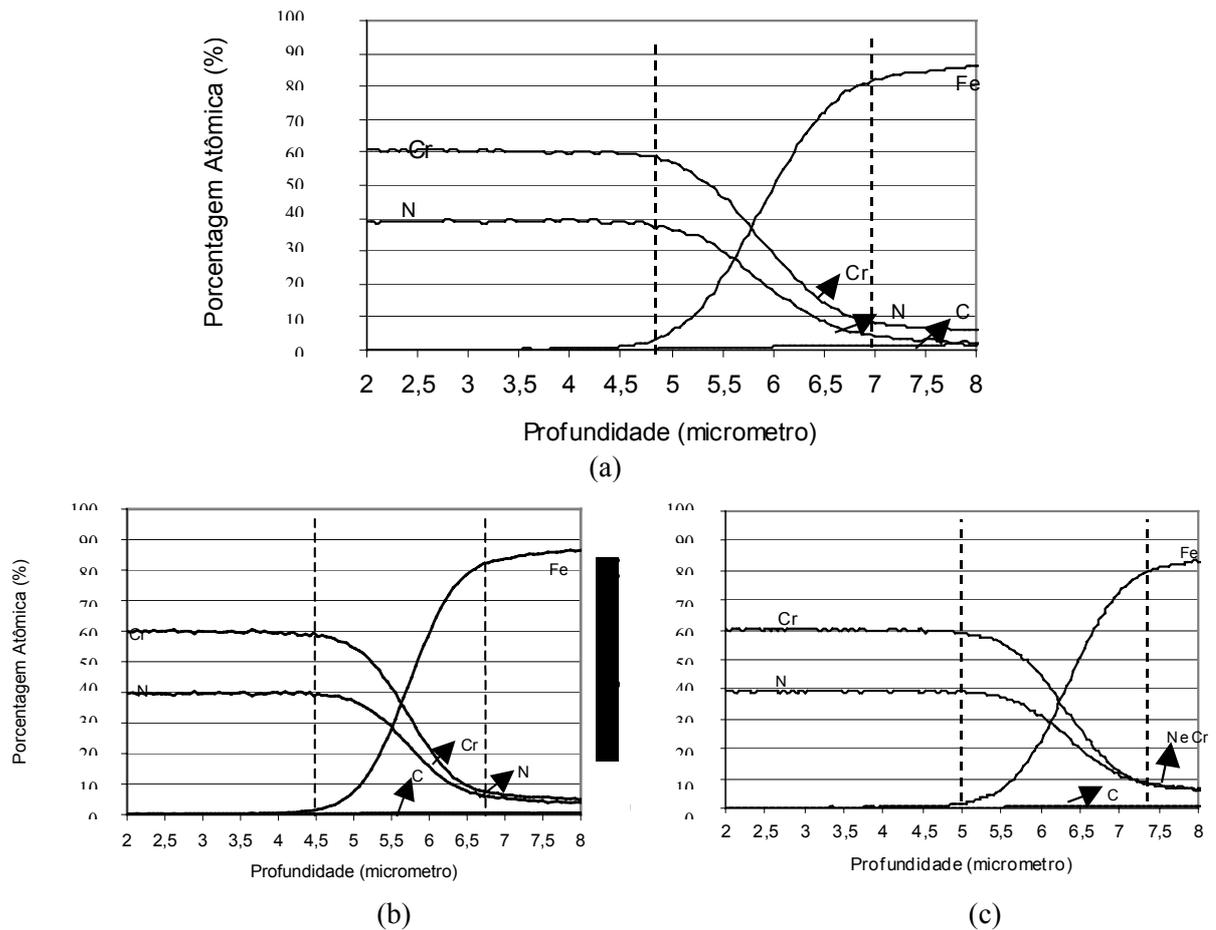
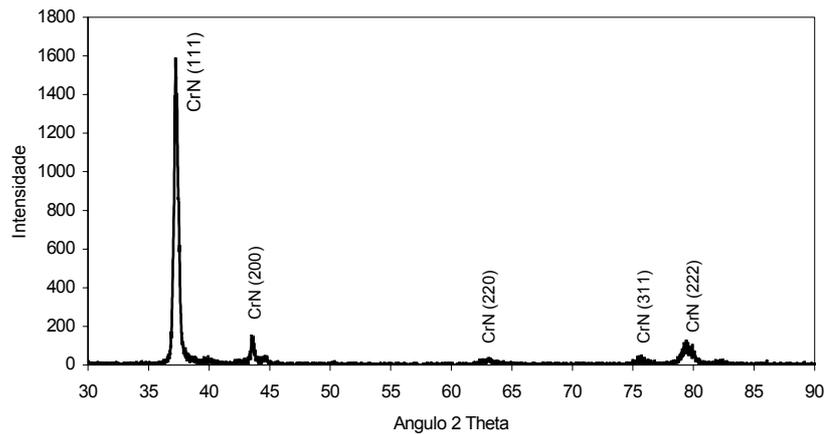


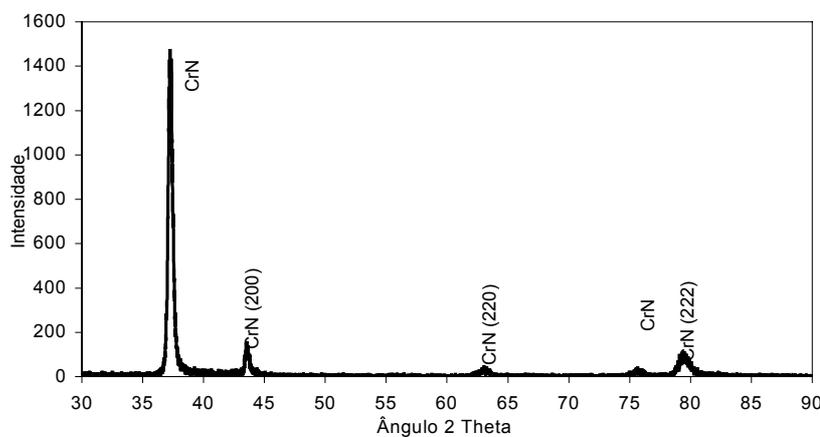
Fig. 131 – Perfil de composição do substrato sem nitretação (a), nitretado em 450°C/2 hrs. (b) e 550°C/3 hrs. (c), depositado com CrN. Interface difusiva da superior a 2 μm de espessura.

Também pode ser observado que o perfil de composição química mostra que, para os filmes de CrN, a composição do filme não apresenta estequiometria balanceada, que é indicada pela mesma quantidade de átomos de cromo e nitrogênio, como é observado nos filmes de TiN. Para uma melhor discussão quanto a estequiometria do filme de CrN, foram realizadas difrações de raios X da camada depositada sobre um substrato sem nitretação e outro com nitretação em 550°C por três horas, mostrada na figura 132. Como pode ser observado, os picos de difração de raios X mostram os cinco picos de CrN correspondentes aos ângulos 2θ de 37,569° para o plano (111), 43,774° para o plano (200), 63,597° para o plano (220), 76,226° para o plano (311) e 80,186° para o plano (222).

Estes resultados mostram que efetivamente o depósito consiste de CrN, com orientação preferencial de crescimento no plano (111). Além disso, se pode observar que não há deslocamento dos picos de difração do nitreto de cromo depositado em substrato sem nitretação em relação ao depósito de CrN em substrato nitretado em 550°C por três horas. Isso elimina a possibilidade da presença de solução sólida no reticulado cúbico do CrN, o que poderia ser sugerido pelos resultados de GDOS que mostram à princípio, maior quantidade atômica de cromo em relação ao N.



(a)



(b)

Fig. 132 – Espectro de difração de raios X dos depósitos de CrN sobre um substrato sem nitretação (a) e nitretado em 550°C por 3 horas (b).

Os resultados dos perfis de composição química dos substratos nitretados sem a realização do polimento e polidos antes da deposição, não apresentaram diferenças perceptíveis, não sendo possível avaliar por esta técnica o efeito do polimento sobre o perfil de composição química das amostras. Neste caso, o efeito do polimento na alteração dos compostos superficiais presentes foi aliado efetivamente pelo emprego da técnica de difração de raios X conforme observado nas figuras 50, 51 e 52, onde fica caracterizada a eliminação dos picos de nitretos ϵ e γ' com a realização do polimento mecânico antes da deposição.

5.3.2 – Adesão dos Filmes Frente às Condições de Nitretação e Polimento do Substrato

Tanto a avaliação da adesão dos filmes via ensaios de indentação HRC como o teste de risco, mostram ganhos significativos com o aumento da temperatura e dos tempos de nitretação.

Os ensaios de indentação HRC mostram uma redução das áreas delaminadas a partir da nitretação em 450°C por uma hora. Com a nitretação na temperatura de 350°C, não foram observados ganhos em termos de uma redução das áreas delaminadas em função da indentação HRC o que indica que com esta temperatura não se promove uma nitretação que venha a ser efetiva no sentido de aumentar o desempenho dos filmes.

Com a condição de nitretação de 450°C e tempo de 2 horas, observou-se não somente uma redução significativa do número de áreas delaminadas, como também do tamanho destas. Além disso, é observado que em algumas regiões aparentemente delaminadas, a ruptura ocorreu dentro do filme e não na interface como pode ser observado na figura 66, indicando que a interface apresenta uma resistência superior à resistência de ruptura do próprio filme.

Também foi constatado que o ensaio de dureza HRC, no aço AISI H13 temperado e revenido nestes níveis de dureza (44 – 46 HRC) e nitretados a partir de 450°C, gera trincas nas adjacências da indentação. Além disso, a configuração destas trincas se apresenta igual à observada quanto o ensaio é realizado nas amostras de mesma condição de nitretação e depositadas com os filmes de TiN e CrN, como mostra a figura 133.

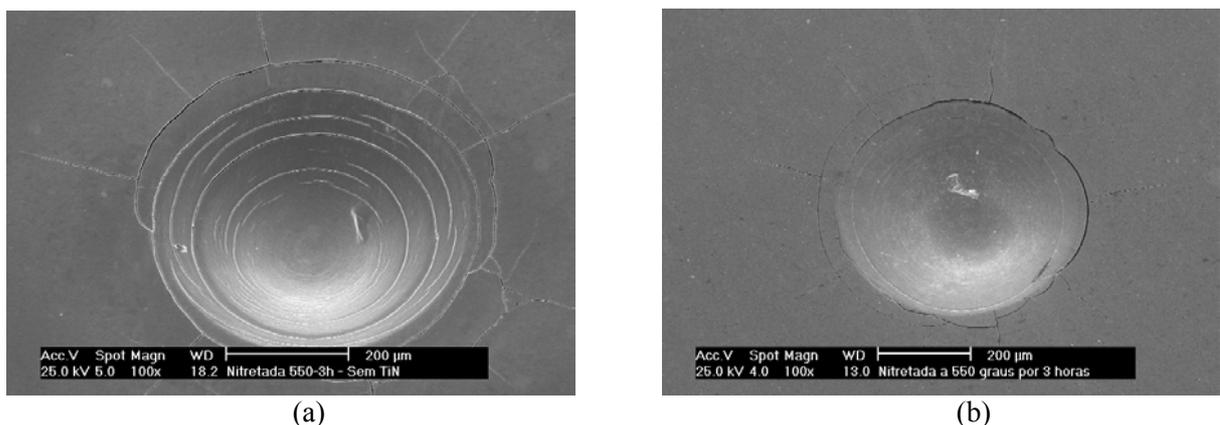


Fig. 133 – Caracterização da ocorrência de trincas do substrato com o ensaio de indentação HRC mesmo antes da deposição de filme (a) e após a deposição do filme, no caso de TiN (b) caracterizando a mesma configuração de trincas.

O fato de que há o surgimento de fissuras no substrato, como consequência da indentação HRC, com uma configuração semelhante àquela observada nos filmes depositados sem a ocorrência de delaminação, indica, ainda que qualitativamente, ganhos de adesão da interface. A figura 134 mostra uma região com um ponto triplo de encontro de trincas onde ainda

assim não houve delaminação dos filmes de TiN e CrN, para a condição de nitretação de 550°C por duas horas.

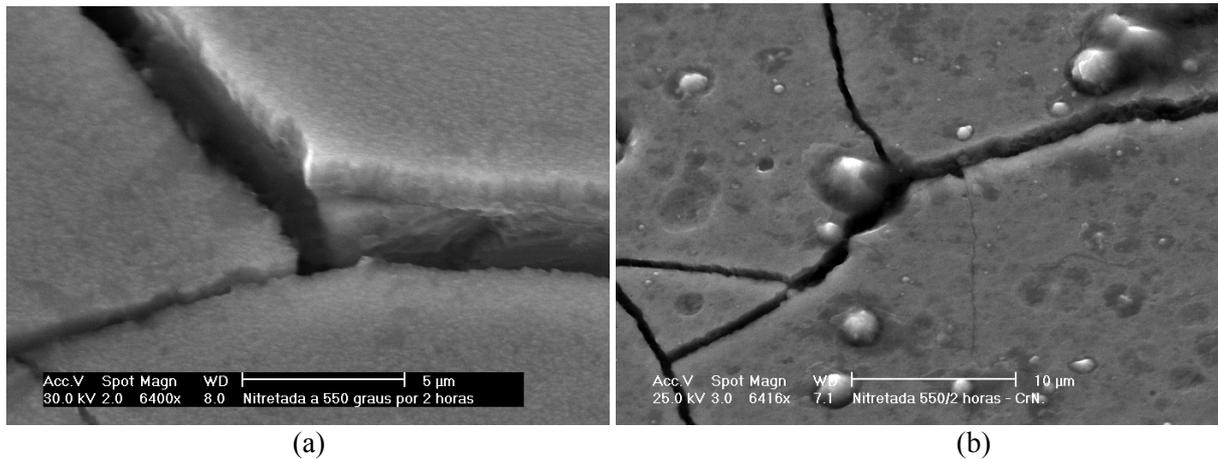


Fig. 134 – Caracterização do encontro de trincas do substrato nitretado em 550°C por duas horas, não tendo ocorrido delaminação dos filmes de TiN (a) e CrN (b).

A análise dos riscos em microscopia eletrônica de varredura mostra que, partindo da condição menos severa de nitretação (350°C/1 hora), até o tratamento em 450°C por 2 horas, houve a ocorrência de trincas laterais ao risco, iniciadas em cargas menores daquelas que levaram a ruptura final do filme, no entanto já expondo o substrato, como mostra a figura 135a. Cabe ressaltar que segundo o critério utilizado, a exposição do substrato caracteriza a carga crítica e a falha do filme. Já com a condição de nitretação de 450°C por 3 horas, observa-se uma mudança de mecanismo, com a ocorrência de trincas laterais com delaminação e exposição do substrato apenas com cargas maiores e mais próximas da carga que leva a ruptura total do filme, sendo que antes desta ruptura há a ocorrência de trincas no interior do risco, perpendiculares ao seu sentido e sem delaminação e exposição do substrato, até que finalmente ocorra a ruptura final no interior do risco.

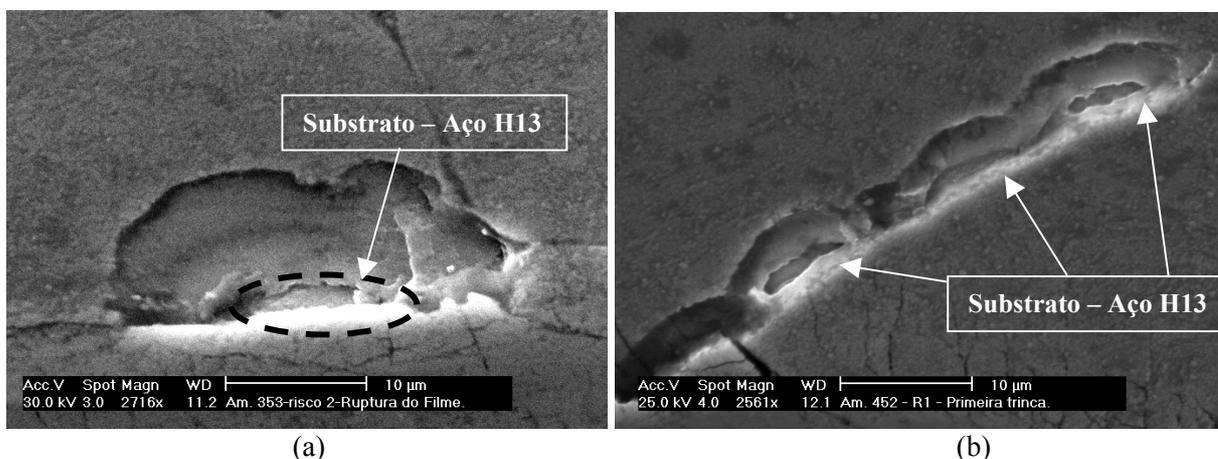


Fig. 135 – Caracterização da primeira delaminação do filme de TiN com exposição do substrato no ensaio do risco. Em (a) com o substrato nitretado em 350°C por três horas e em (b) nitretado em 450°C por duas horas.

Na região de ocorrência destes riscos, não ocorrem mais as trincas laterais. Com as nitretações em 550°C, não se observa a ocorrência de trincas laterais com delaminação, mesmo ao final do risco onde a carga normal é máxima. Nestes casos a primeira exposição do substrato ocorre no interior do risco e com cargas superiores em relação às condições de nitretação menos severas.

O comportamento geral dos filmes, discutido acima, foi o mesmo tanto para o filme de TiN como para o filme de CrN. No entanto foi observada uma diferença em relação ao modo de falha dos diferentes filmes que, com certeza, está relacionada à forma de crescimento destes. A figura 136 mostra em (a) a trinca do filme de TiN, com características de crescimento colunar perpendicular a superfície depositada. Já o filme de CrN apresenta características de crescimento não colunar e paralelo à superfície depositada. Isso justifica a diferença entre morfologia da falha do filme tanto no ensaio estático de indentação HRC como no ensaio dinâmico de riscamento.

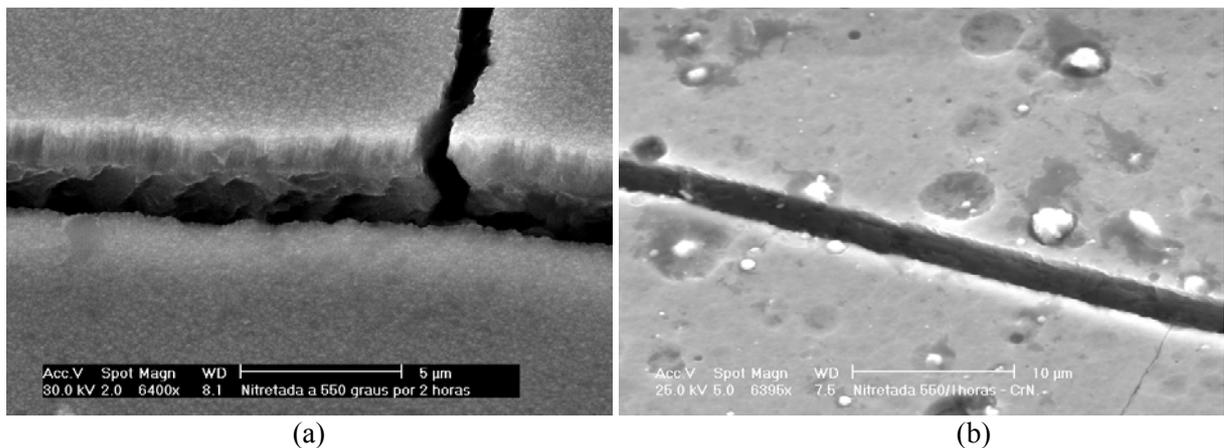


Fig. 136 – Caracterização da diferença de crescimento entre os filmes de TiN (a) e CrN (b).

Como consequência desta diferença, a falha dos filmes se apresenta distinta, apesar de manter o mesmo comportamento frente às diferentes condições de nitretação como pode ser observado na figura 137 abaixo.

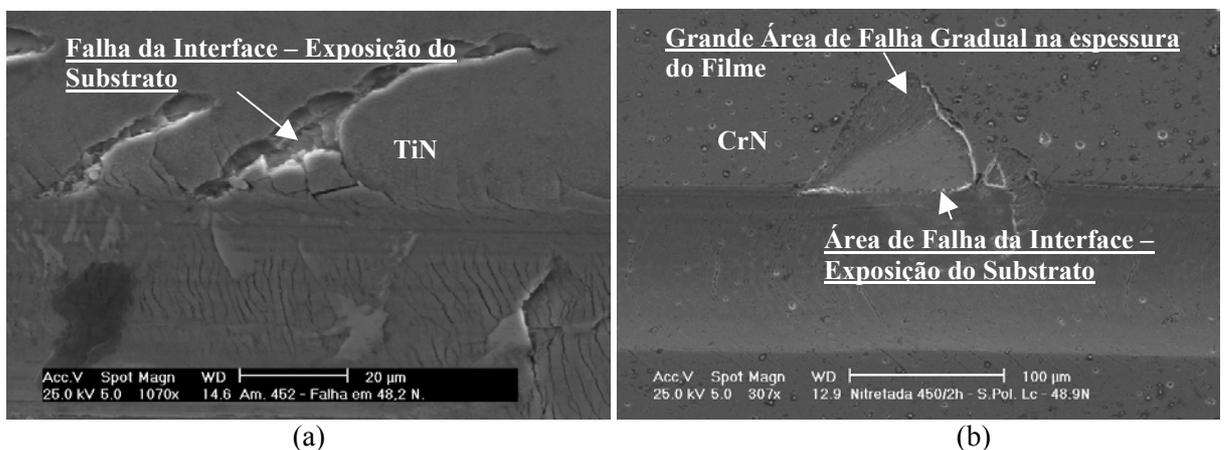


Fig. 137 – Caracterização dos diferentes modos de falha entre os filmes de TiN (a) e CrN (b).

No caso do filme de TiN, a falha ocorre de modo a destacar o filme do substrato, enquanto que o filme de CrN produz uma região com um gradiente de falha na interface, seguindo de uma falha ao longo da espessura do filme até sair da região com descontinuidade do filme.

O aumento das cargas críticas, considerando o critério de primeira delaminação com exposição do substrato, bem como a mudança no mecanismo de falha do filme nas condições mais severas de nitretação mostra tanto um efeito de ganho de adesão dos filmes depositados como também um efeito de aumento de capacidade de carga dos substratos nitretados, corroborando os resultados qualitativos dos ensaios de indentação Rockwell C. A figura 138 mostra a evolução das cargas críticas para os filmes de TiN e CrN para as diferentes condições de nitretação.

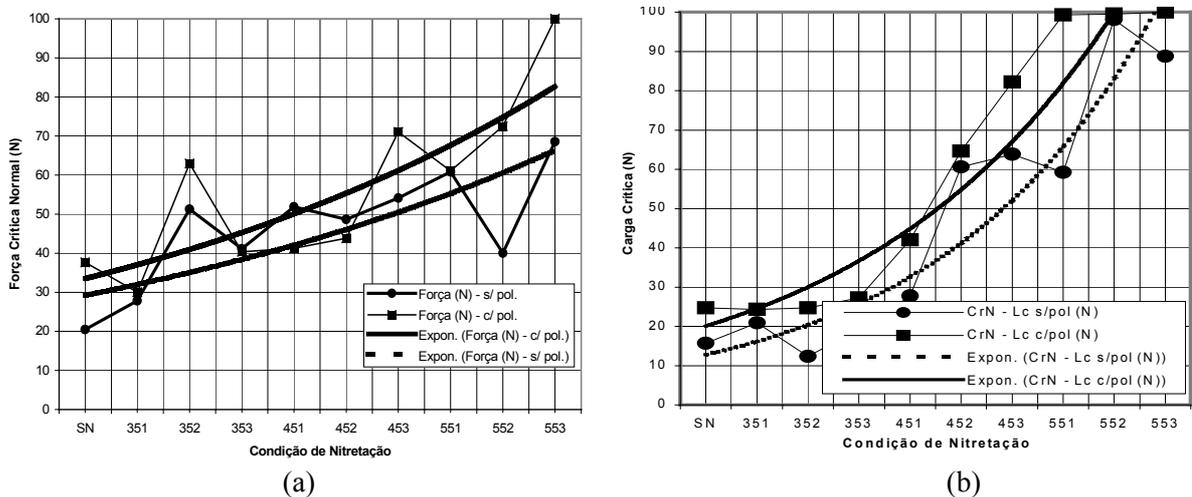


Fig. 138 – Variação da carga crítica do teste de riscamento em função da condição de nitretação do substrato para os depósitos de TiN (a) e CrN (b).

O teste do risco não avalia isoladamente a adesão de filmes finos depositados sobre substratos metálicos. O efeito da capacidade de sustentação de carga do substrato afeta significativamente a carga crítica medida no ensaio. Assim, a ruptura do revestimento, durante o teste do risco, pode ser causada pela falha de adesão do filme, bem como pelo colapso mecânico do substrato. Contudo, o efeito da adesão pode ser isoladamente observado se for considerada uma mesma condição de nitretação, tomando-se a respectiva carga crítica para substratos polidos e não polidos antes da deposição. Desta forma, pela figura 138, pode-se observar que o polimento, efetivamente, aumentou a aderência dos revestimentos.

Pode-se discutir que os ganhos de comportamento do filme com a nitretação a plasma e com a realização de polimento mecânico antes da deposição estão relacionados a três efeitos. O primeiro deles sob o ponto de vista do aumento da capacidade de carga favorecida com

as diferentes condições de nitretação. A análise de tensões de Hertz, apresentada por Hutchings⁽⁴⁷⁾, indica que as tensões que se desenvolvem quando duas superfícies entram em contato promovem o desenvolvimento de tensões cisalhantes sub-superficiais, cuja intensidade e exata posição é ditada pelas condições de contato (pela própria pressão, bem como pela natureza dos materiais em contato). Existe um ponto que representa a tensão cisalhante máxima e é neste que se o critério de escoamento for satisfeito (para que ocorra o escoamento plástico neste ponto, a tensão de cisalhamento deverá ter um valor superior ao valor da tensão de escoamento local) será iniciada a deformação plástica do substrato (escoamento). Com o decorrer do processo, esta área de escoamento plástico irá atingir a superfície levando à flexão e à fratura do revestimento. Assim, o aumento de dureza (aumento da resistência) do substrato, obtido pela nitretação a plasma, impede que o critério de escoamento seja satisfeito, garantindo um aumento da capacidade de sustentação de carga do substrato ao revestimento duro seja de TiN ou de CrN. Inclusive, para a condição de nitretação a plasma de 550°C por 3h, o revestimento de TiN não apresentou falha (de acordo com o critério de falha adotado por esta investigação) mesmo após a aplicação da carga máxima do equipamento que era de 100 N bem como também o filme de CrN sobre o substrato nitretado na temperatura de 550° para os três tempos experimentados a partir de uma hora.

O segundo aspecto seria o efeito da ocorrência de uma interação química entre o Ti intermediário e os oxi-nitretos e nitretos do substrato nitretado, o que favoreceria uma interdifusão na interface favorecendo as ligações químicas desta, resultando em ganhos de adesão do filme depositado sendo este aspecto amplamente abordado na literatura e, principalmente, por D'Haen et al⁽⁷²⁾ e Podgornik⁽⁷³⁾. No caso do CrN, esta interação química seria favorecida pela presença de Cr na composição química do aços AISI H13.

O terceiro efeito que pode ser apontado é a respeito da influência da camada de compostos. Ainda que as condições de nitretação tenham sido estabelecidas (uso de um gás com pobre conteúdo de nitrogênio) de forma a evitar a formação de uma camada de compostos, a difração de raios X mostrou que esta efetivamente existiu nas condições de nitretação mais efetivas, conforme mostram as figuras 50, 51 e 52. Este efeito está relacionado à decomposição da camada de composto com formação da “black-layer” discutido amplamente por vários autores^(68, 71, 73, 74, 77, 79, 80). Sob este ponto de vista, a realização de polimento mecânico antes da deposição, garantiu a remoção desta camada de nitretos de ferro $Fe_{2-3}N$ (ϵ) e Fe_4N (γ'), tendo sido sua presença comprovada pela difração de raios X, assim como também sua remoção com o polimento.

Além disso, conforme mostrado anteriormente, o processo de polimento dos substratos nitretados antes da deposição levou a uma redução significativa da rugosidade, principalmente para as condições de nitretação mais severas que resultam em seu aumento. Como pode ser observado na figura 136, para todas as condições de nitretação, o polimento e a conseqüente redução da rugosidade, apresentou um efeito de aumentar a carga crítica para a falha do filme, apesar de que os mecanismos de adesão são, segundo Weiss⁽⁵⁶⁾, afetados positivamente com um aumento de rugosidade devido basicamente a três fatores: (i) O aumento de rugosidade aumenta a área superficial de contato em que qualquer ligação, seja ela física ou química é mais efetiva; (ii) aumento do coeficiente de fricção entre o filme depositado e o substrato e (iii) pelas forças de travamento mecânico que esta rugosidade propicia. Isso indica que o efeito de ganhos das cargas críticas para a falha do filme está efetivamente relacionado a outros efeitos e não a queda da rugosidade superficial.

Além disso, a redução da rugosidade com a realização do polimento, conforme já discutida anteriormente, resulta em um efeito de reduzir os vales e picos da superfície do filme, resultando em menor resistência do penetrador no ensaio do risco levando há uma redução da força tangencial no ensaio e a uma interpretação de maior carga crítica para a falha do filme.

Observa-se que efetivamente há um aumento da carga crítica e do comportamento do filme tanto com as condições de nitretação mais severas como com a realização do polimento mecânico do substrato após nitretação e antes da deposição.

5.3.3 – Comportamento das Tensões Residuais do Filme e do Substrato Frente às Condições de Nitretação

Como pode ser observado, o comportamento das tensões residuais tanto para o filme de TiN como para o filme de CrN foi o mesmo, ou seja, se observa que as tensões do substrato diminuem significativamente após a deposição do filme tanto na amostra somente temperada e revenida como nos substratos nitretados nas duas condições avaliadas. A queda das tensões residuais no substrato após deposição é mais significativa para as amostras nitretadas em relação à amostra somente temperada e revenida.

Outro aspecto importante diz respeito às tensões residuais nos filmes. Apesar destas tensões serem menores para o filme de CrN, como pode ser observado na figura 139, não há indicações de que os filmes depositados sobre substratos nitretados apresentem menores níveis de tensões, o que poderia justificar um melhor comportamento do filme com a nitretação do substrato. Isso considerando que uma das causas de falha dos filmes está relacionada a tensões residuais compressivas muito elevadas, conforme mostra a figura 31 no último caso

de falha de filmes depositados. Os resultados indicam não haver influência das tensões residuais do substrato nas tensões residuais dos filmes depositados.

Além disso, ao contrário do que afirma Shengli Ma et al⁽⁸⁶⁾, não foi constatada perda de adesão com o elevado nível de tensões residuais do substrato nitretado em 450°C por duas horas, onde os valores de tensões residuais chegaram a valores acima de 1.600 MPa compressivas, mas sim um crescimento contínuo das cargas críticas com o aumento da severidade de nitretação. Segundo Shengli, elevados níveis de tensões residuais na camada nitretada seriam prejudiciais para a adesão do filme de TiN, apesar de proporcionar um aumento da capacidade de carga.

Os resultados apresentados mostram ganhos de adesão mesmo com as tensões residuais elevadas do substrato nitretado, mostrando ainda um decréscimo destas tensões após a deposição dos filmes.

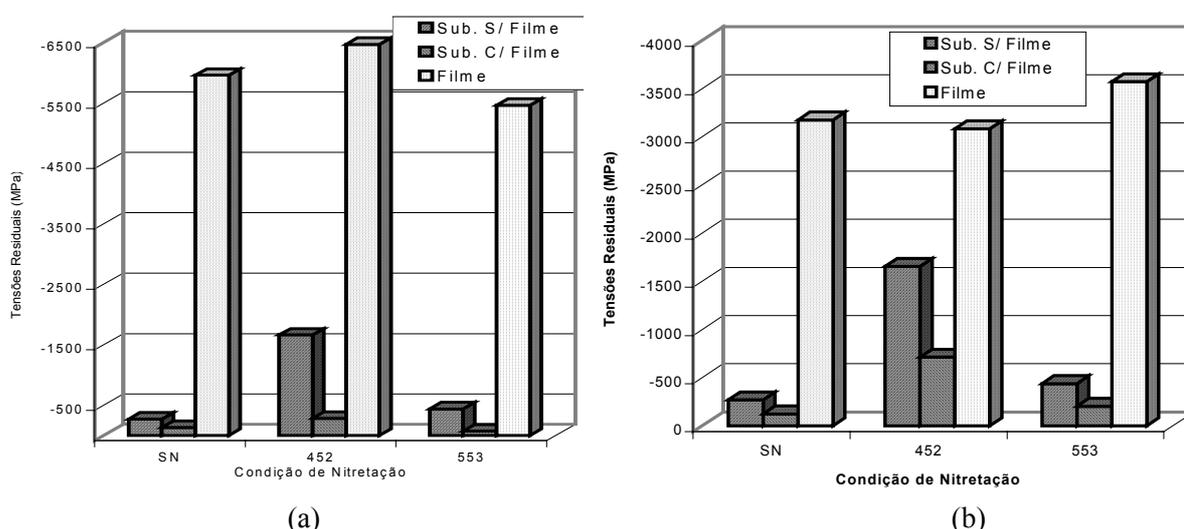


Fig. 139 – Comportamento das tensões residuais do substrato e do filme sem nitretação e em duas condições de nitretação. Em (a) para o depósito de TiN e em (b) para o depósito de CrN.

A queda significativa das tensões residuais do substrato nitretado após a deposição deve estar associado a mecanismos de envelhecimento de precipitados coerentes, além de um possível decréscimo de átomos de nitrogênio em solução sólida na camada de difusão, o que pode indicar uma interação ou interdifusão entre o depósito e o substrato com nitrogênio difundido, conforme é proposto por autores como D’Haen et al⁽⁷²⁾ e Podgornik⁽⁷³⁾ já abordado anteriormente.

5.3.4 - Comportamento do Tratamento “DUPLEX” Frente ao Ensaio de Fadiga Térmica

Com o número de ciclos térmicos empregado, que foi de 1605 ciclos, não foram observadas trincas de fadiga térmica, inviabilizando o emprego da metodologia de Faccoli et

all⁽⁷⁸⁾, descrita no capítulo 3 – metodologia. O número de ciclos foi limitado pela acelerada dissolução da amostra revestida com TiN e condição de nitretação de 450°C por duas horas, mostrada na figura 82. Apesar do emprego de geometria cilíndrica nos experimentos, conforme utilizado por Yucong⁽¹³⁾ e Yu⁽³¹⁾, com o número de ciclos em que houve perda significativa de material por dissolução pelo alumínio, não foram observadas trincas de fadiga térmica. Esta geometria simples não restringe a deformação, diminuindo a susceptibilidade a trincas por fadiga térmica. Como pode ser observada, a corrosão pelo alumínio líquido com 1605 ciclos já apresentava proporções significativas de perda de material do corpo de prova. A figura 140 mostra os quatro corpos de prova ensaiados, mostrando os diferentes graus de corrosão apresentados após 1605 ciclos.

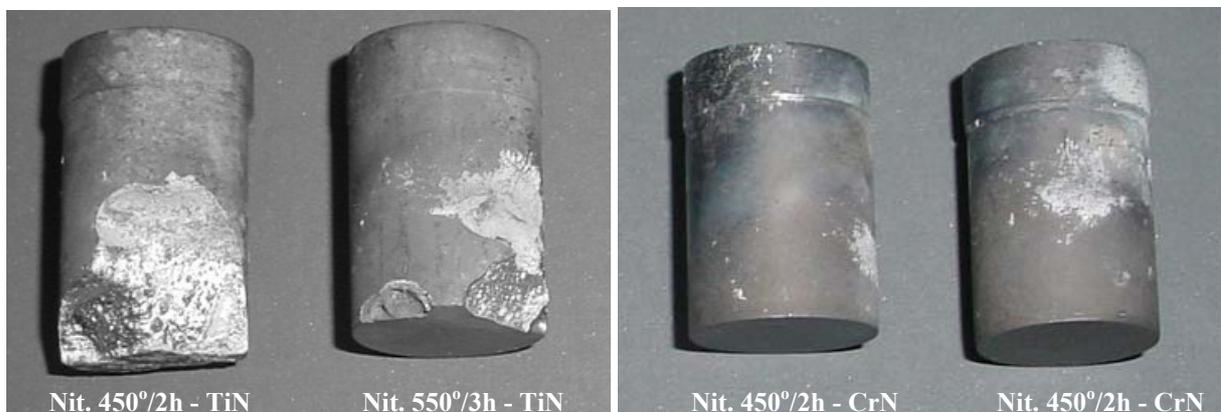


Fig. 140 – Caracterização das amostras revestidas com TiN e CrN nas diferentes condições de nitretação após 1605 ciclos térmicos de ensaio em banho de liga de alumínio SAE 306.

A análise macroscópica das amostras depositadas com TiN indica uma menor perda de material para o tratamento “duplex” com a nitretação realizada em 550°C por três horas. Considerando que as condições de ensaios são exatamente iguais, uma vez que as amostras foram ensaiadas simultaneamente, a menor perda de material indica que o mecanismo de corrosão foi retardado em comparação a amostra de maior perda de material. Isso indica um melhor comportamento da camada “duplex” com a nitretação realizada em 550°C por três horas. O desempenho do filme de TiN foi otimizado com a nitretação em maior temperatura e tempo, retardando a falha do filme e o início do processo de corrosão pelo alumínio líquido. Este resultado corrobora os resultados de indentação HRC e de “scratch test”, que indicaram melhores comportamentos do filme com nitretações em maiores temperaturas e tempos.

Com relação aos dois filmes depositados, se observa que os corpos de prova depositados com CrN não apresentaram corrosão macroscópica significativa com este número de ciclos. Nestas amostras somente foram observados pontos localizados de falha do filme de CrN com início do mecanismo de corrosão indicando um comportamento significativamente superior do nitreto de cromo com relação ao nitreto de titânio.

O melhor comportamento do CrN está relacionado a fatores como a maior temperatura de oxidação deste nitreto com relação ao nitreto de titânio. Segundo Wang⁽¹³⁾, a temperatura de oxidação do TiN está entre 502 e 602°C, enquanto que o CrN oxida a partir de temperaturas da ordem de 702°C. Malm e Tidlund⁽²²⁾ colocam que a temperatura na interface de contato entre o alumínio injetado e a matriz atinge temperaturas da ordem de 560°C para uma temperatura de regime desta matriz da ordem de 300°C e temperaturas do metal líquido injetado da ordem de 675°C. O regime de trabalho da matriz com os componentes testados operaram em uma temperatura de regime da ordem de 220°C, com o metal sendo injetado em temperaturas da ordem de 690°C.

Utilizando alguns cálculos simples de transferência de calor com a equação abaixo, considerando algumas simplificações, tais como a desconsideração ausência do filme de 4 µm na interface matriz/metal injetado e também a inexistência de resistência na interface, considerando que o metal é injetado a elevadas pressões favorecendo um bom contato na interface, pode-se calcular a temperatura da interface. A tabela XII mostra os dados empregados para o alumínio líquido e para o aço nos cálculos da temperatura da interface.

$$\frac{T_s - T_o}{T_m - T_o} = \sqrt{k' \rho' C' p / k \rho C p}$$

Onde:

- T_s = Temperatura da Superfície (Interface) em K;
- T_o = Temperatura de regime da matriz em K;
- T_m = Temperatura do metal injetado (liga de alumínio) em K;
- k e k' = Condutividade térmica da matriz e do alumínio respectivamente em $W.m^{-1}.K^{-1}$;
- ρ e ρ' = Densidade da matriz e do alumínio respectivamente em $Kg.m^{-3}$;
- C_p e C'_p = Calor específico da matriz e do alumínio respectivamente em $J.Kg^{-1}.K^{-1}$;

Tabela XII – Dados empregados no cálculo da temperatura da interface matriz/metal injetado⁽⁸⁷⁾.

Condutividade térmica da Matriz (k)=	28,7
Condutividade térmica do Al (k')=	96,2
Densidade da Matriz (Ro)=	7620
Densidade do metal fud. (Ro')=	2710
Calor Específico da Matriz (Cp)=	1160
Calor Específico do metal (Cp')=	963
Temperatura do Metal (Tm)=	963
Temperatura de Regime da Mat. (To)=	493
Calor latente de Fusão do Metal (Hf)=	389000

Os valores das equações envolvidas estão plotados no gráfico da figura 139 abaixo:

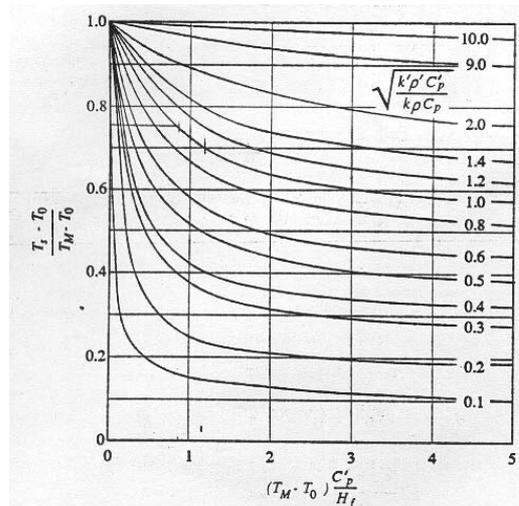


Fig. 141 – Temperaturas relativas da interface metal molde para um resfriamento unidirecional sem resistência na interface⁽⁸⁷⁾.

Calculando-se o valor das abscissas do gráfico acima se tem:

$$(T_m - T_0) \cdot \frac{C_p}{H_f} = 1,16$$

Calculando-se o valor da curva plotada no gráfico, tem-se:

$$\sqrt{k' \rho' C_p} \div k \rho C_p = 0,994 \approx 1$$

Utilizando-se a curva com o valor igual a 1, se obtêm do gráfico da figura f1 que:

$$\frac{T_s - T_0}{T_m - T_0} = 0,76$$

$$T_s = \frac{0,76 \cdot (963 - 493)}{493}$$

$$T_s = 850,2K$$

$T_s = 577,2^\circ C$

Observa-se que a temperatura está dentro da faixa de temperatura de oxidação do TiN citada por Wang⁽¹³⁾, e abaixo da temperatura de oxidação do CrN indicada pelo mesmo autor. Sendo assim, mesmo havendo ciclagem térmica, a temperatura superficial atinge temperaturas que favorecem a oxidação e a degradação do filme de TiN.

Outros aspectos que podem justificar o melhor comportamento do filme de CrN estão relacionados a maior espessura do filme de CrN, as menores tensões residuais e também ao menor coeficiente de expansão térmica. O filme de TiN é depositado com espessuras da ordem de 3 μm devido as elevadas tensões residuais que este tipo de filme desenvolve durante a deposição. Já o filme de CrN, é depositado com espessuras de 5 μm, com tensões residuais

significativamente menores como pode ser observado nas medições destas tensões, apresentadas nas figuras 83 para o depósito de TiN e na figura 115 para o depósito de CrN. Estas menores tensões residuais do filme de CrN (compressivas) também podem justificar o melhor comportamento do filme, favorecendo maior estabilidade do filme e da interface frente aos ciclos térmicos considerando os diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos. O coeficiente de expansão térmica do TiN é de $9,35 \times 10^{-6}$ m/m entre 20 e 1000°C enquanto que do CrN é de $2,5 \times 10^{-6}$ m/m entre 20 e 700°C, ou seja, 3,74 vezes menor, o que também propicia uma menor variação dimensional e maior estabilidade do filme e da interface frente aos ciclos térmicos.

A análise metalográfica das regiões da falha do filme para o caso do depósito de TiN, indica uma mudança do modo de falha do filme para as duas condições de nitretação ensaiadas. Com pode ser observado na figura 142a, na condição de nitretação de 450°C por duas horas, a qual apresentou uma maior perda de material por corrosão, as trincas do filme se apresentam no sentido ortogonal à superfície depositada, passando por toda a espessura do filme expondo conseqüentemente o substrato. Já na condição de nitretação de 550°C por três horas, as trincas do filme são no sentido de paralelo à superfície depositada e no meio do filme o que corrobora para um aumento da vida do revestimento.

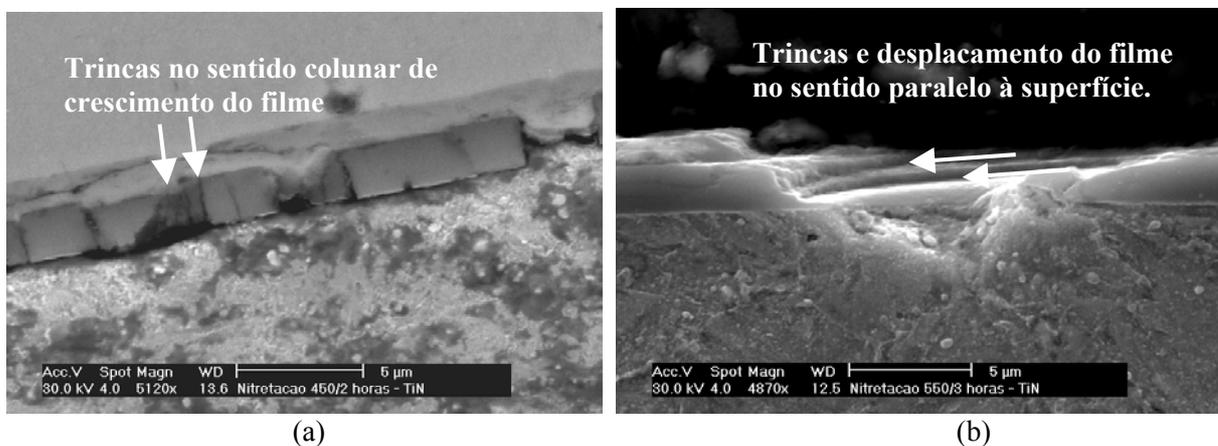


Fig. 142 – Falhas do filme de TiN pela ocorrência de trincas para os corpos de prova nitretados em 450°C por duas horas (a) e 550°C por três horas (b).

O filme de nitreto de cromo não apresentou, em nenhum dos casos, trincas ortogonais como observado na figura 142a e observado no depósito de TiN. Todas as falhas do filme de deram por trincas do filme paralelas à superfície do substrato e na maioria dos casos no interior do filme e não na interface.

A continuidade do processo de falha do filme de CrN, que os indícios apontam para um mecanismo de deslocamento progressivo do filme, acaba por deslocar por último na

interface e, somente nesta fase da falha, expondo o substrato ao alumínio líquido. A figura 143 mostra os pontos de falha do filme de CrN para as duas condições de nitretação.

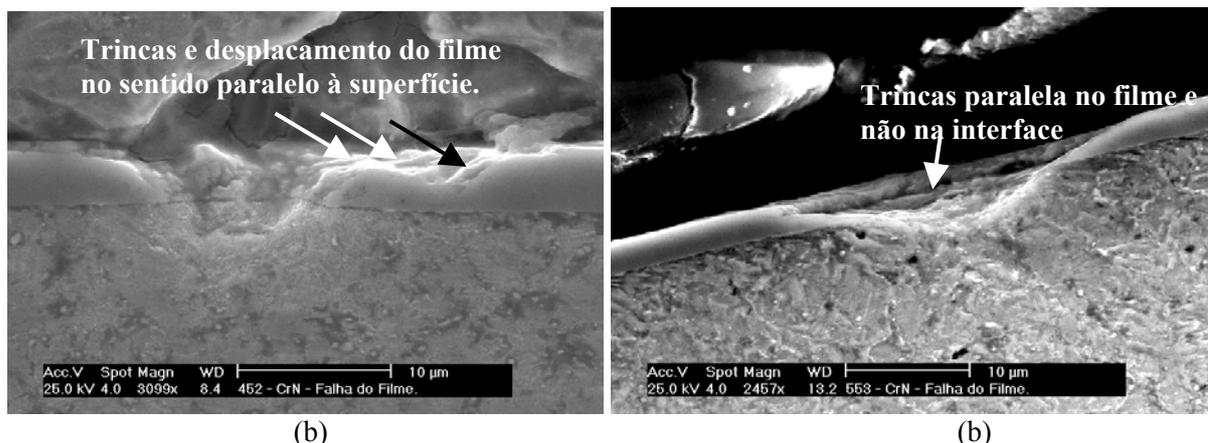


Fig. 143 – Falhas do filme de CrN pela ocorrência de trincas para os corpos de prova nitretados em 450°C por duas horas (a) e 550°C por três horas (b).

Este modo de falha do filme de CrN foi também observado nos ensaios de indentação HRC e de “scratch-test” como pode ser observado nas figuras 104 e 105 para o ensaio de indentação e 108 a 112 para o teste do risco, onde já foram observados indícios de falha paralela a superfície depositada.

O mecanismo de falha sendo por trincas do filme, como deslocamentos (falhas coesivas) do mesmo paralelos a superfície recoberta, atua no sentido de favorecer um aumento da vida do revestimento. A ocorrência de trincas ortogonais à espessura do filme e na direção colunar de crescimento do mesmo, como no caso de TiN, expõe rapidamente o substrato dando início a corrosão pelo alumínio, a qual acelera todo o processo de degradação do aço.

5.3.5 - Avaliações do Comportamento do Tratamento “DUPLEX” em Regime Industrial

O emprego dos tratamentos superficiais em regime industrial realizado mostra que, independentemente da nitretação prévia, o filme de nitreto de cromo (CrN) apresenta comportamento superior em relação ao filme de nitreto de titânio (TiN). Em 1150 injeções já foi observada a perda do depósito de TiN sobre o macho sem a nitretação prévia, enquanto que com a deposição de CrN, este número de injeções ainda não havia deteriorado a camada. O comportamento superior do CrN também pode ser observado em 4167 injeções, onde a deterioração do revestimento de CrN atinge uma área significativamente menor em relação ao depósito de TiN. Este resultado efetivamente comprova a superioridade do nitreto de cromo em relação ao nitreto de TiN.

O melhor comportamento do CrN se justifica pelos aspectos já discutidos anteriormente, como a maior temperatura de oxidação do CrN em relação ao TiN, menor desenvolvimen-

to de tensões residuais compressivas do filme possibilitando deposições de maiores espessuras além do menor coeficiente de expansão térmica

Com relação ao emprego da nitretação prévia do componente para posterior deposição dos filmes, ou seja, o emprego do tratamento “duplex”, observa-se que tanto para o revestimento de nitreto de titânio como para o nitreto de cromo, o desempenho vem se mostrando superior quanto o componente passa pela nitretação, seguido do polimento mecânico e recobrimento com os filmes.

As figuras 126 e 127 mostram o comportamento dos tratamentos superficiais em regime industrial após 1150 injeções, enquanto que as figuras 128 e 129 caracterizam após 4167 injeções. O melhor comportamento das camadas “duplex” fica evidenciado pela ausência de delaminação ou perda da camada com esta vida (número de injeções) dos componentes.

Estes resultados corroboram os resultados dos ensaios laboratoriais, onde sempre ficou evidente o melhor comportamento das camadas “duplex” com polimento mecânico antes da deposição, seja nos ensaios de indentação HRC seja nos ensaios de “scracth test” ou no ensaio de ciclagem térmica em banho de alumínio.

Assim como nos ensaios de ciclagem térmica em banho de alumínio, não foram observadas trincas de fadiga térmica em nenhum dos componentes com 4167 injeções, indicando que, nas regiões de maior sollicitação em termos de impacto, abrasão e temperatura que são as regiões frontais aos canais de injeção, a falha do depósito ocorre antes da formação das trincas de fadiga térmica, permitindo então, os mecanismos de corrosão pelo alumínio líquido.

5.3.6 – Efeito do Tratamento Duplex Sobre as Sollicitações da Interface

Algumas considerações quanto as sollicitações da superfície da matriz, ou da interface quanto depositada, pode ser feitas baseado nas propriedades de condutividade e expansão térmica da face de contato entre o alumínio e a matriz, levando em conta estas propriedades do aço, do filme de TiN e do filme de CrN. Considerando a condutividade térmica da superfície do aço AISI H13, que é de 28,7 W/m.K em 605°C, a expansão térmica de 12,4 µm/m.K em 540°C, a temperatura da face de contato entre o alumínio e a matriz é da ordem de 577°C conforme calculado no item 5.3.4 e a temperatura de regime da matriz, pode-se observar que a superfície da matriz esta sujeita a ciclos térmicos a partir da temperatura de regime, que é da ordem de 240°C, até a temperatura da face de contato alumínio/aço (577°C) em ciclos da ordem de 60 segundos.

Com a deposição do filme de TiN que tem uma condutividade térmica menor que o aço nas temperaturas em questão e de 23 W/m.K em 500°C, segundo Gatto e Iuliano⁽⁸⁸⁾, com

uma expansão térmica também menor, de $9,35 \mu\text{m}/\text{m.K}$, pode-se observar que a temperatura da superfície do aço (interface), será menor que sem o filme, gerando também uma menor expansão absoluta devido a esta menor temperatura como mostra qualitativamente a figura 144. A temperatura T_3 (144a) da interface é menor e T_1 , não somente por não estar em contato com o alumínio líquido, mas também pela menor condutividade térmica do filme de TiN. O mesmo comportamento é observado com a deposição do CrN, que possui uma maior espessura em relação ao TiN resultando em uma temperatura de interface ainda menor.

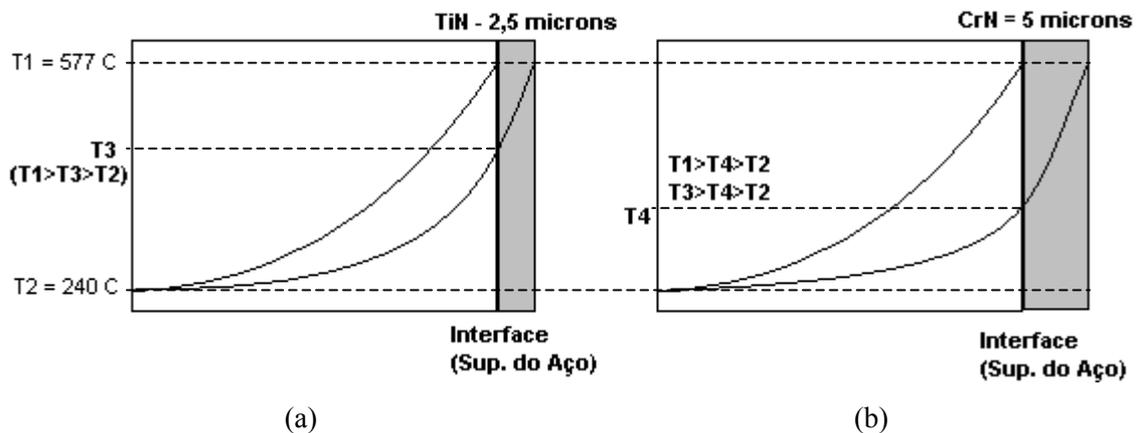


Fig. 144 – Comportamento qualitativo dos perfis de temperatura a partir da superfície da matriz com e sem a deposição dos filmes.

Este mesmo comportamento ocorre na etapa de aquecimento da matriz durante a injeção, fazendo com que a temperatura da interface também seja menor que T_1 , resultando em menores temperaturas efetivas da interface (superfície da matriz). Isso resulta em um menor ΔT da superfície da matriz (hora interface filme/matriz), o que sugere melhor comportamento em fadiga térmica.

Os efeitos deste comportamento sobre os esforços da interface podem ser discutidos considerando as temperaturas envolvidas na interface associadas aos coeficientes de expansão térmica, que são: para o aço $12,4 \mu\text{m}/\text{m.K}$, para o TiN $9,35 \mu\text{m}/\text{m.K}$ e para o CrN de $2,5 \mu\text{m}/\text{m.K}$.

Na figura 145, ϵ_1 é a deformação da superfície do aço sem o filme e o perfil qualitativo desta deformação a partir da superfície, que é função da temperatura de cada ponto e do respectivo coeficiente de expansão térmica. Já com o depósito de TiN, que possui um coeficiente de expansão térmica α menor que o aço ($9,35 \mu\text{m}/\text{m.K}$), a superfície apresentará uma deformação ϵ_2 menor que ϵ_1 , mesmo sendo atingida a mesma temperatura de 577°C . Na interface aço/TiN, a deformação do TiN será ϵ_3 , menor que ϵ_2 pois a temperatura é também menor. O aço apresentará uma deformação em função da temperatura, que é menor em rela-

ção a ausência do TiN, com mostrada na figura 144, o que resultara em uma deformação ϵ_4 menor que ϵ_1 porém maior que ϵ_3 , o que gera tensões na interface cuja intensidade é função de $\Delta\epsilon_{(3-4)}$. Já com o depósito de CrN, que tem o dobro da espessura e um coeficiente de expansão térmica menor, $2,5 \mu\text{m}/\text{m.K}$, a deformação da face de contato com o alumínio ϵ_5 é menor que ϵ_1 (aço) e ϵ_2 (TiN). Na interface aço/CrN, o filme apresentará uma deformação ϵ_6 , e como a temperatura é menor que a da face em contato com o alumínio, a deformação ϵ_7 do aço será menor que as deformações que o aço apresentava nas situações anteriores. Qualitativamente há a possibilidade de que o $\Delta\epsilon_{(6-7)}$, que determina as tensões da interface, seja ainda menor que no caso do depósito de TiN. Isso também pode justificar o melhor comportamento do filme de CrN.

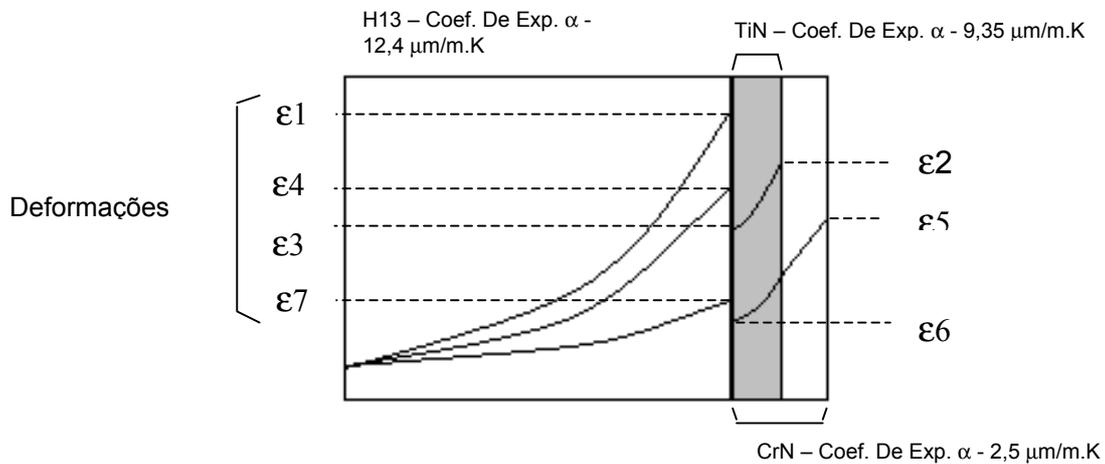


Fig. 145 – Comportamento qualitativo das deformações envolvidas na matriz e nos filmes depositados e sua influência no desempenho da interface.

A nitretação do substrato atua no sentido de aumentar a resistência da interface às tensões desenvolvidas em função das diferenças de deformações nas interfaces ($\Delta\epsilon$'s) frente às solicitações em serviço a que as matrizes e sua superfície estão sujeitas.

6 - CONCLUSÕES

A realização do presente trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- Efetivamente, a realização da nitretação do substrato aumenta as condições de adesão do filme, seja ele de TiN ou de CrN, comprovado qualitativamente pelos ensaios de indentação HRC e qualitativamente pelo teste do risco;
- As camadas nitretadas a plasma nas temperaturas de 450°C e 550°C com mistura gasosa de 5% de nitrogênio, apesar de não visível via análises metalográficas, desenvolvem uma camada de compostos com presença de $Fe_{2-3}N$ (ϵ) e Fe_4N (γ);
- A realização de um polimento mecânico após a nitretação, remove a fina camada de compostos formada nas temperaturas nitretação de 450 e 550°C, e resulta em aumento da carga crítica de falha do filme em relação à deposição sem o polimento, comportamento este observado tanto para o filme de TiN como para o filme de CrN;
- Considerando uma mesma condição de nitretação, em que os efeitos de sustentação de carga sobre o teste do risco são os mesmos, pode-se afirmar que o polimento realizado antes da deposição efetivamente atua no sentido de aumentar a adesão na interface entre o filme e o substrato, uma vez observado que, para todos os casos estudados, o polimento resultou em um aumento da carga crítica para falha do filme;
- A camada “duplex” em aços para trabalho à quente da classe AISI H13, com nitretações na temperatura de 350°C, apesar de não desenvolver camada de compostos, é pouco efetiva no que tange a ganhos significativos de adesão, tanto avaliados pelo ensaio de indentação HRC como no teste do risco, onde se observou pouco ganho em termos de carga crítica;
- Nos ensaios de fadiga térmica em banho de alumínio, as condições de nitretação mais severas (maior tempo e temperatura), apresentam melhores resistências à falha do filme, corroborando os ensaios de HRC e testes do risco realizados;
- O acompanhamento dos tratamentos superficiais em regime industrial, mostraram também ganhos em termos de aumento da severidade de nitretação (maior tempo e maior temperatura), além de também comprovar o melhor desempenho do filme de CrN frente ao filme de TiN.
- Efetivamente existe ganhos na utilização de camada “duplex” com relação à proteção contra o ataque pelo alumínio líquido, não tendo sido possível identificar correlações com a falha por fadiga térmica do substrato. A falha do filme ocorre com o surgimento de trincas de origem na fadiga térmica, expondo o substrato ao alumínio líquido, pre-

valecendo a partir disso os mecanismos de corrosão pelo alumínio e formação dos intermetálicos alumínio ferro.

- Não há efeito da etapa do polimento sobre as tensões residuais do substrato ou do filme, as quais poderiam justificar diferenças de comportamento no teste do risco.
- O polimento após nitretação resultou no decréscimo da rugosidade, o que diminui o efeito de ancoramento mecânico do filme além de diminuir a área superficial de contato entre o filme e o substrato. No entanto, o efeito do polimento foi, invariavelmente, o de aumentar a carga crítica no teste do risco, indicando melhores condições adesivas do filme sobre o substrato, sejam elas por eliminar a fina camada de compostos, o que efetivamente ocorre, ou por ativar a superfície favorecendo melhor interação química entre o filme e o substrato;
- Não foram observadas correlações entre a nitretação do substrato e suas tensões residuais com as tensões residuais dos filmes depositados, no sentido de diminuir as tensões do filme, o que poderia justificar um melhor comportamento em termos de adesão. No entanto, observou-se que as tensões residuais do substrato nitretado diminuem significativamente após a deposição do filme, mesmo sendo mantidos os níveis de tensões residuais dos filmes;
- O depósito de CrN propicia uma interface difusiva da ordem de duas vezes a interface do depósito de TiN, justificando o melhor comportamento no teste do risco;
- O filme de CrN tem comportamento superior ao filme de TiN, tanto nos ensaios de indentação HRC e testes do risco, como nos ensaios de fadiga térmica em banho de alumínio;
- O mecanismo de falha dos filmes de CrN e TiN são efetivamente diferentes. A falha do filme de nitreto de cromo ocorre paralelamente à espessura do filme, enquanto que no caso do nitreto de titânio, a falha ocorre ortogonalmente à espessura, favorecendo o surgimento de trincas ao longo desta espessura e expondo o substrato. Já na falha do CrN, ocorrem deslocamentos do filme, não necessariamente expondo o substrato, mantendo ainda a proteção do mesmo;

7 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar novos estudos nesta linha, com a utilização de filmes de TiAlN, os quais atualmente tem despertado interesse nestas aplicações, com bons resultados industriais;
- Estudar multicamadas sobre substratos nitretados para aplicações em matrizes de injeção de alumínio.
- Estudar a interface substrato/depósito, com e sem nitretação, em microscopia eletrônica de transmissão (MET), buscando identificar possíveis efeitos da camada nitretada sobre a característica da interface.
- Estudar efetivamente o efeito dos diferentes parâmetros de nitretação e deposição de filmes sobre os mecanismos de formação de trincas por fadiga térmica, buscando isolar os efeitos agressivos do alumínio líquido;
- Estudar nesta mesma linha, o comportamento das camadas “duplex” integradas (nitretação e deposição em mesma câmara);
- Estudar o comportamento de camadas “duplex” realizadas com nitretação gasosa, as quais possuem maiores profundidades, em termos de adesão e fadiga térmica;

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Bernardini, P. A. N. - Aços Ferramentas "Materiais para construção mecânica II -"Apostila da disciplina de EMC 5102-Materiais para Construção Mecânica II – Capítulo VII” - Curso de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.
- 2) Metals Handbook, Vol. 10, 9th edition, 1975, pag 500 – 507 – American Society of Metals.
- 3) Wendell, C. B. – Metal Treating – December – January, 1969, pág. 3 – 13.
- 4) Sullivan, J. W. – Metals Engineering Quarterly, February, 1973, pag.31 – 41, American Society of Metals.
- 5) Young, W. Why Die Castings Die Fail – Transactions of the Tenth International Die Casting Congress – 1979; pag. 1 – 8 Society of Die Casting Engineers.
- 6) Strohaecker, T. R.; Lopo, L. C.; Froehlich, A. R. – Análise de Falha em Matriz de Aço AISI H13 Fraturada em Serviço – Análise realizada para MONTTEK INDUSTRIA DE MATRIZES LTDA. Relatório Lamef 273/99 – 1999
- 7) Brooks, C. R. – Principles of the Heat Treatment of Plain carbon and low alloy steel – ASM International, december 1996.
- 8) Howes, A. A. M. – Heat Checking in Die Casting Dies – Die Casting Engineer, march – april – 1969 – pag. 12 – 16 – Society of Die Casting Engineers.
- 9) Young, W. – Die Casting die Failure and Its Prevention – Precision Metal, March 1979 pag. 28 – 31.
- 10) Street, A. C. – The Diecasting Book – Second edition – 1986 – Pag. 3
- 11) Knysak, R. - Máquina de Fundição sob Pressão e Fornos de Fundição – Fundição Sob Pressão – ABM – Associação Brasileira de Metais – pag. 38 – 1978

- 12) Doehler, H. H. – Die Casting – Chapter 1 – pág. 22 e 23 – McGraw-Hill Book Company, Inc. – 1951)
- 13) Wang, Yucong – A study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life – Surface and Coatings Technology – 94 –95 (1997) pag. 60 – 63
- 14) Metals Handbook – Vol 19 – Fatigue and Fracture ASM International – The Materials Information Society.
- 15) W. Boas and R. W. K. Honeycombe, The Deformation of Tin-Bronze Bearing Alloys by Heating and Cooling, Inst Met. J., Vol. 73 1946-1947 pag. 33 – 444.)
- 16) Gorbun'skii, G. F. – The Temperature of the Surface Layers of Dies. – Russian Castings Production, September, 1964, p 422.)
- 17) Glenn, E.; Taylor, T. A. – A Study of the Thermal Fatigue Behavior of Metals. – Of the Institute of Metals – 1959. Vol 88, P 449.
- 18) Benedyk, J. C.; Moracs, D. J.; Wallace, J. F. – Thermal Fatigue Behavior of Die Materials for Aluminum Die Casting. 6th SDCE International die casting congress – Cleveland, Ohio, November – 16 – 19 – 1970.
- 19) Lyon, R. N. – Liquid Metal Heat Transfer Coefficients – Transactions American Society of Mechanical Engineers, 1951, Vol 47 no 2, pag. 75.
- 20) Serebro, V. S. – Formation of Gaps Between die Casting and the metal mold – Russian Casting Production. Nov. 1965, p 504.
- 21) Goubin Li, Xiangzhi Li, Jianjun Wu – Study of the Thermal Fatigue Crack Initial Life of H13 and H21 Steels – Journal of materials Processing Technology. Elsevier Science S.A. . 1998 – pag 23 – 26.
- 22) Malm, S.; Tidlund, J. – Increased Life for Die Casting Dies – Transactions of the Tenth International Die Casting Congress, 1979, pag. 1-14 – Society of Die Casting Engineers.

- 23) Starling, C. M. D. and Branco J. R. T. – Thermal Fatigue of Hot Work tool Steel with Hard Coatings – Thin Solid Films, 308 – 309. 1997 – pág. 436-442.
- 24) Limatainen, L and Ranta-Eskila, A. – Die Cast Engeneear, 1991.
- 25) Eliasson, L.; Sandberg, O.; Berns, H., Nordberg, H.; Fleisher, H. J. (eds.) Proc. 2nd Int. Conf. Tooleng, Bochum, 1989, p. 3-14.
- 26) Metals Handbook – Corrosão – Ninth Edition – Vol. 13.
- 27) Metals Handbook, 8. Aufl. American Society for Metals,
- 28) Guiraldenq, P. – Diffusion Dans les Métaux – Techniques de l’Ingenieur, (M1) M55;
- 29) Traitments par Imersion en Bains Fondus– Techniques de l’Ingenieur, (m5) M1525-5;
- 30) Hairy, P.; Richard, M.- Tratamento Superficial Diminui a Colagem dos Pinos de Macho – Fundição e Serviços, no 79, jul. de 1999;
- 31) Shivpuri, R.; Rapp, R. A . - Effects of Molten Aluminum on H13 Dies And Coatings – Journal of Materials Engineering and Performance – ASM International – pag. 175 – 181 april 1995 – Volume 4 .
- 32) ASM – Metals Handbook – Metalography, Structures and Phase Diagrams – 8th Edition – pag. 260 e 264 - 1973.
- 33) C. Mitterer, F. Holler, F. Üstel and D. Heim – Application of hard coatings in aluminium die casting – soldering, erosion and thermal fatigue behavior – Surface Coatings Technology, Volume 125, Issues 1-3, March 2000, Pages 233-23.
- 34) ASM Handbook – Properties and Selection – Nonferrous alloys and Special Purpose Materials – Aluminum Foundry Products – pag 131.

- 35) Molinari, A.; Pellizzari, M.; Straffelini, G.; Pirovano, M. – Corrosion Behavior of a Surface-Treated AISI H11 Hot Work Tool Steel in Molten Aluminium Alloy-Surface and Coatigs Technology – 126 (2000) pag. 31-38)
- 36) Kunrath, A. O.; Froehlich, A. R.; Strohaecker, T. R. – Desenvolvimento de Tratamento Superficial DUPLEX para Matrizes de Injeção de Alumínio em Aço da Classe H13 – Trabalho apresentado no I Simpósio de Tratamentos Superficiais Para Ferramentas, novembro, 1999.
- 37) Manson, S. S. – Thermal Stress na Low-Cycle Fatigue, McGraw Hill, New York, 1996.
- 38) Spies, H. J.; Larisch, B.; Koeck, K. – Surface Engineering – 11 (1995) pag. 319 – 323.)
- 39) Bromark, M.; Larsson, M.; Hedenqvist, P.; Olsson, M. ; Hogmark, S.; Bergmann, E. – Surface Engineering 10 (1994) Pag. 205 – 214)
- 40) Dong, H.; Sun, T.; Bell, T. – Surface Coatings Technology 90 (1997) Pag. 91 - 101)
- 41) Thelnig, K. E. – Steel and it's Heat Treatment – Bofors Handbook, first edition, 1975.
- 42) Metals Handbook – Properties and Selection of Materials – vol. 2 ASM Metals Park, 1975.
- 43) Wolfart, M. – Nitretação Iônica de Aço Ferramenta para Trabalho à Frio – Dissertação de Metrado, PPGEM, 1996.
- 44) Lightfoot, B. J.; Jack, D. H. – Kinetics of Nitriding With and Wothout White-Layer Formation – Heat Treatment , 73, The Metals Society, pag. 248 – 254, December 1973.
- 45) O'Brien, J. M.; O'Brien & Associates, Goodman Dan – Plasma Íon Nitriding – vol 2, 10th Edition, pág, 420 – 424.
- 46) Edenhofer, B. – Phisical and Metallurgical Aspects of Ionitriding – Part 2, Heat Treatment of Metals, 2 – pág. 59 – 67, 1974.

- 47) Hutchings, I. M. – Tribology Frictions and wear of engineering material
- 48) HUCHEL et al. Single cycle, combination layers with plasma assistance. Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 211-217
- 49) Rickerby, D. S.; Matthews, A . Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering, 1de Blackie. Glasgow and London. (1991).
- 50) Smith, Donald L. Thin-film deposition, principles & practice. 1ed – McGraw Hill. USA. 1995, 616p
- 51) TEC-VAC – Operators Handbook and Service Manual For Model IP35L Reactive Ion Planter. Tecvac Limited Cambridge England.
- 52) Fancey, K. S.; Matthews, A . – Coating Thickness Fall-Off With Source to Substrate Distance in PVD Processes. Surface and Coatings Technology – V. 59 (1993) p. 113 – 116.
- 53) LUGSCHEIDER,E. et al. Comparison of the structure of PVD-thin films deposited with different deposition energies. Surface and Coatings Technology v.86-87 (1996) p.177-183
- 54) MATTHEWS,A. Developments in ionization assisted processes. J. Vac. Sci.Technol.A, v.3, N.6, Nov/Dez 1985.
- 55) Mittal, K. L. – Adhesion Measurement of Films and Coatings: A Commentary. VSP. (1995) p. 1-13;
- 56) Weiss, H. – Adhesion of Advanced Overlay Coatings: Mechanisms and Quantitative Assessment. Surface and Coatings Technology. 71 (1995) 201-207.
- 57) Hocking, M. G. Vasantasree, V.; Sidki, P. S. Metallic and Ceramic Coatings. Longman Scientific & Technological. New York EUA 1989.

- 58) YOSHITAKE,M.; TOSA,M.; YOSHIHARA,K. Interface reaction between sputter-deposited Al₂O₃ and stainless steels. *Thin Solid Films* 172 (1989) 35-44.
- 59) HULTMAN et al. Initial growth of TiN on different phases of high speed steel. *Thin Solid Films*. 124 (1985) 163-170.
- 60) HELMERSSON. et al. Adhesion of titanium nitride on high-speed steels. *J. Vac. Sci. Technol.* A3(2) (1985) 308-315.
- 61) VAN STAPPEN et al. Influence of Ti intermediate layer on properties of TiN coatings deposited on various substrates. *Surface Engineering*. 5(4) (1989) 305-310.
- 62) MATTOX, D.M. Substrate preparation for thin film deposition - a survey. *Thin Solid Films*, 124 (1985) 3-10.
- 63) SUBRAMANIAN et al. Influence of substrate roughness on the scratch adhesion of titanium nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*. 62 (1993) 529-535.
- 64) Koski et al. The connection between sputter cleaning and adhesion of thin slid films. *Surface and Coatings Technology*. 80 (1996)195-199.
- 65) Surface preparations and finishes for metals. Society of Manufacturing Engineers. McGraw-Hill Book Company.
- 66) MÜLLER,D.; FROMM,E. Mechanical properties and adhesion strength of TiN and Al coatings on HSS, steel, aluminum and copper characterized by four testing methods. *Thin Solid Films*. 270 (1995) 411-416.
- 67) Physcal Vapor De'position Coating Processes – Growth Properties of PVD Films – Pag. 542.
- 68) Zlatanovic, Miodrag – Deposition of (Ti, Al)N Coatings of Plasma Nitridet Steel – *Surface and Coatings Technology*, num. 48, pag. 19-24 – 1991.

- 69) Yilbas, B. S.; Nizam, S. M. – Wear Behavior of TiN coated AISI H11 and AISI M7 Twist Drills Prior to Plasma Nitriding. – *Materials Processing Technology*. – 105 (2000) 352 – 358.
- 70) Damasscheck, R.; LeRoux S.; Bergmann, H. W. – Improved adhesion of Tin deposited on prenitrided steels, *Surface Engineers* – 13 (2) (1997) 128 – 132.
- 71) Walkowicz, J.; Smolik, J.; Tacikowski, J. – Optimization of Nitrided Case Structure in Composite Layers Created by Duplex Treatment no Basis of PVD Coating Adhesion Measurement – *Surface Coatings and Technology* – 116 – 119 (1999) 370-379.
- 72) D’Haen, J.; Quaeyhaegens, C.; Knuyt, G.; De Schepper, L.; Stals, L. M.; Van Stappen, M. – An Interface Study of Various PVD TiN Coatings on Plasma-Nitrided Austenitic Stainless Steel AISI 304 – *Surface and Coatings Technology*, 60 (1993) 468 – 473;
- 73) Podgornik, B. – Coated Machine Elements – Fiction or Reality? – *Surface and Coatings Technology*, 146 – 147 (2001) 318 – 323.
- 74) Liang, W.; Yuzhou, G.; Bin, X. – Plasma Vapor Deposition Hard Coating on Pré-Nitrided Low Alloy Steel - *Surface and Coatings Technology* – 131, (2000), 452 – 456;
- 75) Sirvio, E. H.; Sulonen, M.; Sundquist, H. – *Thin Solid Film*, 96 – (1982) 93.
- 76) Van Stappen, M.; Malliet, B.; Stals, L.; Schepper, L.; Roos, J. R.; Celes, J. P. – *Master Science Engineering A140* (1991) 554.
- 77) Michler, T.; Grischke, M.; Bewilogua, K.; Dimigen, H. – Properties of Duplex Coating Prepared by Plasma Nitriding and PVD Ti-C:H Deposition on X20Cr13 Ferritic Stainless Steel. – *Thin Solid Films* – 322 (1998) 206-212.
- 78) Sun, Y.; Bell, T. – *Trans, Inst. Metal Finish*, 70 (1992) 38.
- 79) D’Haen, J.; Quaeyhaegens, C.; Stals, L. M.; Van Stappen, M. – *Surface Coatings Technology*, 61 (1993) 194.

- 80) Dingremont, N.; Pianelli, A .; Bergmann, E.; Michel, H. – Surface, Coatings Technology, 61 (1993) 187.
- 81) Faccoli, M.; La Vecchia, G. M.; Roberti, R., Molinari, A.; Pellizari, M. – Effect of Different Coatings on Thermal Fatigue Behaviour of AISI H11 Hot Work Tool Steel – Materials and Product Technology, Vol 15, numeros 1 e 2 – 2000.
- 82) Spies, H. J.; Larisch, B.; Höck, K.; Broszet, E.; Schröder, H. J. – Adhesion and Wear Resistance of Nitrided and TiN Coated Low Alloy Steels – Surface and Coatings Technology, 1995, pag. 178 – 182.
- 83) Michler, T.; Grischke, M.; Bewilogua, K.; Dimigen, H. – Properties of Duplex Coatings Prepared by Plasma Nitriding and PVD Ti-C:H Deposition on X20Cr13 Ferritic Stainless Steel – Thin Solid Films – 322 – 1998, pág. 206 – 212.
- 84) Rocha, A. S. – Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação à Plasma de Aço AISI M2 - Tese de Doutorado, PPGEM, março, 2000.
- 85) Thornton, J. A. – High Rate Thick Filme Growth – Annual Reviews Inc, Materials Science, 7 (1977) – 239-260.
- 86) Shengli Ma.; Yanhuai Li.; Kewei Xu. - The Composite of Nitreded Steel of H13 and TiN Coatings by Plasma Duplex Treatment and the Effect of Pre-nitrided - Surface, Coatings Technology, 137 – 2001, 116 – 121.
- 87) D. R. Poirier; G. H. Geiger – Transport Phenomena in Materials Processing – Chapter 10 – Solidification of Metals, pag. 340;
- 88) Gatto, A. and Iuliano, L. - Advanced coated ceramic tools for machining superalloys, International Journal of Machine Tools and Manufacture, Volume 37, Issue 5, May 1997, Pages 591-605.