

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fernando Sílvio de Souza

TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO POR PITES DOS AÇOS-FERRAMENTA
AISI H12 E H13

Florianópolis

2011

Fernando Sílvio de Souza

**TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO POR PITES DOS AÇOS-FERRAMENTA
AISI H12 E H13**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Química. Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S729t Souza, Fernando Sílvio de
Tratamentos de superfície e resistência à corrosão por
pites dos aços-ferramenta AISI H12 e H13 [dissertação] /
Fernando Sílvio de Souza ; orientador, Almir Spinelli.
- Florianópolis, SC, 2011.
92 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa
de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Aço - Corrosão. 3. Vanádio. 4. Nitretação.
I. Spinelli, Almir. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Fernando Sílvio de Souza

**TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO POR PITES DOS AÇOS-FERRAMENTA
AISI H12 E H13**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Florianópolis, 5 de abril de 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do curso

Banca Examinadora

Prof. Dr. Almir Spinelli,
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. André Avelino Pasa,
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. José Roberto Bertolino,
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher,
Universidade Federal de Santa
Catarina

**À memória do meu pai, e para
minha mãe, por acreditar e me
ajudar, pois sem eles nada disso
seria possível. Só tenho a
agradecer.**

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no GEPEEA, Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, situado no laboratório 310 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sob orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli e no LESTT, Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos, situado no bloco V, sala 203 do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol. Ambos os laboratórios são associados ao INCT – Engenharia de Superfícies.

Agradeço ao meu pai Sílvio e meu avô Reduzino, por terem sempre me incentivado a continuar no caminho dos estudos e por terem feito o possível para um dia me ver onde estou agora.

À minha mãe Marli, que acreditou e me deu apoio nesta dura caminhada, durante estes anos, mesmo com as dificuldades enfrentadas por ela e toda a família, nunca deixou de estar comigo para que as coisas se mantivessem no caminho certo. Muito obrigado!

A todos os meus amigos do Rio Vermelho. Não faço destaques individuais pois todos foram importantes para os conhecimentos da vida por mim adquiridos.

À toda a equipe do GEPEEA. Meus companheiros de trabalho Ana Cláudia, Camila, Keliana, Éder, Flávio, Gabriel e Otoniel.

A todos os amigos da UFSC que conviveram comigo em situação semelhante e que pude compartilhar conhecimentos diversos.

Ao pessoal responsável pela limpeza e manutenção do nosso local de trabalho, que colaborou com comprometimento para o bom funcionamento do local e por proporcionar melhores condições de trabalho.

A todos os professores do departamento de Química que contribuíram de alguma forma para a minha formação, construção e desenvolvimento dos conhecimentos em química.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à UFSC, ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

RESUMO

A resistência à corrosão por pites dos aços-ferramenta AISI H12 revestido com carbeto de vanádio depositado por pulverização catódica magnetrônica (*Magnetron Sputtering*) e AISI H13 nitretado sob plasma pulsado foi investigada através de medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto, polarização cíclica e impedância eletroquímica em soluções de NaCl 3,5% e 0,9%. Foram investigados filmes de carbeto de vanádio com diferentes espessuras e estequiometrias, depositados sobre a superfície do substrato com diferentes temperaturas para o aço H12. Para os estudos com o aço H13, parâmetros como o tempo de tratamento e a temperatura do substrato durante o processo de nitretação foram analisados. As melhores condições de proteção foram obtidas com as amostras submetidas a tratamento superficial em altas temperaturas e maiores tempos de tratamento, para ambas as técnicas de deposição. Os valores de potencial de pite (E_{pit}) foram deslocados para valores mais nobres, para ambos os aços estudados, o que resulta em maior proteção contra a corrosão localizada. Informações a respeito da microestrutura e morfologia das superfícies modificadas foram obtidas através de experimentos de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. A dureza superficial ainda foi determinada por ensaios de nanoindentação. A eficiência de proteção foi associada à composição e a microestrutura das novas camadas na superfície.

Palavras-chave: Corrosão por pites. Aço-ferramenta AISI H12 e AISI H13. Carbeto de vanádio. Nitretação sob plasma.

ABSTRACT

The pitting corrosion behavior of vanadium carbide coated AISI H12 and pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steels was investigated in 3.5% and 0.9% NaCl solutions by electrochemical methods as open-circuit potential, cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance. VC thin films thickness and stoichiometry deposited at different substrate temperatures were analyzed for H12 tool steel, and time and temperature deposition parameters were analyzed for H13 tool steel substrate. For both techniques, better conditions for corrosion protection were obtained for samples treated at higher temperatures and longer times. Pitting potential (E_{pit}) was shifted to noblest values in both cases, resulting from the improvement of localized corrosion resistance. Data concerning microstructure and surface morphology were obtained by X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques, respectively. VC thin films hardness was determined by nanoindentation experiments. The protection efficiency was associated to composition and microstructure of novel surface layers.

Keywords: Pitting corrosion. AISI H12 and AISI H13 tool steel. Vanadium carbide. Plasma nitriding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de polarização para o comportamento ativo-passivo que algumas ligas metálicas apresentam.....	29
Figura 2 – Diferentes tipos de corrosão por pites.....	40
Figura 3 – Curva de polarização cíclica.....	49
Figura 4 – Diagrama de impedância de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	50
Figura 5 – Espectro de retroespalhamento Rutherford de partículas incidentes de He^+ nos filmes finos de VC (A) e razões estequiométricas C/V para os filmes (B) depositados sobre carbono com diferentes pressões parciais de metano (Ar/CH_4).....	52
Figura 6 – Difrátogramas de raios-X com ângulo rasante dos filmes de VC depositados sobre silício a 20 °C durante 20 min para duas composições diferentes.....	53
Figura 7 – Difrátogramas de raios-X com ângulo rasante dos filmes de VC com razão estequiométrica $C/V = 2,5$ depositados em diferentes temperaturas durante 20 min.....	54
Figura 8 – Difrátogramas de raios-X com ângulo rasante dos filmes de VC com razão $C/V = 2,5$ da Figura 7, e do mesmo filme após rotação da amostra em 90°.....	55
Figura 9 – Dureza e módulo de elasticidade para filmes finos de VC com diferentes composições, depositados em substrato de silício a 20 °C durante 20 min (A) e filmes finos de VC com 33% CH_4 (razão $C/V = 2,5$) a diferentes temperaturas (B).....	57
Figura 10 – Variações da razão H^3/E^2 para os diferentes conteúdos de carbono (razão C/V) nos filmes de VC depositados a 20 °C durante 20 min.....	58
Figura 11 – Curvas de potencial de circuito aberto obtidas em NaCl 3,5% para amostras de aço-ferramenta AISI H12 sem e com revestimentos de VC depositados com diferentes estequiometrias a 20 °C durante 20 min.....	59
Figura 12 – Curvas de polarização cíclica (A) e impedância eletroquímica (B) obtidas em NaCl 3,5% para os filmes de VC com diferentes estequiometrias (razão C/V) depositados em substrato de aço-ferramenta AISI H12 a 20 °C durante 20 min.....	61
Figura 13 – Curvas de polarização cíclica (A) e impedância eletroquímica (B) obtidas em NaCl 3,5% para os filmes de VC depositados sobre a superfície do aço-ferramenta AISI H12 durante 20 min a diferentes temperaturas com $C/V = 2,5$	63

Figura 14 – Curvas de polarização cíclica (A) e impedância eletroquímica (B) obtidas em NaCl 3,5% para os filmes de VC com diferentes espessuras depositados sobre a superfície do aço-ferramenta AISI H12 a 20 °C com C/V = 2,5.....	65
Figura 15 – Imagens obtidas por MEV para amostras de aço-ferramenta AISI H12 sem revestimento de VC antes (A) e após ensaio de corrosão (B), e dos filmes de VC após ensaio de corrosão depositados sobre a superfície do aço-ferramenta AISI H12 contendo 12% (C) e 33% (D) de metano na mistura gasosa de deposição (B).....	67
Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da secção transversal de uma amostra de aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 520 °C durante 4 h mostrando três regiões bem distintas.....	69
Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV das secções transversais do aço AISI H13 nitretado sob plasma por 4 h a 360 °C (A), 440 °C (B), 480 °C (C) e 520 °C (D).....	70
Figura 18 – Difractogramas da superfície do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.....	71
Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV das secções transversais das amostras de aço-ferramenta AISI H13 nitretadas sob plasma a 400 °C durante 1 h (A), 9 h (B), 16 h (C) e 36 h (D).....	73
Figura 20 – Micrografia obtida por MEV da amostra de aço AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante 4 h.....	74
Figura 21 – Difractogramas da superfície do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes tempos de exposição.....	75
Figura 22 – Potencial de circuito aberto obtido em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.....	77
Figura 23 – Curvas de polarização cíclica obtidas em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.....	78
Figura 24 – Potencial de circuito aberto obtido em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes intervalos de tempo.....	80
Figura 25 – Curvas de polarização cíclica obtidas em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes intervalos de tempo.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. As dez categorias mais comuns de aços-ferramenta.....	24
Tabela 2. Composição nominal das amostras de aços-ferramenta AISI H12 e H13.....	25
Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos para a corrosão em NaCl 3,5% do aço-ferramenta AISI H12 revestido com filme de VC depositado a 20 °C durante 20 min com diferentes estequiometrias.....	60
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos para a corrosão em NaCl 3,5% do aço-ferramenta AISI H12 revestido com filmes de VC depositados a diferentes temperaturas durante 20 min com C/V = 2,5.....	64
Tabela 5. Espessuras das camadas modificadas de nitretos obtidas por MEV para as amostras de aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes intervalos de tempo.....	73
Tabela 6. Potenciais de circuito aberto e de pite para a corrosão em NaCl 0,9% do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.....	77
Tabela 7. Potenciais de circuito aberto e de pite para a corrosão em NaCl 0,9% do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes intervalos de tempo.....	82

SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
α -Fe	Estrutura cúbica centrada da fase alotrópica do ferro
γ -Fe	Reticulado cúbico de face centrada da fase alotrópica do ferro
δ -Fe	Reticulado cúbico centrado da fase alotrópica do ferro
H	Dureza superficial
E	Módulo de Young reduzido de elasticidade
i_{cc}	Corrente crítica
E_{pp}	Potencial de passivação primário
E_F	Potencial de Flade
i_{pass}	Corrente de passivação
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição física de vapor)
VC	Carbeto de vanádio
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química de vapor)
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> (Epitaxia de feixe molecular)
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> (Instituto Alemão de Normalização)
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> (cloreto de poli-vinila)
DRX	Difração de raios-X
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i> (Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
E_{ref}	Potencial de eletrodo de referência
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
PCA	Potencial de circuito aberto
E_{pit}	Potencial de pite
E_{pro}	Potencial de proteção
Z_{real}	Componente de impedância real
R_s	Resistência ôhmica da solução
Z_{im}	Componente de impedância imaginária
R_p	Resistência à polarização
[C]/[V]	Razão estequiométrica entre carbono e vanádio presentes nos filmes de carbeto de vanádio
I_{111}	Intensidade do pico de difração do plano (111)
I_{200}	Intensidade do pico de difração do plano (200)
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
δ	Potencial de carga zero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	AÇOS E LIGAS DE FERRO	23
1.1.1	Aços-ferramenta.....	24
1.2	TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE.....	26
1.2.1	Propriedades físico-químicas associadas aos tratamentos de superfície.....	26
1.2.2	Deposição de filmes finos.....	30
1.2.3	Nitretação sob plasma.....	34
1.3	CORROSÃO.....	37
1.3.1	Formas de corrosão.....	38
1.3.1.1	Corrosão por pites.....	39
2	OBJETIVOS	43
2.1	OBJETIVOS GERAIS	43
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
2.2.1	Objetivos específicos dos estudos com o aço-ferramenta AISI H12.....	43
2.2.2	Objetivos específicos dos estudos com o aço-ferramenta AISI H13.....	44
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	45
3.1	DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE VC.....	45
3.2	NITRETAÇÃO DO AÇO AISI H13.....	45
3.3	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS....	46
3.4	TESTES DE CORROSÃO.....	47
3.4.1	Soluções e condições de trabalho	47
3.4.2	Célula, eletrodos e corpos de prova	47
3.4.3	Aparelhagem.....	48
3.4.4	Procedimentos	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	AÇO AISI H12 REVESTIDO COM CARBETO DE VANÁDIO.....	51
4.1.1	Composição dos filmes	51
4.1.2	Estrutura dos filmes de VC	51
4.1.3	Propriedades mecânicas.....	56
4.1.4	Testes de corrosão.....	58
4.2	AÇO AISI H13 NITRETADO	68
4.2.1	Caracterização da superfície	68
4.2.1.1	Dependência da temperatura de nitretação.....	68
4.2.1.2	Dependência do tempo de nitretação.....	72

4.2.2	Testes de corrosão.....	76
4.2.2.1	Efeito da temperatura de nitretação.....	76
4.2.2.2	Efeito do tempo de nitretação.....	79
5	CONCLUSÃO.....	83
	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

1.1 AÇOS E LIGAS DE FERRO

A adição de carbono ao ferro fundido deu origem a um dos mais conhecidos e utilizados materiais dos dias de hoje produzidos pelo homem: o aço. Estas soluções sólidas foram primeiramente obtidas através da adição de carbono, formando uma liga binária. A grande expansão do uso do aço ocorreu com o início do refinamento dos processos industriais que teve como resultado marcante a revolução industrial. Com a expansão do uso do aço, vieram problemas com manutenção das máquinas e aparelhos, principalmente no que diz respeito a falhas devido à fadiga e à corrosão. Elementos químicos secundários (também tratados como impurezas) são introduzidos durante o processo de fabricação das ligas de ferro. O ferro é o elemento base para a fabricação do aço e do ferro fundido, porém o ferro puro não apresenta propriedades mecânicas satisfatórias para aplicações industriais, assim ele não é empregado na área tecnológica, mas sim suas ligas, como o aço [1]. O conteúdo final de carbono na liga é responsável pela classificação das ligas de ferro, que além dos aços e ferros fundidos, ainda se expande em variedades como aços especiais, aços-liga e até ferros fundidos especiais [2]. O aprimoramento das aplicações às quais eram destinados os aços fez crescer também a variedade dos aços produzidos, assim como as propriedades físicas e químicas dos materiais [3]. Hoje em dia são produzidos materiais com propriedades extraordinárias que são o resultado da evolução metalúrgica e da demanda por melhores ligas [2]. O alto custo envolvido na manutenção das peças, assim como em qualquer setor industrial, trouxe junto a preocupação com a prevenção contra sua deterioração devido as condições extremas nas quais os materiais estão sendo utilizados.

O conteúdo do trabalho será focado na discussão a respeito da tecnologia desenvolvida para revestimentos de aços especiais, como os aços-ferramenta AISI H12 e H13, assim como a resistência à corrosão localizada ou por pites destes aços. Deste modo, a exposição do tema se dará através dos conceitos pertinentes á propriedades químicas referentes às aplicações tecnológicas envolvidas na ciência dos materiais.

1.1.1 Aços-ferramenta

Aços-ferramenta são ligas especiais de ferro e carbono que contêm outros elementos de liga desenvolvidos unicamente com o objetivo de serem utilizados como ferramentas industriais. A característica principal dos aços-ferramenta é que os elementos de liga adicionados a eles proporcionam dureza tanto em temperatura ambiente quanto a altas temperaturas, além de resistência mecânica e ao desgaste, temperabilidade e tenacidade. As principais variedades dos aços-ferramenta produzidos para executarem trabalho em condições extremas foram agrupadas de acordo com as características fundamentais vindas do processo de fabricação. Esta classificação é apresentada a seguir.

Tabela 1. As dez categorias mais comuns de aços-ferramenta.

Categoria	Descrição	Designação
A	Aços para trabalho a frio em ar	A2, A3, A4, A5, A6
D	Aços para trabalhos a frio em ar ou óleo	D1, D2, D3, D4, D5, D7
H	Aços para trabalho a quente	H10, H11, H12, H13, H14, H16, H19, H20, H21, H22, H23, H24, H25, H26, H27, H41, H42, H43
L	Aços para fins especiais	L2, L3, L6, L7
M	Aços rápidos (Molibdênio)	M1, M2, M3(i), M3(ii), M4, M6, M7, M10, M15, M30, M33, M34, M36, M41, M42, M43, M44, M46, M47, M50
O	Aços para trabalho a frio em óleo	O1, O2, O6, O7
P	Aços para moldes	P2, P3, P4, P5, P6, P20, P21
S	Resistentes ao choque	S1, S2, S5, S7
T	Aços rápidos (Tungstênio)	T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, T9, T15
W	Temperáveis em água	W1, W2, W5

O mais popular dos aços-ferramenta para trabalho a quente é o AISI H13. O controle de qualidade destes aços é feito não somente em relação ao material de partida, mas também de acordo com o tratamento térmico ao qual é submetido [4]. A dureza superficial é uma característica marcante dos aços-ferramenta para trabalho a quente, pois esta propriedade se mantém constante até em temperaturas razoavelmente elevadas [1]. Cada designação de aço-ferramenta para trabalho a quente apresenta propriedades superficiais distintas que variam de acordo com os elementos de liga presentes na composição do aço. Certas variedades de aços não suportam temperaturas elevadas, pois podem causar transições de fase em sua estrutura [2]. Isto, claro, dificulta as opções de tratamento possíveis de serem destinados ao material. A quantidade de vanádio presente na composição do aço H13 é mais de duas vezes maior em relação ao conteúdo do mesmo elemento de liga presente no aço H12. Por outro lado, a presença de tungstênio na composição do aço H12 faz aumentar sua dureza superficial em relação ao aço H13 devido à combinação Cr-W [1]. Nos aços para trabalho a quente, o cromo está sempre presente na composição. Estes dois tipos de aço para trabalho a quente possuem baixo teor de carbono, o que aumenta a tenacidade do material. A resistência ao desgaste, porém, é menor se comparada com as outras variedades de aços da categoria H. A Tabela 2 apresenta as diferenças na composição nominal das amostras de aços-ferramenta H12 e H13 utilizadas nos experimentos.

Tabela 2. Composição nominal das amostras de aços-ferramenta AISI H12 e H13.

Material	% Composição (em massa)							
	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W
H12	89,8	0,5	1,0	0,3	5,0	1,5	0,4	1,5
H13	90,6	0,5	1,0	0,4	5,1	1,4	0,9	–

1.2 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

A crescente exigência do mercado consumidor impulsiona a procura constante por redução dos custos de produção dos diferentes bens de consumo. Dentro deste contexto, a seleção de tratamentos superficiais torna-se uma vantagem viável quando o objetivo é proteger a superfície do material através do aumento da sua resistência ao desgaste e à corrosão. São muitos os fatores favoráveis à utilização destes tratamentos, como a aparente melhora na diminuição do atrito e do isolamento térmico, que resultam em uma significativa melhora no desempenho de produção e redução dos custos. Diversos tratamentos de superfície têm sido utilizados para melhorar o desempenho em serviço dos aços-ferramenta. Hoje em dia existem publicações descrevendo vários métodos para produzir camadas finas e duras em superfícies de aços [5-9]. A produção de filmes finos é bem conhecida dentro das áreas de física e engenharia de materiais [10] e os tratamentos que utilizam a nitretação já estão consolidados entre os tratamentos termoquímicos mais conhecidos. Os trabalhos envolvendo tratamentos de superfície que são produzidos atualmente englobam também os químicos nas pesquisas devido à expansão de possibilidades de aplicações que estes materiais têm ganho.

1.2.1 Propriedades físico-químicas associadas aos tratamentos de superfície

As vantagens obtidas através dos tratamentos de superfície podem ser estimadas em termos de algumas propriedades. As propriedades mecânicas como resistência ao desgaste, atrito ou maior dureza evidenciam-se, porém existem certas alterações de características que são resultado de variações em propriedades físico-químicas fundamentais.

Pode-se considerar uma liga metálica como uma solução sólida, assim ela contém um soluto e um solvente (substância hospedeira) e a estrutura resultante pode ser coincidente ou não com aquela da substância hospedeira. A organização dos átomos em suas formas estruturais respeita padrões empíricos e muitas das características dos materiais resultam da estrutura e tipos de ligações envolvidas. Os átomos do soluto podem ocupar algumas posições da substância solvente, de modo a preencherem os interstícios ou buracos na estrutura

hospedeira. Ao solidificar, a solução sólida agrupa as células unitárias numa distribuição o mais compacta possível, porém é conhecido que as estruturas dos sólidos possuem defeitos quase que inevitavelmente [11], pois estes defeitos causam aumento na entropia. Ao sofrer posterior aquecimento, transições de fase podem ocorrer no material [1]. As estruturas metálicas podem sofrer rearranjos de empacotamentos, assim são suscetíveis a conter politipismos e polimorfismos [11], que variam de acordo com as forças atuantes em sua estrutura atômica.

Se o material sofre aquecimento, decorrente de um tratamento de superfície, por exemplo, que causa grandes vibrações em seus átomos, transições de fase podem ocorrer. Um exemplo clássico é o caso do ferro, que sofre transição de fase se aquecido posteriormente ao resfriamento. Chiaverini [1] em sua obra mostra de forma clara um esquema simples das diferentes fases que são encontradas na estrutura do ferro. As fases alotrópicas α -Fe (magnético e não magnético), γ -Fe e δ -Fe são formadas também nos aços, com algumas alterações para as diferentes variedades de aços devido aos diferentes elementos de liga presentes.

A cristalinidade já mencionada anteriormente está associada às energias envolvidas nas ligações químicas, e os defeitos na estrutura sempre acontecerão. As propriedades mecânicas do material, por exemplo, são influenciadas pela presença de defeitos na estrutura dos sólidos. Os sólidos conhecidamente contem defeitos que são resultado do empacotamento não perfeito das camadas que o compõem. Segundo Shriver [11], a formação de um sólido a partir de íons gasosos é extremamente exotérmica, mesmo em temperatura ambiente. Assim, as mudanças de propriedades termodinâmicas de um material sólido são dependentes da entalpia. Os tratamentos térmicos de superfície que são desenvolvidos com o intuito de enobrecer o material podem causar certas variações na estrutura cristalina do substrato. Os métodos que são baseados na difusão térmica de componentes no material são dependentes da presença destes defeitos.

Assim como nos líquidos e nos gases, o fenômeno da difusão acontece também nos sólidos, porém a velocidade com que ela ocorre é muito mais lenta. Entende-se por difusão como a migração de partículas de uma região mais concentrada para outra menos concentrada. Ela é causada pela não homogeneidade das soluções. Matematicamente, a equação de difusão expressa a velocidade de ganho ou perda de partículas de uma determinada região [11]. Cada espécie diferente

possui o seu coeficiente de difusão, que aumenta com a temperatura. Contudo, o coeficiente de difusão depende também da presença dos defeitos nas estruturas dos sólidos, assim como o mecanismo de difusão é dependente da estrutura cristalina do mesmo. Uma maneira para detectar o tipo de mecanismo de difusão envolvido no processo é a análise do material por difração de raios-X. Como nos sólidos o coeficiente de difusão é menor, é comum os tratamentos de superfície causarem gradientes de concentração nas regiões próximas à superfície. Os compostos não estequiométricos que são originados do tratamento apresentam uma composição variável por algumas camadas superficiais.

A densidade é um fator importante tanto nos filmes finos formados sobre a superfície dos substratos quanto nas novas camadas de compostos formadas próximas à superfície do substrato pela difusão térmica promovida pelo tratamento. Geralmente os metais possuem uma alta densidade por causa de sua estrutura de empacotamento compacta, onde a maior parte da massa está empacotada dentro de um volume menor. A difusão térmica de novos elementos ajuda a aumentar esta densidade. Quando as amostras são tratadas com gases como CO_2 , CH_4 , NH_3 ou N_2 , ocorre aumento da densidade das camadas superficiais pela formação de carbetos, nitretos ou mesmo carbonitretos. Tem-se que camadas de carbetos aumentam a densidade superficial mais do que nitretos ou boretos [12].

A caracterização de filmes finos e camadas superficiais modificadas ganhou muito espaço dentro da engenharia, com as técnicas de análise de sólidos [13]. Além da estrutura dos sólidos, características superficiais como dureza, tensão superficial e elasticidade podem ser determinadas adequadamente [14]. Tensão superficial é uma propriedade físico-química muito mais associada aos líquidos do que aos sólidos [15], porém as características de dureza e módulo de elasticidade de um material são determinantes nas suas aplicações. As variações destas grandezas promovidas pelo tratamento de superfície podem ser medidas através de ensaios de nanoindentação, que se tornaram já usuais em laboratórios, pois fornecem informações importantes de dureza superficial (H) e da elasticidade (E) do material. A dureza é uma característica marcante nos aços-ferramenta, sendo que seu uso em condições extremas exige um estudo aprofundado desta característica da superfície.

Uma propriedade muito importante de algumas ligas metálicas é a passividade ou passivação eletroquímica, que é definida como uma

condição de alta resistência à corrosão de materiais metálicos devido à formação de filmes superficiais em condições oxidantes altas [16]. Esta propriedade acontece apenas com alguns metais ou ligas que apresentam comportamento ativo-passivo [17]. Abaixo é apresentado um esquema do comportamento ativo-passivo que alguns materiais metálicos exibem.

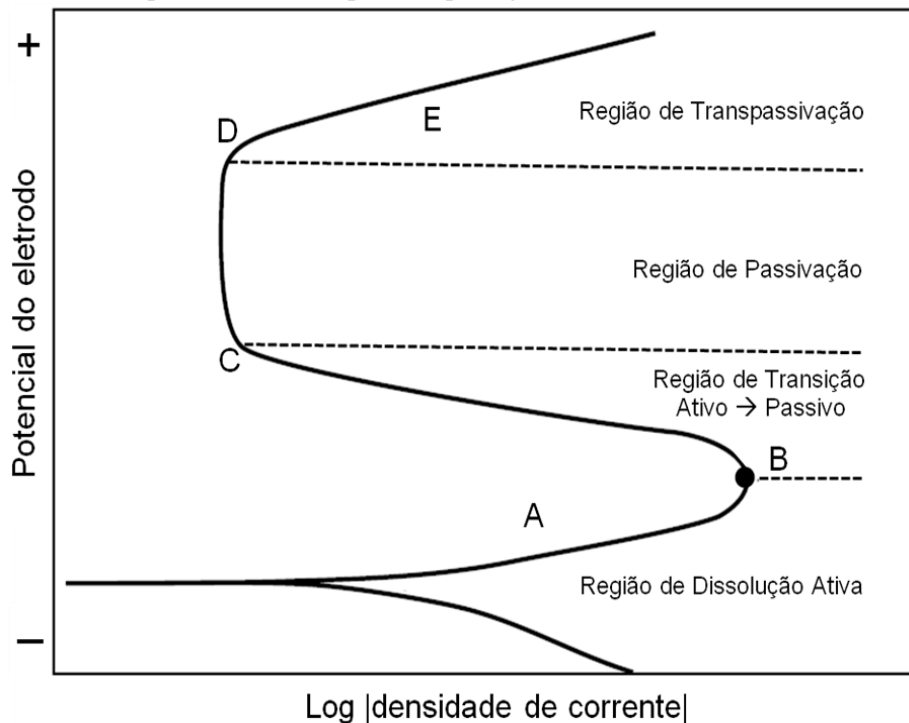


Figura 1 – Curva de polarização para o comportamento ativo-passivo que algumas ligas metálicas apresentam.

Dentro da região de dissolução ativa (região A – Fig. 1) o processo de corrosão ocorre por toda a superfície metálica. Se a polarização anódica continuar, ou seja, o potencial aplicado ao metal for deslocado para valores mais positivos, a densidade de corrente resultante aumenta até atingir um valor de corrente crítica (i_{cc} – ponto B). Neste ponto, a densidade de corrente do sistema diminui até algumas

ordens de grandeza, pois o metal atingiu o seu potencial de passivação primário (E_{pp} – ponto B). Na região de transição ativo-passivo, a densidade de corrente continua diminuindo até atingir o chamado potencial de Flade (E_F – ponto C). No ponto C o metal atinge a corrente de passivação (i_{pass}). A partir deste potencial a polarização anódica segue na direção positiva e a corrente resultante se mantém baixa, pois o metal encontra-se na região de passivação. O material fica protegido através de filmes delgados formados sobre a superfície metálica. Estes filmes passivantes ou passivadores formam-se e crescem espontaneamente garantindo uma baixa velocidade de corrosão, pois estes agem como barreira física entre o substrato e o meio corrosivo. A composição destes filmes passivadores é difícil de ser definida porque muitas vezes o filme apresenta-se como uma mistura de componentes originados do próprio processo de corrosão, que aderem à superfície, pois permanecem na forma de óxidos que são insolúveis no meio.

No ponto D as condições oxidantes são muito agressivas, e existe a propagação de um ataque localizado na superfície do metal, assim a densidade de corrente aumenta acentuadamente, pois o filme passivante se rompe. Neste caso o metal passa para a região de transpassivação (região E – Fig. 1) e ocorre corrosão em um ou mais pontos específicos na superfície do material. A formação dos filmes é dependente de fatores como temperatura e concentração do agente oxidante [16] e ainda da velocidade de corrosão, visto que o crescimento do filme pode ser prejudicado se houver alta velocidade de corrosão.

A deposição de novos materiais sobre a superfície de metais ou ligas está em constante desenvolvimento, já que a proteção se faz necessária devido principalmente aos benefícios econômicos associados a isto. O interesse destes tratamentos de superfície é aumentar a área de passivação do material, ou seja, aumentar a janela de potenciais em que o material está em estado de inércia eletroquímica com uma baixa velocidade de corrosão. Deste modo, o potencial de transpassivação (ponto D – Fig. 1) também é deslocado para valores mais positivos, aumentando a resistência à corrosão localizada ou por pites.

1.2.2 Deposição de filmes finos

A vida útil dos materiais pode ser prolongada através do uso de recobrimentos cerâmicos com filmes finos, que são conhecidos por melhorar algumas propriedades físico-químicas de materiais utilizados

principalmente nas indústrias. O crescimento de estudos desta natureza é gradual e a variedade de novos materiais criados (ou sintetizados) é muito grande. A cada ano são publicados inúmeros trabalhos com novos materiais e filmes finos depositados. A deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition*) é uma técnica flexível em termos de revestimentos a serem depositados e possibilita aplicações de camadas simples ou de multicamadas na superfície do substrato [5]. A baixa temperatura de deposição utilizada nesta técnica implica na manutenção das propriedades mecânicas pré-estabelecidas no substrato. Podem ser obtidos compostos como nitretos, carbetos e carbonitretos de titânio, vanádio, zircônio, háfnio, entre outros elementos das famílias 4B a 6B.

Os filmes finos são indicados para aplicações em ferramentas que são utilizadas para forjamento, estampagem, cunhagem e corte. A PVD está substituindo a deposição eletrolítica de materiais como o cromo. A deposição eletrolítica é outra técnica de deposição de filmes finos também em multicamadas [10,18], porém o controle de parâmetros como a espessura dos filmes ainda não é totalmente eficaz. Os revestimentos são produtos ou materiais químicos que têm a finalidade de proteger e até embelezar o material. A preparação da superfície pode ser crucial para o bom funcionamento do revestimento, pois sua adesão à superfície bem preparada do substrato proporciona maior eficiência. O revestimento age como uma barreira física entre o substrato e o meio corrosivo. Muitas vezes apenas algumas monocamadas são suficientes para reduzir a velocidade de corrosão do substrato, alterando sua reatividade eletroquímica. É comum o uso de pré-tratamentos como a fosfatização, cromatização entre outros, para fazer com que o revestimento tenha maior aderência ao substrato.

Filmes finos de carbetos de alguns metais de transição (TiC, VC, TaC entre outros) são amplamente usados como recobrimentos duros para proteção devido às suas propriedades mecânicas, térmicas, tribológicas e eletroquímicas [19,20]. Entre estes materiais o carbeto de vanádio (VC) apresenta várias propriedades interessantes para aplicações, como resistência ao desgaste e alta dureza [21,22]. Carbetos, nitretos e carbonitretos de metais de transição dos grupos IV ao VI têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devidos principalmente a uma combinação de propriedades físicas e químicas pouco comuns que garantem seu uso como materiais estruturados em temperaturas elevadas e/ou como componentes em materiais duros e resistentes ao desgaste. De um lado, se tem altas temperaturas de fusão, dureza e estabilidade

em temperaturas elevadas, e de outro lado são obtidas boas condutividades térmicas e elétricas. Estes compostos formam estruturas cúbicas de face centrada (semelhantes ao NaCl) que possibilitam a formação de sítios intersticiais octaédricos na sub estrutura metálica que pode ser apenas parcialmente preenchida com os átomos de carbono (ou nitrogênio e boro no caso de nitretos ou boretos) devido aos defeitos na estrutura sólida. Em certas condições, a presença destas descontinuidades pode dar lugar a uma ordenação atômica que resulta da redistribuição dos átomos não metálicos e de vacâncias estruturais nos sítios intersticiais [21].

Investigações a respeito das características mecânicas, corrosivas e tribológicas dos filmes de VC devem ser realizadas com o objetivo de se produzir melhores filmes para serem utilizados como revestimento. Na literatura foram encontrados muitos estudos que relatam informações substanciais das propriedades mecânicas, físico-químicas e tribológicas dos recobrimentos de carbetos de vanádio. Porém, a corrosão dos filmes finos de VC em qualquer tipo de substrato foi reportado apenas por Machio *et al.* [23] que investigaram a influência do aumento do conteúdo de VC em filmes de carbetos de tungstênio sobre a corrosão de algumas ligas metálicas em meio ácido. A resistência à corrosão destes novos materiais cerâmicos é um fator importante para que sejam projetados novos e melhores revestimentos, especialmente nos casos que envolvem contato direto com gases ou líquidos provenientes de processos de produção industrial, como os usados para usinagem e fundição. Os testes realizados para prever a corrosão também são importantes para investigar a viabilidade de aplicação dos filmes em revestimentos de tubos que são submetidos a fluídos corrosivos.

A proteção contra corrosão oferecida atualmente pelos filmes finos que são depositados através da PVD é insatisfatória. Quando expostos a meios agressivos é possível se observar corrosão localizada do substrato metálico. Uma vez que as camadas duras não são muito densas, o eletrólito pode alcançar o substrato através dos poros e microrrachaduras. A dissolução anódica do substrato com corrosão localizada tem início a partir do momento em que é formado o par galvânico [24]. Além disso, uma microestrutura formada por pequenas colunas é característica dos revestimentos obtidos por PVD e os problemas de corrosão durante a aplicação geralmente são atribuídos aos vãos entre estas colunas, a buracos, e a eventuais rachaduras existentes.

Assim, a corrosão localizada pode causar a degradação acelerada do substrato metálico. Além disso, os recobrimentos de nitretos operando a altas temperaturas estão propensos a serem oxidados, formando óxidos mistos com TiO_2 , Al_2O_3 e Cr_2O_3 . Geralmente estas camadas de óxidos controlam a cinética de oxidação do substrato em temperaturas elevadas e podem ainda fechar ou tapar os buracos e defeitos na estrutura dos revestimentos mencionados acima. Mesmo assim, as propriedades químicas das camadas de óxidos são diferentes das propriedades conferidas aos nitretos [25].

A deposição de recobrimentos duros pode ser feita através de muitas rotas diferentes como a deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD), deposição física de vapor (PVD), eletrodeposição, epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) ou descarga de feixes e laser pulsado. Entre estes, a deposição física de vapor por pulverização catódica magnetrônica [26] é uma derivação da PVD que apresenta muitas vantagens como a baixa temperatura de deposição do substrato, alta reprodutibilidade, além da alta aceitação nos ramos da indústria, facilitando assim a ampliação de conhecimento [5]. Um fator que desfavorece esta técnica é a baixa velocidade de deposição se comparada a outras técnicas de PVD, como a bem conhecida *Ion Plating* [26,27].

Nos filmes de carbetto de vanádio, o conteúdo de carbono tem grande influência na cristalinidade e nas propriedades mecânicas do material, especialmente a dureza. Figueroa *et al.* [28] mostraram que o aumento do conteúdo de carbono presente no filme faz aumentar proporcionalmente sua dureza, até atingir um valor máximo para os filmes com estequiometria $[\text{C}]/[\text{V}] = 1$. Quando a concentração de carbono supera a razão 1:1, a dureza do filme de VC diminui. A temperatura do substrato durante a deposição do filme também tem influência nas propriedades resultantes. As propriedades tribológicas como o desgaste e o coeficiente de fricção também são superiores, devido à boa dispersão dos grãos do filme depositado [29].

Revestimentos contendo vanádio [30,31] apresentam algumas propriedades bem distintas quando depositados em materiais utilizados como ferramenta de cortes. Por exemplo, V_2O_5 , como um lubrificante sólido formado na superfície do recobrimento nos processos de fabricação, melhora a resistência ao desgaste das máquinas de corte [32,33]. Como parâmetro, é possível acompanhar o trabalho de Ferro *et al.* como referência [30] que estudou filmes de carbetto de vanádio de

estrutura cúbica depositado por feixe de elétrons a partir de alvo de carbono, sendo que os revestimentos atingem uma dureza de 25 GPa, valor considerado muito bom. Já Aouni *et al.* [34] estudaram carbeto de vanádio com diferentes estequiometrias, depositados por pulverização catódica magnetrônica reativa com um alvo de vanádio em uma mistura de Ar – CH₄. Foi observado que existe uma dependência do tipo de filme que é formado de acordo com o conteúdo de carbono presente. Podem existir na forma de mono ou multifases com os possíveis compostos V₂C, VC e VC + C. Infelizmente não foram apresentados resultados a respeito das propriedades mecânicas correspondentes a estes filmes [35]. Outro parâmetro importante na estrutura destes materiais foi observado por Gusev [36] que são as vacâncias na distribuição sub-estrutural do carbono na estrutura metálica do vanádio.

Revestimentos de carbeto de vanádio já foram estudados anteriormente por alguns autores [31,37]. Porém, além destes revestimentos mencionados acima, alguns outros compostos de vanádio como os seus óxidos, são conhecidos pela elevada condutividade elétrica e também o vanadato de potássio conhecido pelo uso como catalisador. Os compostos inorgânicos de vanádio foram bem estudados. Dentro da tecnologia de materiais, alguns revestimentos utilizando carbeto já foram explorados. Carbeto de vanádio foi obtido sobre amostras de aço-ferramenta AISI H13 por Chicco *et al.* [31], onde as amostras foram pré-tratadas com carbeto antes de ser depositado vanádio, o que produz um recobrimento com alta dureza superficial por toda a extensão da área tratada. Outros revestimentos de VC também foram obtidos no mesmo trabalho pela combinação de ferro-vanádio, cloreto de amônia, alumina e naftaleno em altas temperaturas e depositados sobre aço-ferramenta DIN 1.2367. Ambos os revestimentos citados acima foram produzidos por difusão termo-reativa (*Thermal Reactive Diffusion*).

1.2.3 Nitretação sob plasma

A nitretação consiste simplesmente na formação de nitretos na superfície dos aços através da incorporação difusional de nitrogênio no material. A nitretação sob plasma é uma técnica amplamente utilizada para aumentar a resistência dos aços de diferentes composições [38]. É um dos mais eficazes tratamentos a se aplicar para aços que trabalham a quente, pois utiliza temperaturas que geralmente não ultrapassam 550

°C, logo possui menor tendência a causar trincas ou distorções na estrutura do material. Importante a notificação de que as matrizes utilizadas para estes fins passam por diversos processos de fabricação e manutenção, que são atribuídos ao preço final do produto. Um revestimento adequado faz com que a matriz possa produzir um maior número de peças sem a necessidade de manutenções ou substituição e por consequência aumentando o tempo de vida útil do material.

A técnica de nitretação sob plasma pulsado é um processo termoquímico que é extensivamente aplicado na ciência dos materiais e engenharia de superfícies devido às suas potencialidades capazes de melhorar propriedades como dureza superficial, desgaste e resistência à corrosão das partes metálicas [39,40]. É uma das mais importantes técnicas de modificação superficial, pois confere aos aços alterações positivas de algumas de suas propriedades. Esta técnica de tratamento superficial consiste na implantação de espécies de nitrogênio no substrato metálico e sua subsequente difusão para o seio do material [41] utilizando para isto baixas quantidades de energia.

A interação do nitrogênio com alguns constituintes do aço leva a formação de variadas espécies de nitretos metálicos. Assim, verifica-se que nem todos os aços estão aptos a receberem este tipo de tratamento superficial. Além de carbono, são necessários outros elementos de liga como alumínio, cromo, molibdênio e níquel para que o tratamento seja eficaz, já que os nitretos formados com outros elementos ou mesmo sem a presença destes citados acima, podem ser não tão duros ou resistentes [1]. A estrutura resultante do processo apresenta regiões distintas que são claramente observadas através de imagens ampliadas por microscópio eletrônico. Partindo-se da superfície sólida, a camada modificada geralmente compreende uma camada de óxidos, uma zona de compostos, onde se encontram os nitretos metálicos, e uma zona de difusão [42,43]. A presença destas camadas de nitretos muda os mecanismos de interação entre o material metálico e o ambiente ao seu redor, afetando assim sua estabilidade em condições agressivas [44-46]. Sabe-se que no caso especial de aços austeníticos a incorporação de nitrogênio permite a obtenção de melhores propriedades mecânicas como fricção e resistência ao desgaste, porém sua velocidade de corrosão permanece praticamente inalterada, sendo uma função principalmente do meio em que a liga está exposta [47,48].

Uma das finalidades em que estes tratamentos são importantes é na prevenção contra a corrosão. Os tratamentos de superfície são uma

alternativa viável para a evolução da ciência e tecnologia dos materiais. Dentro deste contexto, o aço-ferramenta AISI H13 é amplamente empregado em processos industriais que levam à exposição do material a ambientes agressivos. Este aço em questão é comumente usado nas indústrias como ferramentas de molde, fundição e na produção de parafusos. Existe um ponto negativo em relação ao uso do aço H13 em processos que ocorrem a altas temperaturas quando em contato com materiais contendo PVC, uma vez que a concentração total de íons cloreto livres originados da clivagem das ligações C–Cl não pode ser negligenciada, pois eles podem acelerar as velocidades de desgaste e de corrosão. Porém, este problema pode ser superado através da nitretação sob plasma [49,50].

Durante o tratamento do aço com a atmosfera de plasma, nitretos de ferro com alta dureza são formados devido à difusão do nitrogênio nas regiões próximas a superfície [51]. Um trabalho recente mostrou que a resistência à corrosão por pites do aço-ferramenta AISI H13 cuja superfície foi modificada pela formação de nitretos e carbetos pode ser melhorada significativamente pela obtenção de camadas superficiais de nitretos nas formas de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ [52]. Albarran *et al.* [53] mostraram que a dureza superficial do aço-ferramenta AISI H12 nitretado aumenta com a temperatura porém decai com longos tempos de têmpera devido à perda de tenacidade. A formação de Fe_4N é responsável pelo aumento da dureza. A deposição sob plasma de camadas de nitretos estudada por Miola *et al.* [54] detectou $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_x(\text{N},\text{C})$ na camada de compostos próxima à superfície.

Informações a respeito do efeito da microestrutura das camadas de nitretos sobre o comportamento de resistência à corrosão do aço-ferramenta AISI H13 ainda não estão completamente esclarecidas. Este trabalho foca esta questão através da análise da influência dos parâmetros de nitretação sob plasma (temperatura e tempo) na resistência à corrosão e na microestrutura do aço-ferramenta AISI H13 nitretado. A seguir serão discutidos aspectos importantes relacionados à corrosão dos materiais de interesse.

1.3 CORROSÃO

O motivo principal do contínuo estudo da corrosão focado na sua prevenção se dá pelo fato dos problemas relacionados com corrosão serem encontrados nas mais diversas áreas e atividades. Os custos com manutenção e reposição de peças ainda supera aquele relacionado à prevenção. Através das ferramentas de trabalho cada vez mais poderosas que são disponibilizadas aos químicos e engenheiros, a minimização dos custos e riscos causados pela corrosão torna-se o foco das pesquisas. A engenharia de materiais preocupa-se não somente com o aperfeiçoamento e desenvolvimento de novos métodos de proteção, mas também com a criação e aperfeiçoamento de novas ligas e materiais resistentes à corrosão. As aplicações tecnológicas estão se tornando altamente específicas em relação às condições dispostas. Exemplos são as indústrias químicas e petroquímicas focadas no desenvolvimento de novos materiais de interesse econômico.

Dentro dos livros texto que abordam corrosão, é comum e divergência ou a falta de consenso para definir o tema. As interpretações são variadas e até particulares de cada autor, todavia não deixa de existir um entendimento geral. A corrosão é causada pela reação do material com o meio em que se encontra. Reações químicas e eletroquímicas são a origem do problema. A corrosão pode ocorrer em materiais metálicos, plásticos, cerâmicos e até em pinturas [16], porém os mais comuns são aqueles observados em materiais metálicos. Todos os processos de corrosão metálica envolvem a transferência de carga, se caracterizando por serem ataques graduais e contínuos. Ao sofrer corrosão o material metálico passa a atuar como um ânodo, ou seja, perde elétrons. Quando isso acontece o metal que constitui o material geralmente volta a sua forma mais estável (cátion), assim pode-se chegar à conclusão de que o processo de corrosão possui natureza destrutiva e irreversível, visto a diferença de energia favorável para que isto ocorra [16,17,55].

Para exemplificar a dissolução (corrosão) do metal se usa o modelo de interfaces sólido-líquido ou mesmo sólido-gás. É comum se utilizar o modelo de Helmholtz, que pode ser associado a um capacitor de placas paralelas [56]. A termodinâmica favorece as reações associadas à corrosão, mas existem materiais que exibem elevada resistência à corrosão que são considerados materiais mais nobres. De acordo com a composição de cada material, sua tendência à corrosão que é expressa pelo seu potencial característico, pode ser encontrado nas

tabelas de potencial padrão e publicados na literatura pertinente [17]. Alguns autores vão mais além e pode-se encontrar inclusive dados a respeito da tendência à corrosão de ligas metálicas, são as chamadas séries galvânicas [16].

Embora a termodinâmica possa prever a possibilidade de haver corrosão pelo sentido da reação eletroquímica, nada se pode afirmar a respeito de sua velocidade. O valor numérico para a velocidade de corrosão pode ser obtido de forma experimental com o uso das leis de Faraday. As variações do potencial termodinâmico do sistema em corrosão fornecem informações a respeito da concentração ou da atividade das espécies envolvidas nas reações. A tendência das reações de corrosão depende da estabilidade das espécies presentes no sistema (reagentes e produtos) que governam o sentido das reações. Para os metais e ligas metálicas, a previsão da estabilidade eletroquímica e corrosão pode ser obtida construindo-se os gráficos de potencial *vs.* pH, conhecidos como diagramas de Pourbaix-Zoubov [17,57,58] que encontram-se publicados em atlas de equilíbrios químicos.

Parâmetros como o potencial de corrosão (potencial no qual a velocidade da reação de redução é igual à velocidade da reação de oxidação) são obtidos experimentalmente nos ensaios de corrosão através de aparelhos como potenciostato ou mesmo voltímetro. A aparelhagem utilizada nestes ensaios de corrosão não é muito diferente entre um e outro local apesar dos diferentes objetivos envolvidos. A metodologia de análise sugerida pelos livros de *standards* para os testes de corrosão para os variados tipos de materiais também não diferem muito entre si. Dentro dos inúmeros tipos e classes de aços existentes no mercado hoje e dia, existem métodos já estabelecidos de análise para cada grupo de aços [59].

1.3.1 Formas de corrosão

A maneira habitual para se classificar as formas de corrosão é pela descrição do ataque envolvido no processo [57,60,61]. A corrosão uniforme é o caso mais comumente encontrado. Ela acontece na região de dissolução ativa do metal (região A – Fig. 1) e forma produtos de corrosão bem visíveis a olho nu. As demais formas de corrosão ocorrem todas na região de passivação do metal ou liga (discutido na seção 1.2.1). A corrosão galvânica, por fendas (*crevice corrosion*) e por pites (*pitting corrosion*) são exemplos de casos que também podem ser

detectados de forma visual [59]. A corrosão por pites é um dos tipos de corrosão localizada mais perigosos e traiçoeiros, pois sua detecção é um pouco mais complexa. Outros exemplos de corrosão localizada são aquelas induzidas pelo ambiente como a corrosão por estresse fraturante (*stress corrosion cracking*), corrosão por fadiga e a corrosão induzida por hidrogênio [16]. Corrosão intergranular e a dezincificação são formas de corrosão comuns em ligas metálicas que contêm elementos de liga pouco nobres. Por fim, existem as formas de corrosão causadas por atrito ou desgaste como a corrosão-erosão e corrosão por cavitação. Alguns aços são mais suscetíveis a sofrer ataques corrosivos localizados enquanto outros tipos apresentam corrosão uniforme por toda a extensão da superfície. O tipo de ataque pode também ser resultado da estrutura do material ou devido à presença de falhas e fissuras.

1.3.1.1 Corrosão por pites (*Pitting Corrosion*)

A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada muito difícil de monitorar, porém o monitoramento ainda é o fator decisivo para evitar problemas causados pela corrosão por pites. Ao contrário da corrosão uniforme, onde todas as regiões de composição semelhante da superfície exposta dissolvem-se eletroquimicamente quase que na mesma velocidade, a corrosão por pites ocorre quando pequenas áreas de um material ficam sujeitas ao ataque localizado, enquanto a grande maioria da superfície permanece protegida ou não é afetada [60]. O pite é uma espécie de cavidade formada sob a superfície metálica que se encontra em estado de passivação (ver Figura 1). Nesta superfície passivada, existe um equilíbrio químico onde pontos da superfície metálica formam pites e logo são passivados [61]. Este equilíbrio não é notável, apenas quando o pite se propaga é que ele é percebido. Quando o pite se propaga, o metal perde a passividade (ponto D – Fig. 1), assim a corrosão por pites é dependente de potencial, porém o potencial de pites não tem relação direta com o potencial de corrosão.

Alguns autores afirmam que a estabilidade do pite formado pode depender também da composição da atmosfera ou ambiente em que o material está exposto [17]. Fica claro que a propagação do pite é resultado de muitos fatores em conjunto. A partir do momento em que a superfície do metal não volta a se passivar logo após a formação do pite, a propagação do mesmo ocorre, pois o processo de desenvolvimento da cavidade na superfície do metal se auto-alimenta. A presença de íons

haletos é fundamental para a formação dos pites [17,62]. Ao sofrer corrosão por pites, o local do material que é atingido passa a se dissolver eletroquimicamente em um ponto localizado, o que leva a formação de cavidades no interior da superfície passivada. Porém, é difícil estimar o período de tempo necessário para que isso ocorra. A Figura 2 mostra exemplos de formações de pites na superfície de metais.

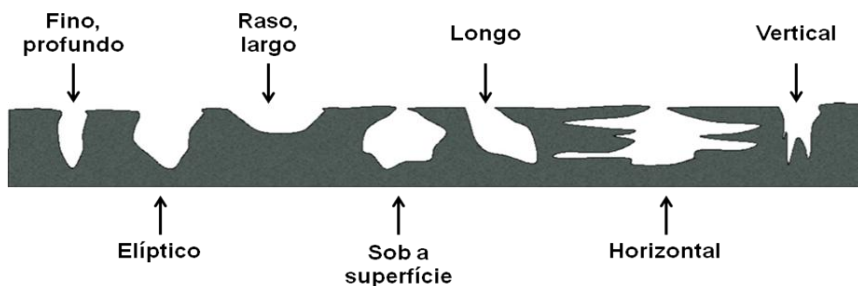


Figura 2 – Diferentes tipos de corrosão por pites.

Os estudos de corrosão localizada necessitam de tempo relativamente longo para que sejam obtidas as características completas de tendência de formação de pites no material. Existem alguns métodos já descritos para se avaliar a corrosão por pites. Além da técnica de polarização cíclica amplamente utilizada para se estudar as tendências de formação de pites em um material, existem técnicas potenciostáticas que fornecem informações a respeito de potenciais de passivação e de transpassivação (discutidos na Figura 1), e também as galvanostáticas que avaliam as velocidades de passivação e ainda informações a respeito dos filmes passivadores formados sobre a superfície do metal [63]. Ainda com o uso de técnicas eletroquímicas, Davydov [64] propõe um método para analisar a velocidade de corrosão por pites através de diferentes tratamentos prévios da amostra. O monitoramento de estruturas metálicas é de fundamental importância, pois existem casos estudados em que a presença de fissuras e microrrachaduras causavam corrosão localizada, e isto seria a origem de danos graves no funcionamento do material. Hoje em dia, existem sondas que monitoram

a estrutura metálica através da varredura da superfície, que detectam discontinuidades no material.

Para os aços especiais, a passivação é alcançada rapidamente, e a velocidade de corrosão destes materiais é lenta, porém as condições extremas às quais estes aços são submetidos, como discutido anteriormente, faz necessária a preocupação com proteção extra contra corrosão localizada destes materiais. No presente trabalho, foi investigada a corrosão por pites dos aços-ferramenta AISI H12 revestido com carbeto de vanádio e AISI H13 nitretado sob plasma. Foram determinadas a composição elementar e propriedades físico-químicas e mecânicas dos filmes de carbeto de vanádio depositados sobre o aço-ferramenta AISI H12 por pulverização catódica magnetrônica reativa com corrente contínua. A influência dos parâmetros de nitretação sob plasma do aço AISI H13 sobre sua resistência à corrosão por pites foi analisada em termos de microestrutura das camadas modificadas. Filmes de VC foram produzidos sobre a superfície do aço H12 em diferentes temperaturas do substrato, diferentes composições e espessuras para avaliar a influência destes parâmetros sobre a corrosão por pites do aço-ferramenta AISI H12. O aço H13 foi submetido à nitretação sob plasma a diferentes temperaturas do substrato e diferentes intervalos de tempo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Realizar a deposição de carbeto de vanádio sobre o aço H12 e a nitretação iônica do aço H13 em diferentes condições experimentais e caracterizar a estrutura dos filmes e camadas superficiais obtidas, visando investigar a influência da microestrutura e morfologia dos compostos sobre a resistência à corrosão localizada dos aços-ferramenta AISI H12 e H13.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Objetivos específicos dos estudos com o aço-ferramenta AISI H12

- 1 – Fazer revisão da literatura de trabalhos desenvolvidos com o aço AISI H12 submetido a tratamentos de superfície e recoberto com camadas de filmes cerâmicos;
- 2 - Preparar adequadamente amostras de aço AISI H12 revestido com carbeto de vanádio em diferentes condições experimentais como proporção entre os gases utilizados (CH_4 e Ar), tempo e temperatura de deposição usando a técnica de deposição física de vapor Pulverização Catódica Magnetron Reativa (*Magnetron Sputtering*);
- 3 – Caracterizar os filmes de carbeto de vanádio obtidos por deposição física de vapor em diferentes condições experimentais por difração de raios-X (DRX), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de nanodureza;
- 4 – Avaliar a influência da proporção entre os gases utilizados, tempo e temperatura de deposição de carbeto de vanádio sobre a resistência à corrosão do aço AISI H12 em soluções de NaCl 3,5%, com o auxílio das técnicas de potencial de circuito aberto *versus* tempo e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- 5 – Avaliar a influência da proporção entre os gases utilizados, tempo e temperatura de deposição de carbeto de vanádio sobre a resistência à corrosão por pites do aço AISI H12 em soluções de NaCl 3,5%, com o auxílio da técnica de polarização cíclica;
- 6 – Avaliar o estado da superfície do aço AISI H12 revestido com filme de carbeto de vanádio obtido em diferentes condições experimentais

após os ensaios de corrosão com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura.

2.2.2 Objetivos específicos dos estudos com o aço-ferramenta AISI H13

- 1** – Revisar a literatura de trabalhos desenvolvidos com o aço AISI H13 recoberto ou não com camadas de nitretos ou que tenha sido submetido a outros tratamentos de superfície;
- 2** – Preparar adequadamente amostras de aço AISI H13 nitretado sob plasma em diferentes condições experimentais como tempo e temperatura de nitretação;
- 3** – Caracterizar as novas camadas superficiais obtidas por nitretação sob plasma em diferentes condições experimentais por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- 4** – Avaliar a influência do tempo e da temperatura de nitretação sobre a resistência à corrosão do aço AISI H13 em soluções de NaCl 0,9%, com o auxílio da técnica de potencial de circuito aberto *versus* tempo;
- 5** – Avaliar a influência do tempo e da temperatura de nitretação sobre a resistência à corrosão por pites do aço AISI H13 em soluções NaCl 0,9%, com o auxílio da técnica de polarização cíclica;
- 6** – Avaliar o estado da superfície do aço AISI H13 nitretado sob plasma em diferentes condições experimentais após os ensaios de corrosão com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura.

3 PARTE EXPERIMENTAL

O revestimento das amostras de aço-ferramenta AISI H12 e H13, respectivamente com carbeto de vanádio e nitretação sob plasma, assim como as análises das superfícies obtidas após tratamento de superfície, foram realizados no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos, situado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Caxias do Sul sob coordenação do prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol.

Os testes de corrosão foram realizados no Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, situado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sob orientação do prof. Dr. Almir Spinelli.

3.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE VC

Os filmes de carbeto de vanádio foram depositados em substratos de silício mono cristalino, carbono amorfo e aço-ferramenta AISI H12 por pulverização catódica magnetrônica reativa com corrente contínua (*DC reactive magnetron sputtering*) em atmosfera de mistura gasosa de Ar/CH₄ utilizando um alvo de vanádio puro. Antes da deposição, os substratos foram limpos em um banho de ultrassom com acetona e imediatamente levados à câmara de vácuo do pulverizador catódico (*sputtering*). A pressão total dentro da câmara durante a deposição dos filmes variou entre 3,0 a 6,0 µbar com a incidência sobre o alvo de vanádio numa densidade de potência de 5,5 W cm⁻². A temperatura dos substratos foi variada, obtendo-se filmes de VC depositados de 20 °C a 400 °C. A composição dos filmes foi modificada através da variação da razão das pressões parciais Ar/CH₄ assim como a espessura dos filmes foi alterada através do aumento do tempo de deposição. As amostras depositadas sobre o substrato de aço AISI H12 foram utilizadas para os testes de corrosão e as amostras depositadas sobre os outros substratos foram utilizadas para as demais técnicas de análise.

3.2 NITRETAÇÃO DO AÇO-FERRAMENTA AISI H13

As amostras utilizadas para os estudos de nitretação sob plasma foram de aço-ferramenta AISI H13 com dimensões de 20 x 10 x 2 mm,

cuja composição nominal encontra-se na Tabela 2. As amostras foram polidas com material abrasivo de grãos de diamante de 1,0 μm e limpos em banho de ultrassom com etanol. O processo de nitretação foi realizado em um sistema automático de plasma pulsado com corrente contínua Plasmatec 450 com capacidade máxima de 60 A e 1000 V. A temperatura do substrato foi a mesma encontrada no reator, e durante o texto, esta temperatura do substrato será referida como temperatura de nitretação ou temperatura de tratamento. O aquecimento da câmara de reação foi feita com o uso de lâmpadas de tungstênio situadas sobre o compartimento contendo as amostras. Em todos os casos, a geração do plasma foi obtida com uma fonte de tensão com corrente contínua operando em 7,1 A e 380 V com ciclo de 0,25 μs . Antes de proceder à nitretação e durante o aquecimento para se alcançar a temperatura desejada das amostras, as mesmas foram bombardeadas com íons de uma mistura Ar/H₂ 80/20 (V/V) em plasma durante 4 h com o objetivo de limpar as amostras. O fluxo de uma mistura gasosa de H₂/N₂ 80/20 (V/V) a 400 Pa foi utilizada durante todo o processo de nitretação. A primeira parte das amostras de aço H13 foi submetida à nitretação sob plasma em temperaturas que variaram entre 360 e 520 °C por um tempo de 4 h, e uma segunda série de amostras foi nitretada em temperatura constante de 400 °C durante diferentes períodos de tempo que variaram entre 1 e 36 h. Após o término do processo, as amostras tratadas sofreram resfriamento lento a vácuo (durante 6 h) dentro da câmara de nitretação.

3.3 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS

A composição elementar dos filmes de VC foi determinada através de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) [65] com incidência de íons He⁺ a 2,0 MeV em um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165°, com uma sensibilidade de 10¹⁴ átomos cm⁻² (aproximadamente 1/10 de uma monocamada) com 5% de exatidão para o vanádio, 10% de exatidão para o carbono [66]. Análises por difração de raios-X com ângulo rasante (DRX) foram realizadas utilizando-se um aparelho Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) em um ângulo de incidência de 2°, com o objetivo de se determinar a estrutura cristalina dos filmes. A dureza e o módulo de elasticidade reduzido foram obtidos através de ensaios de nanoindentação usando um Nanotest 600 Micromaterials com um indentador de diamante

Berkovich, com uma velocidade de carregamento de $0,04 \text{ mN s}^{-1}$ e uma profundidade máxima de indentação de $40,0 \text{ nm}$. A morfologia das superfícies antes e depois dos testes de corrosão foi determinada utilizando um microscópio eletrônico Shimadzu SSX-550.

3.4 TESTES DE CORROSÃO

3.4.1 Soluções e condições de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados com as amostras de aço-ferramenta AISI H12 e H13 e moldados em um tubo de vidro preso com resina epóxi Araldite®, sem tratamento térmico. NaCl de pureza analítica foi adquirido da Sigma®, e foi utilizado sem purificação prévia. Para o preparo das soluções foi utilizada água filtrada, destilada e desionizada. Foi utilizada solução estoque de NaCl 3,5% (m/V) para a realização dos ensaios de corrosão com as amostras de aço AISI H12 e NaCl 0,9% (m/V) para a realização dos ensaios de corrosão com as amostras de aço AISI H13. Para todos os experimentos, 75 mL de solução estoque de NaCl foram adicionados à célula eletroquímica. Todos os ensaios foram realizados com a solução não desaerada e em temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.4.2 Célula, eletrodos e corpos de prova

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula para três eletrodos com parede dupla de vidro. Como eletrodos de trabalho foram utilizados amostras de aço-ferramenta AISI H12 revestido com carbeto de vanádio (VC) com área exposta de $0,55 \text{ cm}^2$ e de aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma com área total de $0,55 \text{ cm}^2$. A limpeza da superfície dos eletrodos foi realizada antes de cada ensaio. Para os ensaios brancos (com placas de aços sem tratamento de superfície) o eletrodo de trabalho era polido até brilho especular com uma lixa d'água de granulometria 1200, limpo em banho de ultrassom, lavado com acetona, etanol e água destilada. Para as amostras submetidas ao tratamento de superfície, o eletrodo de trabalho era apenas limpo com etanol e água destilada. Após a imersão do eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, era aplicado um potencial de -1200 mV (vs. E_{ref}) durante 3 min para limpar a superfície de qualquer impureza ou produto de corrosão que tenha se formado no curto período

de tempo entre a limpeza do eletrodo e sua imersão na célula. O eletrodo auxiliar era um bastão de grafite, e o eletrodo de referência era o eletrodo de calomelano saturado (ECS) conectado à célula por uma ponte salina constituída de KCl saturado com capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais associados aos ensaios de corrosão no texto são medidos em relação ao potencial do ECS.

3.4.3 Aparelhagem

Os ensaios eletroquímicos, incluindo impedância, foram realizados em um potenciostato Voltalab 10, modelo PGZ 100 da Radiometer Copenhagen, conectado a um microcomputador usando o programa VoltaMaster 4.0 para aquisição e análise dos dados. Para a preparação das soluções estoque de NaCl 0,9 e 3,5% a massa adequada do sal foi pesada em uma balança analítica Shimadzu Libror AEX 200G.

3.4.4 Procedimentos

As curvas de potencial de circuito aberto (PCA) *versus* tempo foram obtidas de acordo com as normas ASTM G5 e curvas de polarização cíclica foram obtidas de acordo com a norma ASTM G61, que é recomendada para a avaliação da tendência de materiais sofrerem corrosão por pites em soluções contendo íons cloreto. O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho foi medido por 60 minutos antes da realização dos experimentos de impedância eletroquímica e de polarização cíclica. Os ensaios de polarização cíclica foram realizados com o mesmo padrão para todas as amostras. A varredura de potenciais começava sempre a partir de valores mais negativos em relação ao PCA medido anteriormente, e seguia na direção de potenciais positivos até atingir uma densidade de corrente máxima de $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Neste ponto, a variação potenciodinâmica era invertida para a direção negativa até atingir um valor de potencial de $-0,250 \text{ V}$ em relação ao PCA. A Figura 3 ilustra o procedimento utilizado. O potencial de pite (E_{pit}) é obtido no ponto onde a densidade de corrente aumenta acentuadamente durante a varredura de potenciais na direção positiva, como indicado na Figura 3. O potencial de proteção (E_{pro}) ou de repassivação foi obtido no ponto em que a curva de polarização se fecha durante a varredura de potenciais na direção negativa (Figura 3).

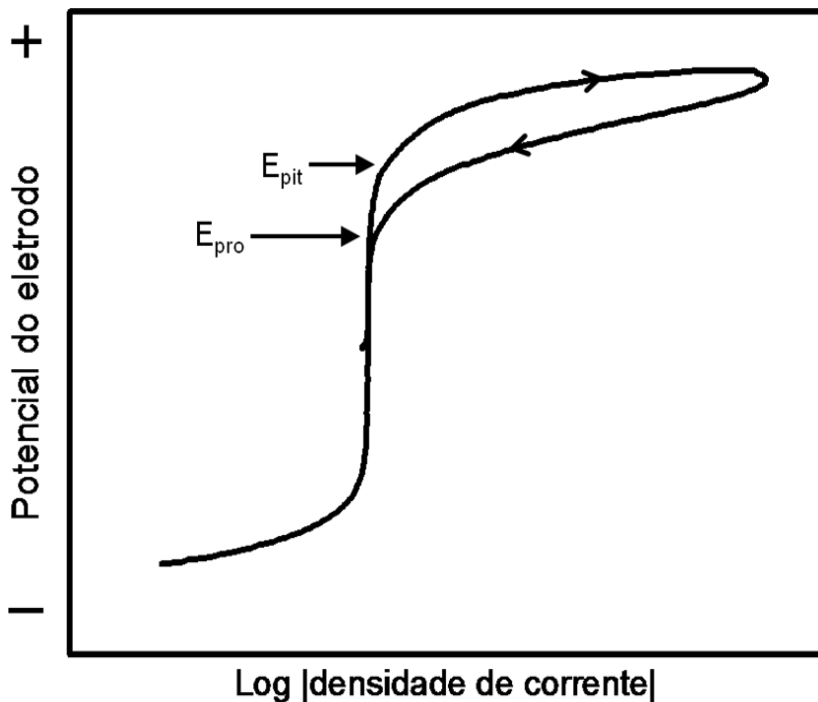


Figura 3 – Curva de polarização cíclica.

Espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em circuito aberto, para as amostras de aço H12 sem e com revestimento cerâmico de VC. Foi utilizada uma onda sinusoidal de 10 mV de amplitude, em frequências na faixa de 100 kHz a 10 mHz.

Os resultados de impedância foram representados pelos diagramas de Nyquist. A Figura 4 ilustra um diagrama de Nyquist típico para um processo de corrosão simples dependente da reação de transferência de elétrons, onde o formato da curva em semicírculo fornece diretamente informações relevantes ao processo de corrosão. A interseção da curva com o eixo x (Z_{real}) em frequências maiores fornece a resistência ôhmica da solução (R_s), que é a resistência compreendida na distância entre a superfície do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Quando a curva encontra novamente o eixo real nas

frequências menores, o intercepto da curva com o eixo fornece a resistência ôhmica da solução mais a resistência à transferência de carga, assim o diâmetro do semicírculo fornece a resistência à polarização (R_p) na interface eletrodo/solução.

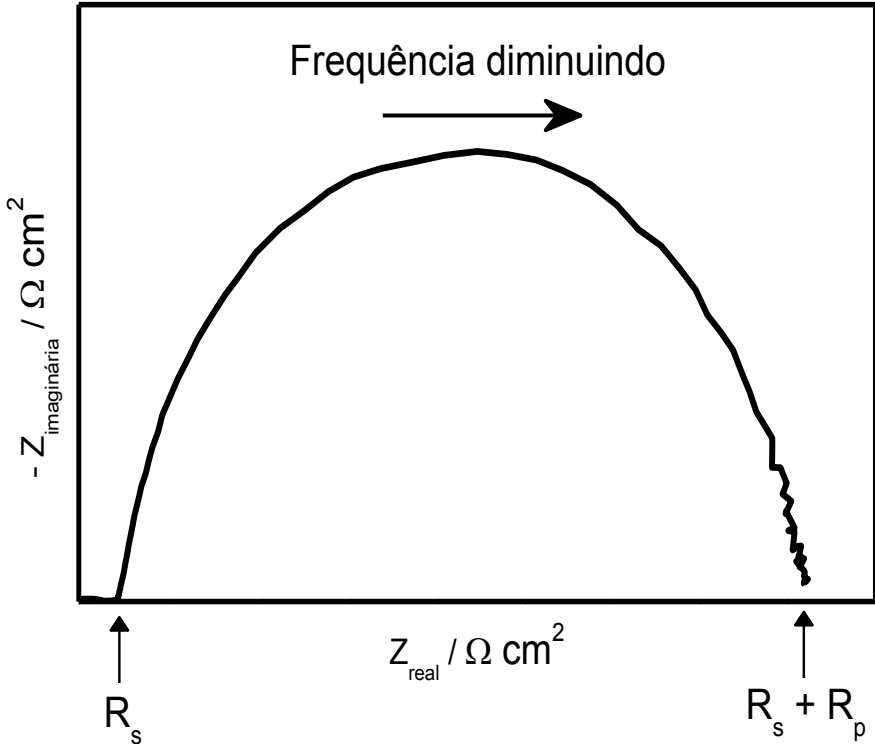


Figura 4 – Diagrama de impedância de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AÇO AISI H12 REVESTIDO COM CARBETO DE VANÁDIO

4.1.1 Composição dos filmes

Um espectro de RBS para filmes de carbeto de vanádio depositados sobre carbono é apresentado na Figura 5A. O uso de substratos de carbono evita a sobreposição de sinais retroespalhados do filme com outros oriundos de elementos mais pesados presentes em outros substratos mais usuais. Não foi observado decaimento de intensidade originado por impurezas, assim se pode concluir que a concentração de impurezas como O, Fe, Cr, e outros nos filmes está abaixo do limite de sensibilidade do aparelho de RBS de 10^{14} átomos cm^{-2} . O decaimento da intensidade é resultado da interação do feixe incidente com a amostra, e a diferença entre as diminuições de intensidade fornecem informações quantitativas a respeito do filme.

A Figura 5B mostra a composição (razão entre o conteúdo de carbono e de vanádio no filme depositado – $[C]/[V]$) dos filmes para as diferentes pressões parciais de metano utilizadas durante a deposição. A Figura 5 mostra também o conteúdo de metano presente na mistura gasosa (Ar/CH_4) introduzida na câmara durante o processo de deposição. A quantidade de carbono nos filmes aumenta de acordo com o aumento da pressão parcial de CH_4 , de forma linear. Mesmo com as razões estequiométricas C/V maiores do que 1, a ocupação de carbono permanece proporcional à pressão exercida na subestrutura do vanádio durante a deposição.

4.1.2 Estrutura dos filmes de VC

A Figura 6 mostra os difratogramas com ângulo rasante para duas amostras com diferentes composições dos filmes de VC depositados sobre silício a $20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min, com $C/V = 1$ (estequiométrico) e $C/V = 2,5$ (maior conteúdo de carbono). As intensidades dos picos de difração para os planos (111) e (200) são representados por I_{111} e I_{200} , respectivamente. Foi observado que a razão entre as intensidades de pico dos diferentes planos de difração do filme (I_{111}/I_{200}) diminui conforme aumenta o conteúdo de carbono. O pico (200) torna-se maior no difratograma onde a composição do filme tem

$C/V = 2,5$ enquanto a intensidade de pico do plano (111) aparece basicamente para o filme com menor conteúdo de carbono (12%).

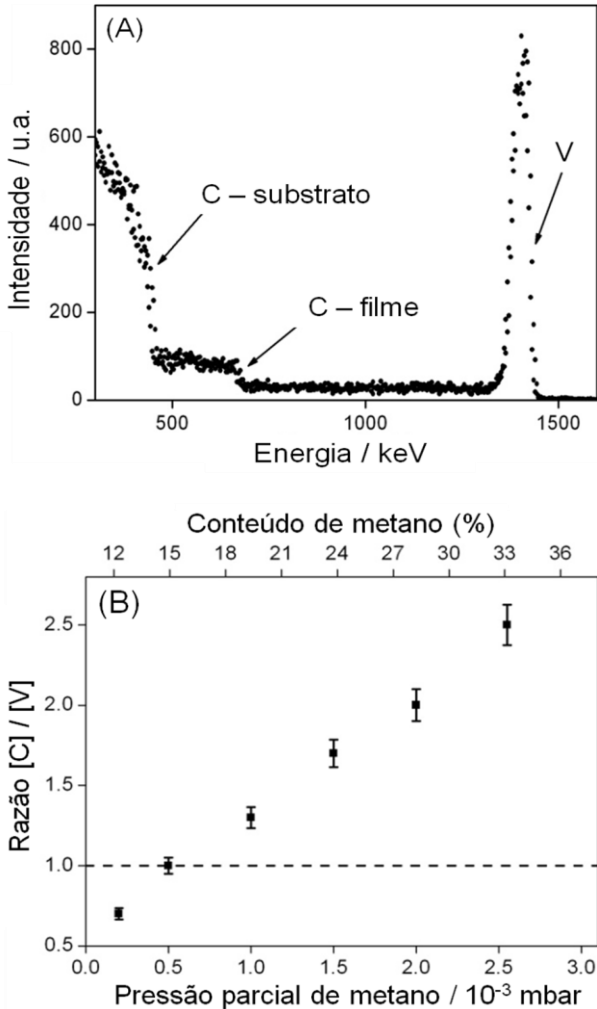


Figura 5 – Espectro de retroespalhamento Rutherford de partículas incidentes de He^+ nos filmes finos de VC (A) e razões estequiométricas C/V para os filmes (B) depositados sobre carbono com diferentes pressões parciais de metano (Ar/CH_4).

Os planos (111) e (200) estão associados à estrutura do carbeto de vanádio na forma cúbica de face centrada (CFC). Em uma estrutura CFC, os planos (111) e (200) representam o intercepto dos planos tetraédricos e octaédricos, respectivamente, dos sítios intersticiais. Levando em conta que os átomos de carbono podem ocupar, pelo menos a princípio, ambos os sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos, a observação experimental de que a razão entre os picos dos diferentes planos de difração varia de acordo com a composição do filme, pode-se interpretar que existe troca de posições dos átomos de carbono entre ambos os sítios tetraédricos e octaédricos de acordo com a pressão exercida à subestrutura do vanádio durante a deposição.

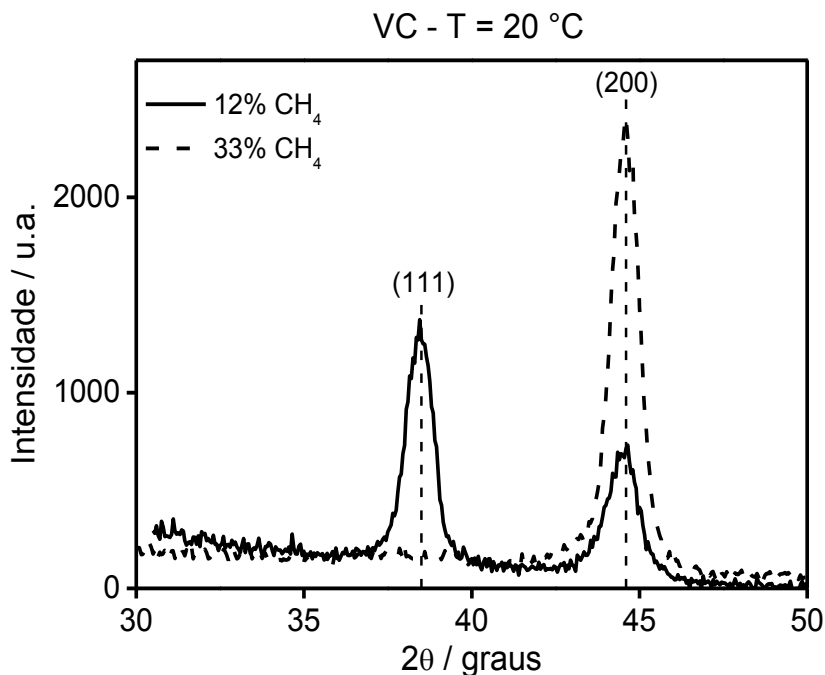


Figura 6 – Difratoformas de raios-X com ângulo rasante dos filmes de VC depositados sobre silício a 20 °C durante 20 min para duas composições diferentes.

A Figura 7 mostra os difratogramas para o filme de carbeto de vanádio com a razão $C/V = 2,5$ ($33\% \text{ CH}_4$) depositados em duas temperaturas diferentes do substrato. A intensidade relativa do pico de difração do plano (200) nesta figura diminui com o aumento da temperatura do substrato durante a deposição, enquanto o plano (111) que não havia sido detectado para o filme depositado em temperatura ambiente apresentou um pico de difração maior do que o observado para o plano (200) quando o filme é depositado em temperatura elevada. O mesmo foi observado por Portolan *et al.* [28].

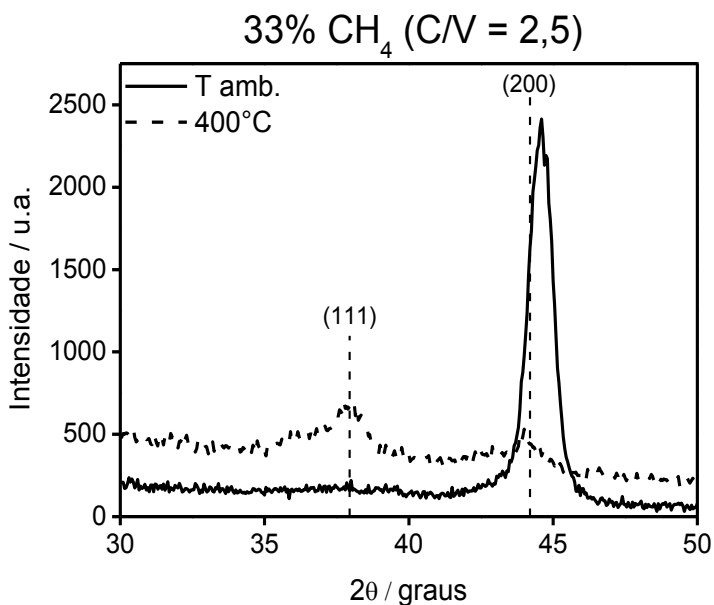


Figura 7 – Difratogramas de raios-X com ângulo rasante dos filmes de VC com razão estequiométrica $C/V = 2,5$ depositados em diferentes temperaturas durante 20 min.

Em ambos os casos, o aumento da temperatura durante a deposição dos filmes faz com que os átomos de carbono difundam para as porções tetraédricas menos estáveis que não estavam ocupadas em temperaturas menores, e os sítios mais estáveis em temperatura ambiente perdem carbono nas porções intersticiais octaédricas em temperaturas mais elevadas [28]. Com o uso desta figura pode-se demonstrar que existe um

rearranjo dos átomos de carbono nos filmes de carbeto de vanádio promovido pelo aumento da temperatura do substrato, comprovado pela variação da razão I_{111}/I_{200} .

Para explicar a redução da intensidade do pico de difração do plano (200) na amostra de VC depositada a 20 °C com a composição de filme dada pela razão $C/V = 2,5$ na Figura 7, a amostra analisada por DRX foi promovida à rotação de 90° na câmara de análise, e o difratograma obtido é apresentado na Figura 8. A linha pontilhada representa a amostra de sofreu rotação de 90°. Pode-se observar com este difratograma, que para filmes com razão $C/V > 1$, as subestruturas de carbono são induzidas a uma orientação que é preferencial para estas condições. Na verdade, a redução da intensidade do pico (200) na Figura 7 para a deposição realizada a 400 °C é a consequência de um possível rearranjo dos átomos de carbono e a comprovação de que existe uma orientação preferencial dos sítios tetraédricos em temperaturas mais elevadas.

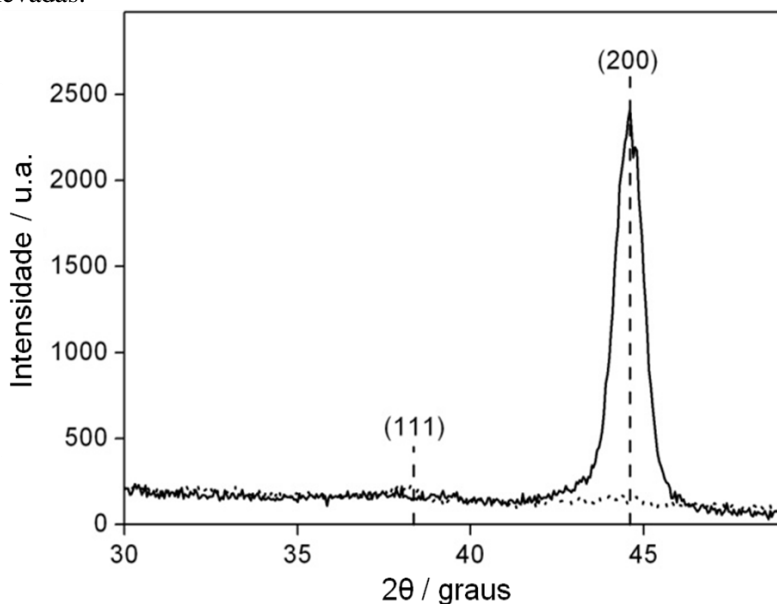


Figura 8 – Difratogramas de raios-X com ângulo rasante dos filmes de VC com razão $C/V = 2,5$ da Figura 7, e do mesmo filme após rotação da amostra em 90°.

4.1.3 Propriedades mecânicas

A Figura 9A mostra a influência da composição dos filmes de VC sobre a dureza superficial e o módulo de elasticidade de Young, que dá informações a respeito da rigidez do filme obtido. Observou-se um aumento na dureza até se atingir a razão $C/V = 1$, e então ocorre diminuição da dureza para filmes com razão $C/V > 1$. A dureza e o módulo de elasticidade medidos para os filmes com $C/V = 2,5$ foram menores do que os valores medidos para os filmes estequiométricos. Segundo Portolan *et al.* [28] isso ocorre devido à presença de *clusters* de carbono amorfo nos filmes de VC. A Figura 9B mostra a influência da temperatura do substrato durante o processo de deposição na dureza superficial e no módulo de elasticidade de Young para os filmes com $C/V=2,5$. Foi observado que os filmes apresentam um leve aumento na dureza e módulo de elasticidade, provavelmente devido ao aumento da cristalinidade [67]. O valor do módulo de elasticidade medido para esta amostra foi significativamente menor do que os resultados previamente reportados para uma dureza semelhante [35,68,69].

Uma maneira de se prever a resistência ao desgaste do material tem sido proposta com base na análise do módulo de falha da deformação elástica (H/E) e pode ser usada para avaliar a resistência à deformação plástica de recobrimentos de filmes finos e para predizer características a respeito de sua resistência ao desgaste [70]. Para razões H^3/E^2 próximas a 1, entende-se que existe uma alta resistência do recobrimento à deformação plástica, e supostamente, uma alta resistência ao desgaste também, além de uma baixa rigidez [71,72]. A Figura 10 mostra a variação da razão H^3/E^2 de acordo com o conteúdo de carbono nos filmes.

Existe o aumento gradual desta razão até se atingir o filme estequiométrico, que coincide com o comportamento observado na Figura 9A para dureza e módulo de elasticidade de Young. Para $C/V > 1$, ocorre diminuição lenta da razão H^3/E^2 , neste caso quando são obtidos os maiores valores do módulo de elasticidade para estas amostras. Os valores obtidos nestes experimentos, podem ser comparados a outras medidas de H^3/E^2 já reportadas, como em filmes de Ti-B-N e SiC [28,73,74].

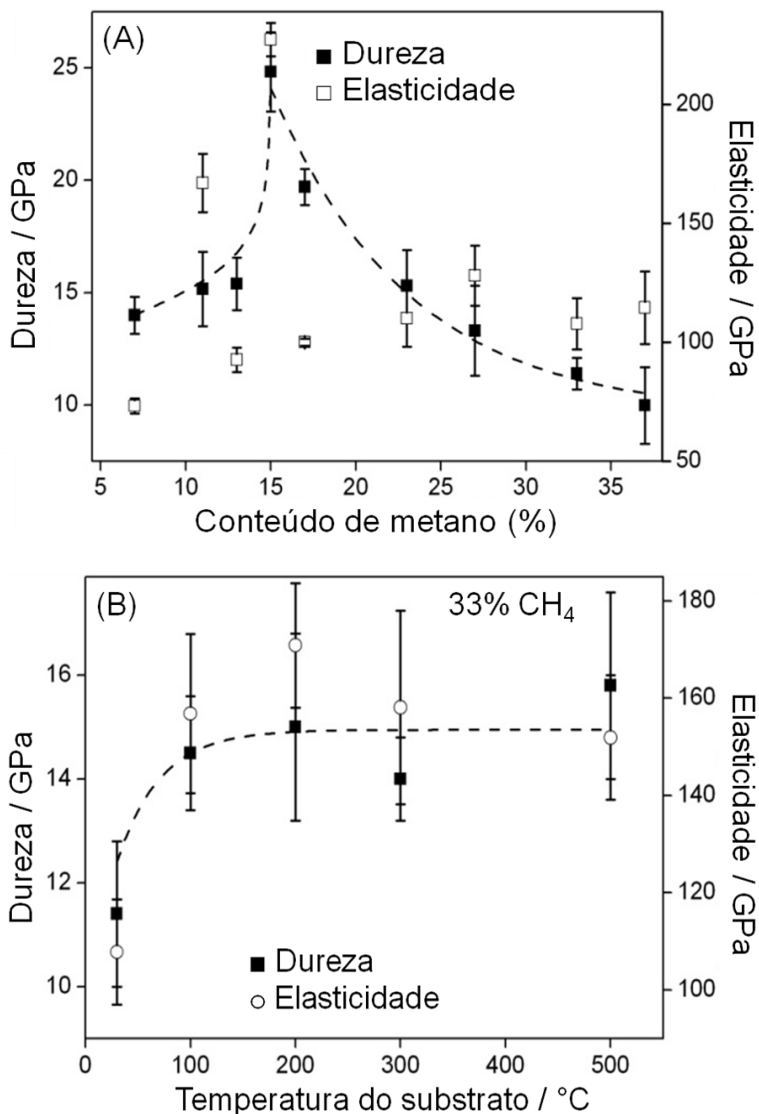


Figura 9 – Dureza e elasticidade para filmes finos de VC com diferentes composições, depositados em substrato de silício a 20 °C durante 20 min (A) e filmes finos de VC depositados com 33% de CH₄ (razão C/V = 2,5) a diferentes temperaturas (B).

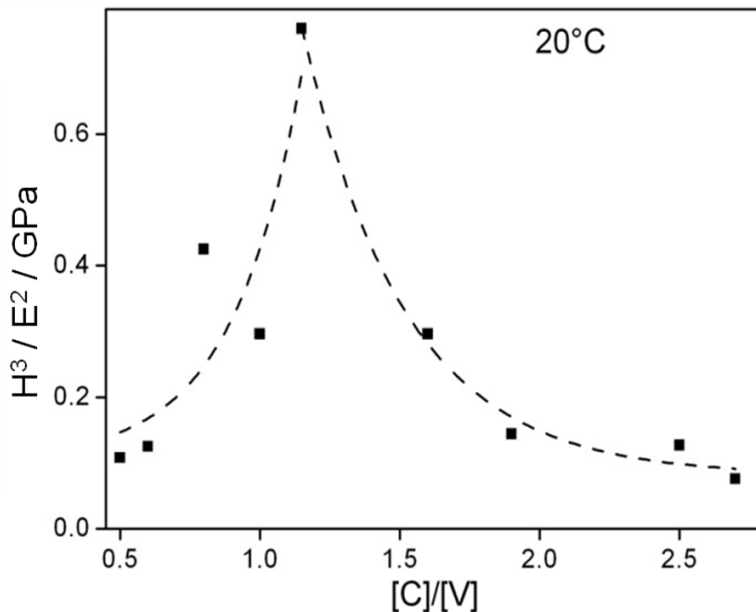


Figura 10 – Variações da razão H^3/E^2 para os diferentes conteúdos de carbono (razão C/V) nos filmes de VC depositados a 20 °C durante 20 min.

4.1.4 Testes de corrosão

Os testes de corrosão foram realizados em uma solução eletrolítica de NaCl 3,5%, a temperatura ambiente (20 °C). A primeira parte dos experimentos foi realizada com o intuito de investigar a influência da composição do filme de VC na proteção contra corrosão. As curvas de potencial de circuito aberto (PCA) para as amostras de aço H12 sem e com revestimentos de VC são mostradas na Figura 11. O rápido aumento do PCA logo após a imersão da amostra na solução eletrolítica é característico para materiais que formam filmes na superfície. O decaimento subsequente do potencial indica a estabilização da interface eletrodo/solução. Os valores para o PCA das amostras de aço H12 revestidas com VC depositados com diferentes conteúdos de metano imersas durante 60 min em NaCl 3,5% estão reunidos na Tabela 3. Existe o deslocamento do PCA para valores mais nobres quando a mistura gasosa de deposição contém mais CH_4 . O deslocamento do PCA

de pouco mais de 100 mV para valores mais positivos de potencial indica que a composição do filme exerce influência na termodinâmica de dissolução do material, sendo que o filme com maior razão C/V (33% CH₄) apresenta menor tendência à dissolução em NaCl 3,5% em condições de potencial de circuito aberto.

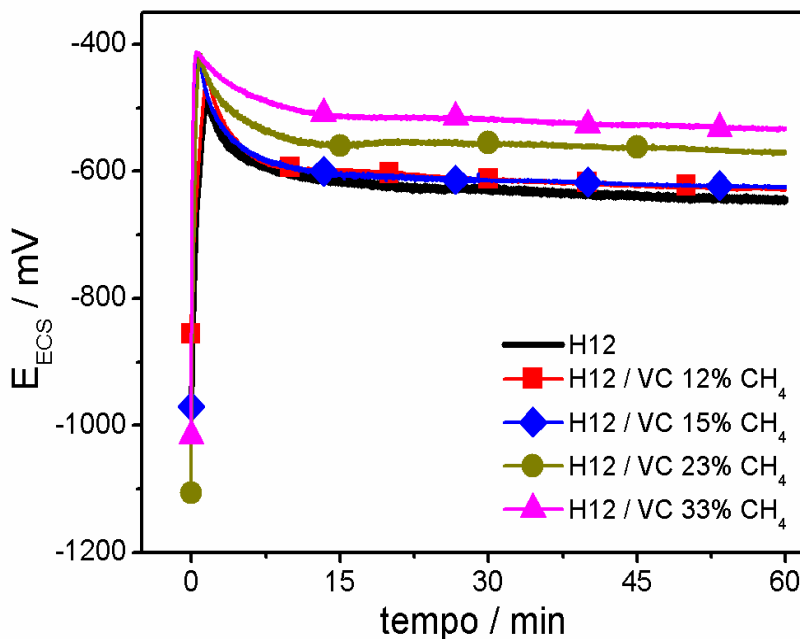


Figura 11 – Curvas de potencial de circuito aberto em solução de NaCl 3,5% para amostras de aço-ferramenta AISI H12 sem e com revestimentos de VC depositados com diferentes estequiometrias a 20 °C durante 20 min.

A Figura 12A apresenta as curvas de polarização cíclica para os filmes de VC com diferentes composições. As curvas desta figura mostram que a melhor proteção contra corrosão por pites é alcançada para filmes que contêm maior conteúdo de carbono (maior C/V). A Tabela 3 apresenta além dos valores de PCA, os valores para potencial

de pites (E_{pit}) e potencial de proteção (E_{pro}) ou de repassivação das mesmas amostras. Foi observado que os filmes finos dão uma proteção substancial, quando comparados com o comportamento das amostras de aço H12 sem revestimento. O formato do laço não foi alterado independentemente do conteúdo de carbono presente nos filmes, assim a tendência a ocorrer corrosão por pites existe mesmo para o aço H12 revestido com filme cerâmico de VC. Uma diminuição no tamanho dos laços indica menor tendência à propagação dos pites. Para um mesmo valor de densidade de corrente, observa-se o deslocamento das curvas de polarização para valores de potencial mais positivos, indicando que existe dependência do potencial de pites com a composição dos filmes de VC. Os valores observados para E_{pit} são sempre mais nobres do que o E_{pro} para a mesma amostra. Este fato indica que o pite é repassivado (fechado), porém a diferença entre E_{pit} e E_{pro} se mantém semelhante para todas as amostras indicadas na Tabela 3. Este fato mostra que o filme de VC age como uma barreira física na proteção da amostra de aço H12 contra corrosão por pites, e o aumento crescente do conteúdo de carbono nos filmes é determinante para a melhoria no isolamento da superfície do substrato.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos para a corrosão em NaCl 3,5% do aço-ferramenta AISI H12 revestido com filme de VC depositado a 20 °C durante 20 min com diferentes estequiometrias.

Amostra	$E_{\text{PCA}} / \text{mV}$	$E_{\text{pit}} / \text{mV}$	$E_{\text{pro}} / \text{mV}$	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
AISI H12	- 628	- 496	- 663	0,746
VC / 12% CH ₄	- 621	- 487	- 673	1,705
VC / 15% CH ₄	- 589	- 444	- 688	1,851
VC / 23% CH ₄	- 570	- 417	- 662	1,983
VC / 33% CH ₄	- 531	- 414	- 649	3,269

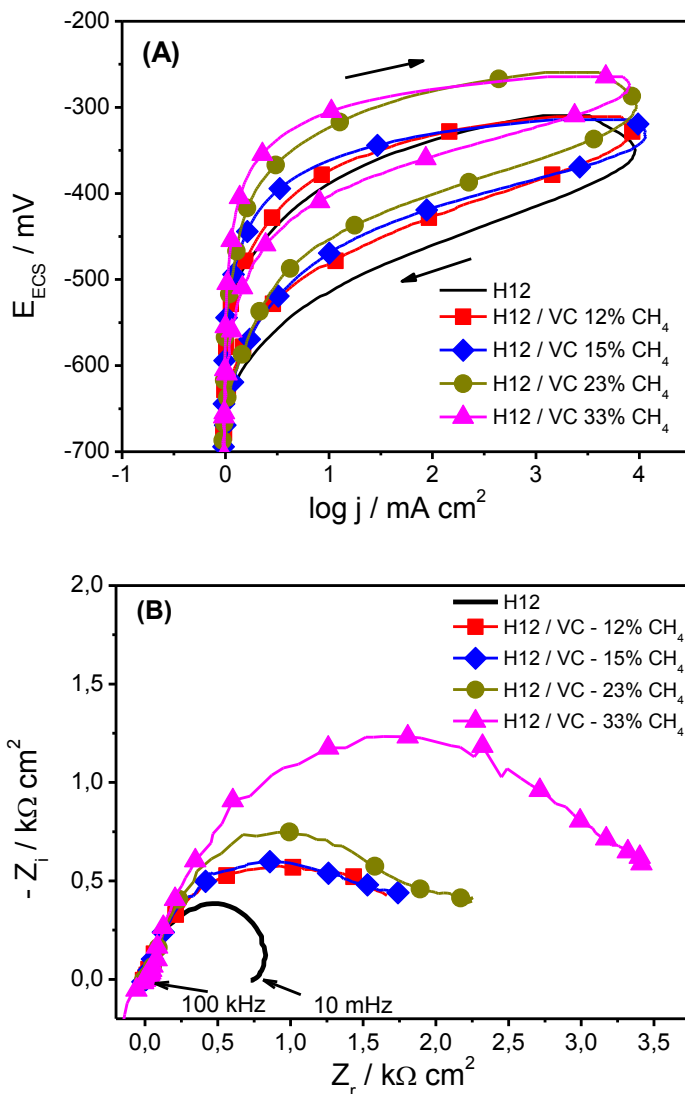


Figura 12 – Curvas de polarização cíclica (A) e impedância eletroquímica (B) obtidas em NaCl 3,5% para os filmes de VC com diferentes estequiometrias (razão C/V) depositados em substrato de aço-ferramenta AISI H12 a 20 °C durante 20 min.

Os resultados da Figura 12B corroboram com as análises feitas para as curvas de polarização cíclica da Figura 12A, uma vez que os filmes com maior conteúdo de carbono proporcionam uma impedância maior. O diagrama de Nyquist para o aço H12 sem revestimento cerâmico é típico para um sistema em que a reação de transferência de carga é a etapa determinante do mecanismo. O semicírculo volta a interceptar o eixo imaginário em frequências menores, fato que não acontece com as demais amostras revestidas com VC. O aumento do semicírculo dos diagramas de Nyquist indica menor fluxo de elétrons através da interface filme/substrato. Baseados nestes resultados foram escolhidos os filmes cuja mistura gasosa de deposição continha 33% de metano ($C/V = 2,5$) para os experimentos seguintes, pois estes são responsáveis pela maior proteção contra corrosão por pites no substrato de aço AISI H12.

A influência da temperatura do substrato durante a deposição dos filmes de VC na corrosão por pites é apresentada na Figura 13A. Esta figura mostra que o aumento na temperatura do substrato durante a deposição de filmes com mesma estequiometria provoca diminuição da área do laço durante o ciclo realizado. Uma diminuição desta área indica menor tendência à propagação dos pites formados na superfície do material. A migração dos átomos de carbono para as posições tetraédricas promovidas pelo aumento da temperatura do substrato durante a deposição (como visto na Fig. 7) resulta em uma barreira física mais eficiente no isolamento do material do meio corrosivo. Embora a resistência à corrosão por pites das amostras de aço H12 revestidas com VC depositados com menor pressão parcial de CH_4 tenha sido menor quando os átomos de carbono ocupavam preferencialmente as posições tetraédricas na subestrutura do vanádio nos filmes depositados com menor conteúdo de carbono (Fig. 12A), o deslocamento do E_{pit} para valores mais nobres neste caso foi observado devido ao aumento da quantidade de átomos de carbono e vanádio presentes nestes filmes.

A Figura 13B apresenta resultados consistentes com trabalhos anteriores que mostraram que a temperatura do substrato pode mudar a estrutura cristalina do filme [28,75]. Os diagramas de Nyquist apresentados nesta figura mostram claramente o aumento da resistência à corrosão dos filmes depositados em temperaturas mais elevadas.

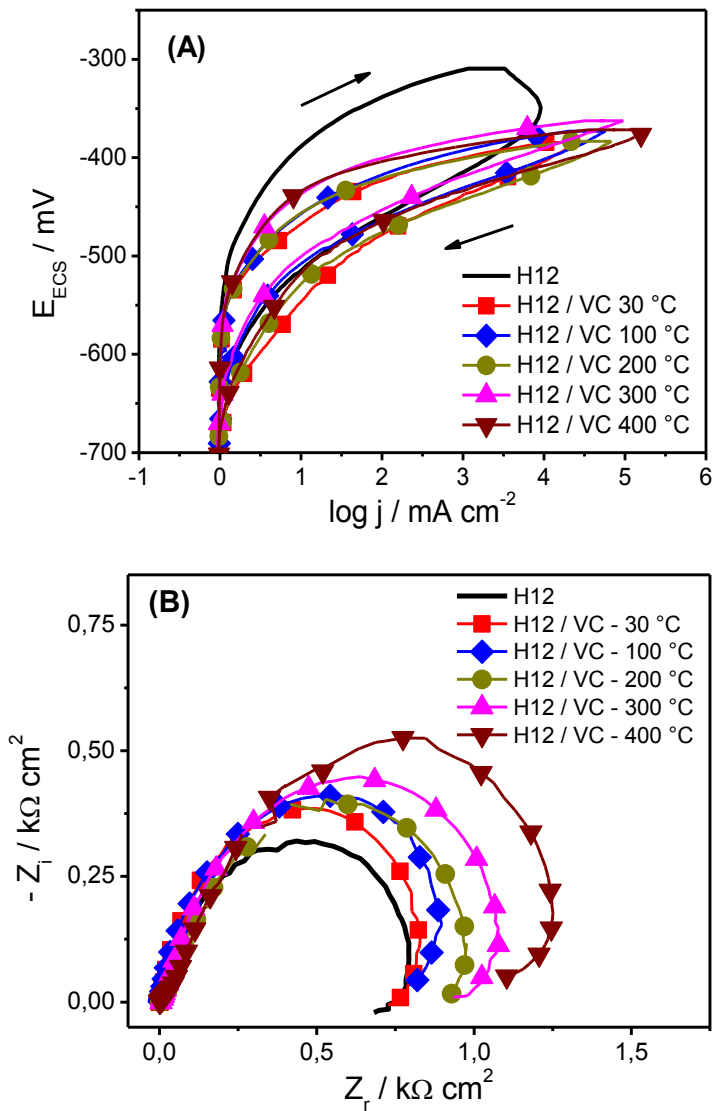


Figura 13 – Curvas de polarização cíclica (A) e impedância eletroquímica (B) obtidas em NaCl 3,5% para os filmes de VC depositados sobre a superfície do aço-ferramenta AISI H12 durante 20 min a diferentes temperaturas do substrato com $C/V = 2,5$.

A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos para esta série de experimentos. O potencial de circuito aberto para os filmes depositados a diferentes temperaturas do substrato segue a mesma tendência do observado para filmes de VC com diferentes estequiometrias. Os valores de PCA medidos após 60 min de imersão da amostra em NaCl 3,5% tornam-se mais positivos para os filmes depositados com o substrato em uma temperatura mais elevada. O potencial de pites também segue a mesma tendência de deslocamento, porém o E_{pro} oscila entre valores próximos entre si sem exibir uma tendência de deslocamento definida. O aumento da temperatura de deposição promove maior difusão dos átomos de carbono na ocupação da subestrutura do vanádio, uma vez que o coeficiente de difusão das espécies aumenta com a temperatura.

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos para a corrosão em NaCl 3,5% do aço-ferramenta AISI H12 revestido com filmes de VC depositados a diferentes temperaturas durante 20 min e $C/V = 2,5$.

Amostra	E_{PCA} / mV	E_{pit} / mV	E_{pro} / mV	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
AISI H12	- 628	- 496	- 663	0,746
VC / 30 °C	- 617	- 490	- 684	0,749
VC / 100 °C	- 607	- 479	- 665	0,828
VC / 200 °C	- 592	- 461	- 683	0,910
VC / 300 °C	- 570	- 450	- 664	0,979
VC / 400 °C	- 568	- 435	- 680	1,162

A influência da espessura do filme de VC na proteção contra corrosão do aço AISI H12 também foi estudada. A Figura 14A mostra que o aumento da espessura do filme faz mudar levemente o formato do laço observado para as amostras analisadas, em relação à amostra de aço H12 sem revestimento.

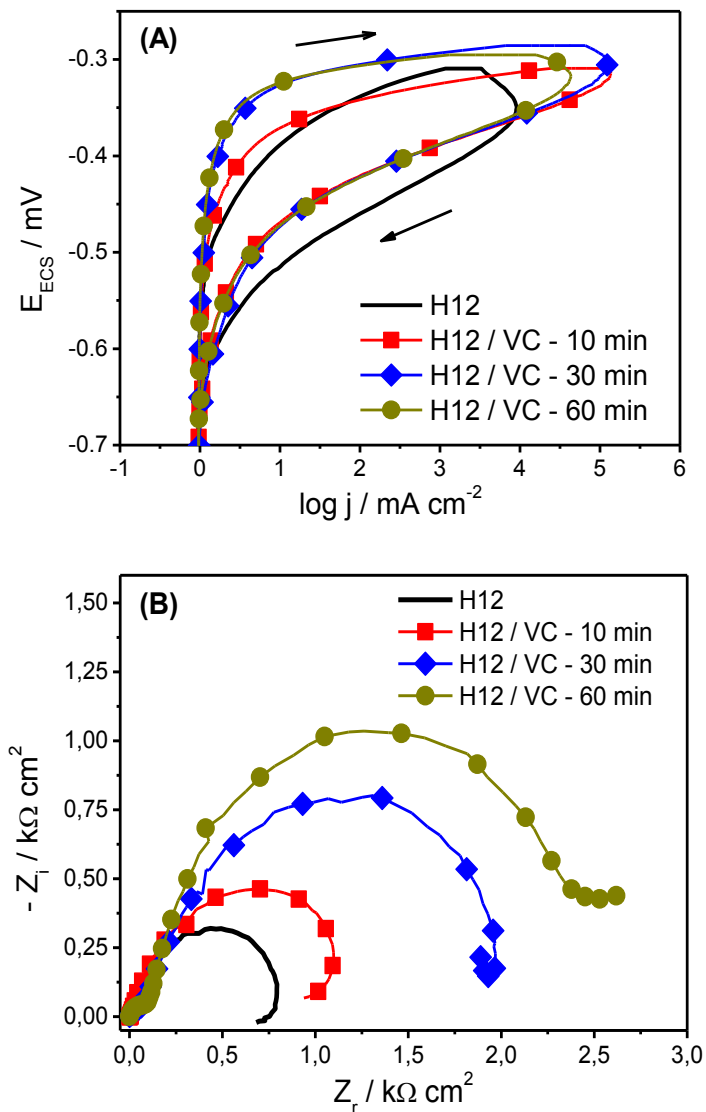


Figura 14 – Curvas de polarização cíclica (A) e impedância eletroquímica (B) obtidas em NaCl 3,5% para os filmes de VC com diferentes espessuras depositados sobre a superfície do aço-ferramenta AISI H12 a 20 °C com C/V = 2,5.

Uma vez que a função dos filmes é criar uma barreira física entre a superfície do substrato e o meio corrosivo, é esperado que o aumento na espessura do filme tivesse um efeito positivo sobre a corrosão por pites do material. Os revestimentos cerâmicos apresentam alguns pequenos defeitos que podem permitir a penetração de eletrólito por todo o corpo do filme e afetar todo o material, o que resulta no ataque corrosivo localizado [76,77]. Além disso, os revestimentos cerâmicos podem quebrar-se durante o uso devido a possíveis deformações plásticas do substrato quando sujeitos a impactos ou alta intensidade de uso, o que leva a corrosão por fendas (*crevice corrosion*).

De acordo com a Fig. 14A, um tempo de deposição superior a 30 min não promove um aumento tão significativo no potencial de pites, visto a semelhança entre as curvas de polarização cíclica das amostras tratadas durante 30 e 60 minutos. Mesmo com a obtenção de um filme mais espesso, ainda existem defeitos na estrutura do material. A impedância, porém, atinge valores cada vez maiores conforme aumenta a espessura do filme depositado (Figura 14B). É importante ressaltar a presença de um semicírculo menor no diagrama de Nyquist para a amostra de VC depositada em substrato de aço H12 durante 60 min. Isso indica na mudança no mecanismo de transferência de carga. A espessura do filme tem efeito marcante na impedância do sistema, pois a maior distância entre a solução e a superfície do eletrodo faz variar o potencial δ (potencial de carga zero) na interface metal/solução. Assim, o aumento da espessura do filme dificulta o fluxo de elétrons do eletrodo para a solução. A microestrutura dos recobrimentos obtidos por PVD é caracterizada por ser na forma de colunas, e os problemas de corrosão durante o uso do material geralmente estão associados aos espaços entre estas colunas e até eventuais rachaduras que possam existir na estrutura do filme. A corrosão localizada causa uma degradação acelerada do substrato metálico [25]. Sendo assim, mesmo os filmes mais espessos permitem a propagação dos pites na superfície do substrato, embora o fluxo de elétrons em sua interface seja menor.

Na Figura 15 são exibidas imagens da superfície das amostras de aço AISI H12 antes (A) e após (B) ensaios de corrosão e do aço com revestimentos de VC depositados com diferentes pressões parciais de metano (C e D) obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 15A mostra a superfície homogênea do aço H12 após ser polido. Em contraste, a Figura 15B apresenta a superfície da mesma amostra após ensaio de corrosão. A rugosidade observada para esta amostra (Fig.

15B) é comum devido aos produtos de corrosão insolúveis formados durante a exposição da amostra à solução corrosiva. A presença do filme de VC sobre o aço H12 faz mudar a morfologia da superfície após sofrer ataque corrosivo. Nas Figuras 15C e 15D são observadas regiões onde o filme claramente se rompe, e deixa o substrato suscetível à corrosão localizada, pois o ataque da solução eletrolítica se concentra nestes locais. Os pites são resultantes da exposição da amostra à solução corrosiva.

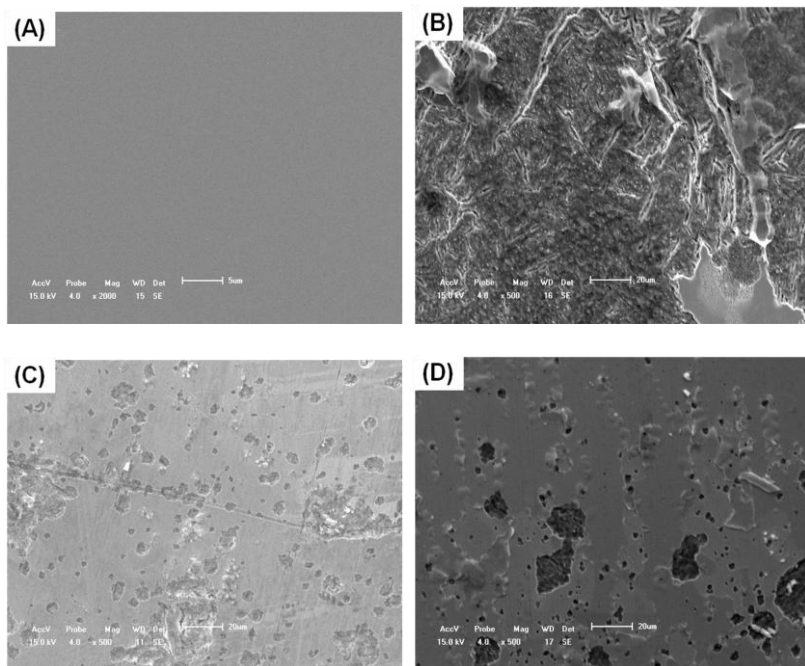


Figura 15 – Imagens obtidas por MEV para amostras de aço-ferramenta AISI H12 sem revestimento de VC antes (A) e após ensaio de corrosão (B), e dos filmes de VC após ensaio de corrosão depositados sobre a superfície do aço-ferramenta AISI H12 contendo 12% (C) e 33% (D) de metano na mistura gasosa de deposição.

Mesmo para o filme com maior conteúdo de carbono (Fig. 15D) se pode visualizar regiões onde o substrato fica exposto ao ataque localizado. Pode-se visualizar que a quantidade de pites presentes na superfície da amostra de VC depositada com 12% de CH_4 (Figura 15C) é maior do que o número de pites observado na superfície da amostra de VC depositada com maior conteúdo de metano (Figura 15D). Isto mostra que o filme contendo mais carbono (maior C/V) fornece maior proteção à corrosão localizada para o substrato de aço H12.

4.2 AÇO AISI H13 NITRETADO

4.2.1 Caracterização da superfície

A morfologia e a microestrutura das camadas nitretadas produzidas próximas à superfície das amostras de aço-ferramenta AISI H13 submetidas ao tratamento sob plasma a diferentes temperaturas durante 4 h e por diferentes intervalos de tempo com temperatura de nitretação constante, foram determinadas através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, respectivamente.

4.2.1.1 Dependência da temperatura de nitretação

Através das imagens de MEV é possível perceber a diferenciação entre mais de duas camadas superficiais distintas. A imagem obtida através de microscópio eletrônico apresentada na Figura 16 mostra duas camadas distintas para a amostra nitretada a 520 °C sob plasma durante 4 horas.

Percebe-se a existência de uma camada mais afastada da superfície, que é a chamada “camada de compostos” indicada da figura. A camada de difusão encontra-se mais abaixo na figura, onde fica a região modificada do aço-ferramenta [42,43]. Foram feitos cortes transversais nas amostras de aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 horas a diferentes temperaturas e são apresentados na Figura 17. Para as maiores temperaturas (Fig. 17D) pode-se observar que a camada de compostos é mais compacta quando comparada com as camadas de compostos das amostras nitretadas a temperaturas mais baixas (Fig. 17A-C). Esta variação entre os compostos formados pelo nitrogênio com os constituintes do aço é promovida através do aumento da temperatura.

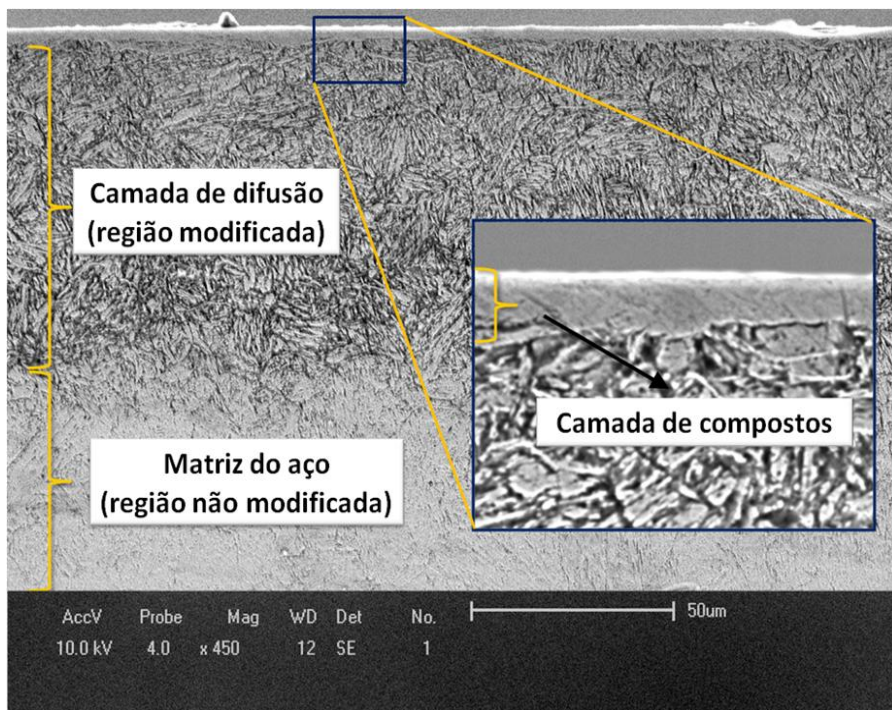


Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra de aço-ferramenta AISI H13 nitretado a 520 °C durante 4 h mostrando três regiões distintas.

A Figura 18 mostra difratogramas para as amostras mencionadas acima que corroboram com os resultados apresentados até o momento. A amostra de referência do aço H13 apresenta apenas um pico em $2\theta = 44,0^\circ$ que é atribuído à fase α -ferrita. Após o tratamento sob plasma alguns picos novos aparecem nos difratogramas da Figura 18 para todas as temperaturas estudadas. Zagonel *et al.* atribuem os picos identificados em $2\theta = 38,3^\circ$, $41,0^\circ$, $43,6^\circ$ e $57,6^\circ$ a uma fase contendo nitretos ϵ -Fe₂₋₃N [50]. Neste trabalho publicado anteriormente os autores descrevem um deslocamento do pico observado em $2\theta = 43,6^\circ$ para ângulos maiores nas amostras tratadas a temperaturas mais altas.

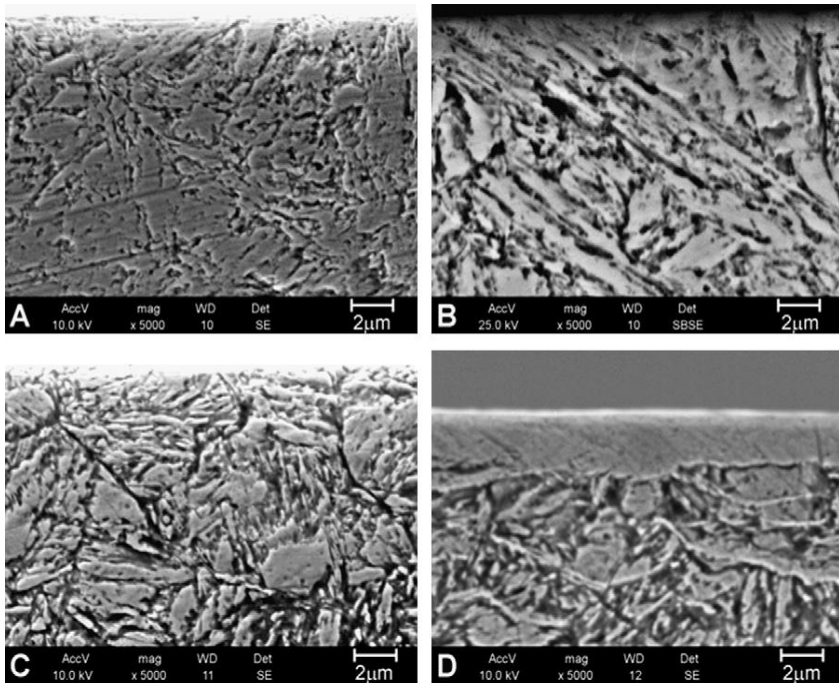


Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV das secções transversais do aço AISI H13 nitretado sob plasma por 4 h a 360 °C (A), 440 °C (B), 480 °C (C) e 520 °C (D).

Outra observação importante a respeito dos difratogramas da Figura 18 é o aparecimento de dois picos de difração em $2\theta = 41,0^\circ$ e $47,6^\circ$ apenas quando a temperatura de nitretação é superior a 440 °C (como indicado pelas setas na Figura 18), que conforme Alvarez [77] podem ser associados à presença de uma fase γ' - Fe_4N na camada superficial modificada. Existe ainda um pico de difração em $2\theta = 46,0^\circ$ que a princípio é associada por diferentes autores a uma fase expandida da martensita [78,79] ou à fase γ' - Fe_4N [80], porém pode-se assumir que os picos de difração identificados na Figura 18 mostram claramente a formação de uma fase γ' - Fe_4N diferente da fase predominante ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$.

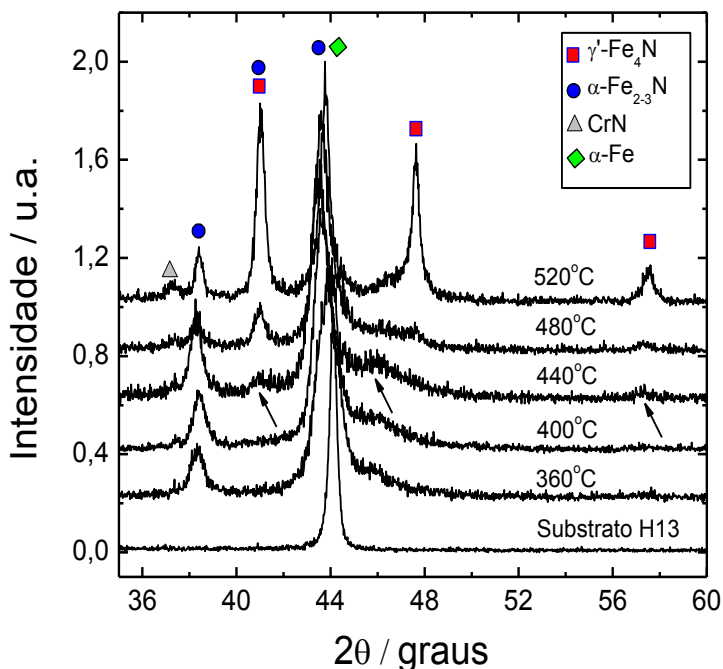


Figura 18 – Difratomogramas da superfície do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.

O aparecimento desta nova fase de nitretos quando a amostra é tratada a temperaturas maiores pode estar atribuída à baixa difusão do nitrogênio em baixas temperaturas, que impossibilita sua penetração no material e não permite a formação de compostos alternativos. Neste caso, a camada pouco compacta da fase ϵ -Fe₂₋₃N é a predominante, como discutido anteriormente.

A formação da fase γ' -Fe₄N é favorecida pelo aumento da temperatura de nitretação, como pode ser percebido pelos aumentos graduais das intensidades dos picos de difração característicos desta espécie (Fig. 18). O pico de difração em $2\theta = 37,2^\circ$ é tipicamente associado à fase CrN que precipita durante o processo de nitretação em temperaturas mais elevadas [81].

Com os resultados apresentados até o momento observou-se que através do ajuste adequado da temperatura da amostra durante o tratamento térmico sob plasma, é possível obter diferentes camadas de nitretos na superfície do aço AISI H13. As amostras nitretadas em temperaturas mais baixas ($T \leq 400$ °C) exibem a fase ϵ -Fe₂₋₃N como predominante na região modificada, enquanto a formação de γ' -Fe₄N e CrN é favorecida em temperaturas acima de 440 °C. Com o aumento da temperatura de trabalho, ocorre a precipitação de ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N levando a uma camada de compostos mais compacta.

4.2.1.2 Dependência do tempo de nitretação

Na segunda parte de experimentos, o processo de tratamento sob plasma das amostras de aço-ferramenta AISI H13 foi realizado em uma temperatura constante de 400 °C e foi avaliado o efeito do tempo de nitretação na tentativa de melhorar sua resistência à corrosão por pites. A Figura 19 mostra as micrografias obtidas por MEV da secção transversal das amostras nitretadas durante diferentes períodos de tempo. As imagens sugerem a presença de uma camada de difusão na região próxima à superfície, além da ausência de uma camada de compostos bem definida como consequência da baixa temperatura do substrato durante o processo de modificação da superfície. A espessura da camada modificada na superfície do aço foi determinada através das imagens de MEV. Os dados apresentados na Tabela 5 confirmam que a espessura das camadas superficiais aumenta conforme aumenta o tempo de nitretação, como esperado.

Nitretos do tipo γ' -Fe₄N na forma de agulhas [42] foram detectados na camada superficial das espécies nitretadas durante tempos relativamente longos (36 h) como indicado pelas setas na Figura 20. De fato, a fase γ' -Fe₄N pode ser produzida não apenas em altas temperaturas, mas também em temperaturas menos elevadas quando são utilizados longos tempos de tratamento [42,82,83]. As observações descritas acima foram confirmadas através dos resultados de DRX. Em geral, a interpretação dos picos de difração discutidos na seção anterior pode ser utilizada também neste caso.

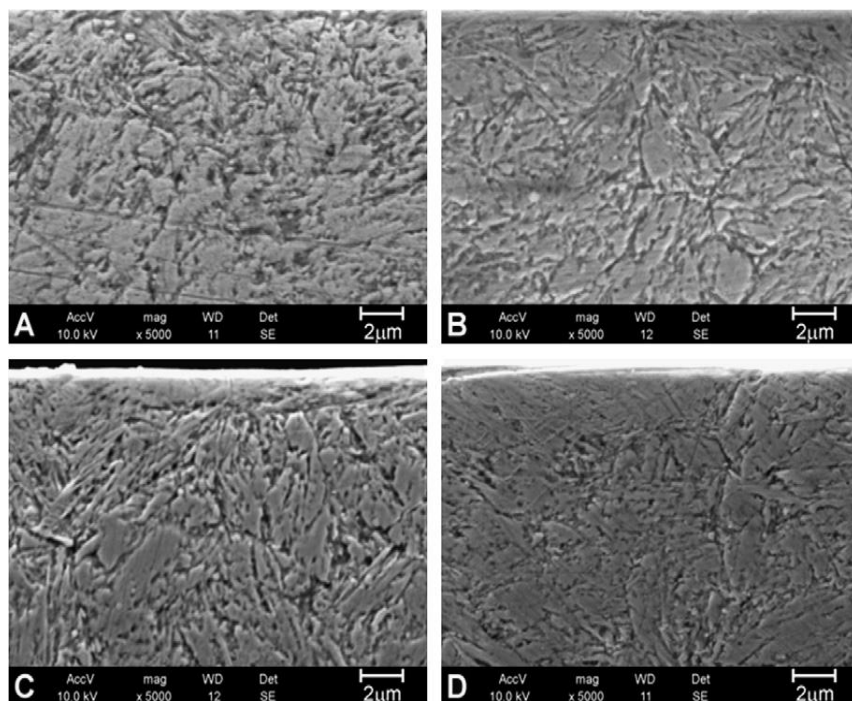


Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV das secções transversais das amostras de aço AISI H13 nitretadas sob plasma a 400 °C durante 1 h (A), 9 h (B), 16 h (C) e 36 h (D).

Tabela 5. Espessura das camadas modificadas de nitretos obtidas por MEV para as amostras de aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes intervalos de tempo.

Tempo de nitreção / h	1	4	9	16	36
Espessura da camada / µm	25,2	36,1	44,0	50,0	66,8

Três diferentes fases, correspondendo à ferrita (matriz do aço), ϵ -Fe_{2,3}N e γ '-Fe₄N foram identificadas na camada modificada, dependendo do tempo de nitretação. A fase γ '-Fe₄N, porém, foi detectada apenas para as amostras nitretadas durante longo período de tempo (36 h) a 400 °C. Além disso, não foi possível detectar nenhuma camada compacta de compostos das fases ϵ -Fe_{2,3}N e γ '-Fe₄N para estas condições experimentais, como pode ser observado nas imagens de MEV (Figura 19). Este fato se deve à difusão do nitrogênio não ser suficiente para atingir tal rearranjo estrutural nestas condições. Assim, a fase principal na camada de nitretos é ϵ -Fe_{2,3}N. De acordo com os difratogramas da Figura 21 a fase ϵ -Fe_{2,3}N está presente na camada de difusão.

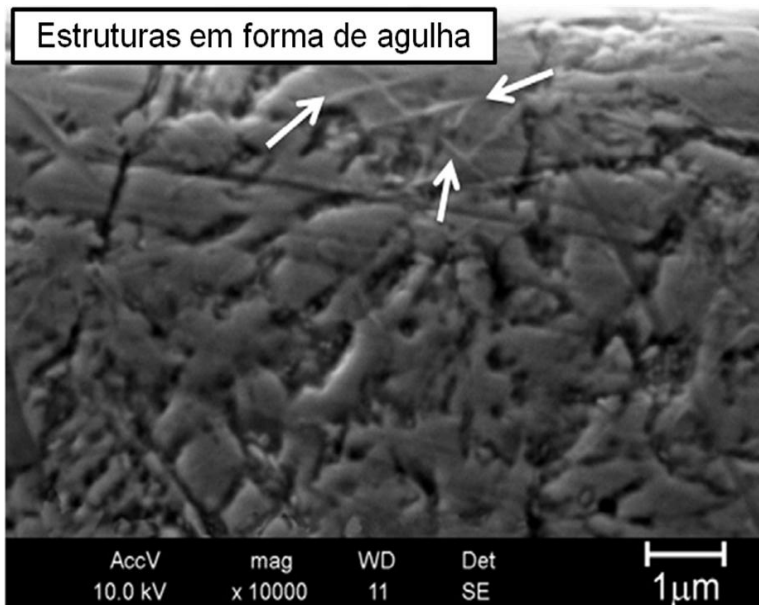


Figura 20 – Micrografia obtida por MEV da amostra de aço AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante 4 h.

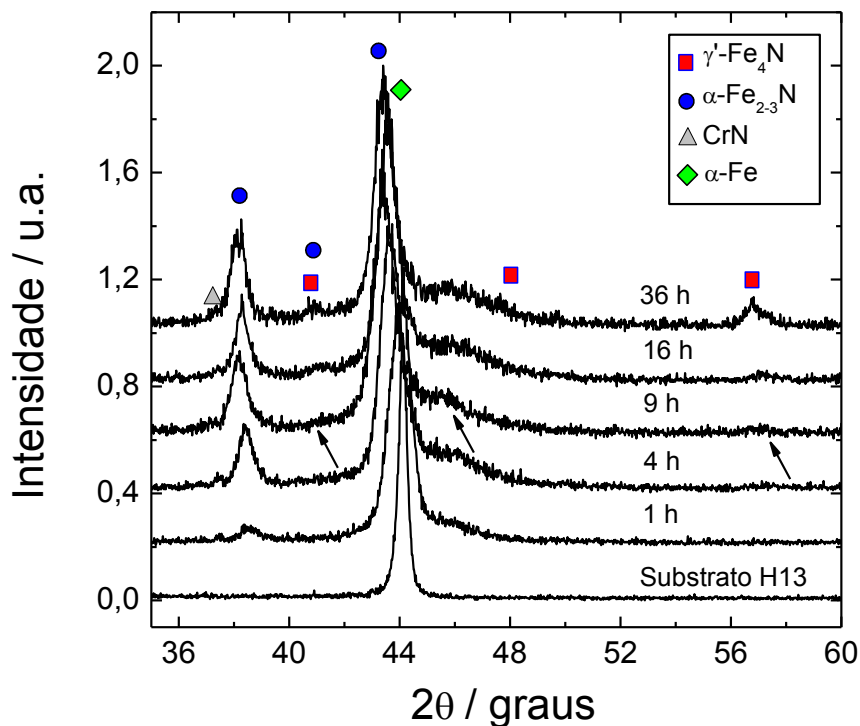


Figura 21 – Difratomogramas da superfície do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes tempos de exposição.

Através das imagens de MEV não foi possível perceber a formação de uma camada compactada, assim esta fase precipitou na forma de nitretos dispersos na camada de difusão próxima à superfície. É importante salientar que a precipitação de CrN a princípio seria favorecida através da escolha de uma temperatura de nitretação razoavelmente baixa e tempos de tratamento preferencialmente mais longos, acima de 16 h, visto que nenhum pico de difração característico de CrN foi visto na Figura 21 para estas condições mencionadas acima.

4.2.2 Testes de corrosão

4.2.2.1 Efeito da temperatura de nitretação

A corrosão por pites do aço-ferramenta AISI H13 nitretado a diferentes temperaturas sob atmosfera de plasma foi avaliada em solução de NaCl 0,9%. Os resultados observados refletem claramente as variações descritas acima em termos de microestrutura e composição das fases nas camadas próximas à superfície. Foram realizados experimentos de polarização cíclica para se avaliar a resistência à corrosão por pites das amostras de aço AISI H13.

Antes de proceder à polarização cíclica, as amostras de aço H13 foram mantidas em circuito aberto, e seu potencial (PCA) monitorado durante 60 minutos. Variações nos valores de PCA podem ser um reflexo das diferentes estruturas e composições químicas do filme protetor, além da natureza e morfologia da interface filme/solução [84]. A Figura 22 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para as amostras mencionadas acima. De modo geral, o PCA decresce logo após a imersão das amostras na solução eletrolítica de NaCl 0,9% e permanecem praticamente constantes alcançando rapidamente a estabilidade. Os valores medidos para estas amostras mostram-se dependentes das condições de trabalho.

A Tabela 6 apresenta os dados referentes às curvas de PCA. O deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos é comum para todas as amostras analisadas quando são comparados os valores com a amostra de aço H13 sem tratamento superficial. O valor de -797 mV do PCA para a amostra de aço H13 sem tratamento de superfície foi deslocado para -529 mV quando a amostra é tratada a 360 °C, porém esta tendência não teve continuidade para a amostra nitretada a 480 °C, onde foi observada uma diminuição do PCA para -555 mV. A amostra nitretada a 520 °C obteve o valor mais nobre entre as amostras analisadas até o momento. A diferença máxima entre os valores de PCA em relação à amostra de aço H13 não nitretada foi de 509 mV.

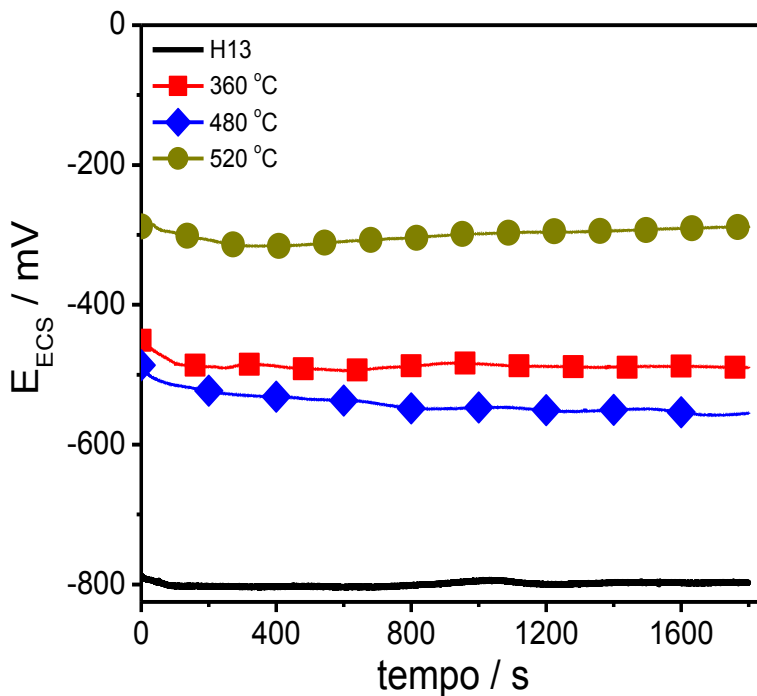


Figura 22 – Potencial de circuito aberto obtido em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.

Tabela 6. Potenciais de circuito aberto e de pite para a corrosão em NaCl 0,9% do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.

Amostra	E_{PCA} / mV	E_{pit} / mV
AISI H13	- 797	- 472
360 °C	- 529	- 292
480 °C	- 555	- 288
520 °C	- 288	+ 787

Outros autores [52,85] divulgaram estudos de corrosão com amostras de aço AISI H13 em solução aerada de NaCl 3,5% e obtiveram uma diferença máxima de PCA de 60 mV. Porém, os resultados obtidos neste trabalho devem ser interpretados com cautela devido às diferenças entre as condições de trabalho. Na literatura não foram encontrados estudos de corrosão do aço-ferramenta AISI H13 em solução de NaCl 0,9%.

As curvas de polarização cíclica mostradas na Figura 23 são características de materiais no estado passivo ou passivado, que apresentam potenciais críticos de corrosão por pites (E_{pit}). Os valores obtidos nestes experimentos estão em concordância com os demais apresentados para este grupo de amostras.

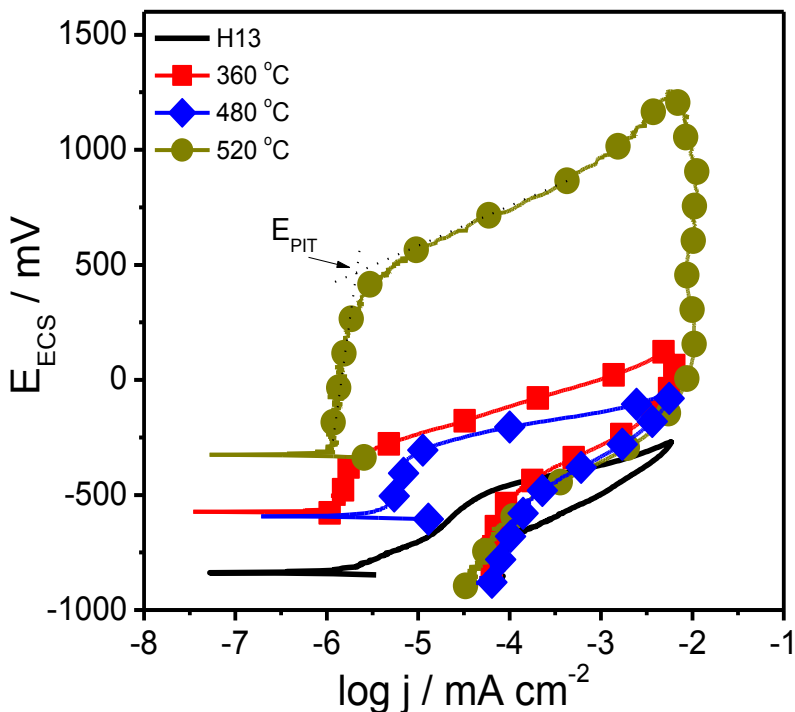


Figura 23 – Curvas de polarização cíclica obtidas em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes temperaturas.

Como se pode visualizar na Tabela 6, os valores dos potenciais de pite tendem a ficar mais positivos com o aumento da temperatura de tratamento das amostras, apesar da notável diminuição do valor do E_{pit} obtido para a amostra nitretada a 480 °C. Este fato, porém, pode ser considerado como um ponto fora da linearidade visto que os demais valores de E_{pit} seguem uma tendência crescente. Importante ressaltar que estes experimentos mostraram que se pode chegar a uma diferença de aproximadamente 1.250 mV entre os valores de E_{pit} das amostras de aço H13 sem tratamento e aquela nitretada a 520 °C.

A variação do E_{pit} para valores mais nobres mostra que a tendência à corrosão por pites do aço AISI H13 diminui. Além disso, o processo de dissolução da amostra após a propagação do pite foi consideravelmente menos ativo para as amostras nitretadas, como pode ser evidenciado através do aumento na inclinação das curvas de E vs. $\log j$ da Figura 23. Estes resultados corroboram as variações na natureza das camadas de nitretos que foram formadas em diferentes temperaturas. Dentro da faixa de temperaturas de 360–440 °C a resistência à corrosão aumentou devido à formação de uma superfície composta por uma camada de $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$. Na verdade, esta fase tem sido considerada por alguns autores como a mais resistente à corrosão dentre as fases formadas durante o processo de nitretação sob plasma [86-88]. A formação de CrN em condições onde o substrato atinge temperaturas acima de 440 °C causa um efeito positivo nas condições da superfície (ver discussão da sessão 4.2.1.1) e parece ser o ponto crucial para o aumento da resistência à corrosão, e está de acordo com resultados reportados anteriormente [82,88]. Quando a temperatura de nitretação atinge 520 °C a resistência à corrosão por pites foi retomada de forma acentuada devido à precipitação de ambas as fases $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Tal camada concede melhor proteção contra corrosão por se uma camada mais compacta do que as outras que foram formadas em temperaturas menores do que 520 °C.

4.2.2.2 Efeito do tempo de nitretação

Observou-se que as propriedades corrosivas das amostras do aço-ferramenta AISI H13 são dependentes das mudanças na sua microestrutura que foram induzidas através da variação do tempo de nitretação. As curvas de PCA apresentadas na Figura 24 mostram que praticamente não há variação de potenciais após a imersão das amostras

na solução de NaCl 0,9%, o que implica na suposição de que é formada uma interface estável entre filme/solução durante o tratamento superficial. Uma exceção pode ser aberta para a amostra nitretada por 1 h (menor tempo). Neste caso, um leve aumento no PCA ocorreu após a imersão desta amostra, porém não muito grande (~ 50 mV). Os valores finais de PCA estão compilados na Tabela 6 e mostram que após 60 min de exposição à solução de NaCl 0,9% houve um deslocamento de potenciais para valores mais positivos (mais nobres) de -797 mV para a amostra de aço H13 não nitretada para -357 mV para a amostra tratada sob plasma durante 9 h. Um pequeno decréscimo para -424 mV foi observado quando os tempos de nitretação são maiores, devido a presença da fase γ' -Fe₄N cuja formação é favorecida durante longos períodos de nitretação (Fig. 21). Interessante notar que os valores de E_{pit} não refletem diretamente este inconveniente discutido anteriormente em relação ao E_{PCA} (Tabela 6).

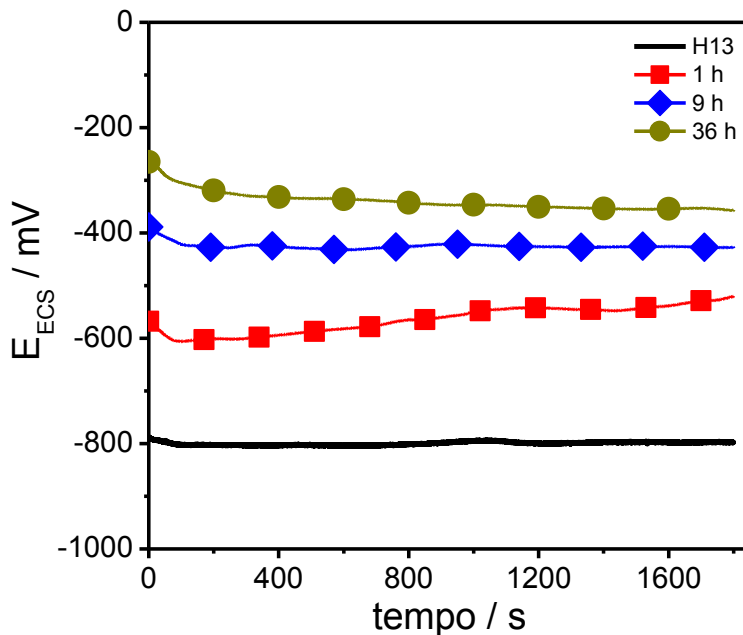


Figura 24 – Potencial de circuito aberto obtido em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes intervalos de tempo.

O potencial de pite aumentou de -472 mV para a amostra de aço H13 não tratada, para $+725$ mV da amostra nitretada durante 16 h. Houve uma pequena redução do E_{pit} para $+580$ mV para a amostra nitretada a 36 h. De fato, a redução no valor de E_{pit} do último caso pode ser associado à precipitação de CrN.

As curvas de polarização cíclica (Figura 25) mostraram uma característica interessante para esta série de amostras. As densidades de corrente continuaram a aumentar quase que uma ordem de grandeza após a corrente limite ser atingida e a varredura de potenciais ser invertida de direção. Esta observação é ilustrada pela linha pontilhada na Figura 25. Este comportamento sugere uma dissolução do eletrodo (corrosão por pites) muito rápida e ativa. Não obstante, o início deste comportamento pode ter sido retardado significativamente pela nitretação a plasma.

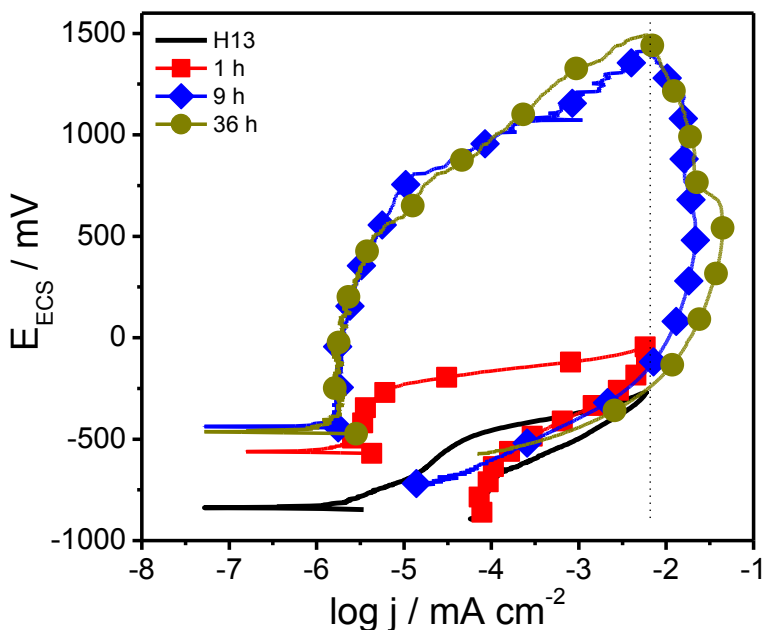


Figura 25 – Curvas de polarização cíclica obtidas em NaCl 0,9% para o aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma durante 4 h a diferentes intervalos de tempo.

Tabela 7. Potenciais de circuito aberto e de pite para a corrosão em NaCl 0,9% do aço-ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma a 400 °C durante diferentes intervalos de tempo.

Amostra	E_{PCA} / mV	E_{pit} / mV
AISI H13	- 797	- 472
1 h	- 520	- 241
9 h	- 357	+ 665
36 h	- 424	+ 580

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o ajuste adequado das condições experimentais durante a execução dos tratamentos de superfície (pulverização catódica magnetrônica e nitretação sob plasma) traz resultados satisfatórios na proteção contra corrosão dos substratos metálicos utilizados como ferramentas industriais. A eficiência de proteção dos filmes cerâmicos de carbeto de vanádio na corrosão por pites do aço-ferramenta AISI H12 mostraram-se dependentes da estequiometria do filme (razão $[C]/[V]$) e da temperatura do substrato durante a deposição do filme. O aumento do conteúdo de carbono nos filmes cerâmicos provoca a maior ocupação dos sítios intersticiais octaédricos da subestrutura do vanádio, enquanto a deposição de VC em temperaturas mais elevadas faz com que os átomos de carbono presentes dentro da subestrutura de vanádio migrem dos sítios intersticiais octaédricos para as posições tetraédricas. A resistência à corrosão mostrou-se mais satisfatória quando as posições octaédricas da estrutura metálica são mais preenchidas.

Já a microestrutura e a composição das camadas de nitretos produzidas pela modificação superficial sob plasma do aço-ferramenta AISI H13 pode ser controlada através da seleção adequada da temperatura do substrato e do tempo de nitretação no tratamento sob plasma pulsado. Estes parâmetros tem influência direta na resistência à corrosão por pites dos materiais resultantes. A fase alotrópica ϵ -Fe₂₋₃N é a predominante na camada superficial obtida em temperaturas de nitretação menores do que 400 °C. A precipitação desta fase na superfície assim como na camada de difusão próxima à superfície pode melhorar significativamente a resistência à corrosão por pites do aço AISI H13. A formação de uma camada de compostos não compactada das fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N em temperaturas acima de 400 °C, além da precipitação de CrN em temperaturas maiores do que 440 °C, leva a uma diminuição da resistência à corrosão por pites do aço H13. Este inconveniente, entretanto, pode ser superado aumentando-se a temperatura de nitretação para 520 °C pois sob estas condições uma camada compacta de compostos contendo ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N pode ser produzida, a qual oferece a melhor resistência à corrosão por pites visto o deslocamento de 1.250 mV do E_{pit} para valores mais nobres.

REFERÊNCIAS

- [1] CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 6ª Edição, 1988.
- [2] da SILVA, Paulo Furtado. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Imprensa universitária da UFMG, 1981.
- [3] van VLACK, Lawrence Hall. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro: Editora Campus, Tradução da 4ª edição, 1984.
- [4] HEAT TECH. **Aços ferramenta: informações básicas**. São Paulo: 2007.
- [5] MATTOX, Donald M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. Noyes Publications, 2nd Edition, 1998.
- [6] PIERSON, Hugh O. **Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications**. William Andrew Publishing/Noyes, 2nd Edition, 1999.
- [7] RANDHAWA, H. **Review of plasma-assisted deposition process**. Thin Solid Films, 196 (1991) 329-349.
- [8] ARAI, T.; HARPER, S. **ASM handbook: heat treating**. Portland: SciTech Book News. Materials Park, Volume 4, p. 448, 1991.
- [9] SHAH, S. V.; DAHOTRE, N. B. **Laser surface-engineered vanadium carbide coating for extended die life**. J. Mat. Proces. Technol. 124 (2002) 105-112.
- [10] BOLDO, Emerson Mário. **Estudo de filmes finos e multicamadas metálicas por difratometria de raios-X**. Dissertação de mestrado. Florianópolis: UFSC, 2000.
- [11] SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter W. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, Tradução da 3ª Edição, 2003.

[12] RIEDEL, Ralf. **Handbook of ceramic hard materials**. Weinheim: Wiley-VCH, Volume 1, 2000.

[13] LARDNER, Thomas J.; ARCHER, Robert R. **Mechanics of solids: an introduction**. Delhi: McGraw-Hill, New Edition, 1994.

[14] FISCHER-CRIPPS, A. C. **A review of analysis methods for sub-micron indentation testing**. Vacuum 58 (2000) 569-585.

[15] ADAMSON, Arthur W.; GAST, Alice P. **Physical chemistry of surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 6th Edition, 1997.

[16] JONES, Denny A. **Principles and prevention of corrosion**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2nd Edition, 1992.

[17] UHLIG, Herbert H. **Corrosion handbook**. New York: John Wiley & Sons, 2nd Edition, Edited by Robert Winston Revie, 2000.

[18] MUNFORD, M. L. *et al.* **Electrodeposition of magnetic thin films of cobalt on silicon**. J. Magnetism Mag. Mater. 226-230 (2001) 1613-1615.

[19] FANG, T-H.; JIAN, S-R.; CHUU, D-S. **Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation**. Appli. Surf. Sci. 228 (2004) 365-372.

[20] PRENGEL, H. G.; PFOUTS, W. R.; SANTHANAM, A. T. **State of art in hard coatings for carbide cutting tools**. Surf. Coat. Technol. 102 (1998) 183-190.

[21] LIPATNIKOV, V. N. *et al.* **Effects of vacancy ordering on structure and properties of vanadium carbide**. J. Alloys Compds. 261 (1997) 192-197.

[22] LIAO, M. Y. *et al.* **Deposition of vanadium carbide thin films using compound target sputtering and their field emission**. J. Vac. Sci. Technol. A 23 (2005) 1379-1383.

[23] KONADU, D. S. *et al.* **The corrosion behavior of WC-VC-Co hardmetals in acidic media**. Corr. Sci. 52 (2010) 3118-3125.

[24] BRANDL, W.; GENDIG, C. **Corrosion behavior of hybrid coatings.** Thin Solid Films 290-291 (1996) 343-347.

[25] CUNHA, L. *et al.* **Corrosion of TiN, (TiAl)N and CrN hard coatings produced by magnetron sputtering.** Thin Solid Films 317 (1998) 351-355.

[26] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications.** Vacuum 56 (2000) 159-172.

[27] QUINTO, D. T. **Technology perspective on CVD and PVD coated metal-cutting tools.** Int. J. Refract. Et. Hard. Mater. 14 (1996) 7-20.

[28] PORTOLAN, E. *et al.* **Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbide films deposited by DC reactive magnetron sputtering.** Thin Solid Films 517 (2009) 6493-6496.

[29] LEE, S. *et al.* **Frictional properties of TiC, TiN and VC: measurement of a compositional dependence with atomic force microscopy.** J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 69-75.

[30] FERRO, D. *et al.* **Electron beam deposited VC and NbC thin films on titanium: hardness and energy-dispersive X-ray diffraction study.** Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2162-2168.

[31] CHICCO, B.; BORBIDGE, W. E.; SUMMERVILLE, E. **Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings.** Mater. Sci. Eng.A 266 (1999) 62-72.

[32] WOYDT, M. *et al.* **Wear engineering oxides/anti-wear oxides.** Wear 218 (1998) 84-95.

[33] CHEN, J. G. *et al.* **A NEXAFS determination of the oxidation state of vanadium carbide on V(110): observation of charge transfer from vanadium to carbon.** Surf. Sci. 321 (1994) 145-155.

[34] AOUNI, A. *et al.* **Search for new materials in sputtered $V_{(1-x)}C_x$ films.** Thin Solid Films 469-470 (2004) 315-321.

- [35] WU, X. *et al.* **Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering.** Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27 (2009) 611-614.
- [36] GUSEV, A. I.; **Effect of carbon vacancies on the electric resistivity of nonstoichiometric VC_y vanadium carbide.** JETP Letters 90 (2009) 191-196.
- [37] AGHAIE-KHAFRI, M.; FAZLALIPOUR, F. **Vanadium carbide coatings on die steel deposited by thermo-reactive diffusion technique.** J. Phys. Chem. of Solids 69 (2008) 2465–2470.
- [38] ALVES NETO, J. P. *et al.* **Electrochemical stability of magnetron-sputtered Ti films on sintered and sintered/plasma nitride Fe-1.5% Mo alloy.** Surf. Coat. Technol. 191 (2005) 206-211.
- [39] BLAWERT, C. *et al.* **Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel.** Surf. Coat. Technol. 85 (1996) 15-27.
- [40] RIE, K.–T. **Recent advances in plasma diffusion processes.** Surf. Coat. Technol. 112 (1999) 56-62.
- [41] BASSO, R. L. O. *et al.* **Microstructure and corrosion behavior of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel.** Corr. Sci. 52 (2010) 3133-3139.
- [42] GONTIJO, L. C. *et al.* **Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS.** Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 10-17.
- [43] FIGUEROA, C. A.; ALVAREZ, F. **Surface hardness increasing of iron alloys by nitrogen-deuterium ion implanting.** J. Appl. Phys. 96 (2004) 7742-7743.
- [44] LEI, M. K.; ZHU, X. M. **Role of nitrogen in pitting corrosion resistance of a high-nitrogen face-centered-cubic phase formed on austenitic stainless steel.** J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B291-B295.
- [45] JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A. **Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steel.** Corr. Sci. 41 (1999) 1639-1664.

[46] LI, C. X.; BELL, T. **Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl.** *Corr. Sci.* 48 (2006) 2036-2049.

[47] FLIS, J.; KUCZYNSKA, M. **Effect of low temperature plasma nitriding on corrosion of 304L stainless steel in sulfate and chloride solutions.** *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B573-B580.

[48] LEI, M. K.; ZHANG, Z. L. **Microstructure and corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel.** *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 421-427.

[49] UMA DEVI, M.; MOHANTY, O. N. **Plasma-nitriding of tool steel for combined percussive impact and rolling fatigue wear applications.** *Surf. Coat. Technol.* 107 (1998) 55-64.

[50] ZAGONEL, L. F. *et al.* **Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulse plasma nitriding.** *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 452-457.

[51] BELL, T.; SUN, Y. SUHADI, A. **Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising.** *Vacuum* 59 (2000) 14-23.

[52] da SILVA, L. L. G. *et al.* **Enhanced corrosion resistance of AISI H13 steel treated by nitrogen plasma immersion ion implantation.** *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8291-8294.

[53] ALBARRAN, J. L.; JUÁRES-ISLAS, J. A.; MARTINEZ, L. **Nitride width and microhardness in H12 ion nitride steel.** *Mat. Letters* 15 (1992) 68-72,

[54] MIOLA, E. J. *et al.* **Near-surface composition and microhardness profile of plasma nitride H12 tool steel.** *Mat. Sci. Eng. A* 256 (1998) 60-68.

[55] GIACOMELLI, C. *et al.* **Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies.** *Mat. Chem. Phys.* 83 (2004) 124-128.

- [56] SHARMA, P.; BHATTI, T. S. **A review on electrochemical double-layer capacitors.** Energy Conversion and Management 51 (2010) 2901–2912.
- [57] ROBERGE, Pierre R. **Handbook of corrosion engineering.** New York: McGraw-Hill, 2000.
- [58] BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. **Revised Pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C.** Corr. Sci. 38 (1996) 2121-2135.
- [59] KOMP, M. E.; JORDAN, D. L. **Corrosion tests and standards manual: application and interpretation.** Philadelphia: ASTM, cap. 47. 1995.
- [60] FONTANA, M. G. **Corrosion engineering.** Singapore: McGraw-Hill. NACE, 3rd Edition, 1986.
- [61] DILLON, C. P. **Forms of corrosion: recognition and prevention.** NACE International, Volume 1, 1982.
- [62] KELLY, R. G. **Corrosion tests and standards manual: application and interpretation.** Philadelphia: ASTM, cap, 18. 1995.
- [63] PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Electrochemistry and corrosion: overview and techniques.** Application note CORR-4, 1987.
- [64] DAVIDOV, A. D. **Analysis of pitting corrosion rate.** Russ. J. Electrochem. 44 (2008) 835-839.
- [65] MAYER, M. **Rutherford backscattering spectrometry (RBS).** Garching: Academic press, EURATOM Association, 2003.
- [66] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. **Materials analysis by ion channeling: submicron crystallography.** New York: Academic press, 1982.
- [67] AGUZZOLI, C. *et al.* **Physicochemical and structural characteristics of TiC and VC thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering.** J. Mater. Sci. 45 (2010) 4994-5001.

- [68] LU, X-G.; SELLEBY, M.; SUNDMAN, B. **Calculations of thermophysical properties of cubic carbides and nitrides using the Debye-Grüneisen model.** *Acta Mater.* 55 (2007) 1215-1226.
- [69] KRAL, C. *et al.* **Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides.** *J. Alloys Compd.* 265 (1998) 215-233.
- [70] LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. **On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior.** *Wear* 246 (2000) 1-11.
- [71] SOLDÁN, J.; MUSIL, J. **Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films.** *Vacuum* 81 (2006) 531-538.
- [72] YANG, S-M. *et al.* **Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process.** *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2176-2181.
- [73] SHTANSKY, D. V. *et al.* **Localized deformation of multicomponent thin films.** *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 330-337.
- [74] CHANG, Y-Y. *et al.* **Mechanical properties of gradient and multilayered TiAlSiN hard coatings.** *Thin Solid Films* 517 (2009) 4934-4937.
- [75] DONG, H.; SUN, Y.; BELL, T. *et al.* **Enhanced corrosion resistance of duplex coatings.** *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 91-101.
- [76] PURUSHOTHAM, K. P. *et al.* **The effect of MEVVA ion implantation of Zr on the corrosion behavior of PVD TiN coatings.** *Corros. Sci.* 50 (2008) 8-14.
- [77] OCHOA, E. A.; FIGUEROA, C. A.; ALVAREZ, F. **The influence of ion current density on plasma nitriding process.** *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2165-2169.
- [78] KIM, S. K. *et al.* **Characteristics of martensitic stainless steel nitrified in a low-pressure RF plasma.** *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003) 380-385.

[79] GUEROA, C. A. *et al.* **Previous heat treatment inducing different plasma nitriding behaviors in martensitic stainless steels.** J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 1795-1801.

[80] DONG, H.; ESFANDIARI, M.; LI, X. Y. **On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel.** Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2969-2975.

[81] CORENGIA, P. *et al.* **Microstructure and corrosion behavior of DC pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel.** Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 63-69.

[82] MALACZYNSKI, *et al.* **Characterization of surface modified α -iron by nitrogen plasma immersion ion implantation: a microstructural study.** Mater. Sci. Eng. A 262 (1999) 289-299.

[83] SALAS, O. *et al.* **Nitride nucleation and growth during plasma and post-discharge nitriding.** Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003) 339-346.

[84] VETTEL, K.J., **Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experiments Aspects.** Neew York: Academic press, 1967.

[85] da SILVA, L. L. G. *et al.* **Effects of high temperature plasma immersion ion implantation (PIII) of nitrogen in AISI H13 steel.** J. Mat. Sci. 43 (2008) 5989-5997.

[86] BELL, T. **Ferritic nitrocarburising.** Heat Treat. Met. 2 (1975) 39-49.

[87] BASSO, R. L. O. *et al.* **Effect of carbon on the compound layer properties of AISI H13 tool steel in pulsed plasma nitrocarburising.** Plasma Process. Polym. 4S1 (2007) S728-S731.

[88] SUHADI, A.; LI, C. X.; BELL, T. **Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N_2/H_2 atmosphere with organic vapour additions.** Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4397-4405.