

UTILIZAÇÃO DA NITRETAÇÃO SOB PLASMA COMO PRÉ-TRATAMENTO AO REVESTIMENTO TiN-PVD NA GERAÇÃO DE SUPERFÍCIES DÚPLEX NO AÇO AISI H13¹

Adonias Ribeiro Franco Junior²
Carlos Eduardo Pinedo^{3,4}
André Paulo Tschiptschin³

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da adesão de revestimentos de TiN-PVD em aço ferramenta para trabalho a quente tipo AISI H13, após pré-tratamento de Nitretação sob Plasma. A nitretação sob plasma foi conduzida a 520°C, sob diferentes misturas gasosas e tempos. Após a Nitretação sob Plasma as amostras foram revestidas com TiN. A adesão do TiN foi avaliada pelo método de indentação Daimler-Benz. As cargas críticas de ensaio (*Lc*) foram avaliadas após o trincamento do revestimento (*Lc1*) e após a delaminação (*Lc2*). A adesão do revestimento depende das propriedades mecânicas da camada nitretada na região da interface. A adesão aumenta quando a relação H/E e o grau de recuperação elástica da camada nitretada torna-se próximo ao do TiN.

Palavras-chave: Nitretação sob plasma; Superfície dúplex; Revestimento; Adesão.

USE OF PLASMA A NITRIDING PRE-TREATMENT AND TiN-PVD FOR GENERATION OF DUPLEX SURFACE ON AISI H13 STEEL

Abstract

Coating adhesion on hot work tool steels type AISI H13 after plasma pre-nitriding treatment was studied. Nitriding treatments were carried out at 520°C using different gas mixtures and time. After plasma nitriding surfaces were TiN coated by PVD. Adhesion was evaluated using Daimler-Benz indentation method. Critical failure loads (*Lc*) were determined for coating cracking (*Lc1*) and coating delamination (*Lc2*). Coating adhesion is dependent on the mechanical properties of the pre-nitrided surface close to the interface. Adhesion increases when H/E relation and the degree of elastic recovery of the plasma nitrided case become close to that of TiN.

Key words: Plasma nitriding; Duplex surface; Coating; Adhesion.

¹ Contribuição técnica ao 5º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 22 e 23 de agosto de 2007, São Paulo – SP, Brasil.

² Membro da ABM. Instituto Tupy de Ensino Superior, Sociedade Educacional de Santa Catarina.

³ Membro da ABM. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

⁴ Membro da ABM. Heat Tech - Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de engenharia de superfície na geração de “Superfícies Dúplex”, combinando Nitretação sob Plasma e revestimento PVD (*plasma assisted physical vapor deposition*), tem encontrado aplicação crescente na indústria como forma de elevar as propriedades tribológicas de componentes de aço.^[1-4] Estas superfícies podem ser obtidas pela nitretação e revestimento em um mesmo reator, processo híbrido^[5-10] ou por um tratamento de duas etapas, com a pré-nitretação sob plasma seguida do revestimento PVD, processo descontínuo.^[4] O tratamento dúplex produz uma superfície com um revestimento de TiN fino, duro com elevada resistência térmica, química e ao desgaste, suportado por uma camada espessa e endurecida pelas reações de nitretação, frequentemente, conjunto denominado de “Superfície Dúplex”. As propriedades obtidas pela pré-nitretação sob plasma, seguida do revestimento PVD são resultado da divisão de funções entre substrato/camada nitretada/revestimento e da combinação das melhores propriedades de cada no conjunto. A melhoria de desempenho é de interesse especial para aplicações em condições complexas de solitação térmica, química e mecânica, especialmente em ferramentas.^[11,12]

Sabe-se que a presença da camada de compostos na interface entre o revestimento TiN e a zona de difusão afeta de maneira adversa as propriedades tribológicas. Atualmente, a nitretação sob plasma com baixo potencial de nitrogênio na mistura gasosa é utilizado em tratamentos dúplex de aços ferramenta de alta liga, resultando em camadas nitretadas com elevada dureza sem a presença da camada de compostos. Em aços rápido, Perillo^[13] mostrou as propriedades tribológicas de superfícies dúplex, revestidas com TiN, são degeneradas pelo aumento no tempo de nitretação devido ao amolecimento da camada nitretada e a formação da camada de compostos. Kadléc e co-autores^[14] observaram que a nitretação em tempo curto, cerca de 30 minutos, fornecia uma superfície dúplex com elevada resistência ao desgaste e adesão do revestimento em aços ferramenta para trabalho a frio.

De acordo com a literatura, existe uma profundidade ótima e uma microestrutura ótima para a camada nitretada para obter uma superfície dúplex com elevada adesão do revestimento. Entretanto, as condições ótimas de pré-nitretação ainda não estão bem estabelecidas, variando de aço para aço. Os mecanismos básicos relacionados à elevação da adesão ainda permanecem pouco entendidos. Neste trabalho os estudos foram conduzidos de forma a entender os mecanismos relacionados à adesão de revestimentos duros em superfície dúplex, utilizando como substrato um aço ferramenta para trabalho a quente tipo AISI H13. O uso de diferentes camadas nitretadas foi estudado para esclarecer o mecanismo de adesão.

2 Materiais e Métodos Experimentais

Neste trabalho foi utilizado como substrato o aço ferramenta para trabalho a quente tipo AISI H13, de composição química apresentada na Tabela 1. A barra recozida foi seccionada em fatias de 30 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura. As amostras foram retificadas e temperadas e revenidas para uma dureza entre 46 – 48 HRC. Antes da nitretação as amostras foram polidas para uma rugosidade (R_z) de 0,12 μm , adquirindo um aspecto espelhado.

Tabela 1. Composição química do aço AISI H13 (% em massa).

C	Mn	Si	Cr	Mo	V
0,38	0,28	0,92	5,13	1,25	0,80

A nitretação sob plasma foi conduzida em uma unidade de plasma pulsado-DC, fabricada pela ELTROPULS GmbH. A limpeza e ativação superficial foram realizadas por bombardeamento iônico, sob plasma de alta intensidade, com hidrogênio puro a 400°C por 1,5 horas. Os experimentos de nitretação sob plasma são apresentados na Tabela 2. Todas as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente dentro da câmara de vácuo sob pressão de nitrogênio de 100 Pa. A deposição PVD-TiN foi realizada em um equipamento BALZERS-PVD de implantação iônica com uma fonte de evaporação assistida por arco elétrico. A temperatura do substrato foi de 450-500°C, com; tempo de deposição de 90 minutos, pressão de nitrogênio de 18×10^{-4} mbar, corrente de arco-DCP de 200 A, e BIAS de 50 V. Nestas condições foi objetivado um revestimento TiN com espessura entre 4 e 6 μm .

Tabela 2. Parâmetros de Nitretação sob Plasma.

Temperatura (° C)	520
Pressão (Pa)	250
Duração de Pulso (μs)	150
Repetição de Pulso (μs)	50
Tensão (V)	500
Mistura Gasosa (vol.%)	5N ₂ :20H ₂ 20N ₂ :80H ₂

A dureza superficial, do revestimento TiN e da camada nitretada foi determinada por técnica de nanoindentação em um equipamento Fischerscope H100, com indentador Vickers. Os dados de indentação foram analisados utilizando um procedimento analítico descrito anteriormente,^[15] baseado na aproximação descrita por Oliver e Pharr.^[16] Adicionalmente as profundidades de nitretação foram determinadas pelo levantamento dos perfis de endurecimento obtidos por nanoindentação. As medidas de nanoindentação utilizaram carga de 50 mN.

A adesão do revestimento sobre o substrato foi determinada pelo método de indentação Daimler-Benz utilizando indentador Rockwell C. As cargas críticas (L_c) foram avaliadas para o trincamento (L_{c1}) e para a delaminação do revestimento (L_{c2}).^[17] Os testes foram conduzidos utilizando cargas estáticas de 15, 30, 60, 100, 125, 187 e 250 kgf. As microestruturas foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a caracterização microestrutural as amostras foram atacadas com Nital 4%. As características morfológicas das falhas após o ensaio Daimler-Benz foram avaliadas por MEV e por Microscopia Óptica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microestrutura da superfície nitretada é controlada pela seleção precisa dos parâmetros de processo, tais como temperatura, tempo e composição da mistura gasosa. Para uma temperatura constante, a determinação da curva do potencial limite de nitrogênio para a formação da camada de compostos é primordial na seleção das condições de pré-nitretação para atingir uma superfície nitretada com e sem a presença da camada de compostos.^[18,19] Em trabalho prévio^[20] tais condições de nitretação sob plasma foram determinadas para o aço AISI H13 nitretado a 520°C. Estes resultados são utilizados como base para os presentes experimentos.

Para a condição de nitretação sem camada de compostos, as durezas superficiais do revestimento e da camada nitretada são apresentadas na Figura 1 (a), em função do tempo de nitretação a 520°C com 5%vol. N₂ na mistura gasosa. A espessura do TiN e a profundidade de camada nitretada são mostradas na Figura 1 (b). Para estas condições, a dureza inicial do substrato aumenta na superfície para valores próximos a 1000 HV0,005, atingindo um máximo para 3 horas de nitretação. A profundidade da camada nitretada aumenta com o aumento do tempo de nitretação, devido a difusão do nitrogênio. O endurecimento superficial após a nitretação sob plasma é fundamental para garantir um bom efeito de suporte de carga para o revestimento TiN. A espessura média do TiN é de $6,55 \pm 0,21 \mu\text{m}$, e a dureza superficial média de $2217,5 \pm 47,4 \text{ HV0,005}$.

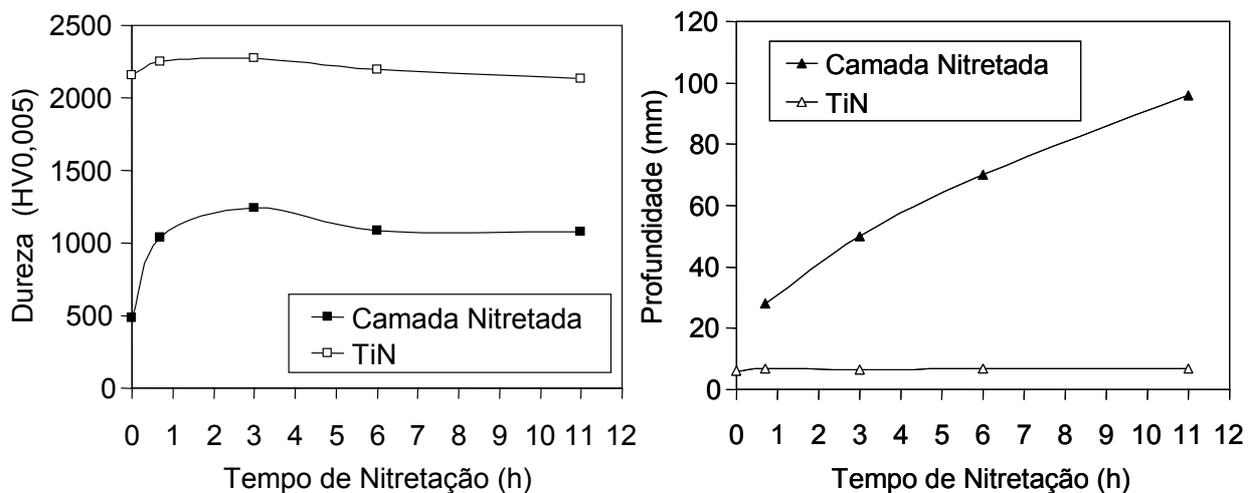


Figura 1. (a) Dureza superficial e (b) espessura do revestimento de TiN e da camada nitretada nos diferentes tempos. 520°C, 5%vol. N₂.

Dois tipos de falha são observados durante o teste de adesão por indentação no revestimento TiN. O primeiro tipo de falha no revestimento é a formação de trincas radiais e do tipo Hertz, sob uma condição limite de carga definido como $Lc1$. As trincas de Hertz são formadas inicialmente como círculos ao redor da área indentada.^[21] Com o aumento da carga de indentação são formadas trincas radiais durante a etapa de descarregamento.^[22] Nestes níveis de carregamento a delaminação não ocorre e o substrato não é exposto durante o processo de trincamento. O carregamento progressivo leva a falha por delaminação, carga $Lc2$, expondo o substrato. A delaminação do TiN é usualmente observada quando o substrato apresenta uma baixa capacidade de suporte de carga. A Figura 2 mostra os resultados de adesão para amostras pré-nitretadas com 5vol% N₂ na mistura gasosa, condição sem camada de

compostos. A carga crítica para o trincamento do revestimento ($Lc1$) aumenta continuamente com o tempo de nitretação. A carga crítica para a delaminação ($Lc2$) excede a carga máxima de teste de 250 kgf, quando o tempo de nitretação é superior a 0,7 horas.

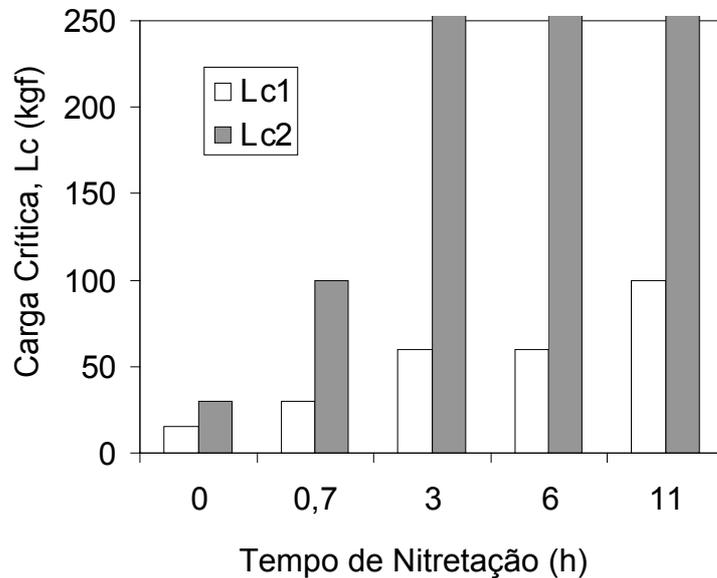


Figura 2. Cargas críticas para o trincamento ($Lc1$) e delaminação ($Lc2$) em função do tempo de nitretação a 520°C com 5%vol. N_2 na mistura gasosa.

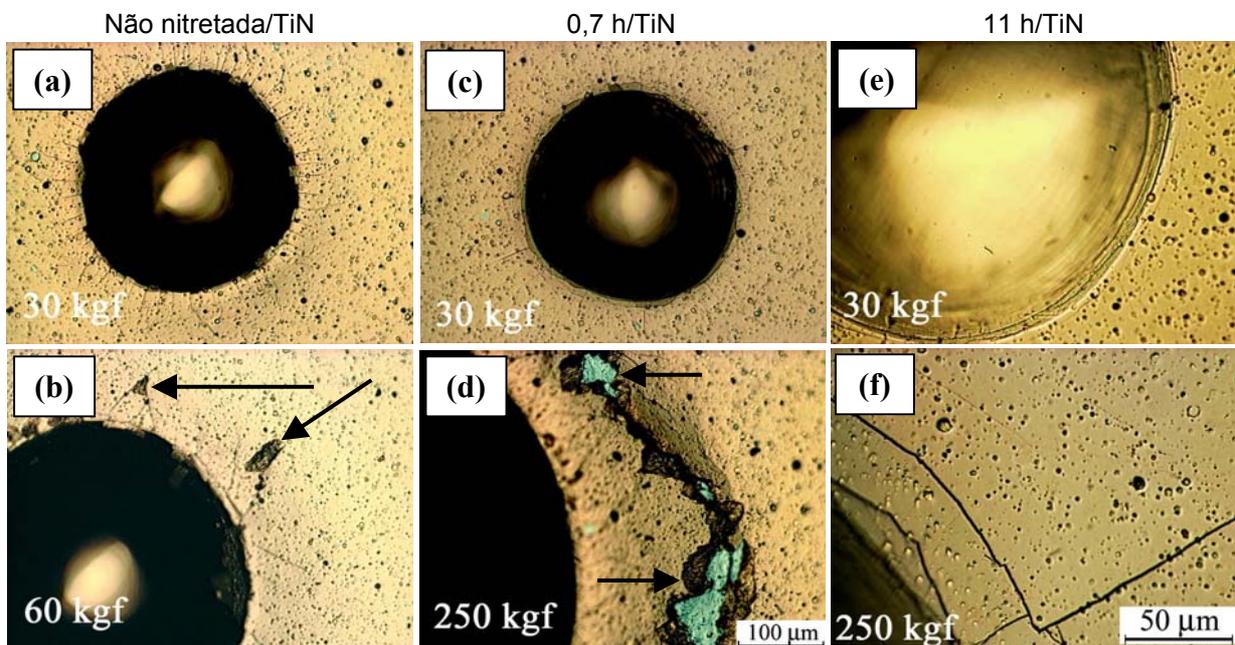


Figura 3. Trincamento e delaminação (setas) formadas durante o teste de indentação. Nitretação a 520°C/5%vol. N_2 .

A Figura 3 mostra exemplos de regiões de indentação para o substrato não nitretado e para condições de pré-nitretação selecionadas. Verifica-se que na condição sem nitretação e revestida, as trinca aparecem com carga de 30 kgf (a) e a delaminação está presente com 60 kgf (b). Para o tempo de 0,7 horas de nitretação, não se verifica trincamento com 30 kgf (c) e para carga de 250 kgf o deslocamento é nítido (d). Quando o tempo de nitretação é de 11 horas, não há trincamento em 30 kgf (e) e para

carga de 250 kgf observam-se apenas as trincas de Hertz e radiais, sem delaminação (f). Estes resultados mostram com clareza a influência benéfica do uso da pré-nitretação para o aumento na adesão do TiN e o potencial da Superfície Dúplex no aumento de vida de ferramentas pela compatibilização entre as propriedades mecânicas do sistema “*substrato/camada nitretada/revestimento*”.

A Figura 4 mostra a variação da relação H/E e do grau de recuperação elástica para a camada nitretada e TiN, determinadas por técnica de nanoindentação. Verifica-se que os valores de H/E e do grau de recuperação elástica aumentam com o aumento do tempo de nitretação sob plasma até um valor máximo, para 3 horas de nitretação, que é próximo aos valores obtidos para o revestimento de TiN. Estes resultados permitem entender melhor o papel da camada pré-nitretada no aumento da adesão do TiN. As propriedades mecânicas na região nitretada junto a interface entre a camada nitretada e o revestimento determina o comportamento de adesão do revestimento. É nítido que o aumento de $Lc1$ e $Lc2$ coincide com o aumento da relação H/E e da recuperação elástica. Nestas condições, as propriedades mecânicas do substrato pré-nitretado se aproximam do revestimento e conduzem a uma interface mais estável e menos susceptível ao trincamento e delaminação.

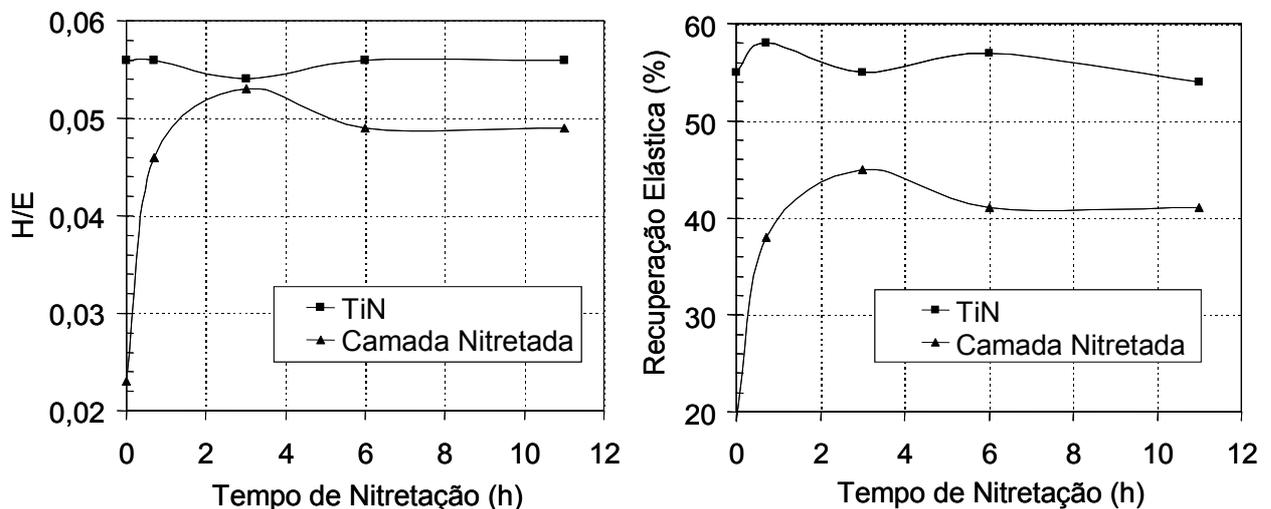


Figure 4. Comparação entre o grau de recuperação elástica e da relação H/E da camada nitretada e do revestimento TiN.

A Figura 5 compara o desempenho de superfícies pré-nitretadas com e sem a formação da camada de compostos. Os resultados mostram uma diminuição na propriedade de adesão quando a nitretação é realizada com a formação da camada de compostos. Neste caso, os resultados não podem ser explicados apenas pelo efeito de suporte de carga, considerando o efeito endurecedor da superfície obtido na nitretação com 20%vol. N_2 . Os aspectos microestruturais relacionados à transformação de fase da camada de compostos durante o processo PVD afetam a adesão. A Figura 6 compara as áreas de indentação em diferentes condições de nitretação. Observa-se que, nas mesmas condições de temperatura de nitretação, o aparecimento de trinca e delaminação ocorre no material pré-nitretado com camada de compostos prematuramente quando comparado ao material testado na condição de ausência da camada de compostos, no qual se observa apenas a presença de trincas no revestimento.

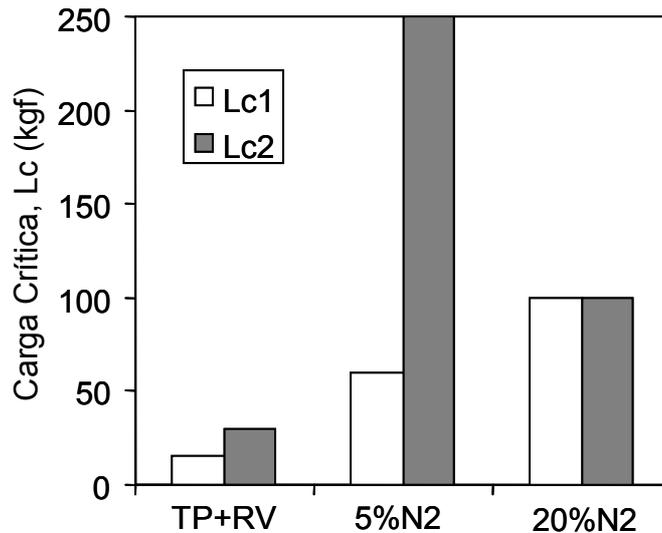


Figure 5. Carga crítica para o trincamento (*Lc1*) e delaminação (*Lc2*) em amostras pré-nitretadas sob diferentes teores de nitrogênio na mistura gasosa.

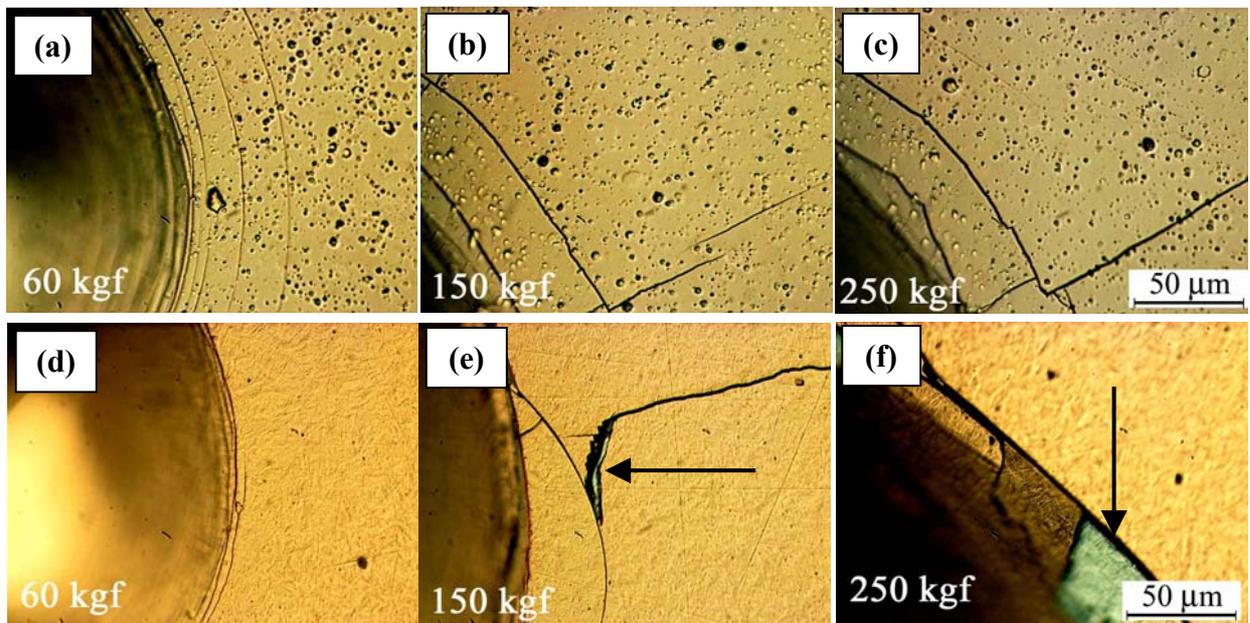


Figura 6. Regiões de indentação em amostras pré-nitretadas: (a) (b) (c) 5%vol. N₂/11h, e (d) (e) (f) 20%vol. N₂/6h.

A Figura 7 mostra a microestrutura da camada nitretada a 520°C/6h com 20%vol.N₂, antes e após o revestimento PVD. Antes do processo PVD observa-se a presença da camada de compostos compacta e homogênea, Figura 7 (a). Após o PVD, verifica-se que a camada de compostos sofre uma transformação assumindo a morfologia de uma “camada preta”, localizada entre o revestimento TiN e a zona de difusão da camada nitretada, Figura 7 (b). Sun e Bell,^[4] e Dingremont^[5] sugerem que esta camada seja constituída por ferrita e nitretos, formados como produto da transformação de fase da camada de compostos durante a etapa de bombardeamento para limpeza no PVD.

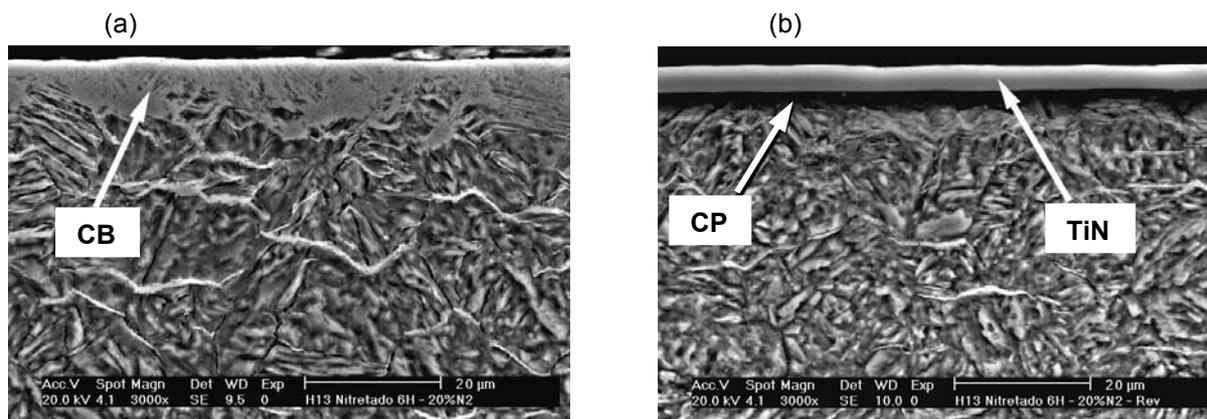


Figura 7. Superfície pré-nitretada, 520°C-20%vol. N₂-6 horas. (a) antes e (b) após revestimento TiN-PVD.

Avaliações em MEV das calotas geradas após o teste de adesão por indentação mostram claramente o comportamento de adesão. A Figura 8 (a) mostra o efeito de suporte de carga conseguido com a nitretação sem camada de compostos, onde se observa apenas a presença de trincas no revestimento e substrato sem delaminação. Na Figura 8 (b) observa-se a deterioração promovida pela presença da camada de compostos após a pré-nitretação, com a formação de trincas mais profundas no revestimento, na interface e no substrato com intensa perda de revestimento por delaminação.

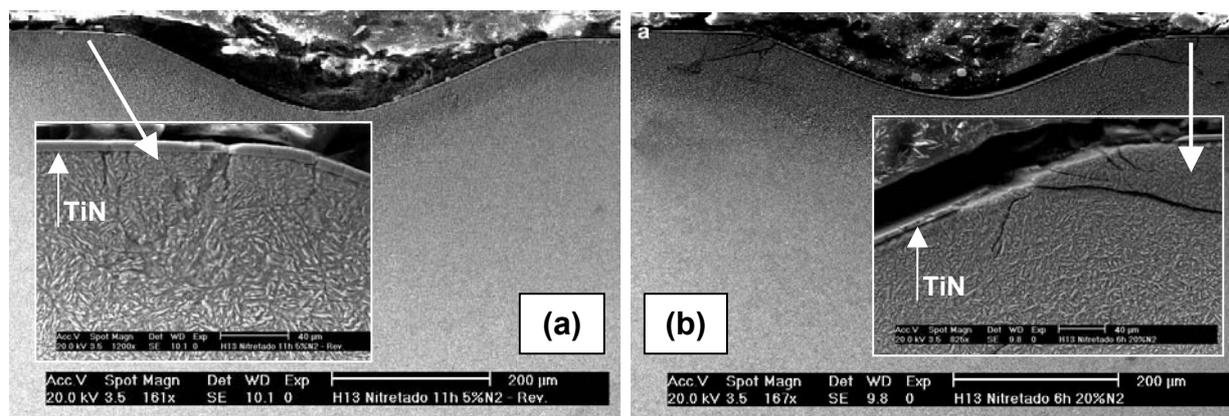


Figura 8. Calotas de indentação para superfícies dúplex, carga de 150 kgf. a) 520°C / 11 h / 5%vol.N₂, e (b) 520°C / 6 h / 20%vol.N₂.

A razão deste comportamento diferencial quanto à adesão está relacionada às propriedades mecânicas do substrato na região da interface com o TiN. A Figura 9 mostra as propriedades mecânicas na camada nitretada, com camada de compostos, antes e após o tratamento de revestimento PVD. Verifica-se que antes do revestimento a dureza máxima atinge valor máximo de 1052 HV_{0,005}, com uma relação H/E próxima de 0,06 e, portanto, próxima da H/E do TiN. Estas propriedades mecânicas levariam a prever um bom desempenho com relação à adesão, já que estão próximas as do revestimento. Entretanto, a transformação de fase na camada de compostos que ocorre durante o PVD deteriora as propriedades mecânicas na região da interface, diminuindo localizadamente a dureza e a relação H/E, sendo responsável pelo baixo desempenho destas superfícies dúplex comparadas com as da superfície nitretada sem camada de compostos. Neste caso, o efeito de suporte de carga para o TiN é reduzido na interface e as propriedades tribológicas são deterioradas.

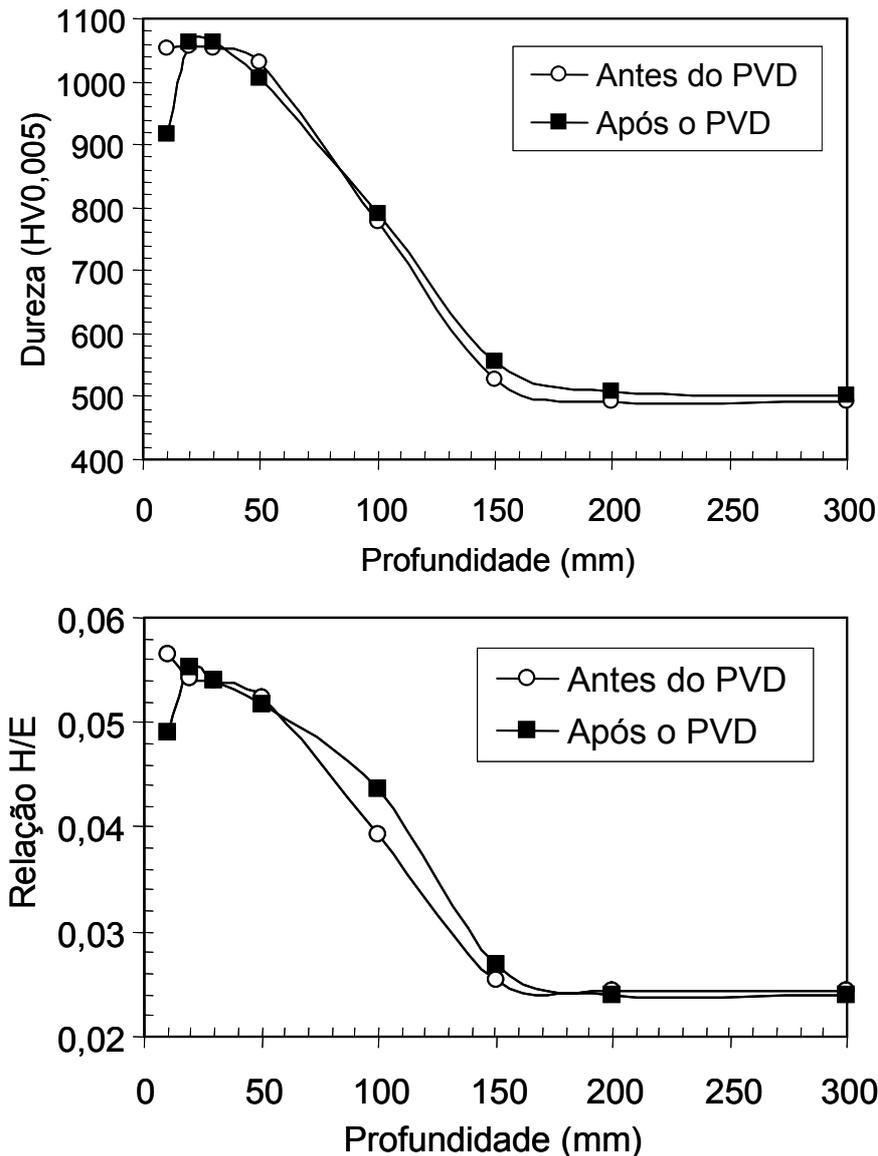


Figura 9. Variação da dureza e da relação H/E da superfície nitretada com camada de compostos, 20%vol. N₂, antes e após o revestimento TiN-PVD.

4 CONCLUSÕES

A adesão do revestimento de TiN sobre o aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13 depende não apenas das condições de pré-nitretação utilizadas no processamento sob plasma, mas também das condições de pós-processamento no processo PAPVD. A microestrutura da superfície nitretada sob plasma e seu efeito sobre as propriedades elásticas são os fatores responsáveis para atingir a melhor condição de efeito suporte de carga antes do revestimento. Para diferentes condições de pré-nitretação sob plasma, as conclusões abaixo podem ser inferidas para o melhor entendimento da propriedades de adesão na interface; camada nitretada/TiN.

A superfície nitretada sob plasma é controlada pela seleção precisa dos parâmetros de processo como o potencial de nitrogênio. Para a temperatura de 520°C, uma microestrutura na superfície nitretada isenta de camada de compostos é obtida para 5%vol. de N₂ na mistura gasosa, para todos os tempos investigados. A camada de compostos é formada para um potencial de 20%vol. N₂ para um tempo de nitretação de 6 horas.

Após a nitretação a dureza superficial aumenta para cerca de 1000 HV, em ambos os potenciais de nitrogênio. A profundidade da camada nitretada aumenta com o tempo de nitretação, devido a difusão do nitrogênio. A espessura média do TiN foi de $6,55 \pm 0,21$ μm e a dureza média de $2217,5 \pm 47,4$ HV_{0,005}.

Dois modos de falha controlam a adesão do TiN. A falha se inicia pela formação de trincas, de Hertz e radial. As trincas de hertz são formadas primeiro na forma de círculo concêntricos a area de indentação. O aumento da carga de indentação leva ao aparecimento de trincas radiais que se formam na etapa de descarregamento. Durante a etapa de trincamento não ocorre a delaminação e o substrato não é exposto. O carregamento progressivo induz a delaminação do revestimento, expondo o substrato.

Para a pr-e-nitretação isenta de camada de compostos, 5vol% N₂, as cargas críticas para a falha *Lc1* e *Lc2* aumentam com o aumento do tempo de nitretação. A carga crítica para a delaminação, *Lc2*, excede o valor da carga máxima de ensaio, de 250 kgf, quando o tempo de nitretação é superior a 0,7 horas.

As propriedades elásticas na região próxima da interface pré-nitretada/TiN controla o comportamento de adesão do revestimento. O aumento das cargas críticas de falha *Lc1* e *Lc2* ocorrem simultaneamente com o aumento da relação H/E e da recuperação elástica na camada nitretada. O aumento das propriedades elásticas da camada nitretada, atingindo valores próximos do revestimento, resulta na melhor condição de adesão do TiN ao substrato pré-nitretado sob plasma.

Comparativamente, a adesão do TiN diminui após a pré-nitretação com a formação da camada de compostos. Esta diminuição é consequencia da transformação de fase que ocorre na camada de compostos, formando ferrita e nitretos, durante o bombardeamento para limpeza física no PAPVD. Mesmo com o efeito endurecedor obtido após a nitretação sob plasma, esta transformação de fase deteriora as propriedades elásticas na interface. Com isto, ocorre uma perda do efeito de suporte de carga para o revestimento de TiN.

Agradecimentos

À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro à Adonias R. Franco Jr., bolsa de doutorado, processo 98/15757-8 e através do projeto PRONEX-Temático, processo 03/10157-2.

À empresa Balzers Balinit do Brasil Ltda pela realização dos revestimentos em TiN.

REFERÊNCIAS

- 1 SCHULZ A.; STOCK H.-R.; MAYR P.; Staeves J.; Schomoeckel D. Deposition and investigation of TiN PVD coatings on cast steel forming tools, Surface and Coatings Technology, v. 94-95, p. 446-450, 1997.
- 2 DINGREMONT N.; BERGMANN E., COLLIGNON P.; MICHEL H., Optimization of duplex coatings built from nitriding and ion-plating with continuous operation for construction and hot working steels, Surface and Coatings Technology, v. 72, p. 163-168, 1995.
- 3 VETTER J.; MICHLER T.; STEUERNAGEL H., Hard coatings on thermochemically pretreated soft steels: application potential for ball valves, Surface and Coatings Technology, v.111, p. 210-219, 1999.
- 4 SUN Y.; BELL T., Plasma surface engineering of low alloy steel, Materials Science and Engineering A, v. 240, p. 419-434, 1991.

- 5 DINGREMONT N.; BERGMANN E., COLLIGNON P.; MICHEL H., Optimization of duplex coatings built from nitriding and ion-plating with continuous operation for construction and hot working steels, *Surface and Coatings Technology*, v. 72, p. 163-168, 1995.
- 6 KORHONEN A.S.; SIRVIO E.H., SULONEN M.S., Plasma nitriding and ion plating with an intensified glow discharge, *Thin Solid Films*, v. 107, p.387-394, 1983.
- 7 BERGMANN E.; VAN DER KOLK G.I.; BUIL B.; HURKMANS T., The next generation of deposition equipment for wear protection coatings, *Surface and Coating Technology*, v. 114; p.101-107, 1999.
- 8 SATO T.; SUGAI K.; UEDA K.; MATSUNAMI K.; YASUOKA M., Development of a hybrid coating process as an advanced surface modifications for cutting tools and moulds, *Surface and Coatings Technology*, v. 169-170, p. 45-48, 2003.
- 9 HÖCK K.; LEONHARDT G.; BÜCKEN B.; SPIES H-J.; LARISCH B., Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels, *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, p. 339-344, 1995.
- 10 HÜCHEL U.; BRAMERS S.; CRUMMENAUER J.; DRESSLER S.; KINKEL S., Single cycle, combination layers with plasma assistance, *Surface and Coatings Technology*, v. 76, n. 1-3, p. 211-217, 1995.
- 11 ISHI, Y., "Radical Nitriding and Duplex Coating", Technical Report, Central Research Laboratory, Sumimoto Metal Mining Co, Japão, v. 10, n. 2, p. 52-55, 1996.
- 12 HÖCK K.; SPIES H-J. ; LARISCH B.; LEONHARDT G.; BÜCKEN B., Wear resistance of prenitrided hardcoat steels for tools and machine components, *Surface and Coatings Technology*, v. 88, p. 44-49, 1996.
- 13 PERILLO, P., Mejora de la adherencia de recubrimientos duros sobre aceros en base a métodos de pretratamiento del sustrato por procesos de plasma, Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico Prof. J.A. Sábató/CNEA, Buenos Aires, 94 p., 1998.
- 14 KADLÉC J.; HRUBÝ V.; NOVÁK M., Influencing properties of high-speed cutting steel, ion-nitrided and subsequently coated, *Vacuum*, v. 41, n. 7-9, p. 2226-2229, 1990.
- 15 FRANCO JR., A.R.; PINTAÚDE, G.; SINATORA A.; PINEDO, C.E.; Tschiptschin A., The use of a Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness, *Materials Research*, v. 7., n. 3, p. 483-491, 2004
- 16 OLIVER W.C.; PHARR G.M., A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, v. 7, n. 6, p. 1564 –1582, 1992.
- 17 HEINKE W.; LEYLAND A.; MATTHEWS A., BERG G.; FRIEDRICH C.; BROSZEIT E., Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solids Films*, v. 270, p. 431-438, 1995.
- 18 SUN Y, BELL T., "Computer prediction of threshold nitriding potential", *Heat Treatment of Metals*, Vol. 24, p. 43-49. 1997.

- 19 FRANCO JR. A.R., PINEDO, C.E., TSCHIPTSCHIN, A.P., Influence of the Plasma Nitriding Pre-treatment on Wear and Adhesion of PVD/TiN Coating, In 7th INTERNATIONAL TOOLING CONFERENCE, 2-5 May Torino/Italy, v. 1, p. 457-463, 2006.
- 20 FRANCO JR. A.R.; OSPINA C.M.G.; TSCHIPTSCHIN A.P., Análise numérica e experimental da cinética de nitretação a plasma de aços-ferramenta, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 1, p. 6-11, 2004.
- 21 SOUZA R.M.; SINATORA A.; MUSTOE G.G.W.; MOORE J.J., Numerical and experimental study of the circular cracks observed at the contact edges of the indentation of coated systems with soft substrates, Wear, v. 251, p. 1337-1346, 2001.
- 22 HEDENQVIST P.; OLSSON M.; SÖDERBERG S., Failure analysis of TiN-coated high speed steel: In situ scratch testing in the scanning electron microscopy, Surface and Coatings Technology, v. 41, p. 31-49, 1990.