

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

GIOVANNI ROCHA DOS SANTOS

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO
AÇO DIN X100CrMoV8-1-1 COM TRATAMENTO DÚPLEX

Porto Alegre

2015

GIOVANNI ROCHA DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO
AÇO DIN X100CrMoV8-1-1 COM TRATAMENTO DÚPLEX

Tese apresentada como requisito para
obtenção do título de Doutor pelo
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGE3M - UFRGS

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Rocha dos Santos, Giovanni
Caracterização e Avaliação do Comportamento
Tribológico do Aço DIN X100CrMoV8-1-1 com Tratamento
Dúplex / Giovanni Rocha dos Santos. -- 2015.
169 f.

Orientador: Alexandre da Silva Rocha.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. Nitretação a Plasma. 2. TiCN. 3. Comportamento
Tribológico. 4. Dúplex. 5. Conformação a Frio. I. da
Silva Rocha, Alexandre, orient. II. Título.

GIOVANNI ROCHA DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO
AÇO DIN X100CrMoV8-1-1 COM TRATAMENTO DÚPLEX

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor na área de concentração Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa Renata Ulrich Finkler pelo total apoio e parceria nesta jornada de quatro anos e meio, aos meus pais João e Beatriz por também nunca deixarem de me incentivar nos estudos. Agradeço ao meu sogro Pio e sogra Marli por estarem sempre presentes apoiando no que quer que seja.

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha pela orientação, parceria e apoio durante desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti por auxiliar na obtenção dos resultados com perfilômetro.

Agradeço ao Prof. Dr. Ricardo Diego Torres pela amizade e pelas discussões enriquecedoras para o desenvolvimento deste trabalho, e também por ceder a estrutura junto a PUCPR para realização de ensaios tribológicos.

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto Hübler e ao Dr. André Marin Vargas pela realização das medições de dureza no GEPSI da PUCRS.

Aos colegas dos GES: Edson, Vinícius, Uiliam, Folle, Juliana e Carla, em especial ao Prof. M.Sc. Luciano Aparecido Kempiski, que foi pessoa fundamental para obtenção de diversos resultados deste estudo e também ao colega Prof. Dr. Adão Felipe Skonieski pelas discussões sempre relevantes.

Agradeço aos Engenheiros Metalúrgicos Lucas Travi e Marcelo Reffatti que realizaram com muita qualidade a caracterização e preparação de diversas amostras.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes pela realização de medições de tensões residuais nas dependências do LAMEF Da UFRGS.

Aos Professores Dr. Thomas Karl Hirsch, Dr. Heinz-Rolf Stock e M.Sc. Jérémy Epp pela realização de ensaios de GDOES e raios X no IWT-Bremen.

Ao Prof. M.Sc. Fabiano Brites da UNISINOS por ceder o laboratório de metrologia para medição de rugosidade.

Agradeço ao Engenheiro Maurício Almeida e a Fernando Lima da empresa Oerlikon Balzers Revestimentos Ltda pelo excelente serviço prestado na realização dos revestimentos.

Agradeço à Gerdau Aços Especiais S.A por ceder a sua estrutura para realização de análises em MEV e aos graduandos Jeferson da Silva Gomes e Jader Daniel de Brito pelo trabalho de preparação e análise de amostras.

Aos brasileiros que pagaram seus impostos e fizeram com que uma bolsa de doutorado pudesse ser concedida a mim durante os primeiros dois anos e meio de desenvolvimento deste trabalho

.

RESUMO

As vantagens relacionadas à utilização de revestimentos duros depositados via processos PAPVD (*Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*) são bem conhecidas e dadas por suas propriedades. As principais propriedades destes filmes são a capacidade de não incrementar significativamente a rugosidade dos substratos em que são depositados, sua alta dureza conferindo alta resistência ao desgaste, baixa reatividade quando se trata de revestimentos de compostos cerâmicos e capacidade de reduzir o coeficiente de atrito de pares tribológicos inseridos em diversos meios. A nitretação a plasma de substratos antes da aplicação de um revestimento faz com que outros benefícios possam ser encontrados, dentre eles destacam-se o aumento da capacidade de sustentação de carga do substrato e a criação de uma região que propicia um gradiente de propriedades entre o substrato e o revestimento. Desta forma é caracterizado o tratamento dúplex, o qual consiste em um substrato nitretado seguido da aplicação de um revestimento. Através do processo de nitretação a plasma, camadas de difusão foram formadas em amostras de geometria cilíndrica do aço DIN X100CrMoV8-1-1, industrialmente utilizado para construção de ferramentas para operações de corte e estampagem. Duas profundidades distintas de camada de difusão foram formadas. O revestimento escolhido para este estudo foi o TiCN (carbonitreto de titânio), produzido industrialmente e disponível no mercado brasileiro. As técnicas de caracterização foram utilizadas para medir a rugosidade, a dureza, os perfis de composição química, as fases formadas, as tensões residuais e a adesão dos revestimentos. Após esta caracterização inicial, foram feitos ensaios utilizando a técnica de esfera-sobre-disco em amostras e de DST (Dobramento sob Tensão) em pinos com geometria específica com o objetivo de se avaliar o comportamento tribológico dos tratamentos dúplex desenvolvidos.

Palavras-chave: Nitretação a plasma, TiCN, comportamento tribológico.

ABSTRACT

The advantages related to the utilization of hard thin films deposited on tools and components via PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) are well known and given by their properties. The main properties of these coatings are their capacity to avoid significant roughness increase of the coated substrates, high hardness which provides high wear resistance, low reactivity in the case of ceramic coatings and the possibility to provide very low friction coefficient. The thin films associated with plasma nitriding (the so called duplex treatments) applied to the substrates can bring much more benefits. The coating load bearing capacity can be increased by the presence of the diffusion zone on the substrate that allows a gradient of mechanical properties from the coating to the core of the material. In this work, by plasma nitriding process, two distinct depths of diffusion layer were developed in samples and pins manufactured out of the DIN X100CrMoV8-1-1 steel. This steel grade is commonly used to manufacture tools for cutting and stamping operations. Following a previous work the chosen coating for this study was a graded TiCN (titanium carbonitride). The samples were characterized by several different techniques in order to access surface roughness, chemical composition profiles, present phases, residual stresses, hardness and adhesion of the obtained nitrided layer and coatings. After this initial characterization, tests were performed using a pin-on-disc apparatus and BUT (Bending under tension test) with the aim to evaluate the tribological behavior of the developed duplex treatment for sheet metal forming application.

Keywords: plasma nitriding, TiCN, tribological behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Divisão das categorias de desgaste superficial com base nos movimentos entre os corpos em contato. Fonte: (BLAU, 1998).....	6
Figura 2 – Quatro categorias de desgaste definidas em outra subdivisão. Fonte: (BUDINSKI, 1998).....	7
Figura 3 - Modos de desgaste encontrados na fadiga superficial.	9
Figura 4 – Representação esquemática do efeito casca de gelo fina. Fonte: (CALLEGARI, 2005).	11
Figura 5 - Esquema da influência do gradiente de dureza entre o substrato e o revestimento na adesão da mesma. Em (a) tem-se a distribuição de dureza do substrato depositado. Em (b) em um substrato nitretado a plasma e posteriormente depositado. Em (c) mostra-se a distribuição de deformação no substrato depositado e em (d) a distribuição de tensões. A distribuição de tensões em um substrato nitretado e posteriormente revestido está em (e). Fonte: (FROEHLICH, 2003).	12
Figura 6 - Curva de Stribeck. Fonte: (TOTTEN, 2006)	14
Figura 7 - Máquina usada para o ensaio DST. Fonte: (FOLLE, 2012).....	17
Figura 8 - Desenho esquemático do ensaio. Fonte: (KIM, et al., 2012)	18
Figura 9 – Diagrama de fases Ferro-Nitrogênio. Fonte: (PYE, 2003)	21
Figura 10 - Classificação dos diferentes tipos de interface. Fonte: (MATTOX, 1998).	28
Figura 11 - Fluxograma definido para o desenvolvimento do trabalho.	36
Figura 12 - Desenho dos discos e pinos em suas geometrias finais.	38
Figura 13 - Disposição das amostras no interior da câmara de nitretação.	40
Figura 14 - Disposição dos pinos no interior da câmara de nitretação.	40
Figura 15 - Gráfico mostrando um ciclo de cara e descarga em um teste de dureza. Fonte: (BOTH, 2011).	44
Figura 16 - Contato entre indentador e superfície. A marcação em vermelho é a área real de contato. Fonte: (BOTH, 2011).....	46
Figura 17 - Identificação dos pontos onde foram medidas as tensões residuais na superfície das amostras.	48
Figura 18 - Padrão visual de classificação da qualidade da adesão conforme norma VDI 3198.	50

Figura 19 - Estado de tensões na execução do teste do risco. Fonte: (RICKERBY, et al., 1991).....	51
Figura 20 - Desenho esquemático do ensaio pino-disco. Fonte: (BOTH, 2011).....	53
Figura 21 - Exemplo de imagem gerada pelo perfilômetro (à esquerda) e local de medição na superfície de uma amostra (à direita). Eixo Z é altura e eixo X a distância percorrida na medição.	54
Figura 22 - Micrografia revelando presença de zona de difusão na amostra nitretada a plasma com 2,5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 1000x.....	56
Figura 23 - Micrografia revelando presença de zona de difusão na amostra nitretada a plasma com 5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 1000x.....	57
Figura 24 - Difratoogramas de raios-x do material base e amostras nitretadas.....	58
Figura 25 - Difratoogramas de raios-x dos revestimentos TiCN 1 e TiCN 2.	59
Figura 26 - Gráfico de rugosidade Ra comprando valores em todas as amostras. .	60
Figura 27 - Gráfico de rugosidade Rz comprando valores em todas as amostras...	60
Figura 28 - Perfil de microdureza para amostras nitretadas.	62
Figura 29 - Nanodureza para carga de 25mN.....	63
Figura 30 - Nanodureza para carga de 50mN.....	63
Figura 31 - Nanodureza para carga de 100mN.....	64
Figura 32 - Módulo de Elasticidade para carga de 25mN.	66
Figura 33 - Módulo de Elasticidade para carga de 50mN.	67
Figura 34 - Módulo de Elasticidade para carga de 100mN.	67
Figura 35 - Relação H/E para carga de 25mN.	68
Figura 36 - Perfil de composição química do material base obtida por GDOES. De acordo com legenda da figura foi aplicado fator multiplicativo ao % atômico dos elementos de liga.	70
Figura 37 - Perfil de composição química da amostra Nit 2.5 obtida por GDOES. De acordo com legenda da figura foi aplicado fator multiplicativo ao % atômico dos elementos de liga.....	71
Figura 38 - Perfil de composição química da amostra Nit 5 obtida por GDOES. De acordo com legenda da figura foi aplicado fator multiplicativo ao % atômico dos elementos de liga.....	71
Figura 39 - Perfil de composição química da amostra TiCN1 obtida por GDOES. ...	72
Figura 40 - Perfil de composição química da amostra TiCN2 obtida por GDOES. ...	72

Figura 41 - Perfil de composição química da amostra Nit2.5 + TiCN1 obtida por GDOES.....	73
Figura 42 - Perfil de composição química da amostra Nit 2.5 + TiCN2 obtida por GDOES.....	73
Figura 43 - Perfil de composição química da amostra Nit 2.5 + TiCN1 obtida por GDOES.....	74
Figura 44 - Perfil de composição química da amostra Nit 5 + TiCN2 obtida por GDOES.....	74
Figura 45 - Imagens obtidas via MEV da seção transversal das amostras revestidas.	75
Figura 46 - Indentação realizada na amostra TiCN 1 (à esquerda) e TiCN2 (à direita). Aumento 100x.....	76
Figura 47 - Indentação realizada na amostra Nit 2,5 + TiCN 1 (à esquerda) e Nit 2,5 + TiCN2 (à direita). Aumento 100x.....	76
Figura 48 - Indentação realizada na amostra Nit 5 + TiCN 1 (à esquerda) e Nit 5 + TiCN 2 (à direita). Aumento 100x.....	77
Figura 49 - Indentação realizada na amostra TiCN 1 (à esquerda) e TiCN2 (à direita). Aumento 200x.....	78
Figura 50 - Região da borda das indentações na amostra TiCN 1 (à esquerda) e TiCN2 (à direita).....	78
Figura 51 - Cargas críticas Lc1 e Lc2 para as amostras estudadas.	79
Figura 52 - Incremento de carga crítica Lc1 para os revestimentos TiCN1 e TiCN2.	80
Figura 53 - Incremento de carga crítica Lc2 para os revestimentos TiCN1 e TiCN2.	80
Figura 54 - Tensões residuais medidas para amostras não revestidas.	82
Figura 55 - Tensões residuais medidas para todas as amostras estudadas.	83
Figura 56 - Tensões residuais para amostras apenas nitretadas.	85
Figura 57 - Tensões residuais para amostras não nitretadas e revestidas.....	86
Figura 58 - Tensões residuais para amostras nitretadas com 2,5 horas e revestidas.	87
Figura 59 - Tensões residuais para amostras nitretadas com 5 horas e revestidas.	88
Figura 60 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para a amostra nitretada por 2,5 horas.	89

Figura 61 - Curva obtida no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para a amostra revestida com TiCN 1.....	89
Figura 62 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para a amostra Nit 2,5 + TiCN 1.....	90
Figura 63 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras nitretadas e não nitretadas.	91
Figura 64 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras revestidas e não revestidas. ...	92
Figura 65 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras revestidas com o filme TiCN 1.	93
Figura 66 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras revestidas TiCN 2.	94
Figura 67 - Coeficiente de desgaste k para todas as condições superficiais estudadas.	95
Figura 68 - Coeficiente de desgaste k para amostras revestidas.	95
Figura 69 - Coeficiente de desgaste k comprando-se os diferentes revestimentos aplicados.....	96
Figura 70 - Trilhas de desgaste. Da esquerda para direita: (a) amostra não nitretada, (b) amostra nitretada com 2,5h e (c) amostra nitretada com 5h.	97
Figura 71 - Trilhas de desgaste. Na imagem à esquerda (a) TiCN1 e na imagem à direita (b) TiCN 2.....	97
Figura 72 - Trilhas de desgaste. Na imagem à esquerda Nit 2,5h + TiCN1 e na imagem à direita Nit 2,5h + TiCN2.....	98
Figura 73 - Trilhas de desgaste. Na imagem à esquerda Nit 5h + TiCN1 e na imagem à direita Nit 5h + TiCN2.....	98
Figura 74 - Micrografia revelando presença de zona de difusão no pino nitretado a plasma com 2,5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 200x.....	99
Figura 75 - Micrografia revelando presença de zona de difusão no pino nitretado a plasma com 5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 200x.....	99
Figura 76 - Gráfico de rugosidade Ra para todos os pinos produzidos.	100
Figura 77 - Gráfico de rugosidade Rz para todos os pinos produzidos.	101
Figura 78 - Tensões residuais medidas para todos os pinos estudados.	102
Figura 79 - Microestrutura encruada da chapa de aço inoxidável austenítico AISI 304 utilizado no ensaio de DST.	103

Figura 80 - Torque medido no ensaio DST para uma amostra polida sem qualquer tratamento superficial.....	104
Figura 81 - Superfície das chapas à esquerda e pino após ensaio de dobramento sob tensão à direita.....	105
Figura 82 - Torque medido para ensaio DST sem a utilização de lubrificante.....	106
Figura 83 - Torque medido para ensaio DST com a utilização de lubrificante.....	107
Figura 84 - Perfil de composição química de nitrogênio e carbono de uma amostra nitretada com 2,5 horas e respectivos sistemas dúplex com revestimentos TiCN 1 e TiCN2.....	109
Figura 85 - Perfil de composição química de nitrogênio e carbono de uma amostra nitretada com 5 horas e respectivos sistemas dúplex com revestimentos TiCN 1 e TiCN2.....	109
Figura 86 - Fração atômica de carbono para os revestimentos TiCN 1 e TiCN 2..	111
Figura 87 - Cargas críticas Lc1 e Lc2 para as amostras estudadas.	114
Figura 88 - Coeficientes de atrito médio para todos os casos estudados (excluindo-se os primeiros 300m de deslizamento).	120
Figura 89 - Coeficientes de atrito médio apenas para as amostras revestidas (excluindo-se os primeiros 300m de deslizamento).	120
Figura 90 - Trilhas de desgaste nos revestimentos TiCN 1 e TiCN 2, à esquerda e à direita, respectivamente.	122
Figura 91 - Imagens de MEV mostrando a topografia dos revestimentos produzidos. TiCN 1 e TiCN 2, à esquerda e à direita, respectivamente.	123
Figura 92 - Imagem de MEV ressaltando a presença de falhas no revestimento TiCN 2 dentro da trilha de desgaste.....	124
Figura 93 - Relação H/E obtida no revestimento TiCN 1 para carga de 25mN empregada no ensaio de nanodureza.	125
Figura 94 - Relação H/E obtida no revestimento TiCN 2 para carga de 25mN empregada no ensaio de nanodureza.	125
Figura 95 - Correlação entre coeficiente de desgaste e relação H/E para carga de 25 mN utilizadas o ensaio de nanodureza.	126
Figura 96 - Comparação do torque medido no ensaio DST para condição sem e com lubrificante.....	128
Figura 97 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito <i>versus</i> distância percorrida para amostra apenas polida.	145

Figura 98 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 2,5 horas.....	146
Figura 99 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 5 horas.....	146
Figura 100 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra revestida com o filme TiCN 1.	147
Figura 101 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra revestida com o filme TiCN 2.	147
Figura 102 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 2,5 horas e revestida com o filme TiCN 1.....	148
Figura 103 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 2,5 horas e revestida com o filme TiCN 2.....	148
Figura 104 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 5 horas e revestida com o filme TiCN 1.	149
Figura 105 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 5 horas e revestida com o filme TiCN 1.	149
Figura 106 – Módulo de Elasticidade versus profundidade da indentação para amostras revestidas com o filme TiCN 1.	150
Figura 107 - Módulo de Elasticidade versus profundidade da indentação para amostras revestidas com o filme TiCN 2.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1 das barras de aço envolvidas neste trabalho (% em massa).	37
Tabela 2 – Parâmetros utilizados nos processos de nitretação a plasma.	39
Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos processos de revestimento TiCN 1.	41
Tabela 4 – Parâmetros utilizados nos processos de revestimento TiCN 2.	41
Tabela 5 – Identificação de amostras e pinos de acordo com o tratamento aplicado.	42
Tabela 6 – Comparativo das medições de espessura de camada.	75
Tabela 7 – Valores de resistência a propagação de trincas.	115
Tabela 8 – Imagens do interior dos riscos provenientes do teste do risco para o revestimento TiCN 1.	116
Tabela 9 – Imagens do interior dos riscos provenientes do teste do risco para o revestimento TiCN 2.	118
Tabela 10 – Rugosidade, comprimento para <i>running-in</i> e dureza.	121
Tabela 11 – Superfície dos pinos polidos e nitretados mostrando a região de contato com a chapa de aço.	130
Tabela 12 – Superfície dos pinos revestidos com TiCN1 mostrando a região de contato com a chapa de aço.	131
Tabela 13 – Superfície dos pinos revestidos com TiCN2 mostrando a região de contato com a chapa de aço.	132

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

PAPVD - *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*

CVD – *Chemical Vapour Deposition*

TiCN – Carbonitreto de Titânio

TiN – Nitreto de Titânio

TiAlN – Carbonitreto de Titânio e Alumínio

DST - Dobramento sob tensão (do inglês BUT – *Bending Under Tension Test*)

GDOES - *Glow Discharge Optical Spectroscopy*

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

AISI - *American Iron and Steel Institute*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

VDI – *Verein Deutscher Ingenieure*

E – Módulo de Elasticidade

K – Taxa de desgaste

ΔV – Variação de Volume

ν – Coeficiente de Poisson

μ - Coeficiente de Atrito

γ' – Fase Fe_4N

ϵ – Fase $Fe_{2-3}(C)N$

λ - Comprimento de onda da radiação

θ - Metade do ângulo de difração

σ – Tensão

Fe- α – Fase ferrita

HM – Dureza Martens

HV – Dureza Vickers

HRC – Dureza Rockwell C

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Aços Ferramenta	3
2.2	Aspectos Tribológicos.....	5
2.2.1	Capacidade de Sustentação de Carga (<i>Load Bearing Capacity</i>)	11
2.2.2	Atrito	13
2.2.3	O Ensaio DST.....	16
2.3	Nitretação a Plasma	18
2.3.1	Camadas Produzidas por Nitretação e Suas Propriedades	19
2.3.2	Camadas Nitretadas para Dúplex.....	23
2.4	Revestimentos PVD.....	24
2.4.1	Revestimento TiCN	25
2.4.2	Adesão de Revestimentos PVD	26
2.4.3	Mecanismos Envolvidos na Adesão e Tipos de Interface	27
2.4.4	Propriedades dos Filmes que Afetam a Adesão	29
2.4.5	Tensões Residuais	30
2.4.6	Tensões Residuais em Filmes Finos Produzidos por PAPVD.....	31
2.4.7	Tensões Residuais do Substrato.....	33
3	Procedimento Experimental	35
3.1	Introdução.....	35
3.2	Caracterização do Material Base - Composição Química (Etapa 1).....	37
3.3	Usinagem e Tratamento Térmico (Etapa 1).....	37
3.4	Nitretação a Plasma (Etapa 2).....	38
3.5	Deposição de Revestimento (Etapa 2)	40
3.6	Caracterização Metalúrgica (Etapa 3)	42
3.6.1	Rugosidade	42
3.6.2	Metalografia.....	42
3.6.3	Dureza Superficial e Perfil de Microdureza	43
3.6.4	Nanodureza.....	43
3.6.5	Perfil de Composição Química - GDOES (<i>Glow Discharge Optical Spectroscopy</i>)	46

3.6.6	Difração de Raios X.....	47
3.6.7	Avaliação de Adesão por Indentações Rockwell C.	49
3.6.8	Determinação da Adesão pelo Teste do Risco	50
3.7.	Comportamento Tribológico	52
3.7.1	Esfera-sobre-disco	52
3.7.2	Ensaio de Dobramento Sob Tensão de Chapas em Pinos Tratados	54
4	Resultados e Discussão.....	56
4.1	Microestrutura.....	56
4.2	Difração de Raios X.....	57
4.2.1	Camada Nitretada	57
4.2.2	Revestimentos.....	58
4.3	Rugosidade	59
4.4	Microdureza e Profundidade de Camada Nitretada.....	61
4.5	Nanodureza e Módulo de Elasticidade	62
4.5.1	Nanodureza.....	62
4.5.2	Módulo de Elasticidade	65
4.5.3	Relação entre Dureza e Módulo de Elasticidade (H/E)	67
4.6	Perfil de Composição Química - GDOES	69
4.7	Espessura de Camada de Revestimento	74
4.8	Adesão de Revestimento.....	76
4.9	Teste do Risco.....	79
4.10	Tensões Residuais	81
4.10.1	Tensões Residuais em Amostras	81
4.10.2	– Perfil de Tensões Residuais em Amostras	84
4.11	Esfera-sobre-disco.....	88
4.11.1	Coeficiente de Atrito	88
4.11.2	Coeficiente de Desgaste	94
4.11.3	Observação das Trilhas de Desgaste.....	96
4. 12	Caracterização dos Pinos	98
4.12.1	Microestrutura.....	99
4.12.2	Rugosidade	100
4.12.3	Profundidade de Camada Nitretada	101
4.12.4	Tensões Residuais	101

4.13 Ensaio DST.....	103
5 Discussão Geral.....	108
5.1 Modificação do Perfil de Composição Química do Substratos	108
5.1.1 Análise de Nitrogênio	108
5.1.2 Análise de Carbono	109
5.2 Influência da Fração de Carbono na Dureza dos Revestimentos.....	110
5.3 Influência dos Diferentes Substratos na Capacidade de Sustentação de Carga dos Revestimentos	112
5.4 Coeficiente de Atrito	119
5.5 Resistência ao Desgaste e a Influência do Substrato Nitretado na Relação H/E	124
5.6 Efeito do Lubrificante no Ensaio DST	127
6 Conclusões	133
7 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	135
8 Referências.....	136
ANEXO A.....	145

1 Introdução

Os tratamentos superficiais avançados para aços, tais como dúplex (nitretação a plasma seguida da deposição de um filme fino) são pouco utilizados levando-se em conta o potencial existente na indústria, no que tange aplicações para ferramentas. Embora exista um conhecimento amplo das vantagens competitivas relacionadas às propriedades metalúrgicas e tribológicas que motivam a utilização destes tratamentos (MENDIBIDE, et al., 2006) (KLOCKE, et al., 2001) (LLANES, et al., 2010), um dos principais fatores que contribui para sua reduzida utilização é a falta de conhecimento das ótimas especificações de nitretação a plasma associada ao tipo de filme fino mais adequado para cada aplicação. Este desconhecimento é o principal fator que leva as indústrias a utilizarem estes tratamentos sob uma condição de tentativa e erro. Assim, ao invés de obterem ganhos de performance em seus processos, as empresas acabam por elevar suas perdas, principalmente pelo alto custo associado à aplicação destes tratamentos superficiais.

Geralmente, o sistema tribológico em que uma ferramenta está inserida não é completamente conhecido e este deve ser explorado e estudado, pois também é fator chave para que se obtenha sucesso no que diz respeito à melhoria na performance de ferramentas. Os principais requisitos estudados para uma aplicação de sucesso que estão relacionados aos revestimentos produzidos por processos PAPVD (*Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*) e a tratamentos dúplex são: o acabamento superficial, o qual deve ser o melhor possível apresentando uma rugosidade baixa (PODGURSKYA, et al., 2010); não se deve produzir camada de compostos nos substratos nitretados (WOON-SEUNG, et al., 1999); devem estar presentes tensões residuais compressivas nas camadas nitretadas e nos revestimentos (ROCHA, 2000) (BARAGETTI, et al., 2007); pós-tratamentos mecânicos são mandatórios para revestimentos PVD produzidos por arco catódico; adequado suporte mecânico deve ser dado pela zona de difusão e pelo material base; e os revestimentos devem possuir um coeficiente de atrito o mais baixo possível (HOGMARK, et al., 2000).

Dentro deste contexto, o presente estudo envolve o aço ferramenta DIN X100CrMoV8-1-1 como material base, o qual tem apresentado maior inserção para construção de ferramentas de estampagem, por ser um material de custo relativamente menor do que aços utilizados em aplicações similares, como o AISI D2 e o AISI A2, por exemplo. Duas diferentes profundidades de camadas nitretadas de difusão foram geradas no aço citado, o qual posteriormente foi revestido por TiCN (cabonitreto de titânio) utilizando-se duas espessuras distintas. Este tipo de revestimento foi aplicado pelo processo PAPVD e foi escolhido para este estudo pelo fato de possuir como principais propriedades a alta resistência ao desgaste e a capacidade de reduzir seu coeficiente de atrito significativamente em serviço através do fenômeno de *running-in* (FIGUEIREDO, et al., 2008) (BULL, et al., 2003).

Inicialmente, foi realizada uma caracterização completa das camadas nitretadas e dos revestimentos aplicados em amostras. As análises envolveram a medição de perfil de composição química, rugosidade, dureza, tensões residuais e adesão dos revestimentos. Complementarmente, com o intuito de avaliar o desempenho dos revestimentos em serviço, foram realizados ensaios tribológicos pela técnica de esfera-sobre-disco em amostras e de DST (Dobramento sob Tensão) em pinos que simulam os raios de ferramentas de estampagem.

O objetivo deste trabalho foi investigar a aplicação de camadas dúplex visando melhorias significativas de resistência ao desgaste e de coeficiente de atrito em aplicações de conformação a frio utilizando como material base o aço DIN X100CrMoV8-1-1.

2 Revisão Bibliográfica

Esta revisão bibliográfica busca introduzir os principais aspectos das propriedades do aço ferramenta utilizado neste estudo e dos mecanismos de desgaste comumente encontrados, também é apresentado o estado da arte do processo de nitretação a plasma e de revestimentos aplicáveis, os quais formarão o que se chama de tratamento dúplex.

2.1 Aços Ferramenta

Aços ferramenta são usados para fabricar ferramentas, matrizes e moldes que dão forma e cortam outros materiais, incluindo aços, metais não ferrosos e plásticos (ROBERTS, et al., 1998). Devido à existência de uma gama enorme de composições de aços ferramentas, estes aços foram organizados em grupos ou tipos que estão envolvidos em funções específicas, tais como forjamento, trabalho a frio, injeção de alumínio ou usinagem. Dentro de cada grupo ou tipo existem diversas composições químicas que são similares, mas diferem pouco umas das outras para serem capazes de gerar algumas propriedades específicas requeridas (ROBERTS, et al., 1998).

O *American Iron and Steel Institute* (AISI) usa um sistema de classificação dos aços ferramenta que é amplamente divulgado no mundo. Neste sistema os grupos são divididos conforme seus elementos de liga (por exemplo, tungstênio ou molibdênio), aplicação (por exemplo, aços para trabalho a frio ou para trabalho a quente) ou tratamento térmico (por exemplo, têmpera em água ou têmpera em óleo). Tabelas detalhando a composição química dos principais aços ferramenta e sua nomenclatura podem ser encontradas no livro *Tool Steels* (ROBERTS, et al., 1998).

Para que um aço ferramenta tenha aplicabilidade é necessário que se faça um tratamento térmico (têmpera seguida de revenimento), o qual gerará propriedades metalúrgicas específicas compatíveis a sua utilização. A

microestrutura endurecida de um aço ferramenta consiste de uma matriz que contém martensita revenida e também possui carbonetos de ferro e de elementos de liga, os quais estão dispersos nesta matriz. O alto carbono e a alta quantidade de elementos de liga promovem endurecimento ou habilidade do aço em formar martensita revenida quando submetido ao resfriamento. Quanto mais alta a quantidade de carbono e elementos de liga, maior a densidade de carbonetos formados no revenimento, maior a resistência ao desgaste, mas menor a tenacidade da microestrutura do aço ferramenta (ROBERTS, et al., 1998).

Pode-se dar destaque aos aços dos grupos A e D como aços que apresentam alta resistência ao desgaste abrasivo e que são empregados em operações de trabalho a frio. Não somente a martensita revenida com alto carbono é um componente importante da microestrutura, mas também a presença em quantidades significativas de carbonetos formados pelos elementos de liga tem a importância de prover alta resistência ao desgaste (ROBERTS, et al., 1998).

Nos aços do grupo D (alto cromo e alto carbono), o cromo aparece em concentrações nominais de 12% e é elemento de liga em maior concentração em termos de composição química, embora Mo, V, Mn, W e Co possam ser adicionados em quantidades significativas para formar as diferentes composições dos aços deste grupo. O aço D7, por exemplo, possui alto cromo e alto vanádio (4%) e desenvolve a maior fração de carbonetos de elementos de liga e a melhor resistência ao desgaste dos aços deste grupo. O alto cromo presente nos aços deste grupo não é suficiente para promover uma resistência à oxidação comparada a dos aços inoxidáveis, pois o cromo está incorporado aos carbonetos. Entretanto, estes aços têm excelente resistência à oxidação em altas temperaturas.

Os aços ferramenta para trabalho a frio do grupo A (temperados ao ar) alcançam suas características de melhor desempenho através de uma combinação de alto carbono e alta quantidade de elementos de liga que é suficiente para promover não somente capacidade de têmpera ao ar, como também uma distribuição de carbonetos grandes na microestrutura resultante do tratamento térmico (ROBERTS, et al., 1998). A maior vantagem destes aços do grupo A quando comparados com os aços ferramenta temperados em óleo ou em água, é que a têmpera ao ar produz mínima distorção e uma boa segurança ao evitar-se a

formação de trincas durante a têmpera. A composição química destes aços permite o uso de temperaturas de austenitização menores, e, deste modo, também ajuda na redução de mudanças dimensionais e minimiza reações superficiais indesejadas, tais como a descarbonetação (ROBERTS, et al., 1998).

Um aço para trabalho a frio que vem apresentando boa aceitação pelas indústrias na fabricação de ferramentas de corte, punções e matrizes, bem como ferramentas para conformação é o aço conhecido comercialmente como Cryodur 2990, que é similar em composição química ao aço DIN X100CrMoV8-1-1. Este material combina características dos aços AISI D2 e AISI A2, os quais têm alta dureza no estado temperado e revenido, boa tenacidade, alta resistência ao calor (retenção de dureza) e estabilidade dimensional combinada com uma alta resistência ao desgaste (SCHMOLZ+BIECKENBACH GROUP, 2011).

De fato, a presença de baixo carbono para o aço Cryodur 2990, assim como no grupo A, confere tenacidade, a elevada presença de cromo, ainda que menor do que nos aços do grupo D, confere a dureza, e a presença de vanádio em percentuais mais elevados confere dureza pela precipitação de carbonetos VC secundários. O balanço destas propriedades também é obtido pelo controle preciso da microestrutura, ao se obter pequeno tamanho de carbonetos e de uma estrutura homogênea, sem bandeamento.

2.2 Aspectos Tribológicos

Uma superfície pode apresentar danos de um único tipo, mas geralmente, os casos reais estão relacionados a uma combinação de dois ou mais tipos. Uma classificação idealizada para diferentes tipos de danos em materiais foi descrita no volume 18 do *ASM Handbook* e é dividida em (ASM, 1992):

- Dano superficial sem troca de material, o qual ainda se subdivide em:
 - i. Mudanças estruturais: danos causados por mudanças estruturais, tais como envelhecimento, transformação de fase, recristalização, têmpera, etc.
 - ii. Deformação plástica: dano caracterizado pela deformação de uma camada superficial, seja este dano localizado ou mais abrangente.

- iii. Trincas superficiais: danos causados por deformações excessivas e induzidas por variações cíclicas de origem térmica ou mecânica.
- Dano superficial envolvendo perda de material (desgaste): perda de material que deixa a superfície desgastada com marcas de várias formas e tamanhos.
 - Dano superficial envolvendo ganho de material: como por exemplo, a corrosão, que é a degradação do material através de reações químicas com elementos de ambiente ou elementos próximos a superfície.

Complementarmente, quando se estuda os mecanismos de desgaste, faz-se necessário descrevê-los com o objetivo de demonstrar suas principais características. O desgaste é classificado em diferentes esquemas, baseados nos mecanismos de desgaste. Por exemplo, Blau (1998), divide o processo de desgaste em três categorias com base no tipo de movimento encontrado, os quais são deslizamento, impacto e contato rolante (Figura 1). Já Budinski (1998), divide o processo de desgaste em quatro categorias, que são abrasão, erosão, adesão e fadiga superficial (Figura 2).

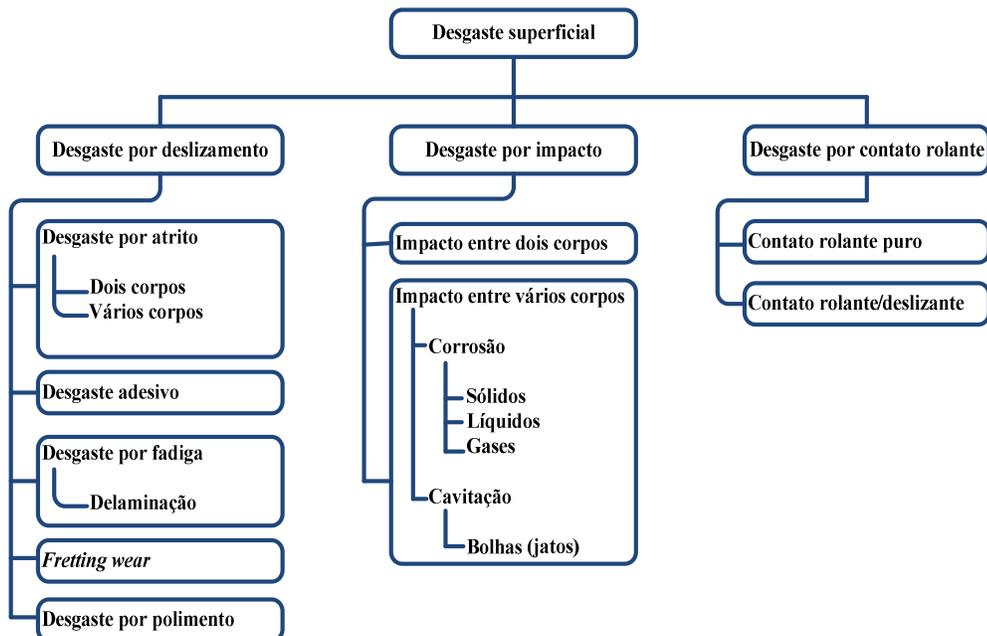


Figura 1 – Divisão das categorias de desgaste superficial com base nos movimentos entre os corpos em contato. Fonte: (BLAU, 1998).

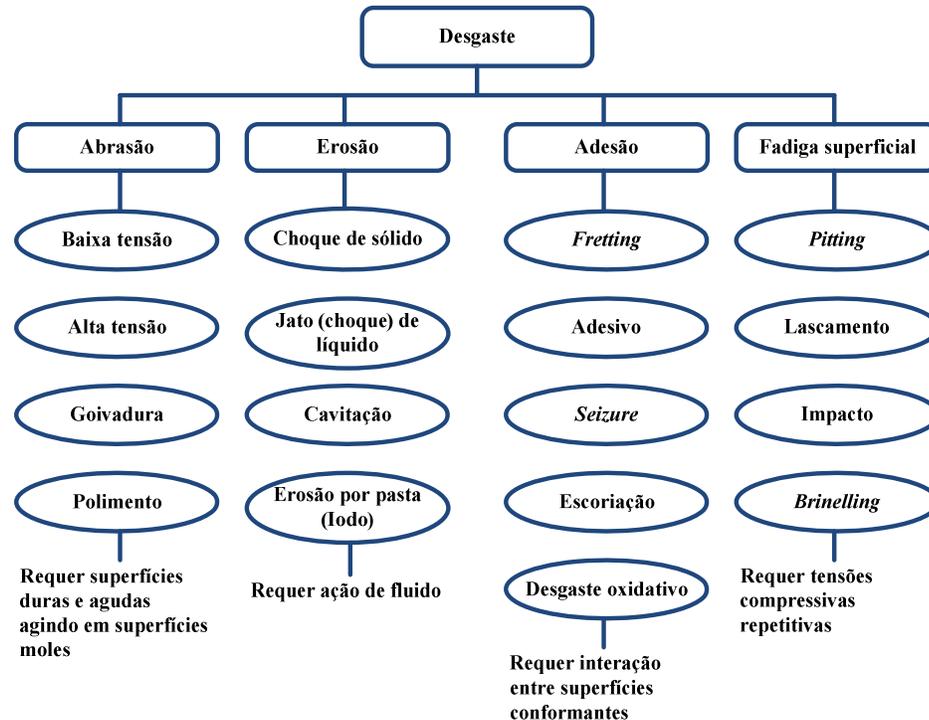


Figura 2 – Quatro categorias de desgaste definidas em outra subdivisão. Fonte: (BUDINSKI, 1998).

Com objetivo de propiciar maior entendimento das diversas formas que o desgaste pode se apresentar em ferramentas, foram destacados nesta revisão alguns mecanismos que serão descritos mais detalhadamente logo abaixo.

Desgaste abrasivo

Este desgaste ocorre devido às partículas duras ou protuberâncias duras que são forçadas contra e se movem sobre superfícies sólidas. No caso de partículas estarem soltas, a abrasão é considerada a “três corpos”, onde elas são livres para rolar e escorregarem entre as duas superfícies (SHENGLI, et al., 2005). Esta situação de desgaste a três corpos está presente em processos de conformação a quente, onde filmes superficiais, tais como óxidos, são quebrados durante os processos de deformação e atuam como partículas abrasivas (ASM, 2005). O custo estimado deste tipo de desgaste varia entre 1 e 4% do PIB de países industrializados (ASM, 1992).

A distância de deslizamento, a velocidade e as pressões na interface são aspectos importantes que devem ser observados. A razão entre a dureza do

abrasivo e a dureza da superfície tem uma grande influência na quantidade de desgaste. Revestimentos superficiais, que causem aumento da dureza superficial de um substrato, reduzem significativamente o desgaste abrasivo. Embora uma ressalva deva ser feita quando da utilização de filmes finos duros, se estes apresentarem falhas de adesão, pode haver aumento das taxas de desgaste (ASM, 2005).

Em mecanismos de desgaste abrasivo, tanto a dureza superficial quanto a microestrutura do material são de grande importância. A resistência ao desgaste abrasivo não depende unicamente da razão dureza da superfície e dureza do abrasivo, mas também da natureza, resistência, forma, tamanho do grão e o quão pontiaguda é partícula abrasiva (KARAMIS, 1993).

Desgaste adesivo

É definido como um desgaste no qual ocorre transferência de material de uma superfície para outra durante movimento relativo sob carga devido a um processo de solda a frio; partículas que são removidas de uma superfície estão permanentemente ou temporariamente aderidas na outra superfície (ASM, 2001).

As superfícies não são perfeitamente lisas e possuem asperezas microscópicas e macroscópicas de várias formas. Quando duas superfícies são colocadas em contato sob uma carga normal aplicada aos planos das superfícies, as asperezas entram em contato e deformações elásticas e plásticas ocorrem até que a área real de contato seja suficientemente grande para suportar esta carga. Uma ligação pode ocorrer entre as duas superfícies, esta ligação pode ser mais forte que a resistência mecânica intrínseca do mais fraco entre os dois materiais em contato. Quando ocorre movimento relativo entre as duas superfícies, o mais fraco dos materiais falha, e material é transferido para a superfície em contato. Em interações subsequentes, este material transferido pode ser retransferido para a superfície original (provavelmente em um local diferente) ou pode ficar totalmente separado como partículas residuais oriundas da ação do desgaste, as quais têm morfologia irregular (ASM, 2001).

Se as cargas aplicadas são pequenas e se a oxidação espontânea e natural do metal pode ser mantida mesmo sob condições de desgaste, a taxa de desgaste vai permanecer relativamente baixa (o óxido age como lubrificante). Este é o *chamado mild wear*. Se as cargas são altas e o óxido protetivo é continuamente

rompido permitindo o contato metal-metal e adesão, então a taxa de desgaste será alta. Este é o chamado desgaste severo (ASM, 2001).

Fadiga Superficial

É um processo progressivo, localizado e permanente, de mudança superficial que ocorre em um material submetido a condições que produzem tensões e deformações cíclicas em um ponto ou mais pontos, e que culminam em trincas ou fratura completa, após certo número de ciclos. Já o desgaste por fadiga se dá através da remoção de partículas que se soltaram de uma superfície por fadiga devido às variações cíclicas de tensão (KAJDAS, et al., 1990).

A fadiga superficial, a qual ocorre quando tensões compressivas e repetitivas são aplicadas na superfície, pode se apresentar de quatro modos diferentes: são eles o *pitting*, o lascamento, o desgaste por impacto e o *brinelling* (Figura 3).

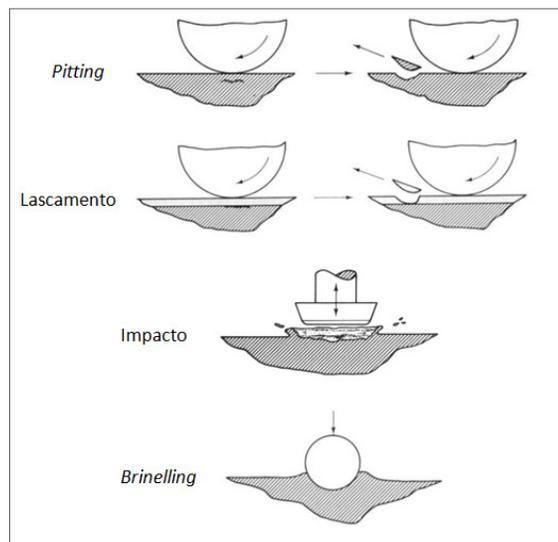


Figura 3 - Modos de desgaste encontrados na fadiga superficial.

O desgaste por cratera (ou *pitting*) é definido como a remoção ou deslocamento de material por uma ação de fadiga que forma cavidades na superfície. Esforços repetitivos, sejam eles por deslizamento ou rolamento causam

trincas subsuperficiais que crescem em direção à superfície para produzir uma fratura localizada nesta superfície (BUDINSKI, et al., 1998).

O lascamento ou *spalling* surge dos mesmos mecanismos do *pitting* e ocorre comumente em componentes revestidos, este mecanismo aparece quando partículas fraturam da superfície na forma de escamas (BUDINSKI, et al., 1998).

O desgaste por impacto pode ser definido como o desgaste de uma superfície sólida devido à percussão, a qual é uma exposição repetitiva a contatos dinâmicos por um outro corpo sólido (ASM, 1992). O mecanismo é usualmente a deformação plástica, mas quando repetitivo pode também ocorrer *pitting* ou lascamento (BUDINSKI, et al., 1998). Diversos componentes mecânicos que são utilizados na indústria estão submetidos a desgaste por impacto. Em muitas aplicações, o impacto ocorre associado a uma componente de deslizamento e outras considerações sobre o modo de contato envolvem a intensidade ou frequência de participação das superfícies em estudo (ASM, 1992).

O desgaste do tipo “*one-body*” ocorre em uma superfície exposta repetitivamente a uma nova superfície, como no caso de um componente de uma impressora eletromecânica que deve gerar milhares de vezes uma letra em uma superfície de papel. Entretanto, em alguns dispositivos, tais como *relays*, a mesma superfície de contato sofre impacto contínuo. Se uma superfície é mais suscetível a ser desgastada do que a outra, e se o desgaste de ambas deve ser monitorado, então esta situação é denominada desgaste do tipo “*two-body*” (ASM, 1992).

Para se estudar o desgaste por impacto é interessante analisar as cargas envolvidas no processo (por exemplo, massa e componentes de velocidade), e obviamente devem-se conhecer os materiais envolvidos e suas características superficiais como topografia e coeficiente de atrito, por exemplo, (ASM, 1992).

Já no desgaste conhecido como *brinelling*, o qual surge pela aplicação de uma carga excessiva por um elemento estacionário, o dano consiste em deformação plástica, e ocorre em um único evento. Embora a ocorrência em um único evento descaracterize a fadiga, este modo de falha é classificado neste grupo porque ele ocorre em componentes que são submetidos a esforços cíclicos, como rolamentos e trilhos, quando submetidos a cargas que ultrapassem a sua tensão de escoamento (BUDINSKI, et al., 1998).

2.2.1 Capacidade de Sustentação de Carga (*Load Bearing Capacity*)

Um fator ou propriedade dos sistemas dúplex que está diretamente ligado ao seu desempenho frente ao desgaste e vida em fadiga e a sua capacidade de sustentação de carga do substrato, a qual é dada pelo aumento da dureza da camada nitretada e formação de um gradiente de tensões adequado. Desta forma, torna-se de fundamental importância a escolha de parâmetros adequados de nitretação a plasma a fim de gerar camadas que sejam capazes de aumentar a capacidade de sustentação de carga dos substratos.

Superfícies revestidas com filmes finos de alta dureza, como os revestimentos PVD, por exemplo, e que não possuem substrato nitretado previamente, tendem a apresentar um desempenho baixo por apresentarem falha tipo “*thin ice effect*” (efeito casca de gelo fina). Quando altas cargas são aplicadas nesta superfície o substrato se deforma plasticamente por possuir baixa dureza e o filme bem aderido é deformado na mesma magnitude do substrato e, como é frágil, acaba por fraturar e expor o substrato. A Figura 4 apresenta de forma esquemática o efeito casca de gelo fina em uma superfície teoricamente revestida com um substrato sem nenhum tipo de tratamento que pudesse aumentar a capacidade de sustentação de carga.

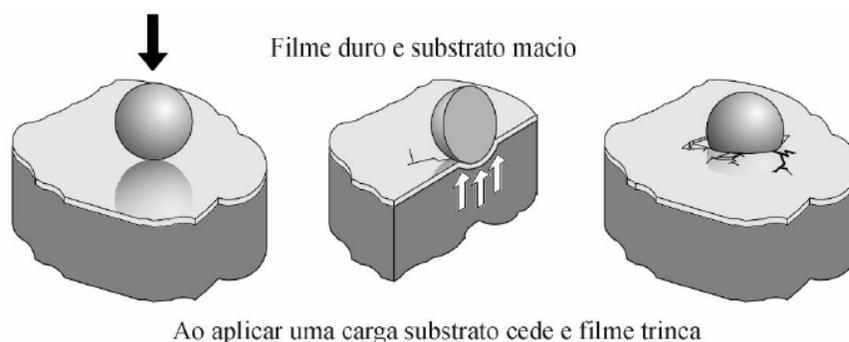


Figura 4 – Representação esquemática do efeito casca de gelo fina. Fonte: (CALLEGARI, 2005).

Em substratos não nitretados e revestidos, há a possibilidade de grandes diferenças entre módulos de elasticidade do substrato e do filme fino. No caso de

aplicação de carga sobre este sistema, ocorrem que as deformações do substrato permanecem no campo elástico, resultado em descontinuidade de tensões na interface substrato-revestimento, e capaz de ocasionar falhas de adesão. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para as tensões residuais compressivas. Benéficas por diminuir a intensidade de tensões aplicadas e melhorar o comportamento em fadiga. Se existir uma diferença acentuada entre as tensões do revestimento e do substrato pode ocorrer também falha do revestimento. A Figura 5 ilustra o efeito (FROEHLICH, 2003).

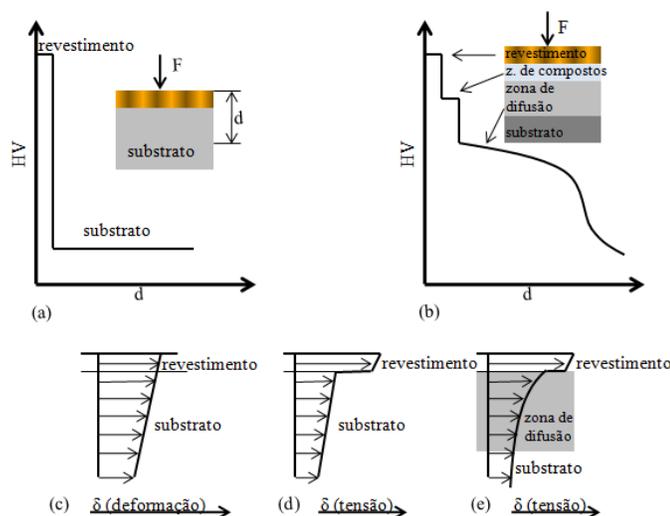


Figura 5 - Esquema da influência do gradiente de dureza entre o substrato e o revestimento na adesão da mesma. Em (a) tem-se a distribuição de dureza do substrato depositado. Em (b) em um substrato nitretado a plasma e posteriormente depositado. Em (c) mostra-se a distribuição de deformação no substrato depositado e em (d) a distribuição de tensões. A distribuição de tensões em um substrato nitretado e posteriormente revestido está em (e). Fonte: (FROEHLICH, 2003).

A capacidade de sustentação de carga (*Load Bearing Capacity*) de um determinado material ou revestimento é medida através de técnicas de indentação, como por exemplo, o ensaio de resistência ao risco ou simplesmente teste do risco (*scratch test*). Neste tipo de ensaio a carga em que o revestimento apresentar a primeira falha (trincamento) é considerada como sendo a carga crítica que o sistema tribológico é capaz de suportar e, geralmente, se faz referência como este sendo um valor da capacidade de sustentação de carga deste sistema.

Testes de indentação com a utilização de cargas monotônicas também podem ser usados para se referir à capacidade de sustentação de carga. Um critério utilizado para verificação da sustentação de carga foi apresentado por Dong (1998),

que empregou um teste de indentação para verificar a capacidade de sustentação de carga estática em uma faixa que varia de 0,245 a 4,9N usando um indentador Vickers. A menor carga em que trincas circulares ocorrem em volta da indentação é tomada como a carga crítica L_{ci} para a falha no sistema de revestimento.

Nestes testes (de indentação e do risco), embora os indentadores de diamante sejam similares, as cargas críticas medidas são diferentes nos casos de capacidade de sustentação de carga absoluta e relativa. Primeiramente a carga crítica medida pelo método da indentação L_{ci} é muito menor que a medida via teste do risco L_{cs} . Isto pode ser atribuído ao fato do critério usado para o método de indentação ser diferente daquele usado no teste do risco. No teste de indentação somente uma força normal é aplicada (capacidade de sustentação de carga estática) e a carga crítica é a máxima força normal em que aparece a primeira trinca ao redor da indentação. Enquanto que no teste do risco forças normais e tangenciais são aplicadas (capacidade de sustentação de carga dinâmica) e a carga crítica é determinada por um incremento repentino na força de atrito. Isto implica que o teste do risco é mais sensível à dureza do substrato do que no teste de indentação (DONG, et al., 1998).

2.2.2 Atrito

Atrito é uma força que resiste ao deslizamento. É descrito em termos de um coeficiente e é quase sempre assumido como constante e específico para cada sistema tribológico (LUDEMA, 1996). O atrito em muitos sistemas tribológicos é acompanhado por desgaste. O desgaste pode mudar a rugosidade, a pressão nominal e a área de contato, e por transferência de material ou formação de um terceiro corpo pode-se mudar a composição e propriedades dos materiais na sua interface (BLAU, 2009).

O atrito em sistemas lubrificados, situação a qual a maioria das aplicações industriais se inclui, é tradicionalmente explicado pela curva de Stribeck (Figura 6) e os modos de lubrificação relacionados a esta curva são (TOTTEN, 2006):

- Lubrificação (elasto)hidrodinâmica: não há contato físico entre as asperezas das superfícies que estão interagindo, a diferença de velocidade entre as superfícies é acomodada pelo cisalhamento do filme lubrificante, a qual

resulta em uma relativa baixa força de atrito e, conseqüentemente, um baixo coeficiente de atrito.

- Lubrificação mista: este modo representa a região entre a lubrificação (elasto)hidrodinâmica e a limite, onde parte da carga é suportada por ações hidrodinâmicas e parte pela interação das asperezas.
- Lubrificação limite: neste modo existe um contato físico entre as asperezas das superfícies que interagem. Toda a carga é suportada pelas asperezas. Cisalhamento das camadas limites acomodam as diferenças de velocidade. O coeficiente de atrito típico varia entre 0,1 e 0,3.

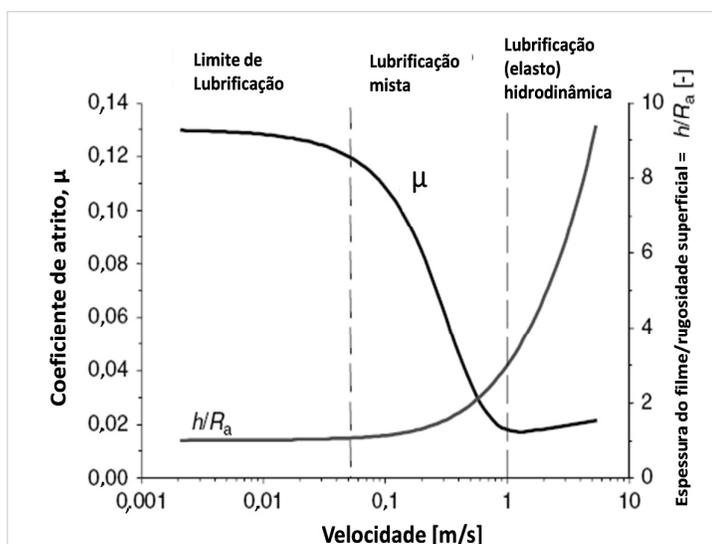


Figura 6 - Curva de Stribeck. Fonte: (TOTTEN, 2006)

O atrito que ocorre entre duas superfícies é um fenômeno físico extremamente complicado. Ele inclui deformação plástica e elástica das camadas da superfície dos corpos em contato, interações com partículas que causam desgaste, micro-fraturas, reações químicas e transferência de partículas de um corpo para outro. E embora ele seja influenciado pelas pressões de contato, velocidades de deslizamento, materiais em contato, rugosidade superficial, lubrificação e temperatura (WAGONER, et al., 1997), o interessante é que se pode estabelecer uma fórmula bastante simples para o atrito, e que tem grande utilidade nas aplicações de engenharia: a força de atrito é proporcional à força normal e é descrita pela seguinte fórmula (Lei do atrito de Coulomb):

$$\mu = F_R/F_N \quad (1)$$

Onde F_R é a força de fricção desenvolvida entre as duas superfícies em contato, F_N representa a força normal aplicada e μ é o coeficiente de atrito.

De uma forma geral, o coeficiente de atrito pode variar desde 0,001 (baixíssimo carregamento em rolamento) até a 10 (superfícies de metais limpos deslizando sobre eles mesmos no vácuo) (POPOV, 2010).

Na análise do coeficiente de atrito em superfícies que possuem algum tipo de tratamento superficial, por exemplo, quando filmes finos são aplicados por processos PVD (*Physical Vapor Deposition*) tais como TiN, CrN e TiAlN geralmente ocorre uma redução no coeficiente de atrito entre os componentes, e o valor deste coeficiente, contra metais e a seco, está na ordem de 0,3 a 0,6. Já para revestimentos DLC (*Diamond Like Carbon*) há registros de coeficientes de atrito que variam de 0,007 até 0,4 em vácuo com pressões abaixo de 10^{-4} Pa, enquanto que no ar atmosférico e em umidade relativa entre 20 e 40%, os coeficientes de atrito variam de 0,05 até 1 (SANTOS, 2006).

Destacam-se algumas variáveis que influenciam no comportamento de materiais sob fricção segundo Blau (2009), variáveis estas que são parâmetros de operação como a velocidade e a carga, por exemplo, ou a rugosidade superficial dos componentes em contato.

O primeiro deles, a velocidade de deslizamento para metais e outros sólidos cristalinos, quando é baixa, aparece em condições de atrito a seco ou máximas, isto significa que a ferramenta e a peça de trabalho estão separadas primeiramente por camadas adsorvidas ou de reações – a chamada camada limite – de ordem de magnitude molecular. Na ausência de lubrificação suficiente, as camadas limites podem quebrar localmente e solda a frio pode se desenvolver. Coeficiente de atrito na faixa de 0,10 a 0,15, de acordo com a Figura 6, é indicação de que condições de atrito a seco estão presentes (SCHULER, 1998).

Com o aumento da velocidade de deslizamento (região de lubrificação mista da curva de Stribeck), de maneira geral e na presença de lubrificante, porções da interface peça/contra-peça estão separadas parcialmente. A espessura do filme lubrificante aumenta comparado com a região de camada limite e o coeficiente de atrito cai rapidamente e chega a um valor limite, o qual é o ponto de transição para o atrito puramente hidro-dinâmico.

Como regra, todos os processos de conformação que envolvem camada limite operam com coeficientes de atrito de 0,05 a 0,10. Com o consequente aumento na velocidade de deslizamento, pode-se alcançar a fricção hidro-dinâmica na qual a espessura do filme lubrificante (h) se torna maior que a soma da rugosidade da superfície da ferramenta e da peça de trabalho. Entretanto esta condição não pode ser alcançada na prática em operações de conformação (SCHULER, 1998).

O coeficiente de atrito normalmente diminui com o aumento da carga aplicada ou pressão de contato. Se a superfície possui um filme de óxido frágil, por exemplo, pode ocorrer o deslocamento de óxidos, causando exposição do substrato, o que aumenta a adesão local e causa um aumento do coeficiente de atrito. Deve ser ressaltado que alguns óxidos são dúcteis sob tensão compressiva na região de contato entre os metais. Se estes óxidos forem macios eles podem atuar como lubrificantes. E, se eles forem duros, eles podem inibir o deslizamento, aumentando o atrito.

A rugosidade também influencia no valor do coeficiente de atrito. Em sistemas lubrificadas, superfícies rugosas produzem altos coeficientes de atrito, particularmente em metais macios onde o filme lubrificante é muito fino quando comparado com a altura das asperezas. *Running-in* e *wearing-in* são termos frequentemente usados para descrever mudanças na rugosidade de uma superfície durante os estágios iniciais de deslizamento e que levam a redução do coeficiente de atrito.

2.2.3. O Ensaio DST

O ensaio de dobramento sob tensão (DST), do inglês *Bending Under Tension Test* (BUT), consiste em dobrar uma tira de chapa através de um pino de raio pré-determinado e sobre esse pino fazer a chapa deslizar. Para isso, há a aplicação de uma força em uma das extremidades da chapa para que haja o movimento relativo entre a chapa e o pino. Na outra extremidade é aplicada uma força contrária ao movimento com o objetivo de tensionar a chapa e poder-se variar a pressão de contato incidente sobre o pino (FOLLE, 2012).

A máquina utilizada neste estudo é mostrada na Figura 7, possui dois cilindros hidráulicos que tem a função de fazer o movimento relativo entre a tira de aço e o pino. Esses cilindros hidráulicos foram montados em uma estrutura triangular para reduzir a influência da vibração dando mais estabilidade para transmitir as forças durante o ensaio (FOLLE, 2012).

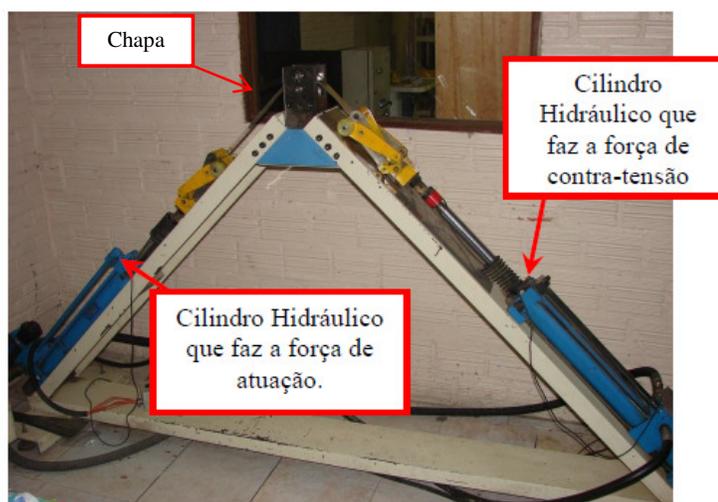


Figura 7 - Máquina usada para o ensaio DST. Fonte: (FOLLE, 2012).

Este teste simula os movimentos e a deformação de uma chapa sobre a superfície curva de uma ferramenta (raios para dobramento de chapas, por exemplo). O torque no pino, as forças nas extremidades das chapas e o deslocamento da chapa são medidos. Para determinar o coeficiente de atrito a partir dos dados de teste assume-se que o ângulo de contato entre a tira e o pino é igual ao ângulo de dobramento e a distribuição de pressão na região do contato entre a tira e o pino é uniforme. A Figura 8 mostra um desenho esquemático do ensaio, onde é apresentada uma configuração típica do ensaio DST em perspectiva lateral. “P” representa a região de contato entre pino e chapa, “Fx” a força de atuação e “Fy” a força de contra-tensão.

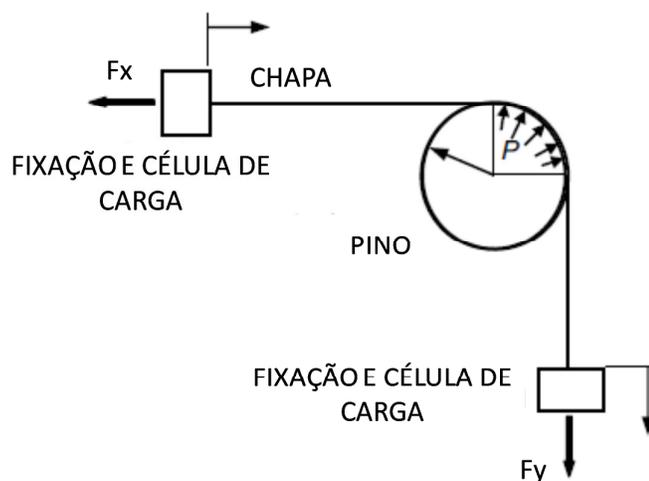


Figura 8 - Desenho esquemático do ensaio. Fonte: (KIM, et al., 2012)

Dentre as vantagens relacionadas à utilização deste ensaio para determinação do coeficiente de atrito podem-se destacar as seguintes: a configuração do ensaio é relativamente simples; há facilidade de aquisição de dados; as equações para determinação do coeficiente de atrito não são complexas e há a possibilidade de se avaliar o efeito no coeficiente de atrito de diversas variáveis de processo (pressão de contato, deformação e tensões na chapa) e de ferramentas (acabamento, condição de lubrificação, etc).

2.3 Nitretação a Plasma

A nitretação de materiais pode ser realizada através de vários processos, tais como nitretação a gás, nitretação líquida ou em banho de sais, nitretação a plasma (ou iônica) (ASM, 1991), e mais recentemente, a nitretação a baixa pressão. A faixa de temperatura na qual ferramentas ou peças estão submetidas varia, de uma forma geral, desde 350°C até 800°C.

Nitretação a plasma (ou nitretação iônica) é um método de endurecimento superficial que usa descarga incandescente para introduzir nitrogênio atômico na superfície de uma peça metálica para uma subsequente difusão neste material (ASM, 1991). Ocorre a difusão de nitrogênio modificando a superfície e regiões próximas a superfície em termos de microestrutura, produzindo camadas endurecidas com propriedades mecânicas e metalúrgicas alteradas (AKIBARI, et al.,

2010). Este processo é aplicado a ligas de titânio, de alumínio e de materiais ferrosos. As modificações geradas são aumento de dureza superficial e, dependendo dos parâmetros utilizados, melhora do limite de fadiga, da resistência ao desgaste e da resistência à corrosão (HIRSCH, et al., 2007).

Sob vácuo, a energia advinda da alta tensão elétrica é usada para formar o plasma, no qual íons de nitrogênio são acelerados para chocar-se contra a peça de trabalho. Este bombardeamento iônico aquece a peça de trabalho, limpa a superfície e fornece nitrogênio ativo. A nitretação a plasma é capaz de proporcionar um melhor controle da composição química e uniformidade da camada e causar baixa distorção do material a ser nitretado quando comparada com a nitretação gasosa, por exemplo (ASM, 1991).

A resposta de materiais a nitretação não depende somente dos parâmetros de processo, tais como tempo, temperatura e potencial de nitrogênio, mas também depende do tipo de liga que está sendo nitretado e, no caso de uma dada liga, conseqüentemente, da sua microestrutura inicial (AKIBARI, et al., 2010).

2.3.1 Camadas Produzidas por Nitretação e Suas Propriedades

Diversas propriedades das camadas nitretadas são estudadas e discutidas no meio científico, nesta seção é feita uma revisão que leva em conta a dureza, a resistência ao desgaste, resistência à fadiga e a capacidade de sustentação de carga de aços nitretados.

Em geral, a resposta de materiais a nitretação em termos de melhoria em propriedades mecânicas depende da presença de elementos formadores de nitretos como Al, Cr, Mo, V e W. Aços carbono, por exemplo, podem ser nitretados formando uma zona de difusão que não é significativamente mais dura que o núcleo, entretanto podem ter melhorada sua resistência ao desgaste se sobre sua superfície se formar a zona de compostos de alta dureza.

Também se deve fazer distinção entre os tipos e características das diferentes camadas formadas. Existem, basicamente, dois tipos de camadas, a camada de compostos (ou zona de compostos), também denominada camada branca, ela é composta por nitretos e carbonitretos de ferro. E a camada de difusão

(ou zona de difusão), a qual é formada pela difusão de nitrogênio atômico no interior do metal.

Camada de Difusão:

A zona de difusão de uma camada nitretada pode ser descrita como a microestrutura original de um material que possui nitrogênio em solução sólida e nitretos precipitados. Em materiais ferrosos, o nitrogênio está em solução sólida intersticial até que o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro, que é de aproximadamente 0,4% em peso seja excedido, conforme mostra o diagrama de fases Fe-N da Figura 9. A profundidade desta zona depende do gradiente de concentração de nitrogênio, do tempo a uma dada temperatura e da composição química da peça de trabalho (ASM, 1991).

Com o aumento da concentração de nitrogênio em direção à superfície, precipitados coerentes e muito finos são formados quando o limite de solubilidade do nitrogênio é excedido. Estes precipitados estão presentes nos contornos de grão e/ou no interior dos grãos. Estes precipitados, nitretos de ferro ou de outros elementos de liga, distorcem a rede, ancoram discordâncias e também aumentam significativamente a dureza do material (ASM, 1991).

Embora não se consiga um aumento de dureza significativo na zona de difusão de aços carbono e ferros fundidos, uma camada de compostos pode ser formada e é excelente para a resistência ao desgaste de peças que são submetidas a baixos carregamentos em operação (ASM, 1991).

O aumento da dureza superficial conseguida pela formação da camada branca e da camada de difusão é capaz de aumentar a resistência ao desgaste dos materiais nitretados. Dentre diversos estudos apresentados no meio científico, pode-se citar o trabalho de Karamis (1991), o qual relaciona a profundidade de camada e a dureza de um aço para nitretação. Neste estudo ele afirma que uma combinação de alta dureza e baixa profundidade de camada é ideal para reduzir o desgaste em condições de deslizamento. Embora deva haver uma profundidade de camada de difusão significativa para suportar a camada branca, fazendo com que se tenha uma resistência ao desgaste efetiva.

Adicionalmente a dureza, a resistência à fadiga é significativamente melhorada pela nitretação. A formação de precipitados na camada de difusão resulta em uma expansão do reticulado. O material do núcleo, em uma tentativa de

manter sua dimensão original, segura a camada nitretada em compressão. Esta tensão compressiva, essencialmente diminui a magnitude de uma carga trativa aplicada no material e então aumenta efetivamente o limite de vida da peça (ASM, 1991).

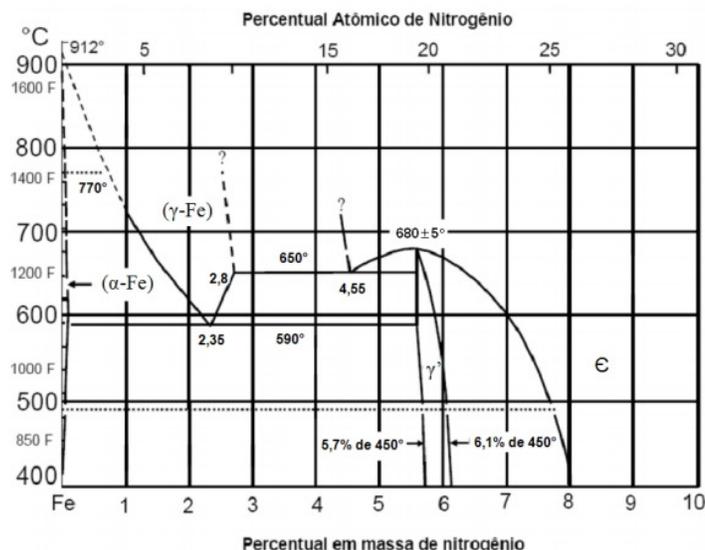


Figura 9 – Diagrama de fases Ferro-Nitrogênio. Fonte: (PYE, 2003)

Camada de compostos:

A zona de compostos é a região onde os compostos intermetálicos γ' (Fe_4N) e ϵ ($\text{Fe}_{2-3}(\text{C})\text{N}$) são formados. Esta zona está localizada na região mais superficial de uma peça nitretada. Os nitretos γ' e ϵ podem ambos estar presentes ou se apresentarem individualmente. Esta camada é também denominada camada branca pelo fato de apresentar esta aparência após ser atacada pelo reagente químico nital quando submetida a uma preparação metalográfica.

A camada branca é frágil e fratura durante os primeiros ciclos em ensaios de desgaste. Por isso, haverá um aumento da perda de material na fase de *running-in*. Entretanto, em sistemas lubrificados a presença da camada branca em componentes nitretados pode aumentar a resistência aos modos de desgaste do tipo *scuffing*, *seizure* e lascamento.

O comportamento da camada branca sob cargas cíclicas, sejam elas de origem térmica ou mecânica, depende predominantemente de sua estrutura. A baixa tenacidade à fratura da região porosa da camada branca é uma desvantagem

quando esta é submetida a cargas dinâmicas e também não é adequada para suportar revestimentos de alta dureza (HOCK, et al., 1996).

Propriedade das camadas nitretadas:

O desgaste em aços nitretados ocorre de forma moderada quando comparado com aços não nitretados. Obviamente quando as tensões aplicadas na superfície e em regiões subsuperficiais são suficientes para causar deformação plástica ou deformação cisalhante na camada nitretada ou no substrato, uma falha catastrófica irá ocorrer, levando ao desgaste severo (MOHAMMADZADEH, et al., 2014). Isto significa que a capacidade de sustentação de carga, não pode ser excedida (BELL, et al., 1990) para que seja possível evitar-se o desgaste severo.

Um modelo foi desenvolvido por Bell (1991) para avaliar a influência de propriedades da camada nitretada na deformação cisalhante de corpos em contato sob desgaste. Este autor conclui que o desgaste de aços não tratados é causado pela intensa deformação cisalhante na superfície e logo abaixo dela. Aços com camadas nitretadas com pouca profundidade não são capazes de suportar as cargas aplicadas de maneira eficaz e cisalhamento ocorre na região de transição camada/núcleo ou até mesmo na camada nitretada. Aumentando a profundidade de camada nitretada e os efeitos de endurecimento, há um aumento na capacidade de sustentação de carga, alterando o modo de desgaste para um modo mais moderado.

Em termos de resistência a fadiga de aços nitretados, Lecis (2011) conclui em seus estudos que a fadiga de um aço 42CrMo4 pode ser aumentada através de nitretação e tem relação direta com a presença de tensões residuais compressivas próximas a superfície.

Bell (1982) também estudou a influência da profundidade de camada nitretada no limite de fadiga de um aço Cr-Mo, ele observou que aumentando a profundidade de camada nitretada há um aumento no limite de fadiga. Também constatou que todas as amostras fraturadas nos testes de fadiga apresentaram falha tipo “*fish eye*”, com trincas de fadiga iniciando sua propagação em inclusões não-metálicas. O efeito do aumento da profundidade de camada no limite de fadiga pode ser visto como causador do deslocamento efetivo do local de iniciação da propagação de trincas para dentro do material. Isto significa que é necessário criar

uma maior tensão aplicada na superfície para criar um nível de tensões na interface núcleo-camada capaz de iniciar uma falha (BELL, et al., 1982).

2.3.2 Camadas Nitretadas para Dúplex

Uma distinção deve ser feita entre propriedades de camadas nitretadas em aços que serão submetidos a posterior aplicação de filmes finos (processos dúplex) e aços que não serão revestidos.

De uma forma geral, aços submetidos à nitretação e que serão posteriormente revestidos não devem possuir camada branca formada em sua superfície, ou esta deve ser removida previamente a aplicação do revestimento. Esta remoção se faz necessária porque esta camada quando submetida a um novo ciclo térmico (durante processo de deposição em temperaturas de 350 a 500°C) tem seus nitretos desestabilizados e estes são decompostos em uma estrutura mais macia e que possui baixa resistência ao cisalhamento (WOON-SEUNG, et al., 1999), desta maneira, perde-se o suporte para o revestimento e a adesão do mesmo fica prejudicada (HOCK, et al., 1996). Segundo Woon-Seung (1999), esta camada é conhecida como camada preta, ela é composta de Fe- α (ferrita) e se forma quando íons de argônio bombardeiam a superfície dos nitretos de ferro. Quando da deposição de TiN, íons de Ti que são atraídos pelo substrato também contribuem para formação da camada preta, a qual possui uma estrutura composta de duas subcamadas com grãos que variam de 10 a 50 nm. Considera-se que o nitrogênio presente nesta camada de TiN que está mais próxima do substrato é advindo dos nitretos da camada branca que foi dissociada. Este autor também observou a presença de poros na interface camada preta-TiN (através de análise via microscopia eletrônica de transmissão) e atribuiu a fraca adesão do revestimento a alta porosidade e baixa dureza da camada preta.

Altas profundidades de camada de difusão também levam a uma fragilização da microestrutura nitretada, causando redução da vida de ferramentas de corte fabricadas em aço rápido. Segundo Hock (1996), para aços ferramentas é necessário reduzir a fragilização da camada nitretada, por isso, a profundidade de camada de difusão deve ser tal que atenda o compromisso adequado de

capacidade de sustentação de carga e aumento de adesão com suficiente tenacidade.

2.4 Revestimentos PVD

Os revestimentos PVD ou PAPVD são industrialmente bem difundidos e podem ser encontrados em diversas aplicações, como por exemplo, filmes finos para aplicações óticas, revestimentos meramente decorativos ou resistentes ao desgaste, resistentes a corrosão ou para aplicações onde se deseja baixo coeficiente de atrito.

Nos processos PVD, ocorre deposição de um material que é vaporizado. O vapor é obtido (na forma de átomos ou moléculas) a partir de uma fonte sólida ou líquida, e é transportado pelo vácuo ou gases a baixa pressão (ou plasma) até o substrato onde condensa. Tipicamente, os processos PVD são utilizados para depositar filmes com espessuras que variam de poucos nanômetros até milhares de nanômetros (ou micrometros), e também podem ser usados para formar filmes multicamadas ou com composição gradual.

Processos PVD podem ser usados para depositar filmes de elementos ou ligas, e também de compostos, por processos de deposição reativo. Nos processos de deposição reativo, compostos são formados pela reação do material de deposição com um gás que é adicionado ao forno de deposição, por exemplo, nitrogênio. Revestimentos bastante comuns, tais como TiN, TiCN e TiAlN podem ser formados através de reações químicas entre elementos metálicos e um gás.

PAPVD é o termo genérico utilizado para descrever diversos processos PVD que utilizam a descarga incandescente para melhorar as propriedades dos revestimentos produzidos (RICKERBY, et al., 1991).

Algumas das vantagens dos revestimentos produzidos por PAPVD são as seguintes:

- Adesão melhorada, pelo fato de se fazer a limpeza por *sputtering* e pré-aquecimento do substrato por bombardeamento iônico da superfície do substrato;

- Possibilidade de evitar a realização de etapas posteriores à deposição para melhoria do acabamento final, pois em muitos casos, o revestimento replica a rugosidade original da superfície;
- Deposição de diversos tipos de revestimento em vários tipos de substratos (incluindo materiais que são isolantes elétricos), pela utilização de *bias* (tensão negativa aplicada ao substrato) via fontes de radio frequência;
- Taxas de deposição controladas pelo uso de diversos tipos de fontes de evaporação (resistiva, feixe de elétrons, por indução, *sputtering* ou *magnetron sputtering*);
- Geralmente não há efluentes ou poluentes advindos dos processos PAPVD, e, em muitos casos, não há produtos nocivos ou tóxicos para o ser humano;
- Alta pureza dos depósitos, pois são obtidos em um ambiente sob vácuo e com materiais puros sendo evaporados;
- Baixas temperaturas de deposição.

2.4.1 Revestimento TiCN

Desde meados dos anos 80 tem-se utilizado revestimentos duros de composição variável $TiC_{1-x}N_x$, comercialmente conhecido como TiCN, para aplicações em ferramentas e componentes diversos. Processos de deposição PVD ou CVD são aplicados na produção destes revestimentos dando como resultado monocamadas, multicamadas ou camadas de composição química gradual.

Segundo VILLARS (1998), com base no diagrama de fases TiC-TiN, a solubilidade completa do TiC no TiN é esperada, assim a formação do composto TiCN pode ser descrito por um mecanismo substitucional, onde átomos de C substituem átomos de N na estrutura cristalina, resultando em uma estrutura cúbica de face centrada do tipo NaCl. Os átomos de Ti estão nos vértices e faces da estrutura cúbica e os átomos de C e N nos sítios (LEVI, et al., 1998). A razão atômica C/N dá uma versatilidade característica deste tipo de revestimento que faz com que sua arquitetura e estequiometria possam ser modificadas para atender a determinada propriedade e conseqüente aplicação requerida em serviço (KARLSSON, et al., 2000).

As principais propriedades dos revestimentos TiCN residem no fato destes possuírem alta dureza (aproximadamente 3000HV), o que lhes confere boa resistência ao desgaste. Também possuem boa resistência a corrosão de uma forma geral, tensões residuais compressivas e são capazes de propiciar baixo coeficiente de atrito. As tensões residuais devem ser otimizadas, pois é um dos aspectos principais que causam delaminação espontânea do filme (sem aplicação de carga externa) e consequente falha de adesão, no caso de serem compressivas e de módulo muito elevado.

Nos filmes TiCN, com o aumento da concentração de TiC, por exemplo, há um aumento de rugosidade, aumento de dureza e redução do coeficiente de atrito. A capacidade de redução do coeficiente de atrito encontrada nestes revestimentos ocorre, segundo alguns autores, como descrito por Takadoun (1996) e Huang (2002), pela formação de uma camada grafitizada de transferência que atua como um lubrificante sólido.

2.4.2 Adesão de Revestimentos PVD

Diversas definições de adesão podem ser encontradas na literatura ou em normas. Um exemplo é a definição dada pela norma ASTM (D907-08), a qual descreve a adesão como “o estado no qual duas superfícies são mantidas juntas por forças interfaciais, as quais consistem de forças de valência ou forças de interligação ou ambas”.

Na tecnologia PVD, a adesão ocorre em nível microscópico entre átomos e em nível macroscópico entre superfície do substrato e o revestimento depositado (RICKERBY, et al., 1991), e para se estudar a adesão algumas abordagens são feitas para melhor descrever este fenômeno, são elas a abordagem física de adesão e a abordagem termodinâmica, as quais são descritas mais detalhadamente no trabalho de Froehlich (2003), e a abordagem prática.

Será dado enfoque, nesta revisão bibliográfica, a adesão prática, que significa a força ou trabalho para remover ou separar um filme de um substrato, independentemente do local da falha (interface ou substrato). Para mensurar a adesão aparente (ou prática), geralmente utilizam-se técnicas que aplicam uma força externa na estrutura do filme a um nível capaz de causar falha entre o filme e

o substrato. Esta força aplicada coloca energia no sistema e esta causa deformação e rompe ligações químicas. A perda da adesão pode ocorrer exatamente na interface entre os materiais, em uma região de interface que contém ambos os materiais, em uma região próxima a interface do filme ou do substrato, ou entre filmes em estruturas multicamadas.

Quando uma tensão trativa é aplicada na superfície de um filme, o estado de tensões que aparece na interface entre diferentes materiais será um tensor de tensões complexo no qual a magnitude vai depender da tensão aplicada e das propriedades dos materiais. Por exemplo, o tensor de tensões será diferente em um filme metálico sobre um substrato de polímero (baixo módulo de elasticidade) e um filme de metal sobre um substrato de óxido (alto módulo de elasticidade). A natureza da falha do revestimento será diferente dependendo das propriedades relativas entre filme e substrato. Por exemplo, um filme com alto módulo de elasticidade tal como um filme de óxido, em um substrato que pode se alongar ou se deformar facilmente pode ter uma boa adesão, mas o revestimento pode trincar sob tensão (MATTOX, 1998).

A perda da adesão sob tensões mecânicas ocorre por deformação e fratura do material na interface ou próximo a ela. Quando uma superfície de fratura (trinca) avança, é necessário energia para a criação de duas novas superfícies e para o processo de deformação que ocorre em volta da ponta da trinca. Esta energia é fornecida pela aplicação de tensões e pela tensão residual do sistema filme-substrato. A tenacidade à fratura (K_{Ic}) é a medida de energia necessária para a propagação da trinca e é então um parâmetro importante de adesão. Se ocorrer fratura na interface ou próximo dela, então uma falha de adesão irá acontecer (MATTOX, 1998).

Experimentalmente, a adesão é determinada pela aplicação de uma força normal ou paralela ao sistema filme-substrato.

2.4.3 Mecanismos Envolvidos na Adesão e Tipos de Interface

Os mecanismos de adesão são divididos em três grupos de acordo com Weiss (1995): ancoramento mecânico, ligações físicas e ligações químicas. Embora todos estes mecanismos atuem em conjunto em um sistema filme-substrato, um

deles irá prevalecer e interfaces serão formadas com propriedades que diferem do revestimento e do substrato isoladamente.

Desta forma, nos processos PVD é importante conhecer os tipos de interface formadas, pois durante a deposição é na superfície do substrato que os filmes irão nuclear e crescer, reagindo ou não com este substrato para assim, gerarem propriedades com características metalúrgicas específicas. O material desta região de interface pode ser chamado de material interfacial e suas propriedades serão fundamentais para a adesão dos filmes. Na Figura 10 aparecem algumas regiões das interfaces que podem existir, são elas classificadas como abrupta, de difusão e de composto (que também requerem difusão) (MATTOX, 1998).

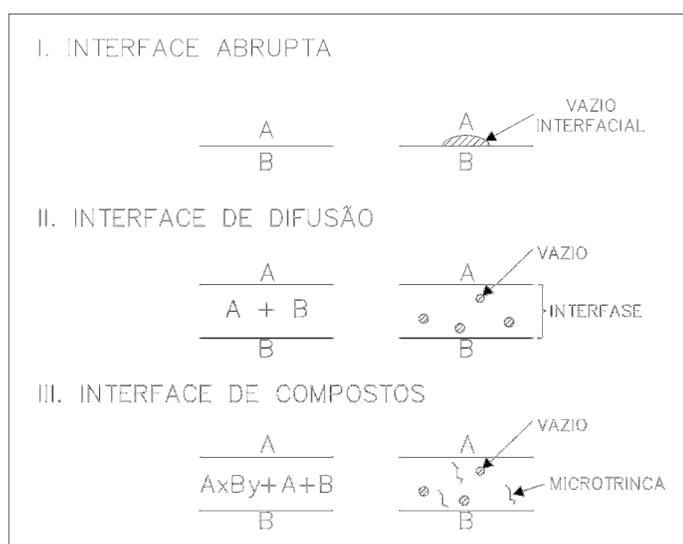


Figura 10 - Classificação dos diferentes tipos de interface. Fonte: (MATTOX, 1998).

Uma interface abrupta é caracterizada por uma variação abrupta de propriedades a partir do material do filme até o material do substrato em uma distância da ordem do espaçamento atômico (por exemplo, de 2 a 5 Å). Este tipo de interface é formada quando não há difusão no substrato e geralmente, é devida a uma fraca reação química entre os átomos depositados e o substrato, a uma baixa temperatura de difusão, a presença de contaminação, ou não existência de solubilidade entre o filme e o substrato. Tipicamente a adesão é baixa neste sistema devido à presença de vazios que geram um caminho preferencial para fratura.

A interface de difusão é caracterizada por uma mudança gradual da composição química através da região de interface sem a formação de qualquer

composto. Essa interface é formada quando há solubilidade mútua entre o material do filme e do substrato e o tempo e a temperatura permitem a ocorrência da difusão. Este tipo de interface também permite um gradiente de propriedades a partir do filme para o substrato e este gradiente é importante para prover boa adesão ou crescimento preferencial do filme em uma orientação cristalográfica preferencial.

Já a interface de compostos ocorre quando há a difusão e reações químicas. Este tipo de interface possui caráter frágil e altas tensões residuais, as quais geralmente estão presentes devido às mudanças volumétricas envolvidas na formação destas novas fases. Algumas vezes estas tensões são aliviadas pela formação de micro-trincas na região de interface causando seu enfraquecimento. Uma interface de compostos, geralmente, leva a uma boa adesão, mas se a região de reação é muito espessa, o desenvolvimento de porosidade e a formação de compostos frágeis, os quais podem fraturar, vão causar uma baixa adesão.

2.4.4 Propriedades dos Filmes que Afetam a Adesão

As propriedades do filme podem influenciar a sua adesão sobre um substrato. A deformação, propriedades microestruturais e morfológicas do material do filme determinam sua habilidade de transferir tensões mecânicas e suportar tensões internas. Por exemplo, um filme com morfologia colunar pode apresentar boa adesão porque cada coluna é ligada individualmente ao substrato e as colunas são, entre si, fracamente ligadas. Em outra situação, a adesão do filme pode tornar-se menor mesmo com uma morfologia colunar, pelo fato de apresentar certo nível de porosidade, o que tornaria a interface mais susceptível a corrosão, pois permitiria a presença de contaminantes nestes sítios (RICKERBY, et al., 1991).

O estado de tensões residuais de um revestimento também influenciará seu comportamento tribológico. Em filmes finos, elas são na maioria dos casos compressivas e devem possuir magnitude adequada para suportar as tensões tratativas oriundas de cargas externas para evitar que o revestimento inicie seu trincamento e falhe. Da mesma forma, não podem ser muito altas, o que levaria ao desenvolvimento de delaminação espontânea do filme (falha de adesão). A tensão residual total que aparece na interface vai depender da espessura do revestimento e de seu material (MENDIBIDE, et al., 2006).

Diferenças significativas de propriedades entre o substrato e o revestimento também podem ser prejudiciais à adesão. Nos casos em que há grande diferença de características físicas e mecânicas entre o substrato e o filme, pode ser vantajoso criar um gradiente de propriedades na interface ao invés de se ter uma descontinuidade abrupta destas propriedades. Por exemplo, no revestimento de ferramentas de aço rápido com TiN é usual se utilizar uma fina camada de Ti ligada ao substrato e aí então iniciar a deposição do TiN até a estequiometria desejada.

A presença de defeitos na superfície ou próximos dela são, normalmente, os fatores determinantes de falhas de adesão. Os defeitos diminuem a tenacidade à fratura do material. Estes defeitos, também atuam como concentradores de tensão aumentando tensões localmente. Defeitos na interface podem estar presentes na superfície do substrato ou presentes em regiões de contato incompleto entre o substrato e o filme, e também podem ser gerados pela deposição de filmes altamente tensionados (MATTOX, 1998).

Partículas de formato nodular conhecidas como *droplets* são descontinuidades também indesejadas em revestimentos, os quais são advindos da fonte metálica que é evaporada. Estas partículas podem estar na superfície do substrato inicialmente, ou podem ser depositadas no filme durante seu crescimento. Nódulos estão, geralmente, fracamente ligados à superfície e podem ser facilmente deslocados e formar vazios.

2.4.5 Tensões Residuais

As tensões residuais são geradas em componentes durante processos de fabricação tais como forjamento, usinagem, tratamentos térmicos e outros. Elas podem ser benéficas ou deletérias ao comportamento do material em serviço dependendo do estado inicial do material, como também sinal, magnitude e estabilidade e das solicitações da peça em serviço (ASM, 2002).

No caso de aços submetidos ao processo de modificação superficial de nitretação a plasma, as tensões residuais geradas na zona de difusão, são compressivas e são devidas a saturação do retículo cristalino do ferro por átomos de nitrogênio e pela precipitação de nitretos de elementos de liga nesta camada que

causa expansões volumétricas (BELL, et al., 1990). Já na camada de compostos as tensões residuais são trativas.

Nos filmes finos, as tensões residuais são normalmente compressivas e influenciam diretamente nas propriedades mecânicas e físicas dos revestimentos, particularmente na resistência a fadiga e a corrosão. No entanto, tensões compressivas muito elevadas podem causar falhas de adesão ou coesão.

2.4.6 Tensões Residuais em Filmes Finos Produzidos por PAPVD

É reconhecido que a qualidade e a performance de revestimentos PVD são afetados pelo nível de tensões residuais, as quais podem causar delaminação do revestimento depositado e conseqüentemente afetar a vida de uma ferramenta (AHLGREN, et al., 2005).

Um dos parâmetros de processo para produção de filmes finos que influencia diretamente na magnitude das tensões residuais encontradas é o *bias voltage* (tensão negativa aplicada ao substrato). Medições realizadas por Ahlgren (2005) em revestimentos TiAlN indicam variação das tensões residuais de -1,7 até cerca de -5 GPa para variações de *bias voltage* de 40 a 200 V, respectivamente. Em termos de delaminação, este autor concluiu que um nível de tensão residual ideal para este revestimento seria de -5 GPa.

Além do ajuste de tensões residuais feitas pela variação do *bias voltage* aplicado ao substrato, outra alternativa consiste na variação da pressão total da câmara de deposição, a qual muda significativamente o livre caminho médio dos átomos. Esta variação altera a energia cinética média de uma partícula ionizada, que é a principal causa da mudança do parâmetro de rede e das tensões residuais induzidas pelo crescimento do revestimento. Uma terceira maneira de se ajustar as tensões residuais de um revestimento se dá pela variação da espessura do filme (LUGSCHEIDER, et al., 2002).

A origem de tensões residuais em revestimentos pode ser dividida em três grupos:

- Tensões induzidas termomecanicamente: estão presentes quando a temperatura de aplicação ou utilização do filme difere da temperatura de

deposição e quando os coeficientes de expansão térmica entre o revestimento e o substrato são diferentes.

- Tensões induzidas mecanicamente: existem quando o substrato está pré-tensionado durante a deposição.
- Tensões induzidas pelo crescimento do filme: são causadas durante a deposição quando o parâmetro de rede do revestimento é distorcido pela alta energia cinética dos íons envolvidos no processo (LUGSCHEIDER, et al., 2002).

As tensões residuais presentes nos revestimentos duros influenciam seu comportamento mecânico em termos de dureza, adesão e resistência ao desgaste.

Comumente o tipo de falha dos revestimentos é avaliado pelo seu modo de trincamento, ou seja, estas falhas podem ser tanto dentro do revestimento (onde o plano da trinca é perpendicular a superfície e esta falha é conhecida como coesiva) ou ao longo da interface entre o revestimento e o substrato (falha adesiva). Se o revestimento possui tensões residuais, ocorre a superposição destas com as tensões externas, e como consequência a condição crítica para o trincamento será alterada (OETTEL, et al., 1995).

No caso da adesão, avaliada através do teste do risco verifica-se que o revestimento irá falhar de modos diferentes durante o risco (falhas coesivas e adesivas). Geralmente, a primeira falha que ocorre é uma trinca no revestimento que aparece com baixas cargas e no começo do teste do risco, estas trincas aparecem devido à presença de tensões trativas causadas pelas forças tangenciais de atrito.

A influência das tensões residuais no trincamento durante o teste do risco é oposta para as falhas adesivas e coesivas. Tensões residuais compressivas previnem trincas coesivas abaixo do indentador (compensação das tensões trativas induzidas pelo atrito) e favorecem o deslocamento na frente do indentador (superposição com as tensões compressivas devido ao movimento do indentador) (OETTEL, et al., 1995).

2.4.7 Tensões Residuais do Substrato

Todo histórico de processamento de um material é capaz de gerar um estado de tensões residuais em sua superfície e núcleo. Tratamentos superficiais, como no caso da nitretação a plasma e da deposição de filmes finos, influenciam significativamente e modificam a magnitude das tensões residuais observadas. Como consequência do tipo de aço a ser nitretado, parâmetros utilizados nos tratamentos e acabamento superficial, diferentes perfis de tensões residuais são gerados na superfície.

A temperatura durante o processo de nitretação tem uma influência importante nas tensões residuais, seja pela influência na taxa de difusão e/ou pela formação de precipitados durante o resfriamento. Medições *in situ* de tensões residuais durante o processo de nitretação revelaram dados importantes a serem considerados tanto na relaxação das tensões por deformação plástica durante a nitretação, quanto a influência dos parâmetros de processo na indução das tensões residuais nas camadas de compostos e camada de difusão. O processo de resfriamento após a nitretação pode ser considerado a etapa mais importante na geração das tensões residuais na camada de compostos, entretanto as tensões desenvolvidas na zona de difusão somente acontecem durante a nitretação e apenas uma pequena mudança ocorre no resfriamento.

O tempo de nitretação também influencia no perfil de tensões residuais. Um ciclo longo de nitretação produz tensões compressivas distribuídas em profundidades maiores, mas com menores valores máximos na região próxima a superfície (ASM, 2002).

Em substratos nitretados, as camadas de difusão geradas apresentam tensões residuais compressivas devido à mudança de volume desenvolvida na matriz pela saturação de átomos de nitrogênio no reticulado do ferro e a precipitação de nitretos de elementos de liga na camada (BELL, et al., 1990). O carbono também deve ser levado em consideração na geração das tensões residuais, pois atua modificando a composição química da camada nitretada. A reação do nitrogênio com os carbonetos libera átomos de carbono que ficam disponíveis para difundirem. Estes átomos podem difundir para o interior do substrato ou serem removidos para a atmosfera via processo de descarbonetação.

O elemento de liga alumínio, presente nos aços ferramenta, sendo considerado forte formador de nitretos, pode modificar as tensões residuais nas camadas nitretadas modificando o parâmetro de rede quando ocorre a remoção destes átomos substitucionais na matriz do ferro para formação de AlN incoerentes. Desta forma há uma redução do parâmetro de rede, entretanto esta redução pode ser compensada pela introdução de nitrogênio nos interstícios octaédricos da matriz de ferro, fazendo com que a modificação das tensões residuais seja função do percentual de nitrogênio dissolvido. O nitreto de vanádio (VN), de estrutura cristalina cúbica de face centrada, forma precipitados coerentes com a matriz, muito finos e de forma bastante rápida, a presença destes precipitados causam uma acomodação elástica da matriz (KURZ, et al., 2015). As tensões residuais desenvolvidas pelo CrN são muito parecidas com as causadas pelos precipitados de VN, por exemplo, quando o cromo possui o mesmo percentual em peso do vanádio em um aço, pois o parâmetro de rede destes precipitados é o mesmo (0,404nm). CrN e VN são os nitretos mais estáveis termodinamicamente quando comparados com Fe₄N ou Fe₂₋₃N. (DJEHAL, et al., 2003).

Resumidamente, para análise das tensões residuais em camada nitretadas deve-se levar em consideração que as mesmas podem ser afetadas pelos seguintes fatores (ASM, 2002):

- Formação de nitretos de ferro na zona de compostos;
- Nitrogênio dissolvido na matriz do ferro;
- Precipitação de diferentes nitretos na zona de difusão;
- Descarbonetação na zona de difusão;
- Diferente contração térmica entre substrato e camada nitretada durante resfriamento;
- Diferentes coeficientes de expansão térmica entre matriz e precipitados.

3 Procedimento Experimental

3.1 Introdução

O fluxograma de atividades desenvolvidas como procedimento experimental desta tese é apresentado na Figura 11 e foi dividido nas seguintes etapas principais: fabricação de corpos de prova, os quais consistiram de amostras planas e pinos para os ensaios de Dobramento sob Tensão, nitretação e revestimento, caracterização metalúrgica e avaliação do comportamento tribológico.

Inicialmente foram fabricadas amostras e pinos conforme indicação na etapa 1 do fluxograma, que foram usinadas a partir de barras cilíndricas do aço em estudo, temperadas e revenidas.

Após usinagem, na etapa 2 do trabalho, estes corpos de prova (amostras e pinos) passaram por uma preparação de sua superfície, que consistiu em lixamento e polimento com pasta de diamante de granulometria de $1\mu\text{m}$. Após esta preparação superficial, tanto as amostras quanto os pinos foram nitretados e revestidos para obtenção das seguintes condições superficiais: superfícies nitretadas, superfícies revestidas e superfícies nitretadas e revestidas (dúplex). Após a nitretação, a superfície tanto de amostras quanto de pinos foram polidas com pasta diamantada de granulometria $1\mu\text{m}$ até a obtenção de uma superfície com acabamento espelhado. A rugosidade média R_a encontrada nas amostras após nitretação e polimento foi de $0,023 \pm 0,0041\mu\text{m}$.

Também foi realizado um polimento da superfície após a aplicação dos revestimentos aos substratos nitretados e não nitretados, com o objetivo de reduzir a sua rugosidade aparente, com a utilização de uma lixa de granulometria 1000 mesh para todos os corpos de prova desenvolvidos. Embora os revestimentos PVD, de uma forma geral são capazes de manter a rugosidade superficial do substrato em que são depositados, existem diferenças entre as técnicas para evaporação dos alvos que contem os elementos metálicos e estas podem influenciar no acabamento final de um componente revestido. No caso deste trabalho, a técnica de evaporação de Ti utilizada foi a de arco catódico, a qual modifica a rugosidade prévia do substrato pela presença de macropartículas de Ti incorporadas ao revestimento

TiCN produzido e conseqüentemente depositado, fazendo-se necessário o polimento desta superfície para um melhor desempenho antes de seu uso.

Na etapa 3, realizou-se a caracterização das camadas formadas com técnicas que têm como função avaliar as propriedades dos substratos tratados e não tratados e dos revestimentos, bem como regiões de interface substrato-filme. A escolha das técnicas teve como critério a capacidade destas gerarem informações pontuais dos corpos de prova que representem a amostra como um todo.

Na etapa 4 e 5 avaliou-se o comportamento tribológico das superfícies, que consistiu da aplicação de teste do risco e ensaio pino-sobre-disco para amostras e do ensaio de DST (dobramento sob tensão) para os pinos, respectivamente. E na etapa 6 foram apresentados os resultados, discussão dos resultados e conclusões.

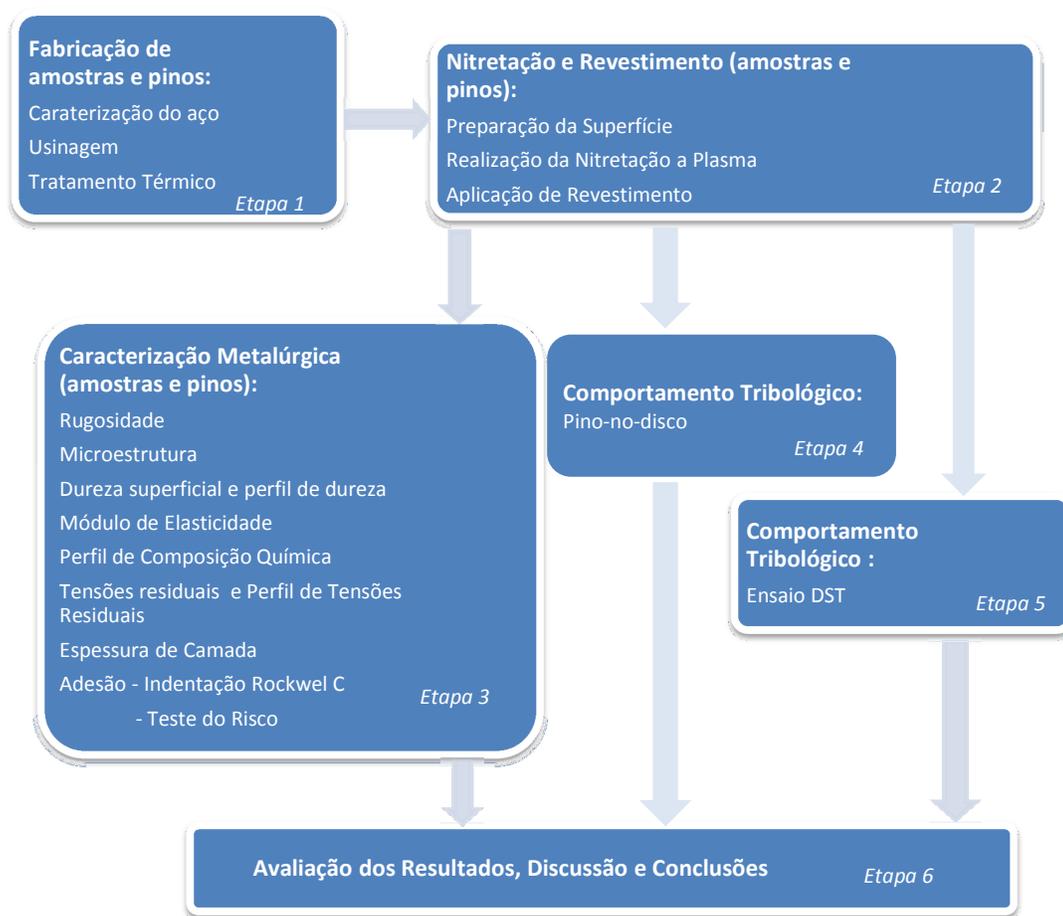


Figura 11 - Fluxograma definido para o desenvolvimento do trabalho.

3.2 Caracterização do Material Base - Composição Química (Etapa 1)

Na Tabela 1 é apresentada a composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1 utilizado neste trabalho, conforme composição química medida em uma das barras adquiridas.

Tabela 1 - Composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1 das barras de aço envolvidas neste trabalho (% em massa).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Fe
(% em massa)	1,00	0,95	0,40	0,01	0,001	7,9	0,96	0,17	1,55	Bal.

3.3 Usinagem e Tratamento Térmico (Etapa 1)

Após análise química, procedeu-se a fabricação de corpos de prova na forma de discos, os quais foram obtidos a partir de barras e tiveram geometria final de 31 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Depois de usinados, as superfícies planas (faces) dos discos foram retificadas, logo em seguida foram submetidas a tratamento térmico e a dureza média de 61 HRC foi obtida.

Os pinos também foram usinados a partir de barras do mesmo material, em seguida passaram pelo tratamento térmico de têmpera e triplo revenimento obtendo-se um valor médio de dureza de 60 HRC. Após tratamento térmico, a superfície cilíndrica externa em torno do diâmetro de 13 mm foi retificado para remoção de sobremetal e ajuste dimensional.

Na Figura 12 são apresentados os desenhos dos discos e dos pinos utilizados com suas dimensões finais apresentadas.

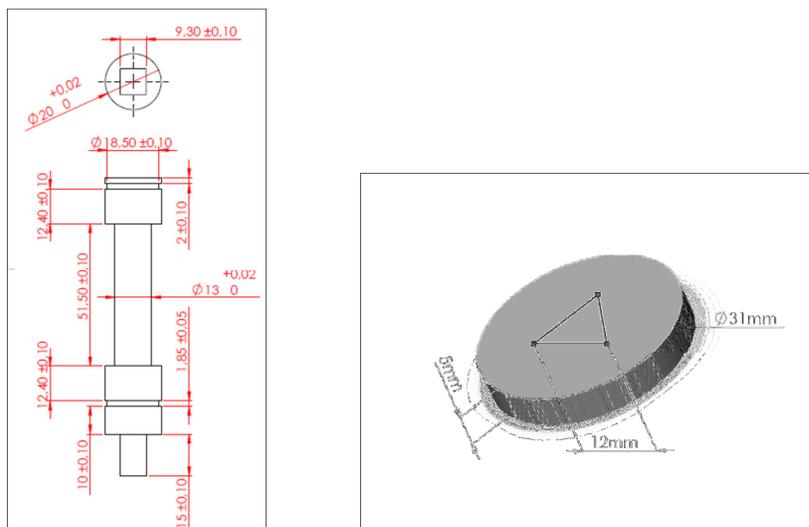


Figura 12 - Desenho dos discos e pinos em suas geometrias finais.

Os parâmetros de tratamento térmico empregados tanto para amostras quanto para pinos foram os mesmos: temperatura de austenitização de 1030°C, têmpera em óleo e triplo revenimento a 500°C.

Após tratamento térmico, para obtenção de uma superfície livre de defeitos e com baixa rugosidade, as superfícies planas dos discos foram lixadas com a seguinte sequência de lixas: 120, 220, 320, 400 e 600 mesh; e em seguida polidas com pasta de diamante de 4 μ m e 1 μ m de acordo com procedimentos de preparação metalográfica usuais. Os pinos tiveram a superfície em torno de seu diâmetro menor (13 mm), a qual é a região útil para ensaio DST, lixadas com o mesmo procedimento das amostras e depois polidas com pasta de diamante de 4 μ m e 1 μ m.

3.4 Nitretação a Plasma (Etapa 2)

A nitretação a plasma aplicada aos substratos (amostras e pinos) teve como objetivo a formação de camada de difusão sem formação de camada de compostos (camada branca).

Antes de iniciado cada tratamento de nitretação, toda a superfície dos discos e dos pinos, bem como as partes metálicas e cerâmicas do forno de nitretação foram limpas e desgorduradas com acetona.

Os parâmetros utilizados no processo de nitretação a plasma foram monitorados e são apresentados na Tabela 2. Dois diferentes grupos de amostras foram tratadas diferenciando-se pelo tempo na etapa de nitretação. Foram utilizados 2,5 e 5 horas, os demais parâmetros todos foram mantidos constantes.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados nos processos de nitretação a plasma.

Etapas	Bombeamento	Pulverização	Aquecimento e Pulverização	Nitretação	Resfriamento
Pressão	Até 0,05 mbar	1 mbar	4 mbar	4 mbar 5% vol.	0,05 mbar
Meio de tratamento	-	Hidrogênio	Argônio	Nitrogênio + 95% vol. Hidrogênio	Em vácuo
Temperatura	Ambiente	Aprox. 200°C	450°C	450°C	Até se atingir a temperatura ambiente
Tempo	Até se atingir pressão mínima de 0,05 mbar	45 min.	Até se atingir temperatura de 450°C	2,5 horas e 5 horas	Aprox. 3 horas

Um disco ou pino de mesma geometria foi utilizado para medição de temperatura através da introdução de um termopar tipo K com bainha de Inconel e diâmetro de 3 mm até uma profundidade de aproximadamente 10 mm a partir da superfície das amostras. Os corpos de prova e os pinos foram tratados em corridas distintas, sendo colocados de forma simétrica (conforme apresentado nas Figura 13 e Figura 14), fazendo com que sua distância em relação à parede da câmara fosse a mesma. Uma chapa plana em aço inoxidável ferrítico serviu como base de apoio, fazendo com que a superfície de interesse das amostras ou pinos ficasse exposta, permitindo sua nitretação.



Figura 13 - Disposição das amostras no interior da câmara de nitretação.



Figura 14 - Disposição dos pinos no interior da câmara de nitretação.

3.5 Deposição de Revestimento (Etapa 2)

A deposição do revestimento TiCN foi realizada pela empresa Oerlikon Balzers Revestimentos Metálicos Ltda. Duas cargas de revestimento para obtenção de duas espessuras de camada diferentes foram realizadas. O parâmetro variado foi o tempo de evaporação dos alvos para que fosse possível se chegar a estas diferentes espessuras de camada.

O processo utilizado pelo fornecedor de revestimentos é PAPVD (*Plasma Assisted Vapor Deposition*) e possui o método de arco catódico para evaporação dos alvos, os quais tem concentração de 99,9% de titânio. Acetileno e Nitrogênio são adicionados como gases reativos no processo para formação dos compostos. Adicionalmente são utilizados hidrogênio e argônio para a formação e controle do plasma. Antes da deposição do revestimento, os substratos são limpos em banhos com controle de agitação, temperatura e concentração de detergentes alcalinos para desengraxe. As etapas do processo de deposição estão descritas na Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos processos de revestimento TiCN 1.

Etapas	Bombeamento	Aquecimento	Pulverização	Deposição	Resfriamento
Pressão	Até aprox. 0,005 mbar	0,5 mbar	0,5 mbar	0,02 a 0,03 mbar	300 mbar
Meio de Tratamento	-	-	Argônio + Hidrogênio	Acetileno + Nitrogênio + Argônio	Nitrogênio
Temperatura	Ambiente	350°C	350°C	400°C	Até se atingir a temperatura ambiente
Tempo	Até se atingir pressão mínima de 0,05 mbar	60 min.	160 min.	38 min.	120 min.
Bias	-	-	-	-200 V	-

Tabela 4 – Parâmetros utilizados nos processos de revestimento TiCN 2.

Etapas	Bombeamento	Aquecimento	Pulverização	Deposição	Resfriamento
Pressão	Até aprox. 0,005 mbar	0,5 mbar	0,5 mbar	0,02 a 0,03 mbar	300 mbar
Meio de tratamento	-	-	Argônio + Hidrogênio	Acetileno + Nitrogênio + Argônio	Nitrogênio
Temperatura	Ambiente	450°C	450°C	450°C	Até se atingir a temperatura ambiente
Tempo	Até se atingir pressão mínima de 0,05 mbar	60 min.	160 min.	54 min.	120 min.
Bias	-	-	-	-200 V	-

Na Tabela 5 abaixo é apresentado um resumo da identificação das amostras e pinos de acordo com o tratamento superficial a que cada um foi submetido. Quando da aplicação de tratamento dúplex, a identificação é feita descrevendo da seguinte forma: Nit 2,5 + TiCN 1, por exemplo, para o tratamento de nitretação com o tempo de 2,5 horas seguido de deposição com o revestimento PVD com tempo de deposição de 38 minutos.

Tabela 5 – Identificação de amostras e pinos de acordo com o tratamento aplicado.

Tratamento	Identificação da amostras ou pinos
Nitretação com tempo de 2,5 horas	Nit 2,5
Nitretação com tempo de 5 horas	Nit 5
Revestimento PVD com tempo de deposição de 38 minutos	TiCN 1
Revestimento PVD com tempo de deposição de 54 minutos	TiCN 2

3.6 Caracterização Metalúrgica (Etapa 3)

3.6.1 Rugosidade

Para análise da rugosidade das amostras foram realizadas medições de perfilometria de contato utilizando um perfilômetro CETR PRO500 3D de onde se extraíram valores dos parâmetros Ra e Rz. Um total de 200 pontos foram medidos em uma área quadrada 50 μ m de lado, totalizando uma área medida de 2500 μ m². Cada amostra foi medida 3 vezes em diferentes regiões.

3.6.2 Metalografia

Para análise das camadas formadas através da observação em microscópio ótico ou eletrônico de varredura, e também para realização dos perfis de microdureza, foi realizado procedimento de preparação metalográfica que consistiu nas seguintes etapas: corte transversal a camada nitretada, colagem de um suporte metálico na superfície nitretada (servindo este como suporte evitando abaulamento

durante demais etapas de preparação), embutimento, lixamento, polimento e ataque químico com solução Nital 2%.

3.6.3 Dureza Superficial e Perfil de Microdureza

Para medição da dureza superficial das camadas nitretadas utilizou-se um microdurômetro, a escala de medição foi a Vickers e as cargas aplicadas foram de 25, 50, 100, 200, 500 e 1000 gf; foram feitas um total de 5 medições por disco para cada condição de nitretação.

Para obtenção dos perfis de microdureza foi utilizada como referência a norma ISO 4970:2010, utilizou-se carga de 200 gf na escala Vickers e o critério adotado para determinação da profundidade total de camada nitretada foi dado como sendo a distância a partir da superfície até a profundidade em que a dureza de núcleo foi atingida.

3.6.4 Nanodureza

Técnicas para obtenção da dureza de filmes finos (nanodureza e ultramicrodureza) têm sido empregadas em substituição a técnicas de microdureza, pois esta última, devido às cargas utilizadas (não inferiores a 10 gf), não consegue isolar a influência do substrato no resultado de dureza final do revestimento. De uma forma geral, toda vez que a profundidade da indentação ultrapassa 10% da espessura do revestimento, o valor obtido de dureza não pode ser considerado como um valor unicamente devido ao revestimento. Por estas razões a técnica de nanodureza será utilizada para determinar a dureza dos filmes produzidos neste trabalho.

Uma curva característica dos ensaios de indentação pode ser vista abaixo (Figura 15), ela é representada por um gráfico que tem em seu eixo das ordenadas a carga (em mN) que é aplicada e depois retirada, em um ciclo de carregamento e descarregamento, pela profundidade da indentação (em μm).

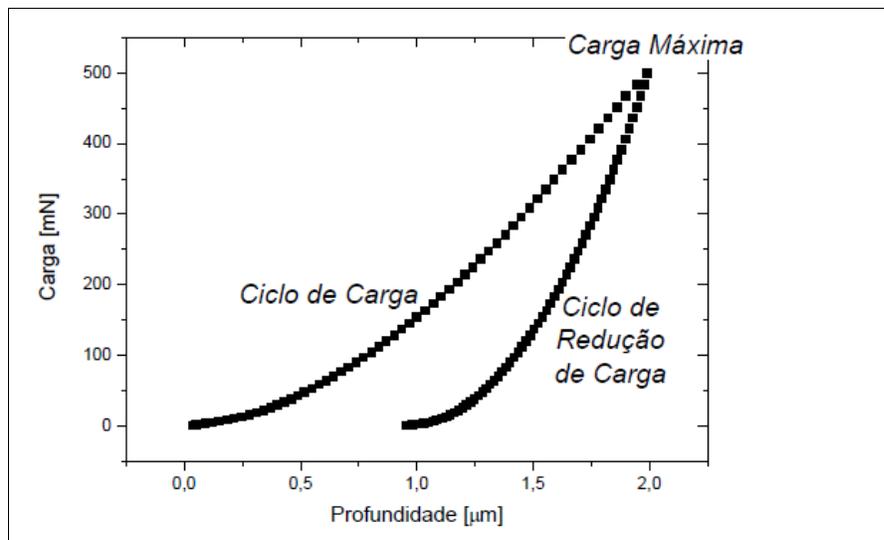


Figura 15 - Gráfico mostrando um ciclo de carga e descarga em um teste de dureza. Fonte: (BOTH, 2011).

Medições de dureza utilizando a técnica de nanodureza foram realizadas para todas as amostras segundo a norma ISO 14577-1:2002(E) e de acordo com o método de Oliver e Pharr foram adquiridos os valores de dureza HM (*Martens Hardness*) e módulo de elasticidade dos revestimentos. O equipamento utilizado foi o nanodurômetro marca Fischerscope HV100 com um indentador de diamante Berkovich utilizando três regimes de carga (25, 50 e 100 mN), todos com um ciclo de 40s de carregamento e 40s de descarregamento. Para cada amostra foram realizadas 10 indentações em regiões diferentes da superfície.

A dureza HM (de acordo com a Equação 2) considera a deformação elástica e plástica do substrato e é determinada a partir dos valores dados pela curva carga *versus* profundidade da indentação durante a curva de carregamento, preferencialmente após atingimento da carga máxima especificada no teste.

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} \quad (2)$$

onde F é a carga aplicada e $A_s(h)$ é a área do indentador que penetrou a superfície durante a medida. A área de contato é determinada pela geometria do indentador na máxima carga de contato.

Adicionalmente as medidas de dureza, foram adquiridos os valores de módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade E_{IT} do filme, que equivale ao Módulo de Young, pode então ser calculado como na Equação 3 abaixo:

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left[\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (3)$$

onde ν é o coeficiente de Poisson (s é o índice que se refere ao revestimento e i se refere ao indentador), E_i é o módulo de elasticidade do indentador (para diamante é $1,14 \times 10^6$ N/mm²) e E_r é o módulo de elasticidade reduzido, que é calculado conforme a Equação 4:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (4)$$

onde C é o coeficiente angular da curva deslocamento *versus* força durante remoção da carga, no ponto de máxima carga durante o ensaio e equivale a rigidez do material, e A_p é a área projetada de contato, que para o indentador Berkovich perfeito é

$$A_p = 23,96 \cdot h_c^2 \quad (5)$$

onde h_c é a profundidade de contato na máxima força do ensaio, ou seja:

$$h_c = h - h_s \quad (6)$$

onde h é a penetração total e h_s é o deslocamento da superfície sem haver contato indentador substrato, conforme representação esquemática abaixo na Figura 16.

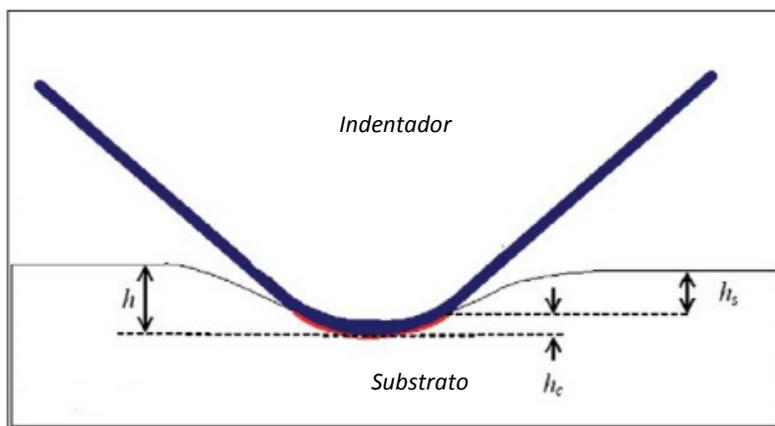


Figura 16 - Contato entre indentador e superfície. A marcação em vermelho é a área real de contato. Fonte: (BOTH, 2011).

3.6.5 Perfil de Composição Química - GDOES (*Glow Discharge Optical Spectroscopy*)

A técnica de Espectroscopia Ótica em Descarga Incandescente foi aplicada a todas as amostras produzidas. Esta análise visa, além da determinação da composição química em função da profundidade da amostras, estimar a espessura das camadas geradas, tanto para amostras somente nitretadas, quanto para amostras com tratamento dúplex.

A análise funciona quando íons de argônio atingem a superfície da amostra com uma energia cinética elevada o suficiente para produzir arrancamento de átomos, provocando a erosão da superfície. O efeito de *sputtering* é iniciado nesta superfície, quando ocorre pulverização atômica na superfície da amostra. A energia transmitida para estas partículas na pulverização, bem como por outras colisões com os íons no plasma e por subseqüentes interações, atinge um nível tal que leva a estados excitados de poucos eV. O estado de equilíbrio destas partículas é restabelecido pela emissão de um fóton de energia específica para cada elemento, após alguns nanosegundos.

O espectro característico emitido por estes átomos excitados é então separado de acordo com a energia de suas linhas de emissão, e as intensidades e quantidade de fótons medidas com uso de fotomultiplicadores e detectores. A pulverização de átomos da amostra no plasma da descarga incandescente causa um processo de erosão na superfície. A profundidade de erosão está relacionada ao

tempo de bombardeamento. Deste modo a quantidade dos elementos com a profundidade pode ser obtida por uma análise de concentração de elementos relacionada ao tempo de bombardeamento.

3.6.6 Difração de Raios X

A análise por difração de raios X é um ensaio não destrutivo utilizado para caracterização de materiais cristalinos e semicristalinos. É possível determinar fases, planos cristalinos preferenciais de um material e também a profundidade e magnitude de tensões residuais. Geralmente, são utilizados equipamentos (difratômetros de raios X) que emitem radiações conhecidas como a Cu-K α ou Cr-K α e geram difratogramas em modo normal ou em baixo ângulo. A avaliação de fases presentes e tensões residuais é medida em profundidades de até aproximadamente 6 μ m a partir da superfície de materiais.

O método do $\text{sen}^2\psi$ (LU, 1996) foi utilizado para a determinação das tensões residuais neste trabalho. Com este método foram calculadas a tensões presente em uma estrutura cristalina pela alteração da distância interplanar d . Para isto, foram feitas várias varreduras na geometria convencional Bragg-Brentano (Θ - 2Θ) em um pico selecionado, variando-se o ângulo ψ (ângulo entre o plano normal de difração e a superfície da amostra) em cada uma dessas varreduras, e é avaliando-se o deslocamento da posição do pico em relação a sua posição original na ausência de tensões (ou em relação a uma posição de referência, como demonstra o método). A magnitude da tensão residual foi obtida no gráfico da variação do espaço interplanar d pelo $\text{sen}^2\psi$. Desta forma, o valor das tensões residuais foi dada por:

$$\sigma = \frac{mE}{1-\nu} \frac{1}{a_0} \quad (7)$$

Onde m é o coeficiente angular da reta obtida do gráfico com a deformação da rede nas ordenadas e $\text{sen}^2\psi$ nas abscissas, E é o módulo de elasticidade e ν é o coeficiente de Poisson do material.

Foi utilizado o difratômetro Marca GE Seifert Charon XRD M para medição das tensões residuais tanto nas amostras quanto nos pinos, antes e após a

aplicação dos tratamentos superficiais. Este equipamento possui detector linear de 19º modelo SPECTRIS METEOR 1D e colimador de 2mm.

Empregou-se a radiação de Cr-K α , para uma faixa de varredura de 137 a 166º a fim de coletar os picos de difração referentes aos planos {211} do Fe- α . Utilizou-se um passo de 0,2º e tempo de passo de 50 segundos. Os picos foram coletados para 11 ângulos de inclinação lateral Ψ dentro do intervalo de -60 a +60º.

Os picos coletados foram ajustados utilizando-se funções que mescladas Gaussianas e Lorencianas, a fim de determinar-se a posição dos mesmos em 2teta. As distâncias interplanares referentes a estes picos foram calculadas utilizando o comprimento de onda característico da radiação Cr- K α através da lei de difração de Bragg. A partir deste valores foram determinadas as deformações $\epsilon_{\phi\psi}$ (d-d*)/d*, onde d* foi tomado como pico referencial 156,084º. Para o cálculo das tensões residuais a partir das deformações $\epsilon_{\phi\psi}$ utilizou-se o método do $\text{sen}^2\Psi$ com as constantes elásticas macroscópicas do aço ($\nu = 0,28$ e $E=202,42\text{GPa}$).

No caso das amostras selecionaram-se três posições em sua superfície para determinação das tensões residuais, conforme esquema apresentado na Figura 17. Para cada posição foram medidas as tensões residuais em duas direções ortogonais entre si (ângulo $\phi=0^\circ$ e $\phi=90^\circ$). Não foram observadas diferenças significativas entre as duas componentes de tensões. Desta forma obteve-se para cada amostra a média de seis medidas de tensões residuais.

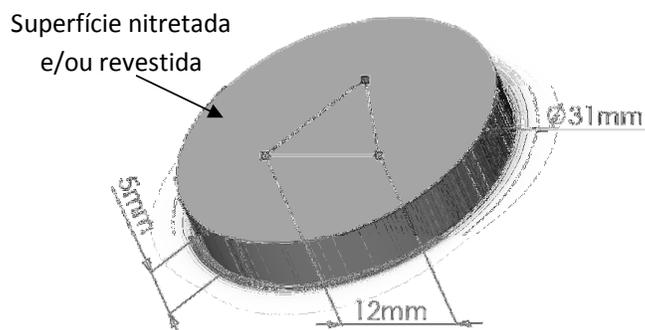


Figura 17 - Identificação dos pontos onde foram medidas as tensões residuais na superfície das amostras.

Também foram realizadas 20 medições em cada pino, sendo 10 medidas realizadas na direção $\phi = 0^\circ$ (direção paralela à direção axial do pino) e outras 10 na direção $\phi = 90^\circ$. Assim como nas amostras, não houve diferenças significativas entre as medições para diferentes ângulos ϕ . A distância entre cada posição de medição foi de 3 mm.

O perfil de tensões residuais também foi obtido para as amostras, para tanto foram realizadas remoções sucessivas e controladas de camadas a partir da superfície. Essas remoções foram realizadas por ataque eletrolítico em uma solução de ácido sulfúrico e ácido fosfórico na proporção de 80% e 20%, respectivamente. Aplicou-se uma tensão de 10V e corrente de 10A. O tempo de ataque foi controlado visando atingir-se profundidades de 10, 20, 35, 50 e 80 μ m. Para remoção dos revestimentos, as amostras foram mergulhadas por 60 minutos em uma solução de água oxigenada 35% vol. e aquecida entre 55 e 60°C.

As tensões residuais sofrem uma pequena redistribuição (alívio), após cada remoção de camada, não sendo necessário de se realizar correções nas tensões residuais medidas após sucessivas remoções de camada.

Para determinação de fases formadas nas camadas nitretadas foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert MPD com radiação Cu-K α . As medições foram realizadas para ângulos 2θ que variaram de 30 a 130°, com passo de 0,05° e tempo de medição por passo de 15 segundos.

3.6.7 Avaliação de Adesão por Indentações Rockwell C.

Todas as amostras revestidas foram submetidas ao ensaio de adesão pela técnica da indentação Rockwell C. Este é um método largamente utilizado, tanto em escala laboratorial quanto industrial, para qualificação da adesão de filmes finos sobre substratos de aço. Ele consiste na aplicação de uma carga de 150kgf com um indentador de diamante cônico (ensaio de dureza Rockwell C convencional) sobre a superfície plana de uma amostra revestida. O teste é regido pela norma alemã VDI 3198:1992. A impressão resultante é observada em microscópio ótico com um aumento de 100x e o padrão de trincas e deslocamento do revestimento nas bordas da impressão são comparados com padrões visuais da norma, e são

classificados em uma escala de HF1 a HF6, como pode ser visto na Figura 18. Quando o aspecto identificado variar entre HF1 e HF4 a adesão é considerada satisfatória e para padrões HF5 e HF6 a adesão não possui qualidade adequada.

Este teste é interessante, pois dá uma resposta rápida da qualidade da adesão no sistema substrato/filme e evita que outras caracterizações sejam realizadas, quando da baixa qualidade da adesão, salvando tempos que porventura seriam desperdiçados em outras análises.

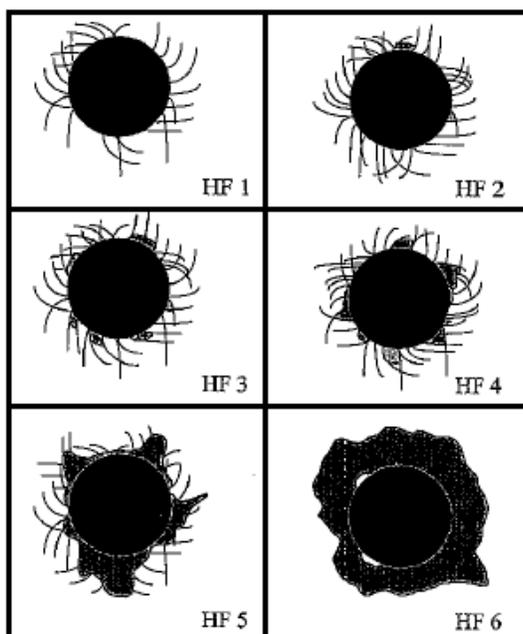


Figura 18 - Padrão visual de classificação da qualidade da adesão conforme norma VDI 3198.

3.6.8 Determinação da Adesão pelo Teste do Risco

Neste teste, um indentador (normalmente com geometria de um indentador Rockwell C) é introduzido a partir da superfície da amostra sob uma condição de carregamento contínuo normal a esta superfície, juntamente com este carregamento há o deslocamento da amostra na direção horizontal até que o filme falhe por deslocamento. Na prática, a superfície é riscada e o revestimento dificilmente é removido por completo, dessa maneira se define uma carga crítica L_c que corresponde à carga quando o revestimento é removido de forma regular. Para se avaliar a falha do revestimento durante o teste do risco, métodos como microscopia

eletrônica e ótica podem ser utilizados, bem como emissão acústica ou medições de força de atrito.

Existem inúmeros parâmetros extrínsecos que influenciam o valor de carga crítica L_c , por exemplo, dureza do substrato, adesão e tensões residuais, e também intrínsecos como taxa de carregamento, raio do indentador e desgaste do indentador. Resultados apresentados por Rickerby (1991) em revestimentos de TiN sobre diferentes substrato mostram que a carga crítica aumenta com o aumento da espessura do revestimento ou com a dureza do substrato, e diminui com o aumento das tensões residuais compressivas do revestimento.

Durante o teste de risco, três contribuições de tensão são responsáveis pela falha do filme, uma tensão elasto-plástica devido à pressão aplicada pelo indentador, uma tensão de fricção tangencial devido ao atrito e uma tensão interna do filme (tensão residual), conforme a Figura 19. Devido a este complexo estado de tensões sob o indentador em movimento e ao número expressivo de parâmetros intrínsecos e extrínsecos que interferem no ensaio, o teste do risco, embora forneça um resultado quantitativo, pode ser considerado um método qualitativo no que se refere a adesão do filme (PIANA, 2001) (RICKERBY, et al., 1991).

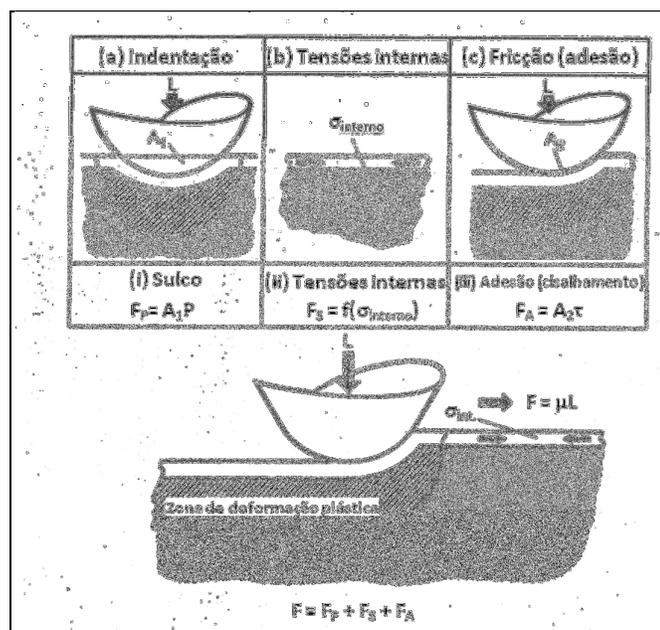


Figura 19 - Estado de tensões na execução do teste do risco. Fonte: (RICKERBY, et al., 1991).

O teste do risco é um ensaio que traz dados importantes relacionados à adesão do sistema substrato-filme e que pode facilmente ser utilizado comparativamente para avaliar a capacidade de sustentação de carga de diferentes substratos, conforme já discutido no subcapítulo 4.2.1.

Nas amostras empregadas neste trabalho foram feitos riscos lineares de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM C1624-05(2010), com carga normal e progressiva aplicada à superfície, variando de 1 a 150N, com uma velocidade de aplicação da carga de 5N/s, a velocidade de deslocamento do indentador foi de 6mm/min. e o comprimento total do risco foi de 3mm. Utilizou-se indentador de diamante tipo Rockwell com raio de ponta de 200 μ m. Para cada amostra foram realizados 3 riscos, obtendo-se as cargas críticas Lc1 (força aplicada ao substrato pelo indentador, medida em Newtons) quando a primeira trinca aparece no filme identificando a primeira falha coesiva, e Lc2, que identifica a quando em um primeiro ponto há exposição do substrato pela delaminação completa do revestimento.

3.7. Comportamento Tribológico

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos tratamentos superficiais desenvolvidos, dois ensaios foram realizados: esfera-sobre-disco e dobramento sob tensão. O primeiro deles foi aplicado a todas as condições de superfície criadas para as amostras, e para a realização do segundo foi necessário o emprego dos pinos.

3.7.1 Esfera-sobre-disco

Este ensaio fornece informações do atrito e da resistência ao desgaste sob condições de deslizamento. Para realização dos ensaios de resistência ao desgaste e determinação do coeficiente de atrito foi utilizado um tribômetro da marca CSM no modo *ball-on-disc*. Foi aplicada carga normal à superfície da amostra de 10N, a velocidade da esfera sobre o disco (amostras com diferentes tratamentos) foi de 0,225m/s para 1000m de distância total percorrida. Utilizou-se uma esfera de alumina de 6 mm de diâmetro e todos os testes foram realizados a seco, com 3

repetições para cada amostra com raios de trilha de 11 mm, 9 mm e 7 mm. A temperatura ambiente ao longo de todos os ensaios variou entre 21,7 e 23,4°C e a umidade relativa do ar variou entre 62 e 71%.

Este ensaio é padronizado pela norma ASTM G99 - 05(2010). O corpo de prova é um disco que fica estático e preso a um suporte, a esfera (fixada em um dispositivo) serve como contra-corpo no par tribológico e descreve um trajetória circular sobre o disco. Desta forma, a carga determinada no ensaio é aplicada na direção normal a superfície da amostra e uma trilha de desgaste é impressa no corpo de prova, como pode ser visto esquematicamente na Figura 20.

O equipamento utilizado neste ensaio possui células de carga que medem as forças envolvidas e é possível se extrair o valor do coeficiente de atrito entre o pino e o disco em movimento. Outro resultado que se obtém é a taxa de desgaste k , que é dada pela equação de Archard:

$$k = \frac{\Delta V}{F_N * L'} \quad (8)$$

onde ΔV é o volume desgastado em mm^3 , F_N é a força normal aplicada e L é a distância de deslizamento total do ensaio.

Para determinação da taxa de desgaste k , as três diferentes trilhas foram medidas com auxílio de um perfilômetro e juntamente com um software de análise de imagens foi calculado o volume desgastado médio para cada amostra. Um exemplo de imagem de perfil obtido e região da trilha medida podem ser vistos na Figura 21, onde o comprimento total percorrido para medição foi de $500\mu\text{m}$.

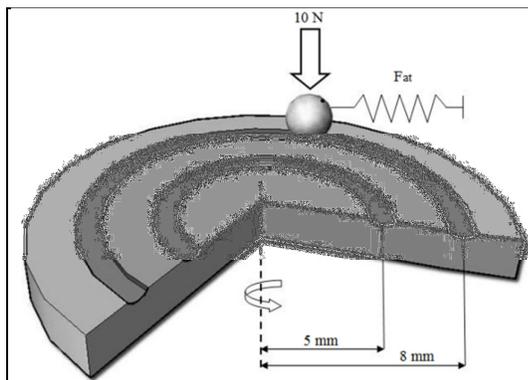


Figura 20 - Desenho esquemático do ensaio pino-disco. Fonte: (BOTH, 2011).

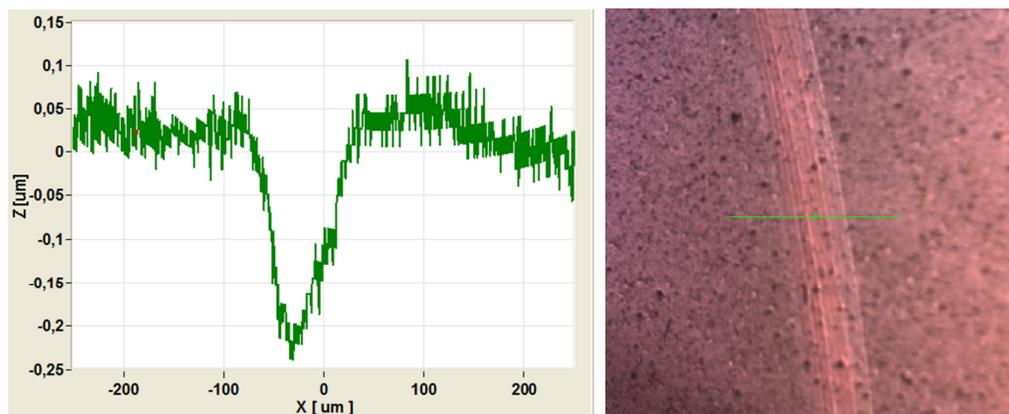


Figura 21 - Exemplo de imagem gerada pelo perfilômetro (à esquerda) e local de medição na superfície de uma amostra (à direita). Eixo Z é altura e eixo X a distância percorrida na medição.

3.7.2 Ensaio de Dobramento Sob Tensão de Chapas em Pinos Tratados

Todas as nove condições superficiais desenvolvidas neste estudo para as amostras também foram aplicadas aos pinos, os quais foram submetidos ao ensaio de Dobramento Sob Tensão (DST), em dois momentos distintos: pino com lubrificante e pino sem lubrificante. O objetivo nesta etapa foi de avaliar as diferentes superfícies geradas quando ao seu comportamento tribológico em aplicações de estampagem, pois o ensaio DST (passagem de uma chapa sobre a superfície de um pino) simula condições encontradas na conformação mecânica para uma matriz e aço que está sendo conformado.

Foram utilizadas chapas de aço inoxidável austenítico AISI 304 laminadas a frio com 1,5mm de espessura, 40 mm de largura e 600 mm de comprimento. Inicialmente realizou-se o ensaio a seco (três ensaios para cada condição superficial dos pinos); em seguida rotou-se o pino para que uma nova superfície fosse exposta para realização de três novas medições com lubrificante, o qual é da marca Clarus DesmoldMax DCP-35 EP fornecido pela empresa Clarus Technology do Brasil.

A equação escolhida para cálculo do coeficiente de atrito neste estudo está abaixo e foi a mesma utilizada por Sniekers (1997) e Andreasen (1998).

$$\mu = \frac{\tau}{p} = \frac{4T}{\pi R(F_1 + F_2)} \quad (9)$$

onde τ é a tensão de atrito, p é a pressão de contato entre a chapa e o pino, T é o torque, R é o raio do pino, F_1 a força de atuação e F_2 a força de contra-tensão.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos experimentos descritos em Procedimento Experimental. Do subcapítulo 6.1 a 6.16 são abordados os resultados dos ensaios realizados exclusivamente nas amostras, e a partir do subcapítulo 6.17 os resultados obtidos com os ensaios em pinos.

4.1 Microestrutura

As micrografias são apresentadas na Figura 22 e Figura 23 revelando a microestrutura da camada de difusão produzida para as amostras nitretadas a plasma com 2,5 e 5 horas de tratamento, respectivamente. A zona de difusão é identificada pela região escurecida (identificada nas figuras) a qual é mais atacada pelo reagente nital.

Tomou-se o cuidado de definir parâmetros do processo de nitretação ótimos para se evitar a formação da camada de compostos. E nas análises metalográfica realizadas ao microscópio ótico não foi possível identificar a presença da camada de compostos contínua na superfície.

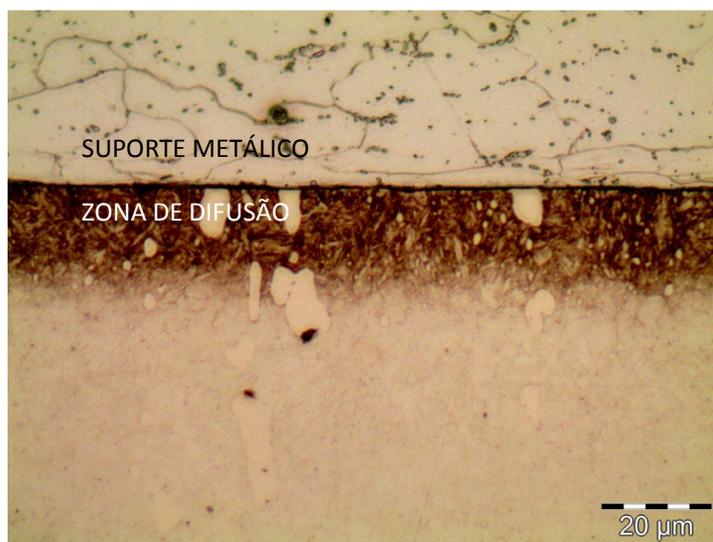


Figura 22 - Micrografia revelando presença de zona de difusão na amostra nitretada a plasma com 2,5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 1000x

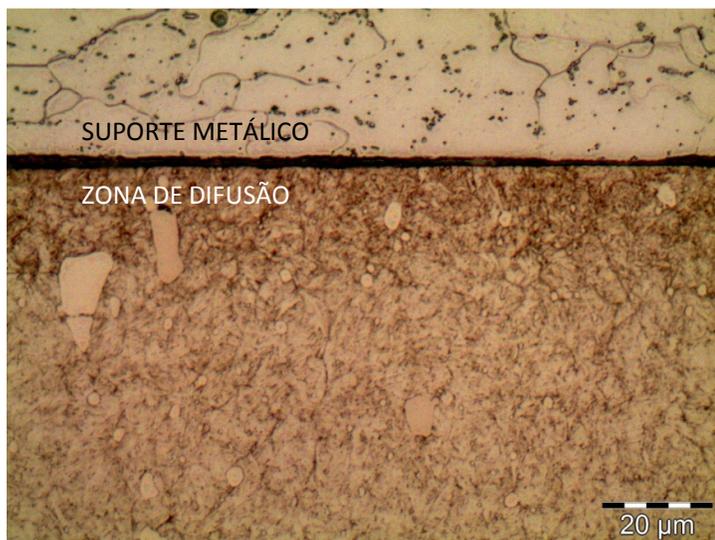


Figura 23 - Micrografia revelando presença de zona de difusão na amostra nitretada a plasma com 5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 1000x

4.2 Difração de Raios X

4.2.1 Camada Nitretada

Na Figura 24 são apresentados os difratogramas das amostras nitretadas e de uma amostra não nitretada, ambas sem a aplicação de revestimento.

Percebe-se um deslocamento dos picos de Fe- α para esquerda nas amostras nitretadas quando comparadas com a amostra não nitretada, o que revela a presença de tensões residuais compressivas e de nitrogênio em solução sólida no Fe- α da camada nitretada. Também se observa que a intensidade dos picos de Fe- α são bem superiores a intensidade dos picos de difração relacionados aos ângulos 2θ onde a fase γ' -Fe₄N pode ser vista nos difratogramas. Para o substrato não nitretado, os picos revelados nos ângulos 2θ de 37,5° até 42° são referentes aos nitretos e carbonitretos presentes em sua microestrutura. Desta forma, juntamente com as análises metalográfica, comprova-se que não houve a formação de camada de compostos contínua na superfície das amostras nitretadas.

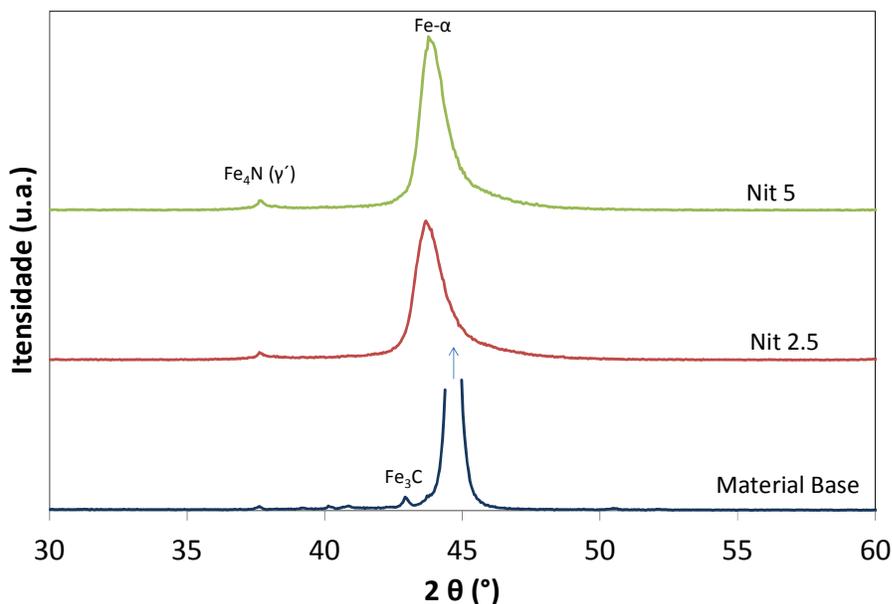


Figura 24 - Difratogramas de raios-x do material base e amostras nitretadas.

4.2.2 Revestimentos

Os difratogramas de raios-x são apresentados na Figura 25 para os diferentes revestimentos produzidos. Os principais picos de difração foram identificados para a fase TiCN, que está presente em ambos, tanto TiCN 1 (menor tempo de deposição e menor espessura de camada) quanto TiCN 2 (maior tempo de deposição e maior espessura de camada). Também são apresentados os principais picos de difração do Fe- α , que tem sua intensidade reduzida quando do aumento da espessura do revestimento. O pico TiCN na direção [111] (36,6° em 2 θ) tem alta intensidade relativa, o que indica orientação cristalina preferencial. E a maior intensidade para o pico do TiCN (111) também indica que a espessura do filme TiCN 2 é maior do que a do TiCN 1.

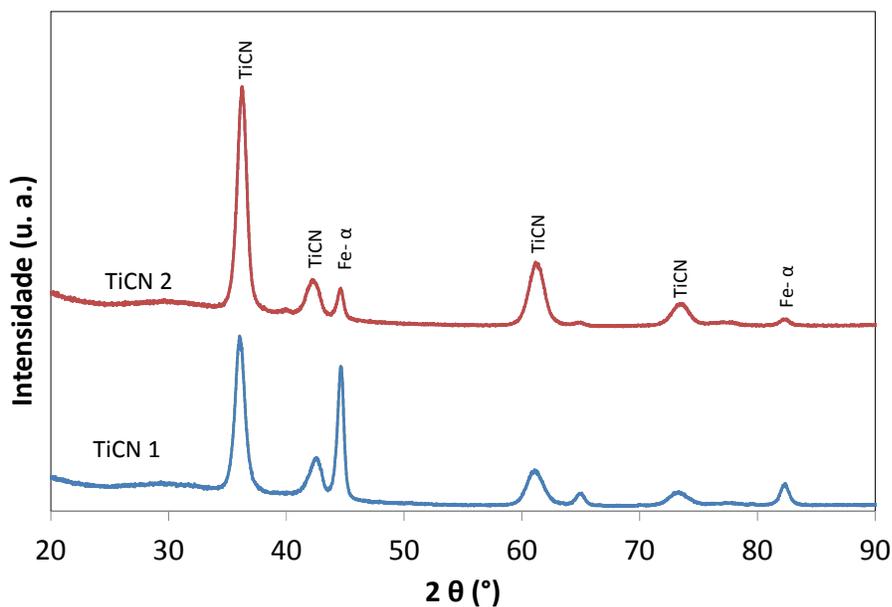


Figura 25 - Difratogramas de raios-x dos revestimentos TiCN 1 e TiCN 2.

4.3 Rugosidade

A rugosidade superficial foi medida para as diferentes condições de amostras produzidas e é apresentada nas Figura 26 e Figura 27. Foram realizadas medições de rugosidade via perfilometria totalizando 200 pontos em cada medição e cada amostra foi medida 3 vezes em diferentes regiões. Os valores dos gráficos é a média de 600 valores medidos e a barra de erros representa o desvio padrão.

Tomando-se como base uma amostra somente polida, nota-se claramente um incremento de rugosidade, tanto para o parâmetro Ra quanto para o parâmetro Rz após a nitretação a plasma, para os tempos de processo de 5 horas e posterior polimento em comparação com os tempos de 2,5 horas e posterior polimento.

A aplicação dos revestimentos sobre superfícies nitretadas e posteriormente polidas também modifica a rugosidade, quanto maior a espessura do revestimento aplicado maior foi a rugosidade medida tanto para o parâmetro Ra quanto Rz.

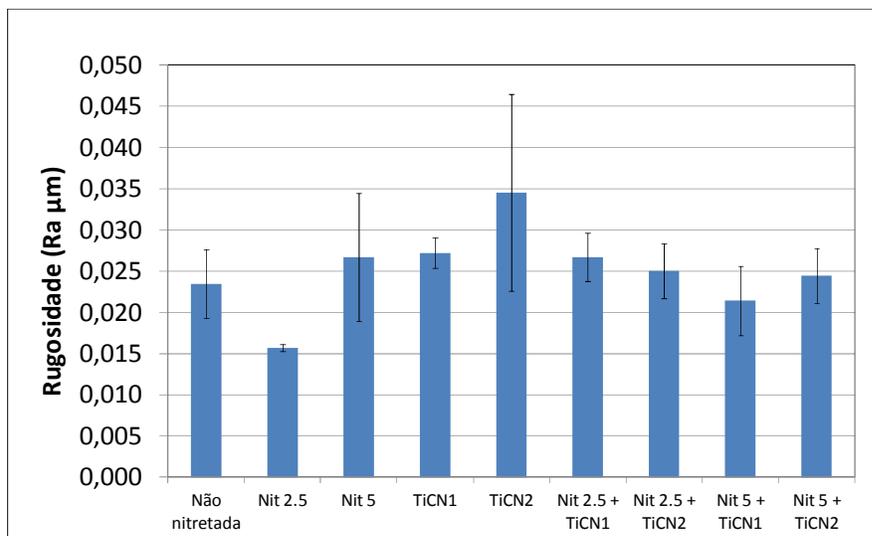


Figura 26 - Gráfico de rugosidade Ra comprando valores em todas as amostras.

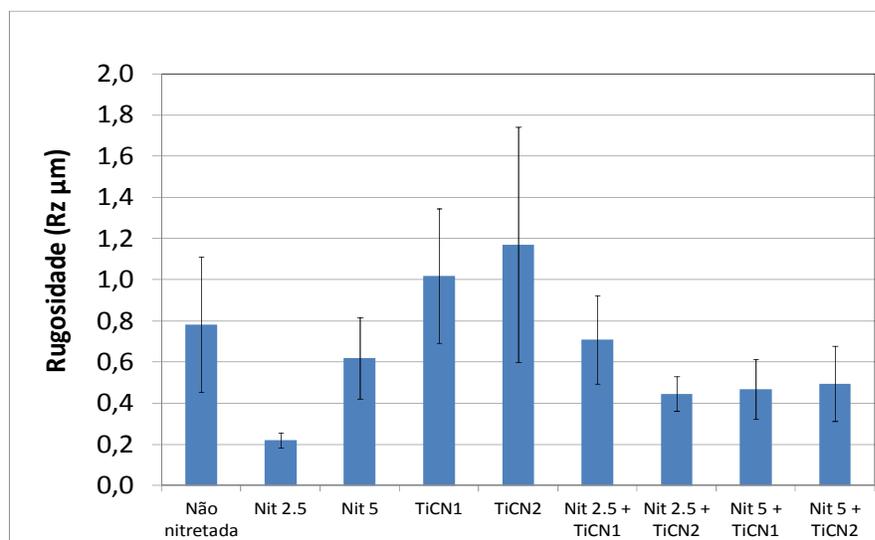


Figura 27 - Gráfico de rugosidade Rz comprando valores em todas as amostras.

Para os tratamentos dúplex (nitretação seguida de revestimento) observa-se uma redução na rugosidade tanto no parâmetro Ra quanto no Rz quando estes valores são comparados com amostras somente revestidas. Isto pode ser entendido considerando o efeito de *sputtering* que ocorre durante o processo de aplicação dos revestimentos e que serve para limpar e preparar a superfície do substrato previamente a deposição propriamente dita. A taxa de *sputtering* deve ser maior em uma superfície não nitretada (de menor dureza) causando maior arrancamento de material que aumenta a rugosidade quando comparado com uma superfície

nitretada e mais dura. A energia necessária para remover material por *sputtering* de uma camada nitretada é maior devido à presença de nitretos de ferro e de elementos de liga que apresentam alta energia de ligação e desta forma são mais difíceis serem pulverizados (arrancados da superfície).

4.4 Microdureza e Profundidade de Camada Nitretada

A profundidade de camada nitretada total foi determinada no perfil de microdureza de acordo com a norma ISO 4970:2010, a qual determina que profundidade total de camada nitretada seja aquela definida pela distância a partir da superfície até o limite no qual a dureza do material não afetado é atingida. Neste caso a dureza de núcleo média do material não afetado foi de 750HV_{0,2}. A Figura 28 apresenta este perfil, na qual a linha tracejada em verde mostra a aproximação realizada para a medição dando como resultado espessuras de camada total nitretada de 58µm e 68µm para amostras nitretadas com 2,5 horas e com 5 horas respectivamente.

Cabe destacar aqui o resultado de dureza superficial, identificado na profundidade zero do gráfico da Figura 28. A dureza superficial medida foi de 1192HV_{0,2} e 1495HV_{0,2} para o tratamento de nitretação de 2,5 e 5 horas, respectivamente. De uma forma geral são encontradas durezas mais altas para maiores tempos de nitretação.

Foram feitas medições com cargas menores do que 200 gf, como por exemplo, 100 gf e 50 gf, entretanto encontrou-se uma dispersão significativa nos resultados e uma grande dificuldade para se determinar a profundidade de camada de difusão com boa aproximação. Isto se deve à presença elevada de carbonetos na microestrutura do material base, fazendo com que os valores de dureza encontrados sejam mais elevados próximo ou sobre os carbonetos, e tenham menor valor quando a indentação é feita sobre a matriz martensítica.

Para estudar com maior precisão questões relacionadas à dureza superficial procedeu-se com medições de dureza através da técnica de nanodureza e os resultados serão abordados no seção 4.5 a seguir.

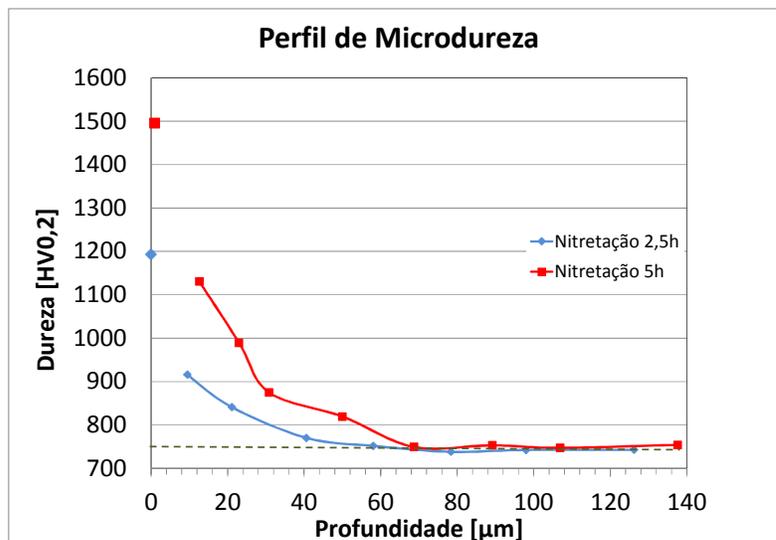


Figura 28 - Perfil de microdureza para amostras nitretadas.

4.5 Nanodureza e Módulo de Elasticidade

4.5.1 Nanodureza

Nos gráficos da Figura 29 até Figura 31 são apresentados os valores de dureza quando da utilização de cargas de 25, 50 e 100mN respectivamente, para todas as condições superficiais estudadas. Para cada carga escolhida foram realizados 10 indentações, ou seja, cada indentação é feita em uma região diferente da anterior e com um ciclo de 40s de carregamento e 40s de descarregamento sobre a superfície das amostras. Os resultados apresentados nos gráficos são a média destas 10 indentações e a barra de erros dos gráficos representa o desvio padrão das medidas.

Para qualquer uma das cargas utilizadas é possível notar para amostras apenas nitretadas um incremento de dureza em comparação com a amostra sem qualquer tratamento.

Verificou-se também que, para os ensaios utilizando a carga de 25mN, não há diferenças significativas de dureza para o revestimento TiCN1 quando o substrato está ou não nitretado, e o mesmo comportamento se observa para o revestimento TiCN2. Isto demonstra que a dureza mais superficial de um revestimento não foi influenciada pelos tratamentos de nitretação aplicados aos substratos.

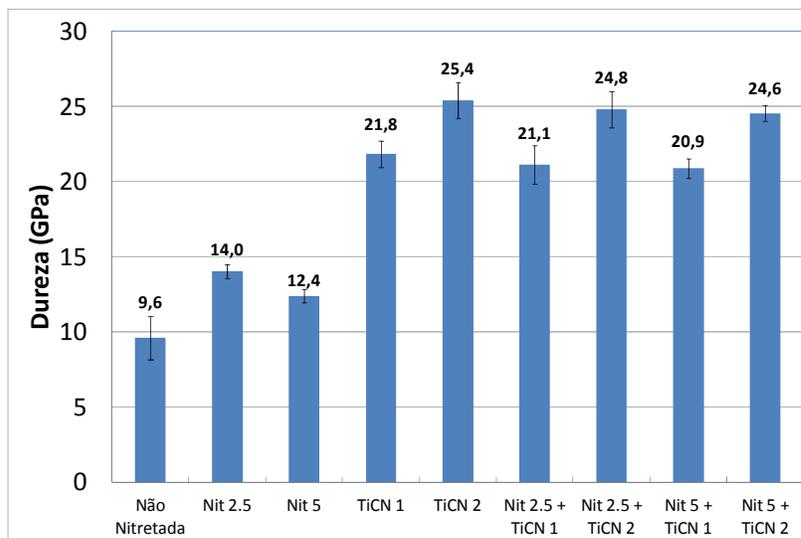


Figura 29 - Nanodureza para carga de 25mN.

Na Figura 29, onde são apresentados os resultados de nanodureza com cargas de 50mN, percebe-se que os valores medidos nas amostras nitretadas também é superior a uma amostra sem nitretação. E para amostras com tratamento dúplex, para ambos revestimentos estudados, a diferença de dureza para uma amostra somente revestida é menor em comparação com os ensaios realizados com carga de 25mN.

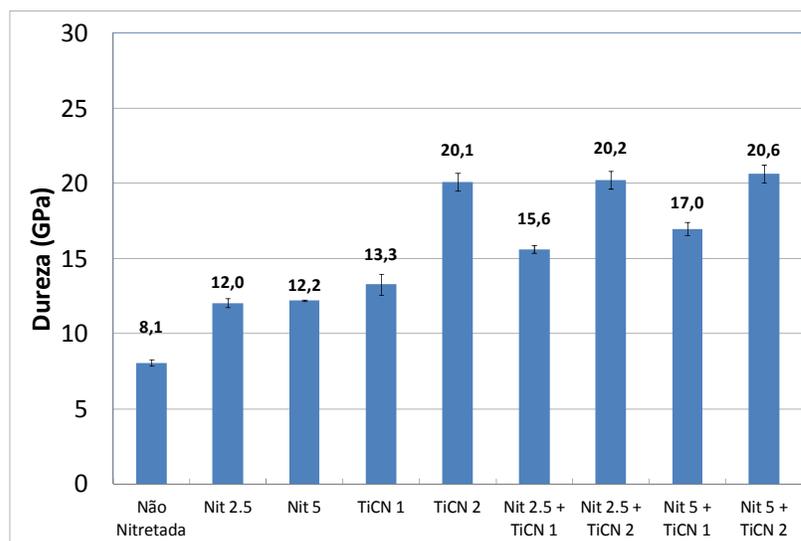


Figura 30 - Nanodureza para carga de 50mN.

Quando se aumenta a carga de medição para 100mN (Figura 31) percebe-se que há influência do substrato na dureza do filme (de certa forma gera um efeito de sustentação de carga). A dureza da amostra não nitretada e revestida com o filme TiCN 1 passa de uma dureza média de 9,3GPa para 12,8 e 13,7 GPa quando se aplica nitretação a plasma de 2,5 e 5 horas, respectivamente. A mesma tendência foi observada para amostras revestidas com TiCN 2, a dureza medida somente quando da aplicação filme fino foi de 12,9 GPa, enquanto que as amostras com tratamento dúplex apresentaram incremento de dureza e os valores obtidos foram de 15,8 e 16,3 GPa para nitretação com 2,5 e 5 horas, respectivamente.

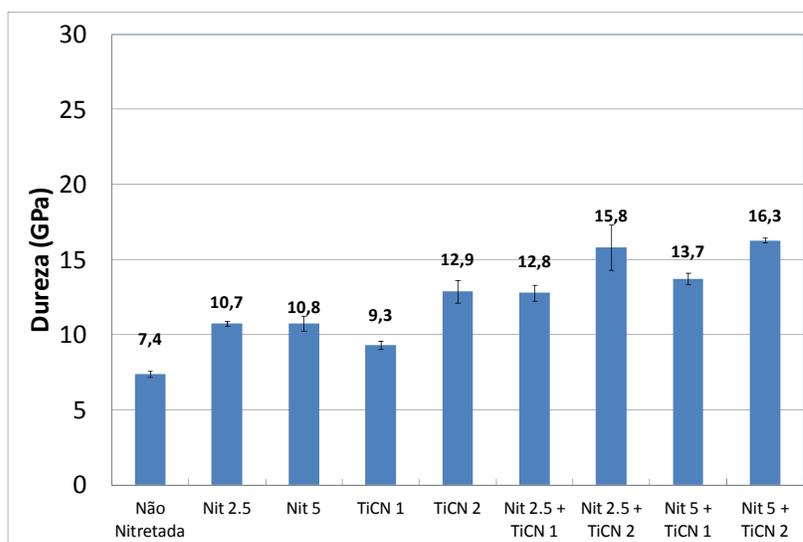


Figura 31 - Nanodureza para carga de 100mN.

Shengli (2005) observou em seus experimentos que, variando o percentual de carbono em revestimentos $TiC_{1-x}N_x$, os quais contem as fases TiN, TiCN e TiC depositados via PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*), é possível modificar a dureza dos revestimentos. A dureza é aumentada conforme se aumenta o teor de carbono do revestimento e este aumento é atribuído a maior quantidade da fase TiCN, que é mais dura do que a fase TiN. Uma análise mais detalhada da influência da fração de carbono na dureza dos revestimentos é feita no capítulo Discussão Geral na seção 5.2.

Outro fator que influencia a dureza dos revestimentos TiCN via modificação das fases formadas é a tensão de bias aplicada ao substrato conforme relatado no trabalho de Zhang (2014). Com o aumento da tensão de bias de -100 para -700V, o teor de carbono do revestimento diminui de 31,2 para 24,1% em peso atômico e o teor de Ti aumenta até 44,2% na tensão de -300V e diminui gradativamente até -700V. Isto pode ser atribuído ao *resputtering* preferencial de carbono causado pela alta energia de bombardeamento durante impacto dos íons. Os átomos de carbono de mais fraca ligação e mais leves que o Ti seriam removidos pelo impacto dos íons incidentes de Ar durante crescimento do filme.

Também a presença de fases cristalinas de TiCN nos filmes tem uma influência significativa nas propriedades mecânicas. O aumento de dureza também é devido ao tamanho de grãos muito pequeno e ligações de interface fortes, que dificultam o movimento de discordâncias e escorregamento nos contornos de grão.

4.5.2 Módulo de Elasticidade

Nos gráficos das Figuras 32, 33 e 34 são apresentados os valores medidos para o módulo de elasticidade para todas as condições estudadas. Verifica-se que há uma redução dos valores de módulo de elasticidade na medida em que se aumentam as cargas durante os ensaios, para todas as condições estudadas onde foram aplicados os revestimentos. Este efeito de redução de módulo de elasticidade é coerente com a redução de dureza também observada. Ambas as reduções ocorrem porque, exceto para carga de 25mN, a profundidade máxima da indentação ultrapassa 10% da espessura do revestimento, fazendo com que haja influência do suporte mecânico do substrato na medição. Os gráficos que relacionam a profundidade da indentação com o módulo de elasticidade são apresentados no Anexo I.

Nas medições realizadas nos substratos, observa-se que o módulo de elasticidade não é significativamente modificado quando se faz uso da nitretação em comparação com o substrato não nitretado, para os casos de nitretação estudados. Os valores são de 273GPa para uma amostra não nitretada, de 303GPa para amostra nitretada com 2,5h e de 285GPa para o tratamento de nitretação de 5h.

Quando o tratamento aplicado é o dúplex, pequenas variações no módulo de elasticidade foram observadas com o tipo de revestimento aplicado. No ensaio utilizando carga de 25mN (Figura 32), medição realizada na menor profundidade do revestimento, é possível observar que há uma diferença significativa no módulo de elasticidade quando amostras revestidas com TiCN1 são comparadas com o TiCN2. Os valores de módulo de elasticidade variam de 428 a 473GPa para o TiCN1, enquanto que para o TiCN2 foram medidos valores médios de 548 a 553GPa.

Não foram encontradas diferenças significativas, para ambos os revestimentos, quando se aplica nitretação ao substrato, evidenciando que a nitretação prévia para os parâmetros utilizados, não é capaz de alterar o módulo de elasticidade, pelo menos na região mais superficial, dos revestimentos.

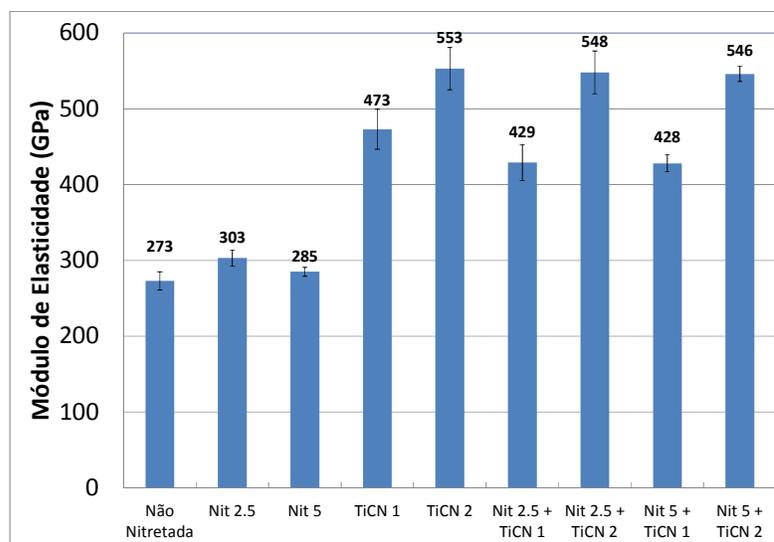


Figura 32 - Módulo de Elasticidade para carga de 25mN.

À medida que a carga é aumentada no ensaio, passando para 50 e 100mN, (Figuras 33 e 34, respectivamente), embora é sabido da impossibilidade de se isolar o substrato, as diferenças no módulo de elasticidade para os diferentes revestimentos são reduzidas, comparando substratos não nitretados e dúplex. Embora a condição que utiliza TiCN2 (maior espessura de camada) tenha valores sempre superiores em relação a TiCN1 (menor espessura de camada), as medições realizadas com maiores cargas revelaram certa influência da nitretação prévia do substrato no valor medido para o módulo de elasticidade dos revestimentos, assim

como observado nas medições de dureza. Nota-se um aumento crescente do módulo de elasticidade, para ambos os revestimentos quando se vai de um substrato não nitretado para um nitretado com 5 horas.

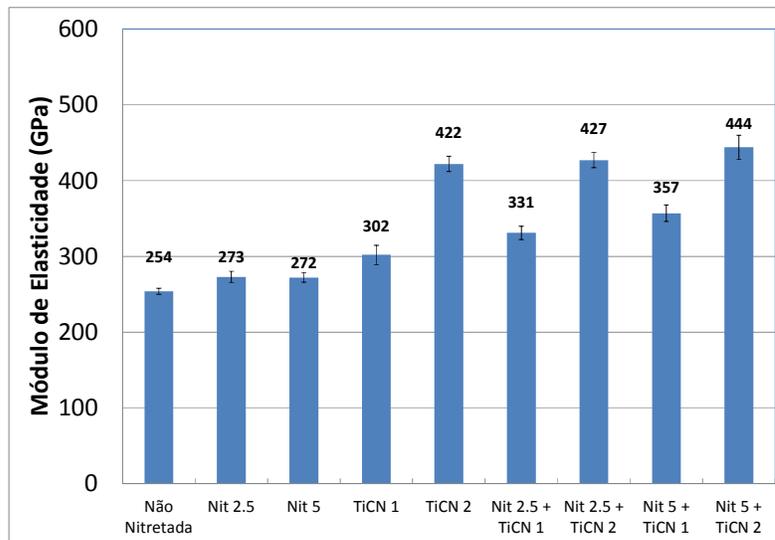


Figura 33 - Módulo de Elasticidade para carga de 50mN.

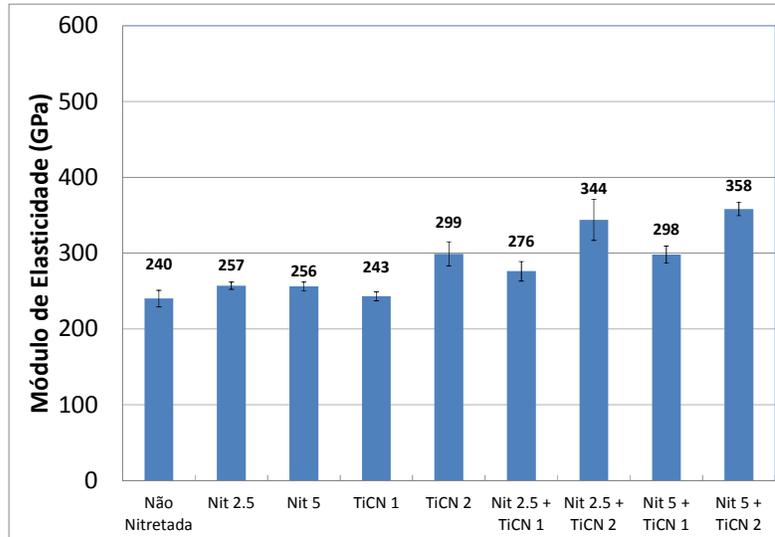


Figura 34 - Módulo de Elasticidade para carga de 100mN.

4.5.3 Relação entre Dureza e Módulo de Elasticidade (H/E)

Embora a dureza (H) seja a propriedade que tem definido a resistência ao desgaste dos materiais, o módulo de elasticidade (E) e, mais recentemente a razão

H/E, tem sido estudada (LEYLAND, et al., 2000) demonstrando que existem evidências que esta relação influencie no desgaste.

Especificamente no caso de revestimentos cerâmicos, tais como os depositados via PVD ou CVD, pode-se afirmar que, quando submetidos a tensões trativas, eles irão falhar por fratura frágil. Um baixo módulo de elasticidade em um revestimento faz com que ele possa se deformar mais antes de falhar e provavelmente irá promover uma maior vida do revestimento.

É interessante avaliar o módulo de elasticidade dos revestimentos, pois esta propriedade se relaciona com condições características de ferramentas submetidas à conformação (cargas altas) e desta maneira o revestimento deveria ser capaz de suportar pequenas deformações causadas nas asperezas para que a falha por trincamento (fratura frágil) seja minimizada (KLOCKE, et al., 2001).

A aplicação dos tratamentos de nitretação e revestimentos foram capazes de alterar a relação H/E das superfícies das amostras em comparação com amostras somente polidas, conforme observado na Figura 35, que apresenta os valores médios desta relação para carga de 25mN bem como o erro das medidas calculado pela fórmula de propagação de erros aplicando derivadas parciais.

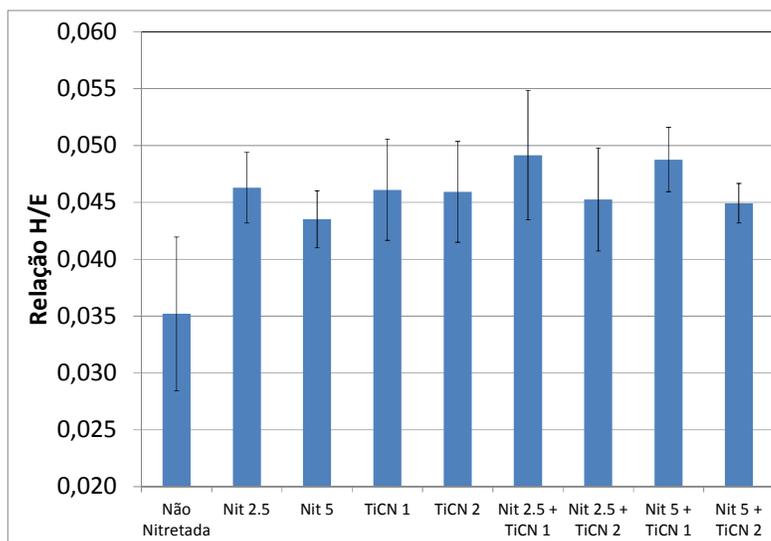


Figura 35 - Relação H/E para carga de 25mN.

Analisando-se apenas o efeito da nitretação, o processo de 5h apresenta menor relação H/E comparada com a amostra nitretada com 2,5h. Para o revestimento TiCN1 observa-se um pequeno aumento da relação H/E quando da

aplicação da nitretação ao substrato, sendo um indício que pode ser explicado uma possível melhoria em termos de resistência ao desgaste causada pelo processo de nitretação prévia aplicada aos substratos. Entretanto, o fato de se aumentar a profundidade da camada de difusão no substrato nitretado não altera esta relação de maneira significativa.

Para o revestimento TiCN2 também não foram observadas diferenças significativas na relação H/E tanto para substratos não nitretados quanto nitretados, como também as taxa de desgaste não se alteraram quando da utilização do tratamento TiCN2 comparado com o Nit 2.5 + TiCN2, como será apresentado mais adiante no capítulo Discussão Geral.

4.6 Perfil de Composição Química - GDOES

Os gráficos da Figuras 36 a 44 mostram o perfil de composição química obtida para todas os corpos de prova empregados neste estudo. Nestes gráficos o percentual atômico dos principais elementos de liga são traçados em função da profundidade a partir da superfície das amostras.

O critério para determinação da profundidade de camada dos revestimentos foi o mesmo utilizado por Both (2011), onde se toma como base o perfil do elemento principal presente na camada, ou seja, o titânio. A espessura do revestimento vai corresponder a profundidade onde a concentração é igual a 50% da concentração máxima do elemento. Este critério é adotado porque o limite superior e inferior da resolução do equipamento corresponde ao ponto onde a concentração é igual a 84% e 16% da concentração máxima medida para o elemento titânio, respectivamente.

No caso das camadas nitretadas, a profundidade de camada foi determinada no ponto em que o elemento nitrogênio apresenta concentração estabilizada e muito próxima ao zero.

Na Figura 36 é apresentado o gráfico de perfil de composição química do material base, onde é possível identificar a presença dos principais elementos de liga encontrados no aço ferramenta estudado.

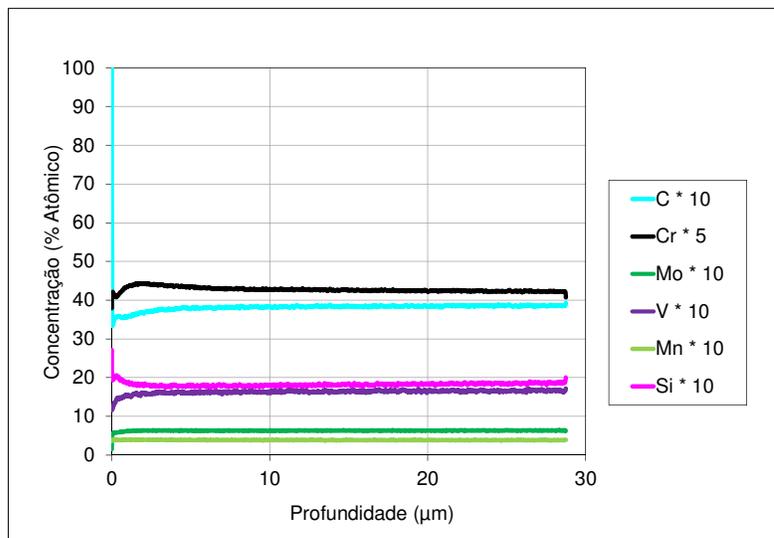


Figura 36 - Perfil de composição química do material base obtida por GDOES. De acordo com legenda da figura foi aplicado fator multiplicativo ao % atômico dos elementos de liga.

Na Figura 37 e Figura 38 são apresentados os gráficos de perfil de composição química das amostras nitretadas com o tempo de 2,5 e 5 horas. A profundidade em que há efetivamente uma leitura de nitrogênio na análise por GDOES e que corresponderia a camada nitretada formada é de aproximadamente 30 e 45μm, respectivamente.

Nota-se também uma modificação do perfil de concentração de carbono para os dois processos de nitretação empregados. Ocorre, próximo à superfície, uma redução significativa da quantidade de carbono quando comparado com o substrato sem tratamento. Na medida em que se desloca para o núcleo da amostra, a quantidade de carbono vai aumentando até atingir um máximo de concentração (na profundidade que se observa o mínimo de concentração de nitrogênio) e, logo em seguida, há uma nova redução da quantidade de carbono, atingindo o valor encontrado no substrato.

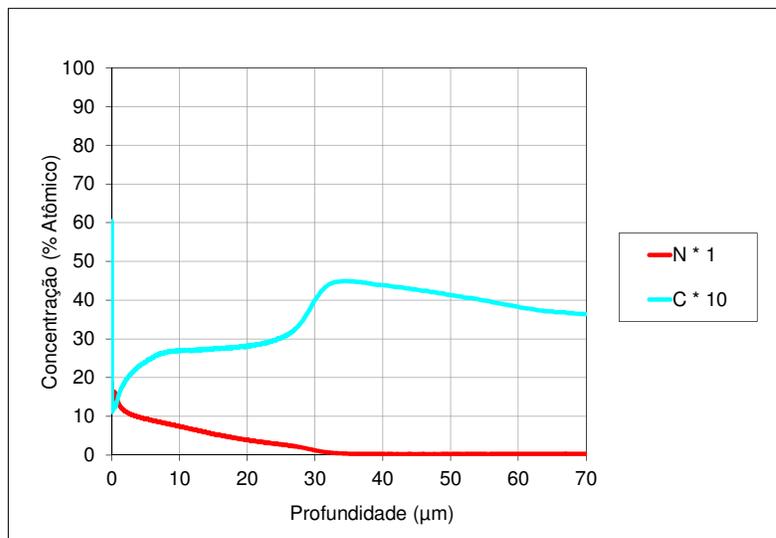


Figura 37 - Perfil de composição química da amostra Nit 2.5 obtida por GDOES. De acordo com legenda da figura foi aplicado fator multiplicativo ao % atômico dos elementos de liga.

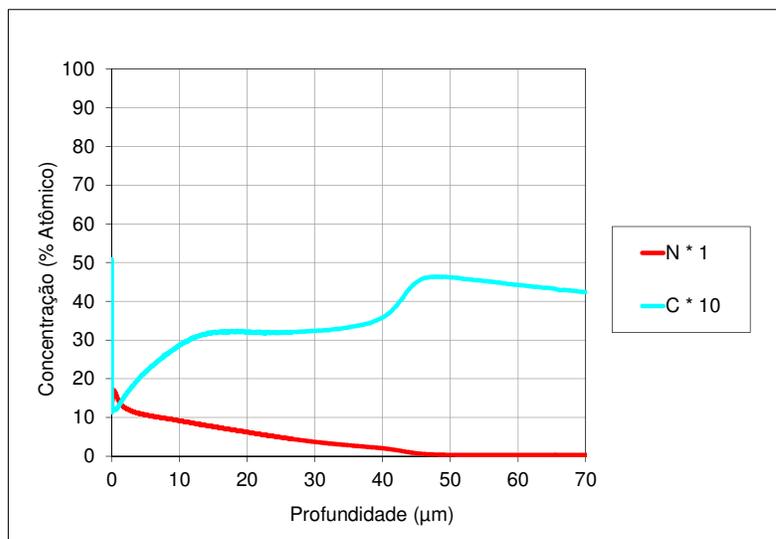


Figura 38 - Perfil de composição química da amostra Nit 5 obtida por GDOES. De acordo com legenda da figura foi aplicado fator multiplicativo ao % atômico dos elementos de liga.

Na Figura 39 e Figura 40 são apresentados os gráficos de perfil de composição química dos revestimentos aplicados nos substratos sem nitretação prévia. A espessura de camada para todos os revestimentos produzidos é apresentada na Tabela 5.

Este tipo de camada de revestimento TiCN formada é caracterizada pela variação da concentração dos elementos nitrogênio e carbono ao longo da espessura do revestimento, a qual pode ser evidenciada nos perfis de composição

química. Este tipo de variação de composição química caracteriza os revestimentos tipo “camada gradual”. Próximo à superfície é possível encontrar um teor aproximadamente igual de nitrogênio e carbono, ou seja, para cada átomo de nitrogênio há um átomo de carbono presente no revestimento. À medida que se avança em direção ao substrato passa-se a reduzir o teor de carbono e aumentar o teor de nitrogênio. Desta forma o carbono é reduzido até aproximadamente zero antes do nitrogênio, fazendo com que se tenha mais próximo ao substrato o TiN.

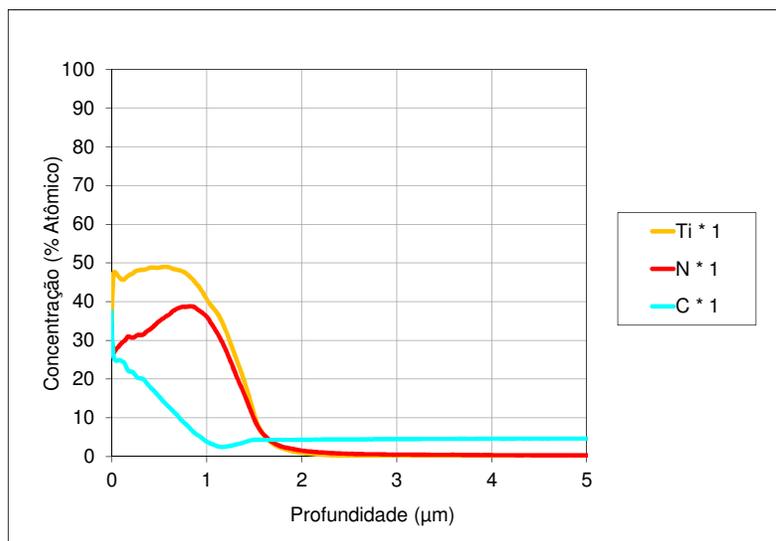


Figura 39 - Perfil de composição química da amostra TiCN1 obtida por GDOES.

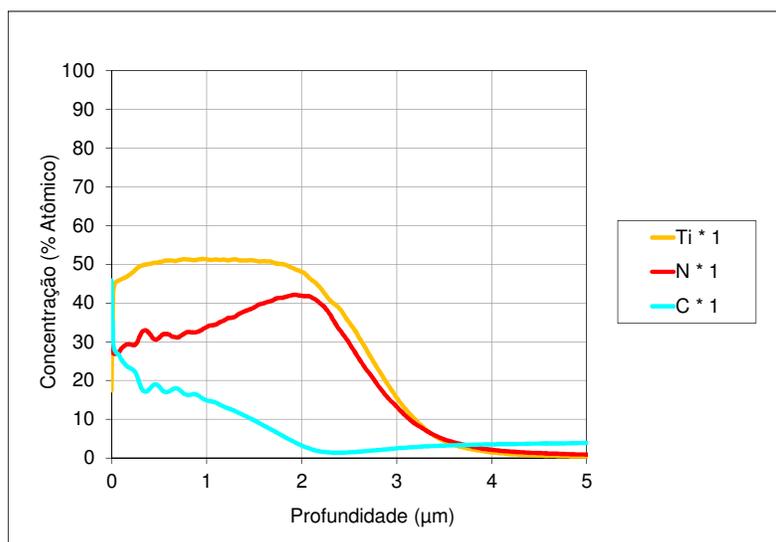


Figura 40 - Perfil de composição química da amostra TiCN2 obtida por GDOES.

Nas Figura 41 a 44 são apresentados os perfis de composição química para os tratamentos dúplex. Não há variação ou influência causada pela nitretação no que tange o perfil dos elementos principais dos revestimentos (Ti, C e N).

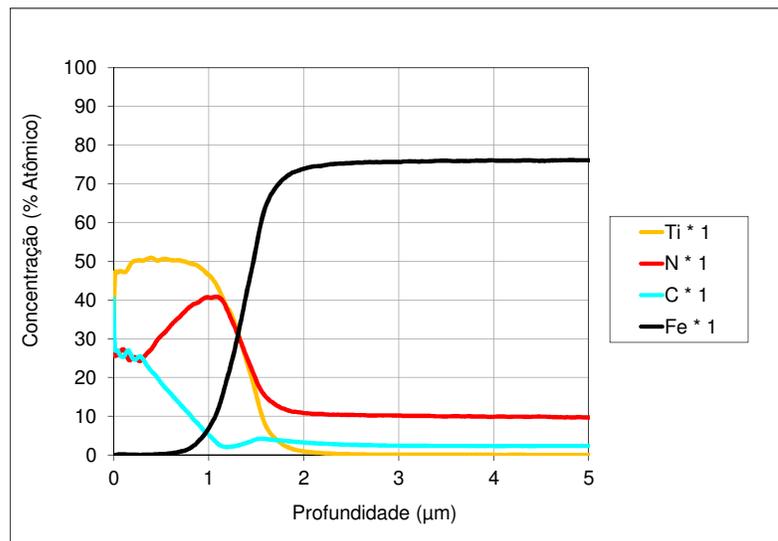


Figura 41 - Perfil de composição química da amostra Nit2.5 + TiCN1 obtida por GDOES.

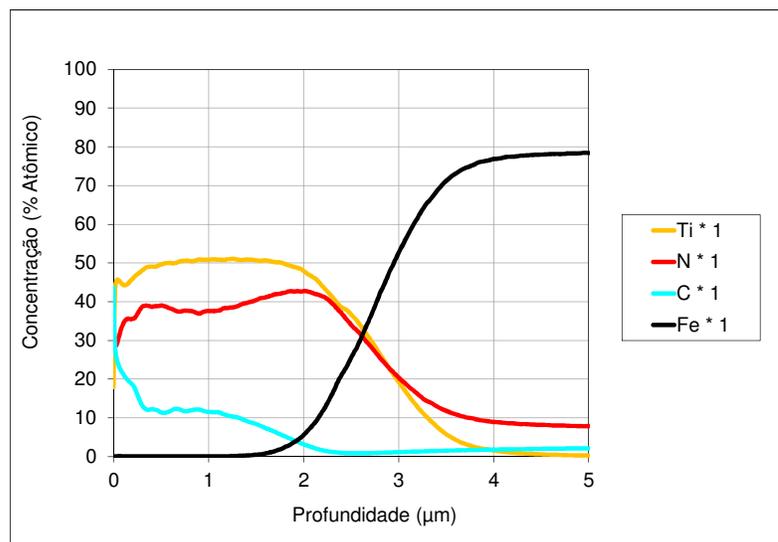


Figura 42 - Perfil de composição química da amostra Nit 2.5 + TiCN2 obtida por GDOES.

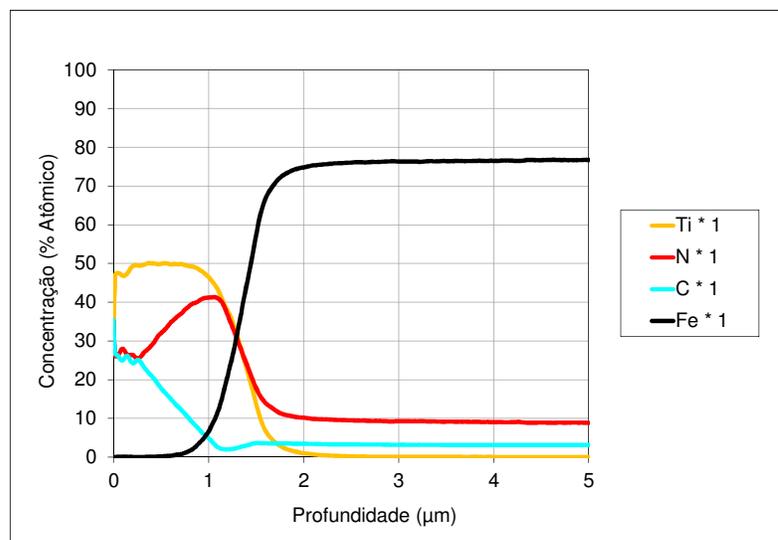


Figura 43 - Perfil de composição química da amostra Nit 2.5 + TiCN1 obtida por GDOES.

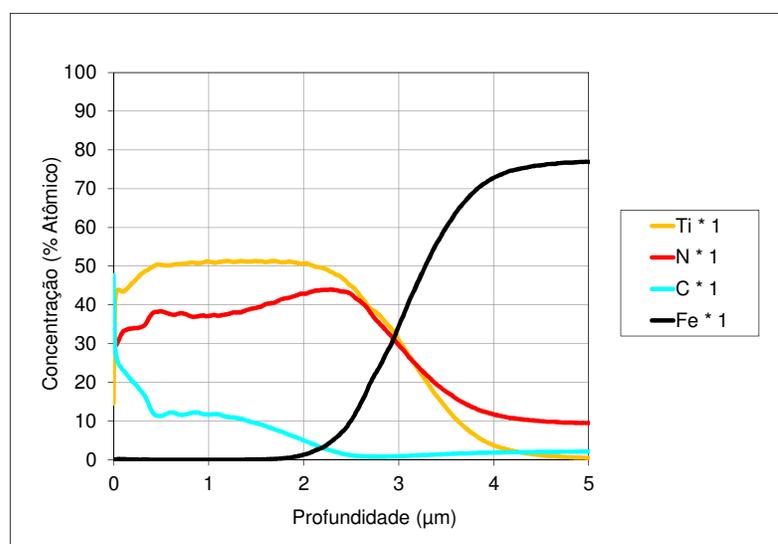


Figura 44 - Perfil de composição química da amostra Nit 5 + TiCN2 obtida por GDOES.

4.7 Espessura de Camada de Revestimento

Para medição de espessura de camada, além da utilização da técnica de GDOES, amostras foram fraturadas para se obter uma seção transversal do filme fino para visualização em MEV.

Na Figura 45 abaixo são apresentadas em (a) o revestimento TiCN1 e em (b) o revestimento TiCN2, ambos na parte superior indicada na figura pelas setas, de

acordo com as medições realizadas nestas amostras a espessura de camada encontrada foi de aproximadamente 1,0 μm e 2,0 μm , respectivamente.

Pode-se verificar que ambos revestimentos produzidos apresentam uma microestrutura bastante fina, não apresentam estrutura colunar e são bastante densos, o que é benéfico para suas propriedades mecânicas.

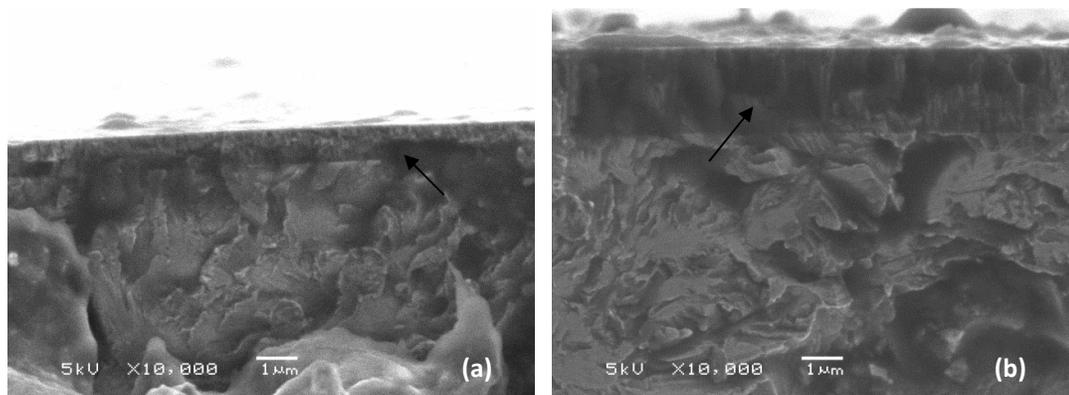


Figura 45 - Imagens obtidas via MEV da seção transversal das amostras revestidas.

Também foram realizadas medições de espessura de camada via GDOES e os resultados comparativos com as imagens de MEV estão relacionados na Tabela 6 abaixo. Notam-se variações entre as técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 6 – Comparativo das medições de espessura de camada.

Amostra	Espessura de Camada (μm)	
	GDOES	MEV
TiCN1	1,2	1,0
TiCN 2	2,7	2,0
Nit 2.5 + TiCN1	1,4	-
Nit 5 + TiCN1	1,4	-
Nit 2.5 + TiCN2	2,8	-
Nit 5 + TiCN2	3,1	-

4.8 Adesão de Revestimento

As Figuras de 46 a 49 apresentam imagens obtidas através de microscopia ótica após realização do ensaio de adesão. Junto a cada imagem está descrito o padrão de adesão atribuído conforme a norma VDI 3198 (de HF1 a HF6). Considera-se adesão satisfatória quando se verifica indentação com padrões entre HF1 e HF4, e adesão não satisfatória quando se vê padrões HF5 e HF6.

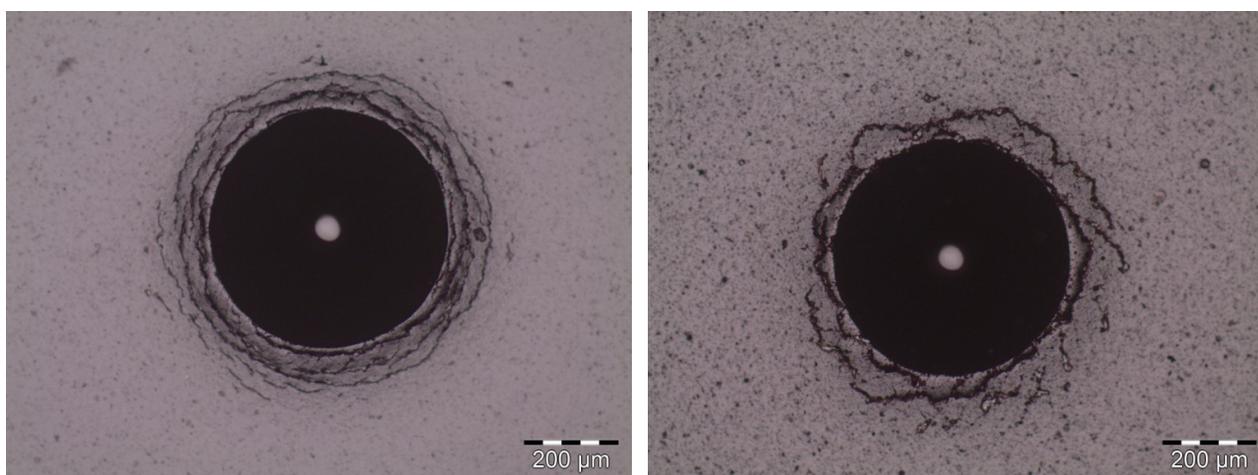


Figura 46 - Indentação realizada na amostra TiCN 1 (à esquerda) e TiCN2 (à direita). Aumento 100x.

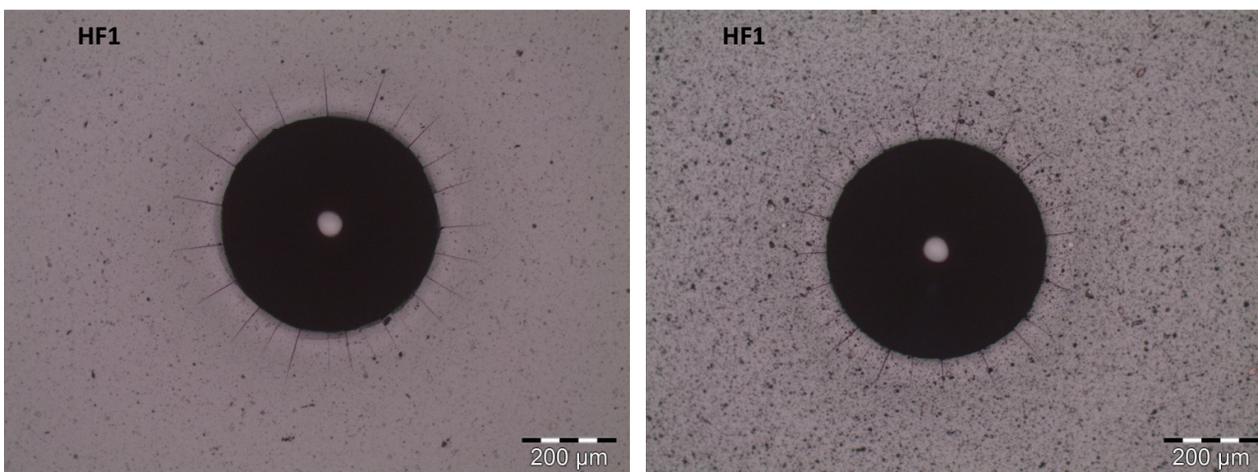


Figura 47 - Indentação realizada na amostra Nit 2,5 + TiCN 1 (à esquerda) e Nit 2,5 + TiCN2 (à direita). Aumento 100x.

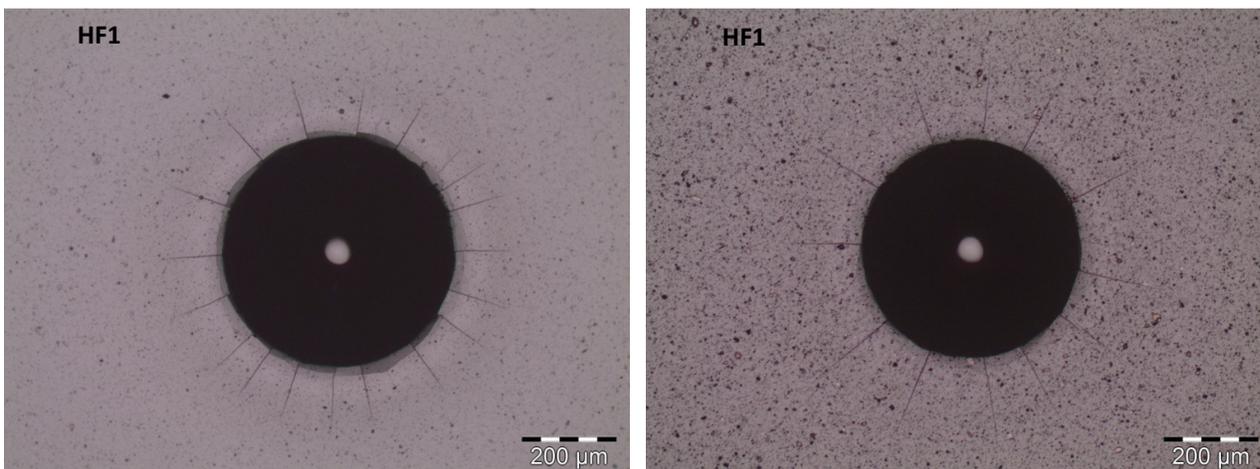


Figura 48 - Indentação realizada na amostra Nit 5 + TiCN 1 (à esquerda) e Nit 5 + TiCN 2 (à direita). Aumento 100x.

Observa-se que há diferença na morfologia das trincas para os revestimentos quando se aplica nitretação ao substrato. Para os substratos não nitretados a forma das trincas é circular, chegando a apresentar áreas com falha de adesão. Neste caso, embora não seja possível classificar o padrão visual da indentação aos da norma VDI 3198, entende-se que a adesão não é satisfatória (Figura 46). Para estes substratos é possível afirmar também que há uma sensível melhora da adesão para o revestimento de menor espessura quando comparado com o de maior espessura, como se pode observar na Figura 48, através da menor área de exposição do substrato que foi revestido com o filme de menor espessura.

Nos substratos nitretados (Figura 47 e Figura 48) as trincas dos revestimentos também são evidentes, porém são trincas radiais. As amostras previamente nitretadas apresentam um resultado melhor neste teste.

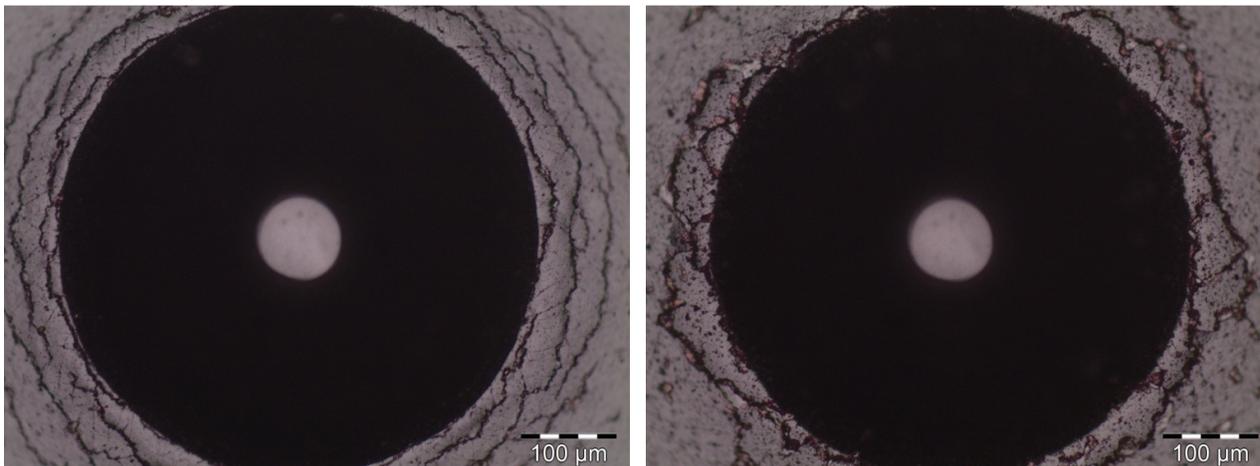


Figura 49 - Indentação realizada na amostra TiCN 1 (à esquerda) e TiCN2 (à direita). Aumento 200x.

Complementando as análises sobre adesão, observou-se em diversos pontos na superfície das amostras não nitretadas que o revestimento não mantém boa adesão e expõe completamente o substrato após aplicação da carga, como pode ser observado nas imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura na região da borda da indentação e apresentadas na Figura 50. Já o aspecto de trincamento apresentado pelas amostras que foram previamente nitretadas (exemplo na Figura 47) revela uma excelente adesão do revestimento, pois o filme apresenta diversas trincas, formando em alguns casos placas de revestimento de pequena dimensão, as quais mesmo assim se mantêm bem aderidas.

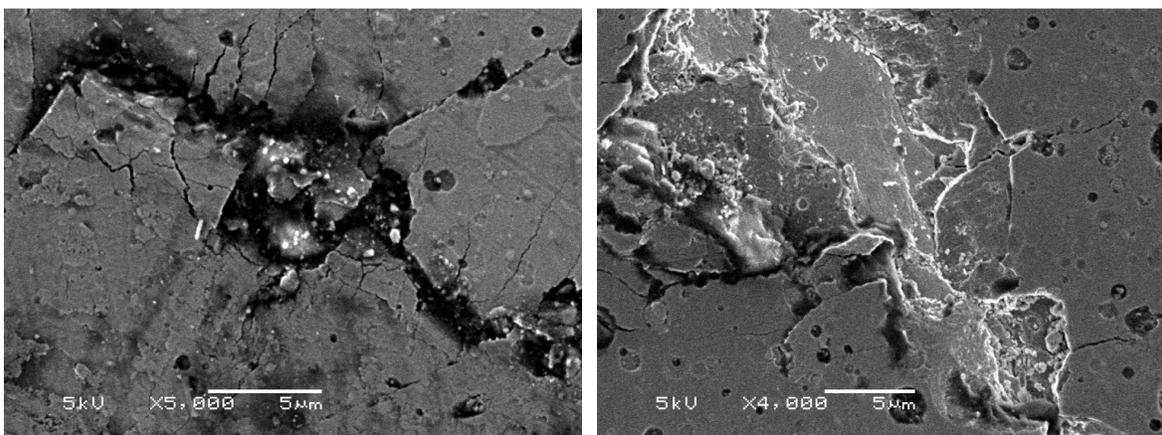


Figura 50 - Região da borda das indentações na amostra TiCN 1 (à esquerda) e TiCN2 (à direita).

4.9 Teste do Risco

Avaliou-se a resistência ao risco de todas as amostras conforme gráfico apresentado na Figura 51. Inicialmente, para os substratos não nitretados, percebe-se que há um aumento da resistência ao trincamento (Lc1) do revestimento TiCN2 quando comparado com o TiCN1. Para a carga crítica Lc2, que qualifica a força de adesão na interface revestimento-substrato, também é possível verificar que o revestimento TiCN2 tem maior capacidade para se manter aderido ao substrato e suportar as falhas chegando a uma Lc2 média de 50,3N, enquanto que o revestimento TiCN1 apresenta Lc2 média de 45,7N

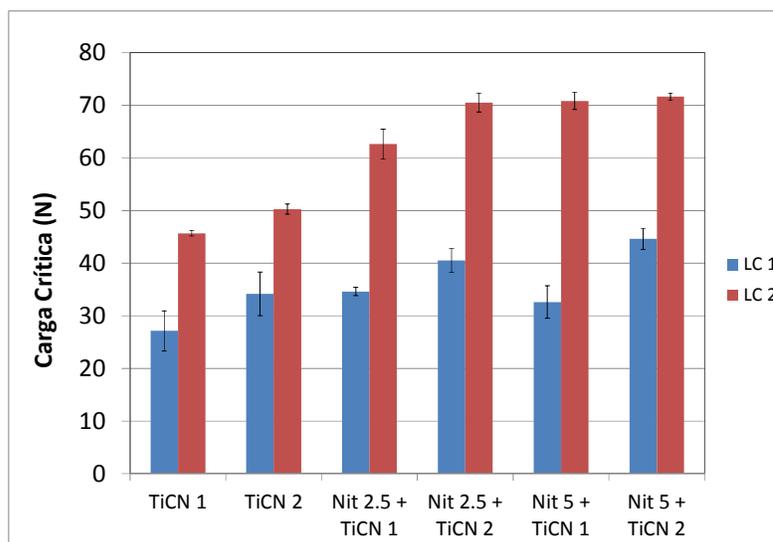


Figura 51 - Cargas críticas Lc1 e Lc2 para as amostras estudadas.

Tomando-se como base que uma amostra não nitretada possui 100% para a resistência ao risco, avaliou-se que ambos os processos de nitretação geraram incremento da carga crítica Lc1 e Lc2. Nos gráficos das Figura 52 e Figura 53 fica evidenciada esta melhora de sustentação de carga dada pelo suporte causado pela nitretação.

Na Figura 53, para o revestimento TiCN 2, a Lc2 é aumentada em 40% para o substrato nitretado com 2,5h quando comparada com uma amostra não nitretada. Já o incremento gerado pela amostra nitretada com 5h não foi tão diferente do último, apresentado valor de 43%.

O melhor desempenho relacionado à Lc2 foi observado para as amostras revestidas com o filme de menor espessura (TiCN1), chegando ao incremento de 37% (nit 2,5h) e 55% (nit 5h).

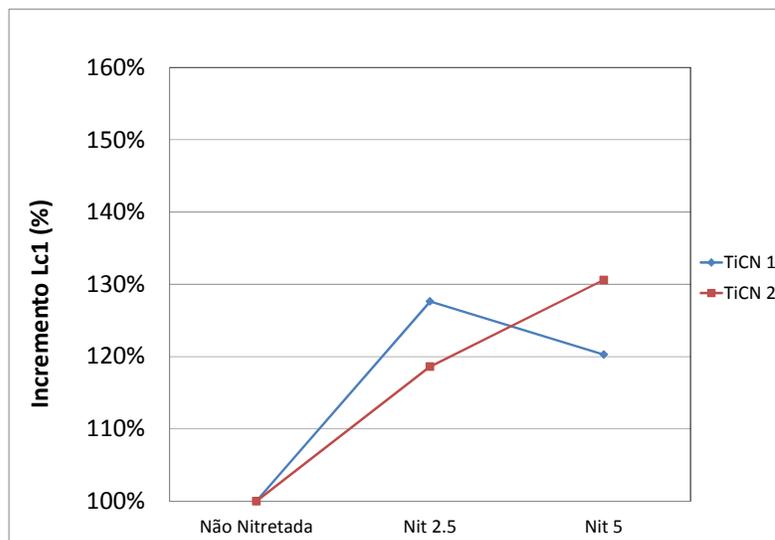


Figura 52 - Incremento de carga crítica Lc1 para os revestimentos TiCN1 e TiCN2.

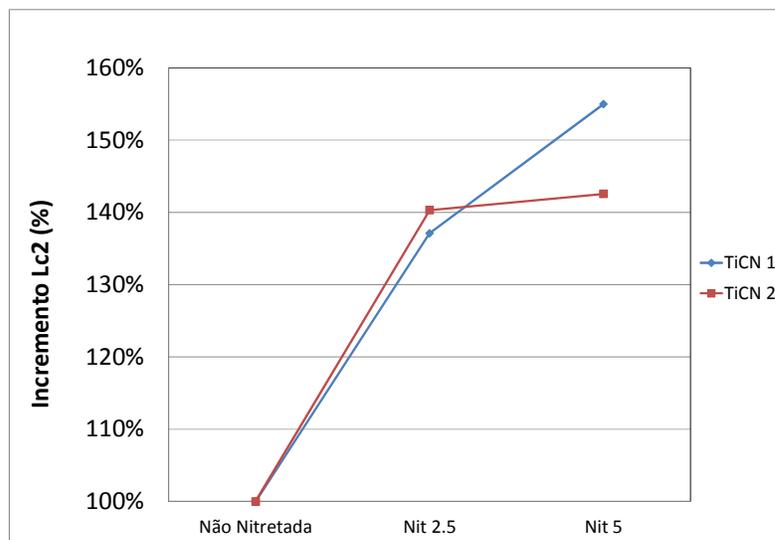


Figura 53 - Incremento de carga crítica Lc2 para os revestimentos TiCN1 e TiCN2.

Segundo Cassar (2011), o qual analisou a revestimentos CrAIN e TiCN com diferentes módulos de elasticidade, que foram depositados via PVD sobre Ti-6Al-4V, foi comprovado que o revestimento com menor módulo de elasticidade (CrAIN) apresenta maior carga crítica Lc1 e Lc2, devido a maior facilidade para o

revestimento se adaptar a deformação do substrato sem se trincar; e também a mais alta dureza do CrAIN que suporta a maior penetração do indentador e limita a deformação plástica do revestimento reduzindo a formação de trincas.

Entretanto, neste trabalho não se observou o mesmo em termos de influência do módulo de elasticidade e dureza dos revestimentos nas cargas críticas Lc1 e Lc2. Para os substratos não nitretados, o módulo de elasticidade e a dureza são maiores para o revestimento TiCN 2 em comparação com o TiCN 1, conforme analisado na seção 4.5, sendo o TiCN 2 aquele que possui maiores cargas críticas Lc1 e Lc2.

Analisando-se a influência da espessura de camada nas cargas críticas, observa-se conforme o gráfico da Figura 51, que quanto maior espessura de camada de revestimento maior são as cargas críticas medidas. O autor Cassar (2011) ressalta que não há um consenso neste ponto, pois pode haver aumento das cargas críticas para revestimentos mais espessos, mas por outro lado revestimentos mais espessos geralmente apresentam tensões residuais mais elevadas favorecendo seu deslocamento e piorando a adesão.

4.10 Tensões Residuais

4.10.1 Tensões Residuais em Amostras

Os resultados de tensões residuais apresentados na Figura 54 foram obtidos a partir de uma média de 6 medições em cada amostra, sendo três medidas realizadas na direção $\phi = 0^\circ$ e outras três na direção $\phi = 90^\circ$ (ou seja, direções ortogonais entre si). Duas amostras foram utilizadas para obtenção de uma média que é representada em cada ponto apresentado.

Não houve diferença significativa entre os valores de tensões medidas a 0° e 90° para as 3 posições medidas por amostra, indicando que as tensões no plano da superfície da amostra são homogêneas (simetria rotacional) e, desta forma, será representado por um valor único ($\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$), e na direção ortogonal a superfície, σ_3 é assumido igual a zero no volume amostrado pelos raios-X. Assim foram calculados valores médios para os 6 valores de tensões residuais obtidos e o erro apresentado é o desvio padrão obtido desta amostragem.

Nota-se claramente uma grande influência no estado de tensões residuais quando se aplica o processo de nitretação a plasma. As tensões passam de um estado trativo com valor de 164 ± 90 MPa (valor nominal \pm desvio padrão) na amostra que não foi nitretada para um estado compressivo com -1235 ± 86 MPa e -1296 ± 80 para tempos de nitretação de 2,5 horas e 5 horas, respectivamente.

Os tempos de nitretação utilizados, embora sejam capazes de aumentar a espessura de camada bem como sua dureza superficial significativamente, não ocasionaram mudança significativa no que tange as tensões residuais. Percebe-se um incremento médio de 61 MPa quando se aumenta os tempos de nitretação de 2,5 horas para 5 horas.

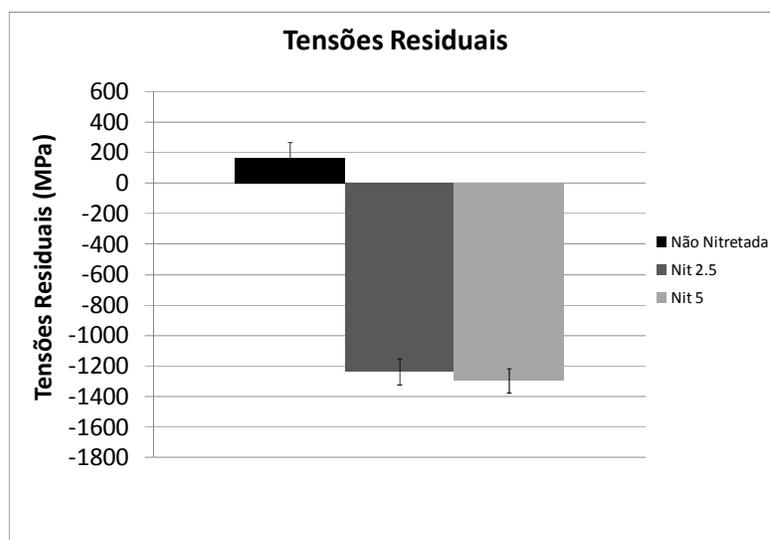


Figura 54 - Tensões residuais medidas para amostras não revestidas.

Na Figura 55 são apresentados os valores de tensões residuais medidas neste estudo. As medições foram realizadas coletando informações em profundidades de até aproximadamente $6\mu\text{m}$ para todas as amostras, inclusive amostras revestidas, onde a maior contribuição dos valores medidos de tensões residuais é devida aos substratos e não aos revestimentos (espessura máxima de aproximadamente $2\mu\text{m}$).

Amostras não nitretadas e revestidas apresentaram baixas tensões compressivas na superfície, embora se note uma inversão de tensões compressivas para trativas nestas amostras, esta diferença não é muito significativa devido à dispersão nos valores medidos. Desta forma, pode-se afirmar que não há alterações

significativas no estado de tensões da superfície do substrato quando comparadas amostras apenas revestidas com amostras não revestidas.

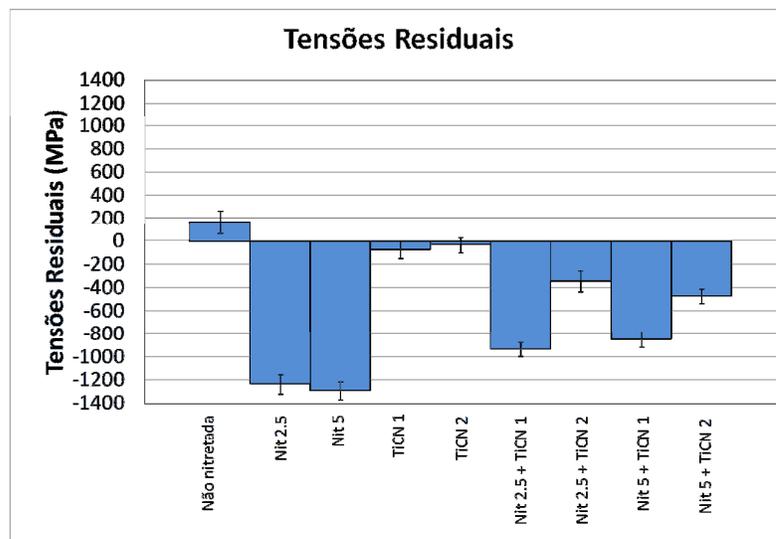


Figura 55 - Tensões residuais medidas para todas as amostras estudadas.

Na análise de tensões residuais para amostras nitretadas e posteriormente revestidas, notou-se que quando se fez uso do revestimento TiCN 1, o qual foi aplicado com temperatura máxima de processo de aproximadamente 400°C, notou-se redução das tensões de 892 MPa e de 822 MPa para amostras nitretadas com 2,5 e 5 horas respectivamente. Já a aplicação do filme fino TiCN 2, o qual se aplica com tempos e temperaturas superiores comparado com o TiCN 1, houve redução na média dos valores de tensões residuais encontrados, que foram de 298 MPa e de 441 MPa para amostras nitretadas com 2,5 e 5 horas respectivamente.

A aplicação de revestimento de menor espessura de camada – TiCN1 (o qual é realizado com tempos menores) modifica o estado de tensões compressivas de maneira menos significativa do que quando se utiliza o revestimento TiCN2. Já o revestimento TiCN2 promove uma redução mais acentuada das tensões residuais compressivas. A temperatura mais elevada durante o processo de deposição (450°C) quando comparado com o TiCN1 (400°C), associado ao maior tempo de exposição do substrato na etapas de deposição e pulverização, gera um alívio de tensões mais acentuado na camada nitretada.

Redução de tensões residuais em camadas nitretadas após deposição também foram observadas por Spute (2014), que relata que esta redução não pode ser atribuída a um único fator, pois vários parâmetros afetam a indução e a relaxação de tensões residuais nos sistemas dúplex. Um fator, que segundo este autor, seria responsável pela relaxação das tensões residuais na zona de difusão é a temperatura de deposição.

A redução de tensões residuais medidas na superfície da zona de difusão observada neste trabalho possivelmente é causada pelo aumento da temperatura que promoveu a modificação da composição química (dos elementos C e N) da zona de difusão após a deposição dos filmes finos (como será mostrado nos perfis de composição química no Capítulo Discussão Geral), e também pela desestabilização e/ou dissolução dos precipitados presentes nesta camada.

4.10.2 – Perfil de Tensões Residuais em Amostras

Perfis de tensões residuais foram obtidos para todas as condições estudadas e os resultados estão apresentados nos gráficos das Figuras 56 a 59. O valor apresentado no ponto zero de profundidade corresponde à medição de tensões residuais na superfície das amostras, os demais pontos foram medidos após sucessivas remoções de camadas superficiais até uma profundidade máxima de 80 μ m. Em particular para as amostras revestidas, foi feita inicialmente a remoção dos filmes através da decapagem em solução contendo água oxigenada 35% vol. antes das medições, garantindo que fossem obtidos valores de tensões residuais apenas dos substratos.

Com auxílio da Figura 56 pode-se avaliar a variação das tensões residuais em função da profundidade. Mediram-se valores de tensões compressivas de -1292MPa na superfície da amostra nitretada com 5 horas, as quais foram decaindo até atingir valor de 48MPa na profundidade de 80 μ m. Para a amostra nitretada com 2,5 horas a tensão compressiva na superfície foi de -1235 MPa, o perfil segue um comportamento bastante similar à amostra nitretada com 5 horas, até se chegar na profundidade de 80 μ m onde as tensões residuais são idênticas entre as duas amostras.

Levando em consideração o tempo de nitretação é possível avaliar que 5 horas de processo leva a tensões residuais compressivas maiores em comparação com a nitretação por 2,5 horas em toda a extensão da camada.

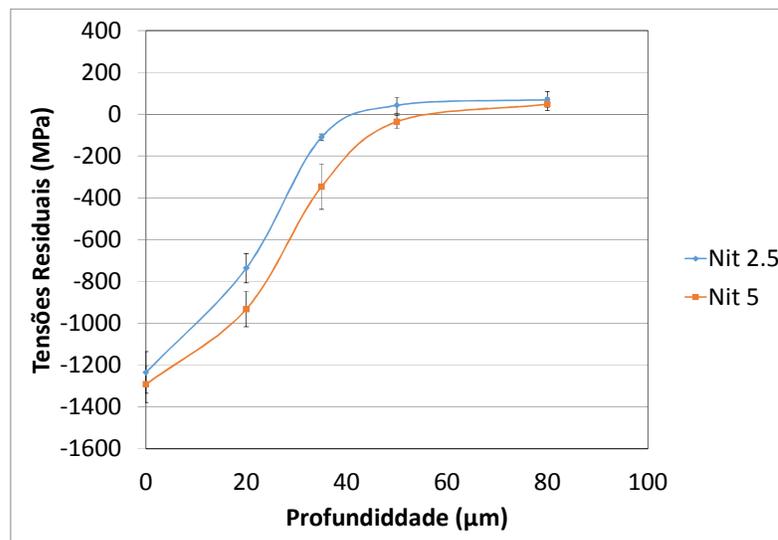


Figura 56 - Tensões residuais para amostras apenas nitretadas.

As tensões compressivas ocorrem devido a maior distorção da rede cristalina da ferrita pela presença de nitrogênio dissolvido e pela formação de nitretos de elementos de liga (Cr, Mo, W e V). O processo de nitretação de maior tempo propiciou maior difusão de nitrogênio, comprovada pelos perfis de composição química e pela maior espessura de camada nitretada (68 μm para 5h e 58μm para 2,5h). Ocorre então, que o percentual de nitrogênio é maior para mesmas profundidades a partir da superfície para amostras nitretadas com 5 horas em comparação com amostras nitretadas com 2,5 horas, favorecendo a distorção da rede e maior tensão residual compressiva nas mesmas profundidades para diferentes processos.

Na Figura 57 são apresentados os perfis de tensões residuais para amostras somente revestidas e para a amostra não nitretada. Observa-se um comportamento muito parecido das curvas, não havendo diferenças significativas de tensões residuais ao longo da mesma, exceto no ponto medido na superfície, onde as tensões residuais da amostra não revestida apresenta valor de 167MPa contra tensões residuais levemente compressivas na superfície (-75MPa e -35MPa para TiCN 1 e TiCN 2, respectivamente).

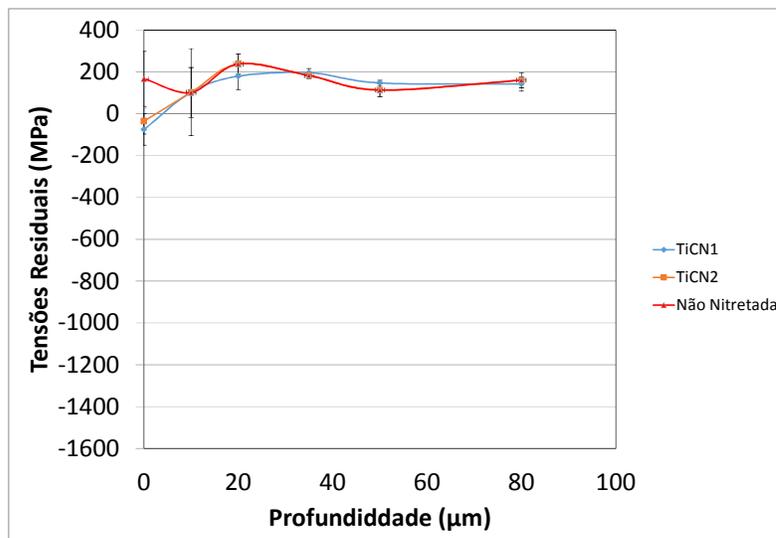


Figura 57 - Tensões residuais para amostras não nitretadas e revestidas.

Na Figura 58 há os perfis de tensões residuais para amostras nitretadas com 2,5 horas e revestidas com TiCN 1 e TiCN 2. A aplicação do revestimento TiCN 1 resultou em uma alteração do perfil de tensões residuais quando comparado com o perfil do substrato somente nitretado com 2,5 horas. Próximo da superfície há uma redução das tensões residuais compressivas para -937MPa e na profundidade de 80μm as tensões residuais ainda são compressivas e tem valor médio de -115MPa. Outra observação importante é que claramente o revestimento TiCN 2, aplicado em temperatura superior e por tempos maiores (450°C e 54 minutos) quando comparado como TiCN 1 (400°C e 38 minutos) gerou maior relaxação das tensões residuais e modificação do perfil de tensões residuais. Para o TiCN 2 as tensões residuais na superfície são menos compressivas (-343MPa) chegando a um valor máximo compressivo de (-568MPa) a 10μm de distância da superfície.

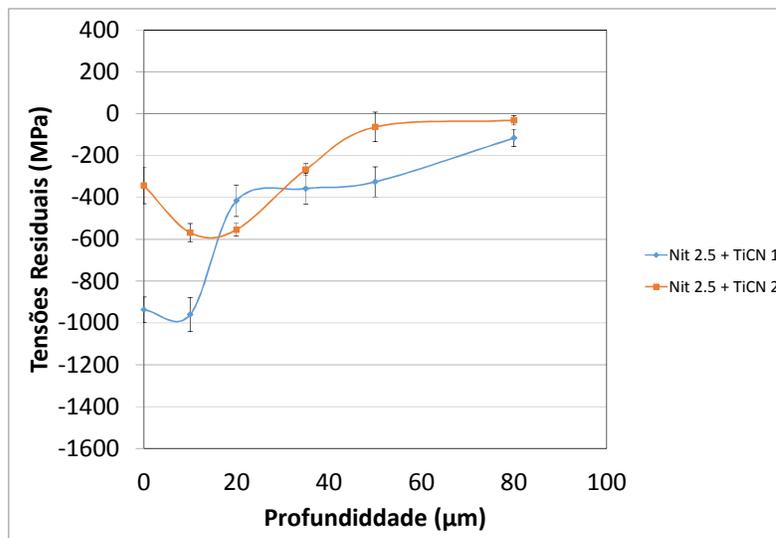


Figura 58 - Tensões residuais para amostras nitretadas com 2,5 horas e revestidas.

Na Figura 59 abaixo se observam os perfis de tensões residuais para amostras nitretadas com 5 horas e revestidas com TiCN 1 e TiCN 2. A aplicação destes revestimento também altera de forma bastante significativa o perfil de tensões residuais quando comparado aos perfil de uma amostra somente nitretada por 5 horas. O revestimento TiCN 1 gera menor relaxação das tensões na camada nitretada quando comparado com o revestimento TiCN 2. A maior tensão compressiva neste substrato encontra-se a 10μm de profundidade (-1403MPa) e vai sendo reduzida até atingir (-60MPa) a 80μm. No revestimento TiCN 2 a maior tensão compressiva foi medida na superfície e tem valor de -470MPa a sua redução não é tão acentuada (menor inclinação da curva do perfil) até se atingir a profundidade de 80μm.

A modificação dos perfis de tensões residuais das camadas nitretadas, após a aplicação dos revestimentos, é devida a mudança no perfil de composição química dos elementos N e C, que difundem em direção ao núcleo do substrato. Não é esperada a dissolução dos nitretos de ferro precipitados γ' (Fe_4N) na zona de difusão nas temperaturas de deposição (400 e 450°C), pois estes são estáveis até 680°C. Juntamente com os nitretos, carbonetos e carbonitretos precipitados de elementos de liga contidos no aço (Cr, Mo e V) que certamente não são solúveis nas temperaturas de deposição.

Desta forma pode ser atribuída a alteração nos perfis de tensões residuais o novo ciclo térmico introduzido ao substrato pelo processo de deposição, que

possibilita a difusão dos elementos C e N, alterando sua concentração ao longo da camada nitretada e conseqüentemente alterando as distorções presentes no reticulado cristalino do ferro.

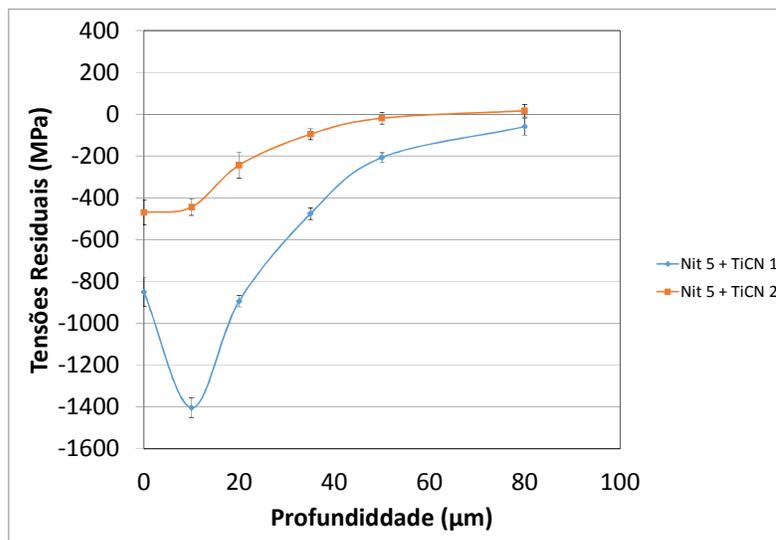


Figura 59 - Tensões residuais para amostras nitretadas com 5 horas e revestidas.

4.11 Esfera-sobre-disco

4.11.1 Coeficiente de Atrito

Foram determinados os coeficientes de atrito e de desgaste para quatro condições superficiais de amostras: somente polidas, nitretadas, somente revestidas e com tratamento dúplex.

Após a realização do ensaio, foram obtidas curvas de coeficiente de atrito *versus* distância linear percorrida no ensaio. Para cada condição estudada foram realizadas 3 repetições com trilhas de raio 11 mm, 9 mm e 7 mm.

Uma primeira observação que pode ser feita é a excelente repetibilidade encontrada entre os valores de coeficiente de atrito obtidos para a mesma amostra (exemplo Figuras 60 a 62), demonstrando uma homogeneidade dos tratamentos aplicados nos corpos de prova. Desta forma, neste capítulo serão apresentadas comparações relevantes encontradas para os diferentes tratamentos somente para as trilhas de raio 11 mm. Sendo que as demais curvas podem ser vistas no Anexo I.

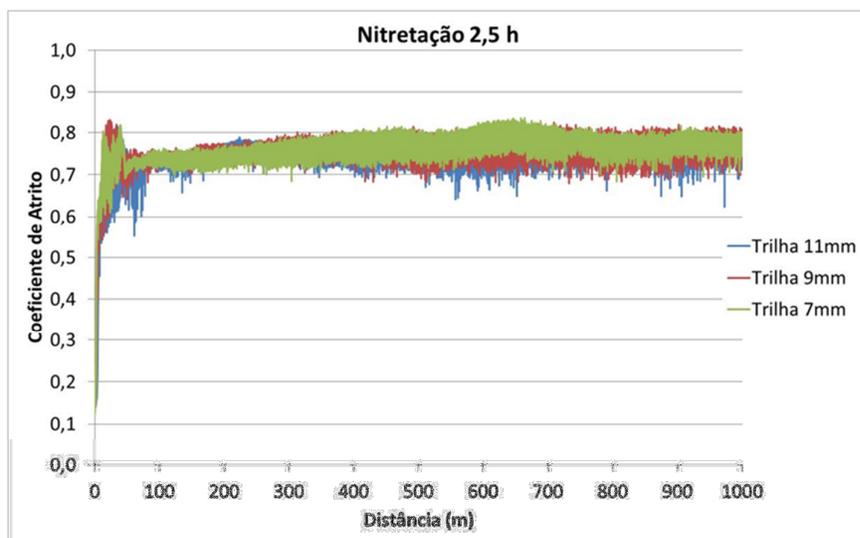


Figura 60 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para a amostra nitretada por 2,5 horas.

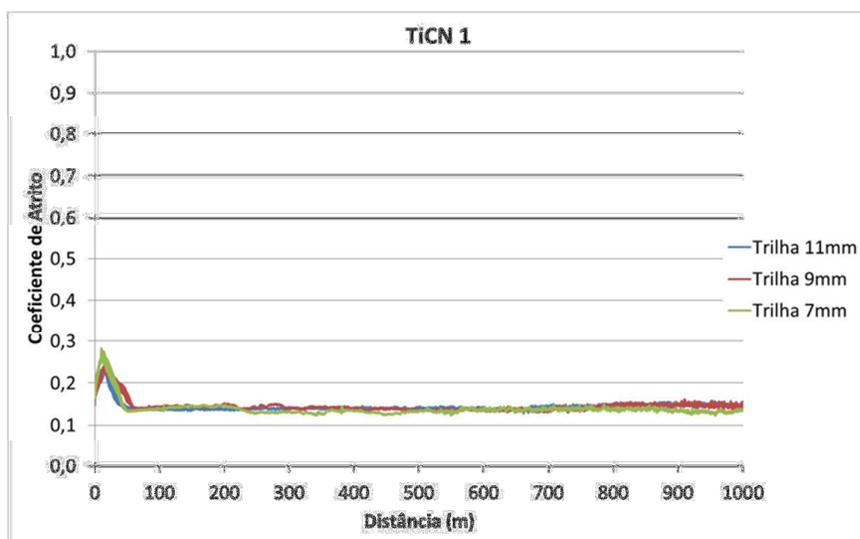


Figura 61 - Curva obtida no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para a amostra revestida com TiCN 1.

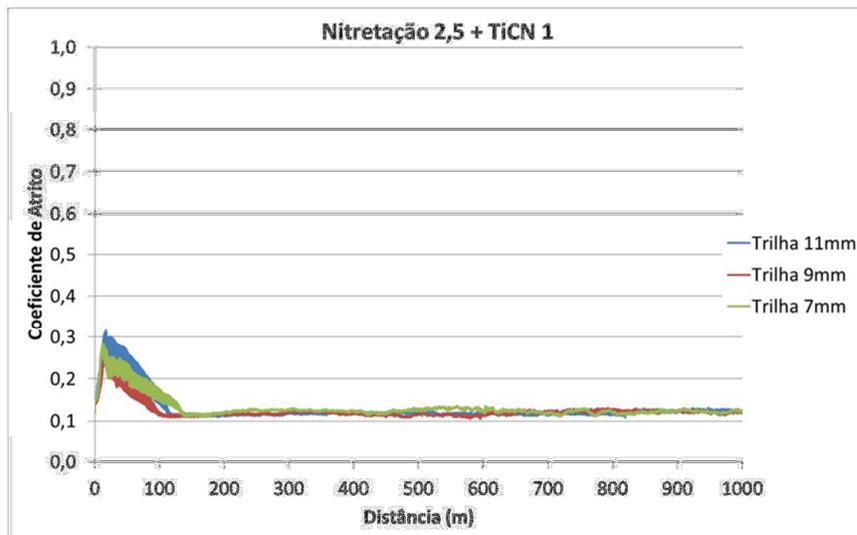


Figura 62 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para a amostra Nit 2,5 + TiCN 1.

A aplicação do tratamento de nitretação sem revestimento, tanto para 2,5 horas como para 5 horas, de uma forma geral durante todo o comprimento deslizado, apresenta um pequeno benefício em termos de redução do coeficiente de atrito quando comparado com uma amostra somente polida, como pode ser observado Figura 63. Também na fase inicial do ensaio, nas distâncias de até aproximadamente 300m de deslizamento, observam-se menores coeficientes de atrito quando aplicada a nitretação em comparação com a amostra não nitretada, sendo este levemente menor quando se utilizada 5 horas de nitretação em comparação com o processo de nitretação de 2,5h.

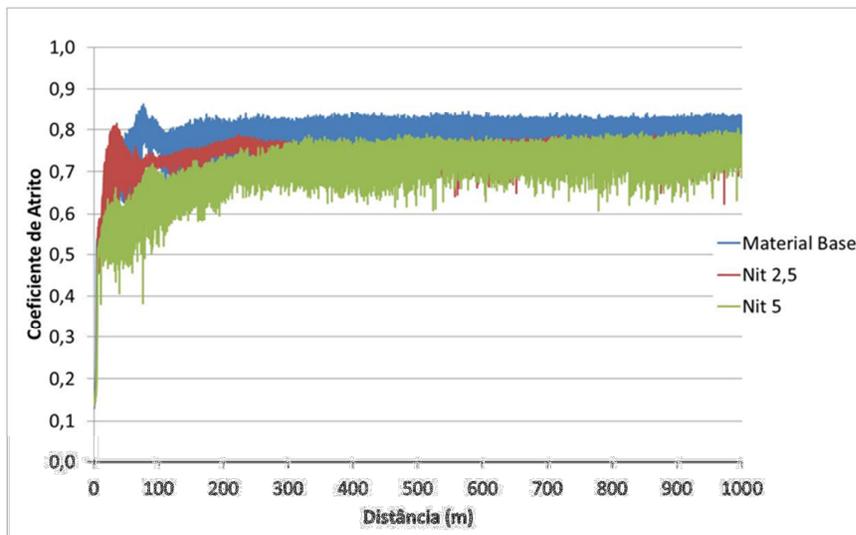


Figura 63 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras nitretadas e não nitretadas.

Na Figura 64 são apresentadas as curvas do ensaio esfera sobre disco para amostras somente revestidas com os diferentes filmes finos e não revestidas. Primeiramente, nota-se significativa redução do coeficiente de atrito quando se utiliza o revestimento. Entretanto, há uma perda considerável em termos de efeito *running-in* quando se aumenta a espessura de camada de revestimento, para a espessura maior de revestimento este benefício só é alcançado com aproximadamente 250m de deslizamento, enquanto que para o filme fino de menor espessura se consegue já com 50m deslizados. Outro benefício importante encontrado para o revestimento TiCN 1 é o máximo valor de coeficiente de atrito, o qual foi de 0,24, enquanto que para o filme TiCN 2 foi de 0,50.

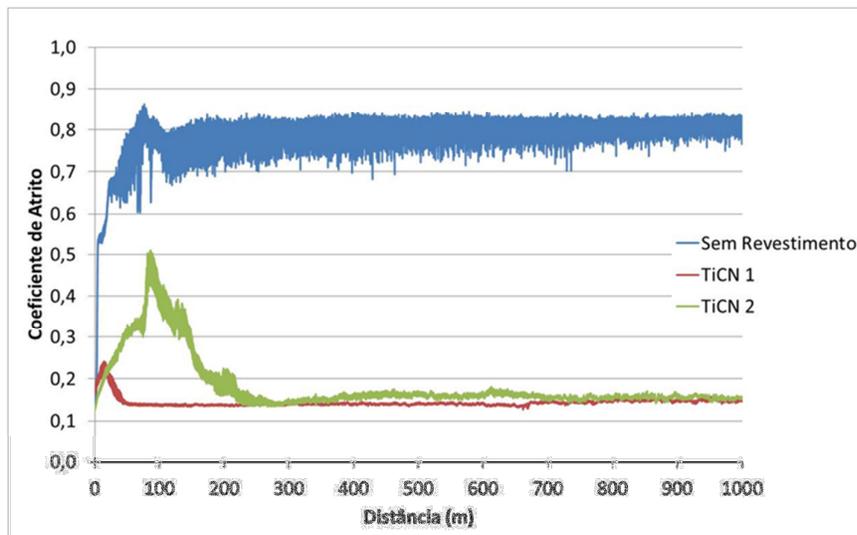


Figura 64 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras revestidas e não revestidas.

Demonstrado o benefício causado pela aplicação de diferentes espessuras de camadas do revestimento TiCN, a partir de agora será avaliada a influência das diferentes camadas nitretadas combinadas com diferentes espessuras de camadas de revestimentos. A primeira comparação a ser realizada é o efeito da nitretação para o filme TiCN 1 (menor espessura de camada).

Da mesma forma que para amostras não nitretadas, quando se aplica o revestimento TiCN 1 sobre amostras nitretadas, é possível encontrar baixo coeficiente de atrito como se verifica na Figura 65. A utilização da nitretação piora levemente o efeito *running-in* fazendo com que o menor coeficiente de atrito atingido durante o ensaio seja alcançado para distâncias percorridas maiores quando comparado com a amostra somente revestida. Já o coeficiente de atrito médio a partir de 150m de deslizamento, quando já se apresenta de forma mais estável, é levemente reduzido quando se utiliza a nitretação tanto para 2,5 horas (coeficiente de atrito de 0,11) quanto para 5 horas (coeficiente de atrito de 0,12) comparado com a superfície apenas revestida que tem coeficiente de atrito de 0,14.

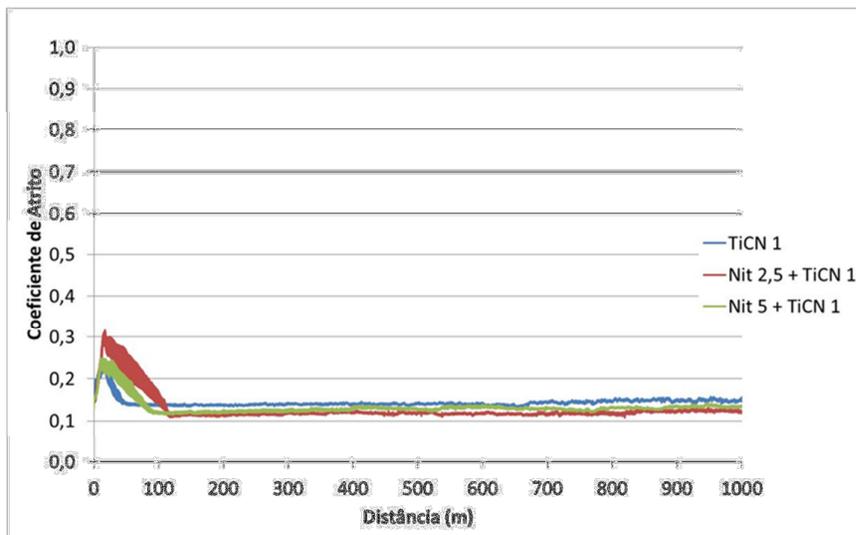


Figura 65 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras revestidas com o filme TiCN 1.

O comportamento das curvas de coeficiente de atrito *versus* distância percorrida para revestimento TiCN 2 é modificado quando se aplica nitretação ao substrato (Figura 66). Nota-se claramente que a utilização da nitretação gerou maiores coeficientes de atrito durante os primeiros instantes de deslizamento, sendo o pior caso o da amostra Nit 5 + TiCN 2, chegando a coeficientes de atrito de até 0,64. Depois de estabilizado o coeficiente de atrito, a amostra que apresentou menor coeficiente de atrito foi a que não foi nitretada previamente a aplicação do revestimento.

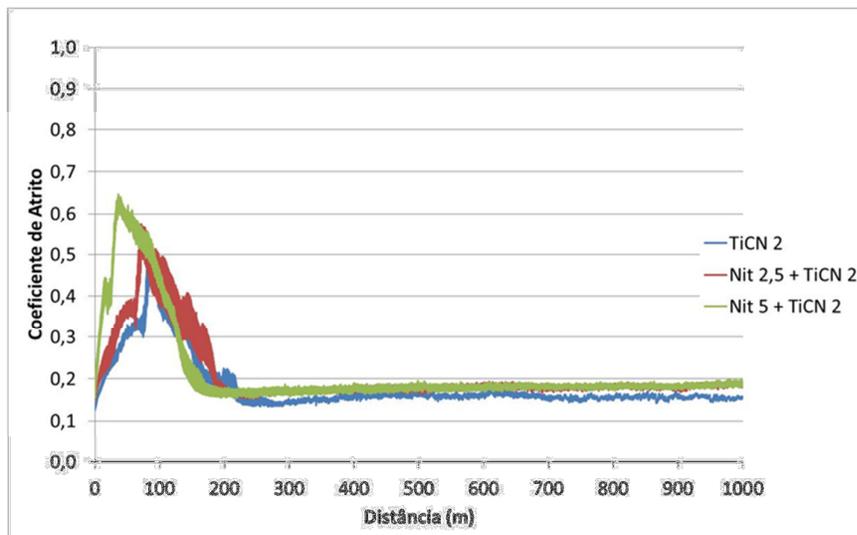


Figura 66 - Curvas obtidas no ensaio esfera sobre disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostras revestidas TiCN 2.

4.11.2 Coeficiente de Desgaste

Na Figura 67 é apresentado o gráfico dos coeficientes de desgaste medidos para todas as condições estudadas.

Observa-se claramente o benefício gerado, em termos de resistência ao desgaste em condições de deslizamento, para amostras nitretadas em comparação com amostras sem qualquer tratamento superficial. Também se verifica que ocorreu um desgaste levemente mais acentuado para a amostra nitretada com tempo de 5 horas em comparação a amostra que teve tempo de nitretação menor.

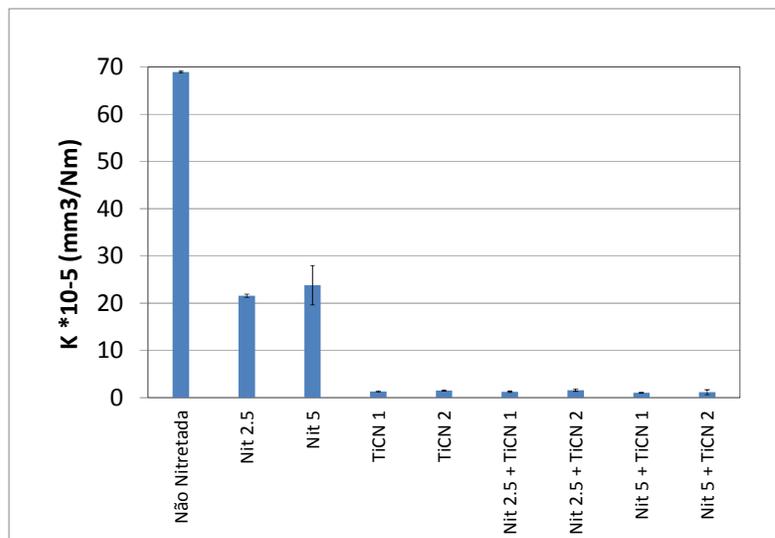


Figura 67 - Coeficiente de desgaste k para todas as condições superficiais estudadas.

Devido à redução bastante significativa no coeficiente de desgaste para amostras revestidas, separaram-se os resultados das mesmas, para melhor visualização, na Figura 68 abaixo.

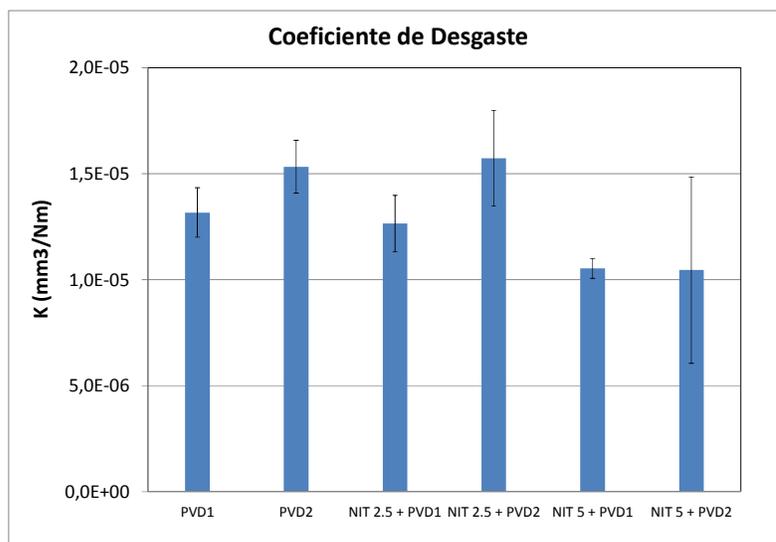


Figura 68 - Coeficiente de desgaste k para amostras revestidas.

A utilização dos diferentes revestimentos gerou coeficientes de desgaste distintos. O revestimento de maior espessura apresenta coeficiente de desgaste

mais acentuado para todas as condições prévias de substrato (não nitretado, nitretado com 2,5 horas e nitretado com 5 horas).

Na amostra revestida com TiCN 2, com auxílio do gráfico da Figura 69, pode-se observar que a introdução da nitretação, com 2,5 horas gera redução do coeficiente de desgaste e quando o substrato é nitretado com 5 horas há uma redução ainda maior deste coeficiente. Já para o Revestimento TiCN 1 o benefício de redução deste coeficiente só pôde ser visto para o processo de nitretação de 5 horas previamente aplicado ao substrato.

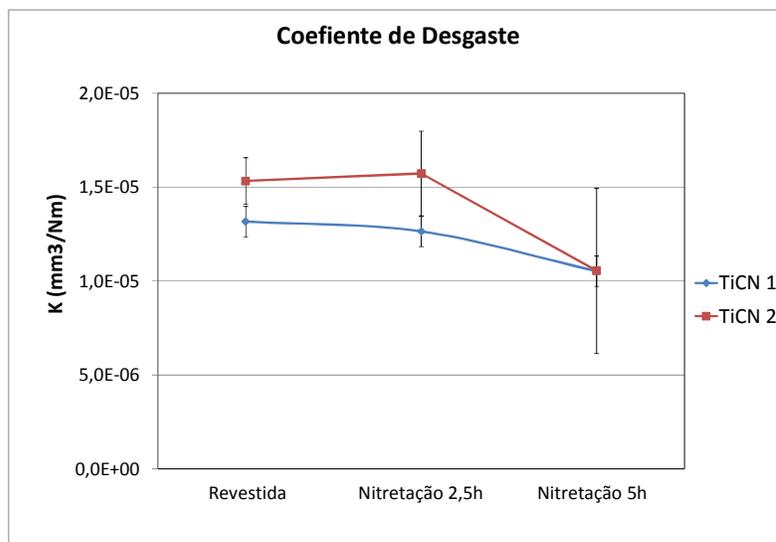


Figura 69 - Coeficiente de desgaste k comprando-se os diferentes revestimentos aplicados.

4.11.3 Observação das Trilhas de Desgaste

As Figura 70a, b e c são imagens obtidas em microscópio ótico da superfície das trilhas formadas após realização do ensaio de desgaste. A direção de deslizamento da esfera sobre as amostras é de cima para baixo para todas as imagens apresentadas.

O aspecto da superfície das amostras nitretadas tanto em 2,5 quanto em 5 horas é bastante similar, observa-se rugosidade acentuada, riscos e deformação plástica do material base. Pode-se dizer que há uma leve redução da quantidade de material deformado plasticamente na superfície da amostra nitretada com 5 horas em comparação com a nitretada com 2,5 horas.



Figura 70 - Trilhas de desgaste. Da esquerda para direita: (a) amostra não nitretada, (b) amostra nitretada com 2,5h e (c) amostra nitretada com 5h.

Na Figura 71a e b abaixo pode-se visualizar o aspecto das trilhas formadas nas amostras somente revestidas. Observa-se na região central das trilhas uma coloração mais amarelada (característica do TiN) evidenciando que a camada mais superficial (TiCN) foi desgastada parcialmente. Para a amostra TiCN 1 a região de cor mais amarelada é menos exposta do que a amostra TiCN 2, indicando menor desgaste para o primeiro filme. Também é possível observar que a trilha gerada sobre o filme TiCN 2 é mais larga e profunda dado mais evidências de que o desgaste foi mais acentuado para este revestimento quando comparado com o TiCN 1.

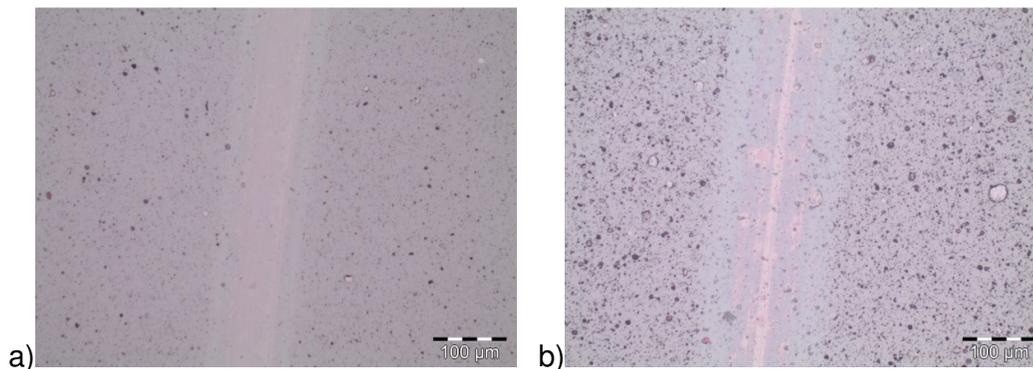


Figura 71 - Trilhas de desgaste. Na imagem à esquerda (a) TiCN1 e na imagem à direita (b) TiCN 2

Nas Figura 72a e b, e Figura 73a e b o mesmo efeito de remoção da camada mais superficial de revestimento é observado, ou seja, mais acentuado para o revestimento TiCN 2 do que para o revestimento TiCN1, mesmo para o substrato nitretado com 2,5h ou 5h.

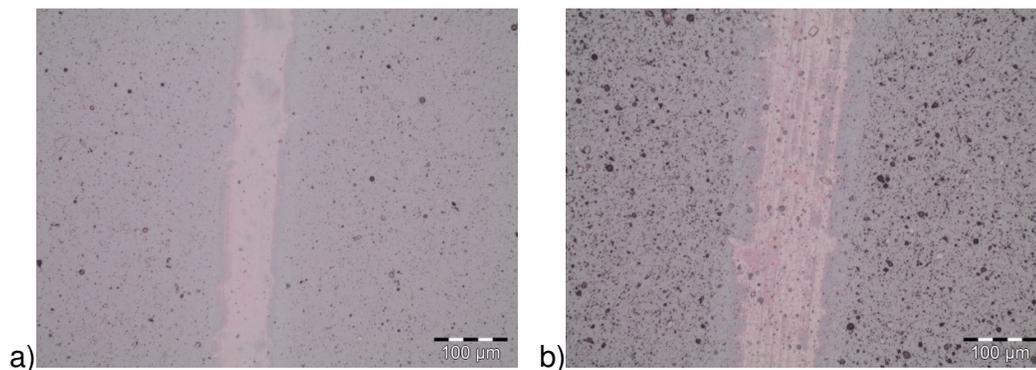


Figura 72 - Trilhas de desgaste. Na imagem à esquerda Nit 2,5h + TiCN1 e na imagem à direita Nit 2,5h + TiCN2

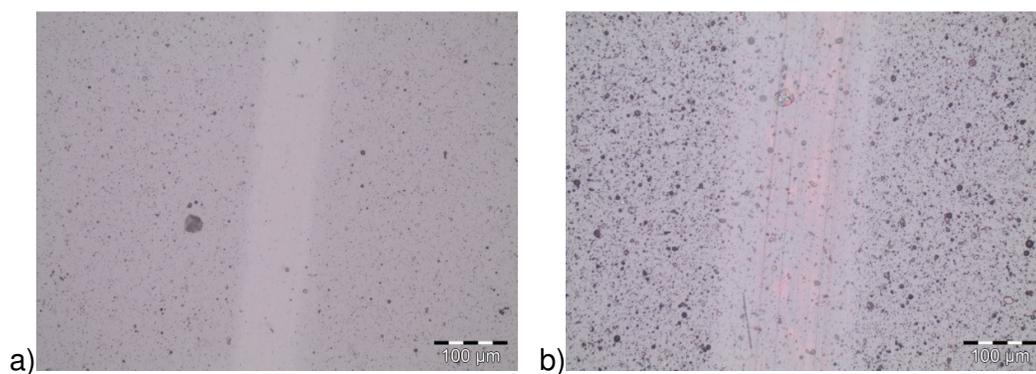


Figura 73 - Trilhas de desgaste. Na imagem à esquerda Nit 5h + TiCN1 e na imagem à direita Nit 5h + TiCN2

4. 12 Caracterização dos Pinos

Neste subcapítulo será apresentada toda caracterização metalúrgica feita para os pinos, que posteriormente foram submetidos ao ensaio DST. As análises realizadas foram de metalografia para verificação da formação da camada nitretada, rugosidade, profundidade de camada nitretada e tensões residuais do substrato.

4.12.1 Microestrutura

As Figuras 74 e 75 apresentam as micrografias revelando a microestrutura da camada de difusão produzida para os pinos nitretados com 2,5 e 5 horas de tratamento, respectivamente. A zona de difusão é identificada pela região mais escurecida (identificada nas figuras) a qual é seletivamente atacada pelo reagente nital. Como era esperado, a camada de difusão de maior espessura foi produzida para o tempo de 5 horas de nitretação.

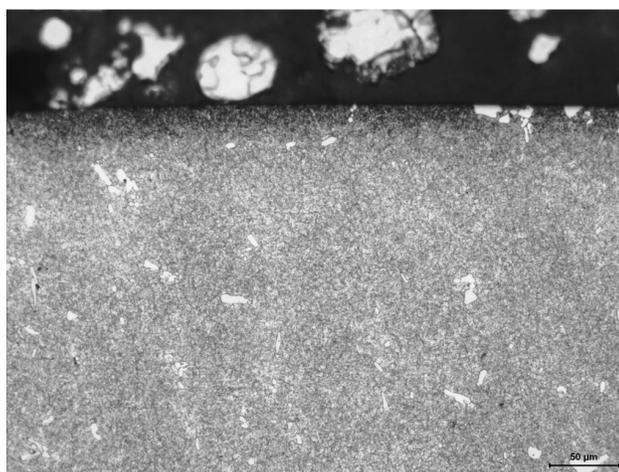


Figura 74 - Micrografia revelando presença de zona de difusão no pino nitretado a plasma com 2,5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 200x

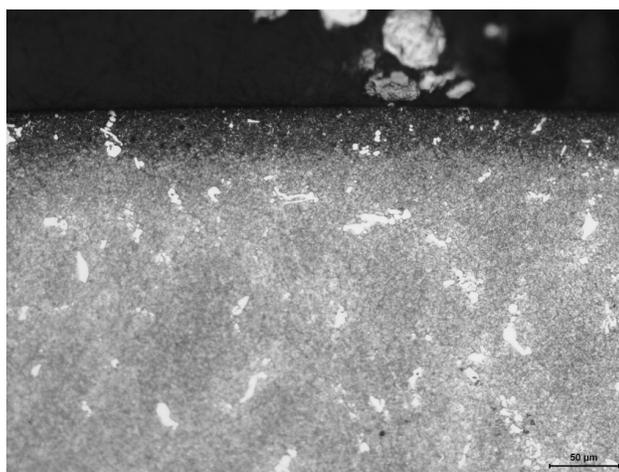


Figura 75 - Micrografia revelando presença de zona de difusão no pino nitretado a plasma com 5 horas. Ataque: nital 2%. Aumento: 200x

4.12.2 Rugosidade

A rugosidade superficial foi medida para as diferentes condições de pinos produzidos e é apresentada nas Figuras 76 e 77 para os parâmetros Ra e Rz. À medida que se aumenta o tempo de nitretação também se aumenta a rugosidade do substrato.

A aplicação dos revestimentos também modifica a rugosidade da superfície polida, quanto maior a espessura do revestimento aplicado maior foi a rugosidade medida tanto para o parâmetro Ra quanto Rz.

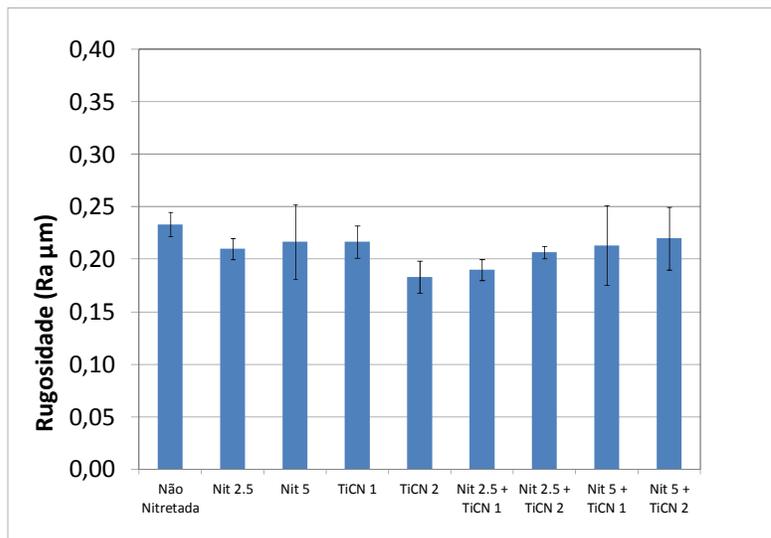


Figura 76 - Gráfico de rugosidade Ra para todos os pinos produzidos.

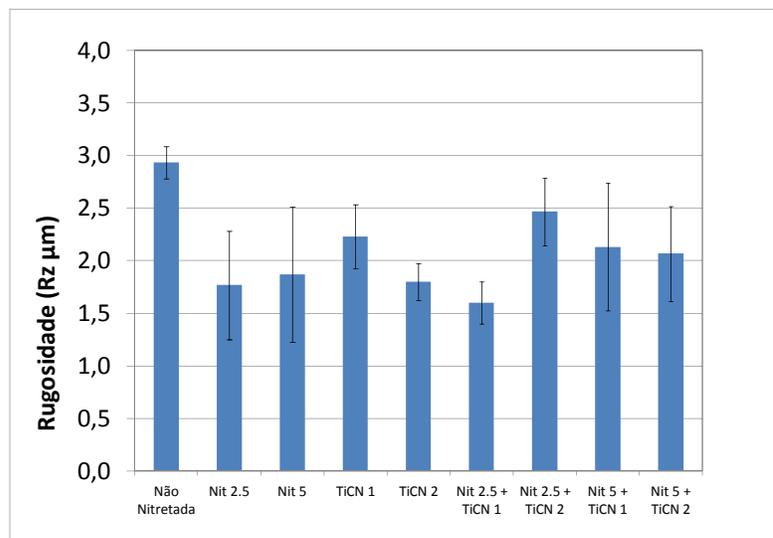


Figura 77 - Gráfico de rugosidade Rz para todos os pinos produzidos.

4.12.3 Profundidade de Camada Nitretada

Diferentemente das amostras, a profundidade de camada nitretada para os pinos foi determinada apenas utilizando as micrografias das Figuras 74 e 75, e com auxílio de *software* analisador de imagens. Como já mencionado, para as amostras as profundidades medidas através do perfil de microdureza foi de $58\mu\text{m}$ para 2,5 horas de nitretação e $68\mu\text{m}$ para 5 horas. E para os pinos encontraram-se valores de aproximadamente $25\mu\text{m}$ e $55\mu\text{m}$ para os tempos de processo de 2,5 e 5 horas, respectivamente.

4.12.4 Tensões Residuais

Os resultados de tensões residuais apresentados na Figura 78 foram obtidos a partir de medições realizadas ao longo da superfície na região de diâmetro menor dos pinos (área útil a ser testada no ensaio DST). No total foram realizadas 20 medições em cada pino, sendo 10 medidas realizadas na direção $\phi=0^\circ$ (direção axial do pino) e outras 10 na direção $\phi=90^\circ$.

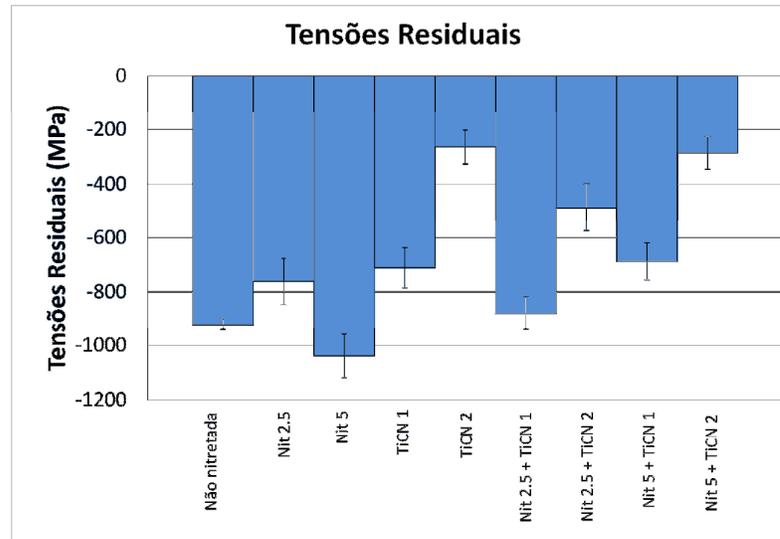


Figura 78 - Tensões residuais medidas para todos os pinos estudados.

Tensões residuais compressivas foram medidas para todas as condições de superfície produzidas nos pinos. Verifica-se que o pino sem tratamento superficial apresenta tensões residuais médias de -922MPa, e após a realização de um tratamento de nitretação com tempo de 2,5h há uma redução das tensões residuais em módulo, embora ainda compressivas. Quando o tratamento aplicado foi de 5h, as tensões residuais encontradas voltam a aumentar em módulo e chegam a -1039MPa.

Pinos apenas revestidos, com TiCN1 ou TiCN2, apresentam redução das tensões residuais compressivas em comparação com a amostra sem tratamento, -711MPa e -265Mpa, respectivamente.

Fica evidente o efeito dos parâmetros do processo de deposição na redução das tensões residuais. Toda vez que foi aplicado o revestimento TiCN2, mesmo quando os substratos estavam previamente nitretados, as tensões medidas foram menores, em módulo, quando comparado com o revestimento TiCN1. Esse efeito que causou alívio de tensões se origina nos maiores tempos e temperaturas que os pinos foram expostos durante a aplicação do revestimento TiCN 2 em comparação ao TiCN 1.

Comparando-se os valores de tensões residuais entre pinos e amostras é possível avaliar que os pinos, de uma forma geral, possuem tensões residuais compressivas mais elevadas. Isto se deve aos diferentes processamentos

mecânicos utilizados para obtenção das superfícies a serem tratadas. O processamento para fabricação das amostras teve a seguinte sequência: faceamento, retífica e lixamento; enquanto que os pinos passaram por torneamento, retífica e lixamento com granulometria de lixas diferentes da granulometria utilizada para os pinos, conforme apontado no capítulo Procedimento Experimental.

4.13 Ensaio DST

Com o objetivo de se avaliar o comportamento dos filmes finos desenvolvidos em aplicações de conformação de chapas, estes foram testados no ensaio de DST (Dobramento sob Tensão), nas condições com e sem utilização de lubrificante para os testes.

Inicialmente foi feita caracterização microestrutural em uma seção transversal da chapa do aço inoxidável AISI 304 utilizada nos ensaios de dobramento sob tensão. A microestrutura encontrada é típica de um aço inoxidável austenítico conforme observado na Figura 79 abaixo. A dureza também foi medida e o valor médio encontrado foi de 313HV_{0,5}.

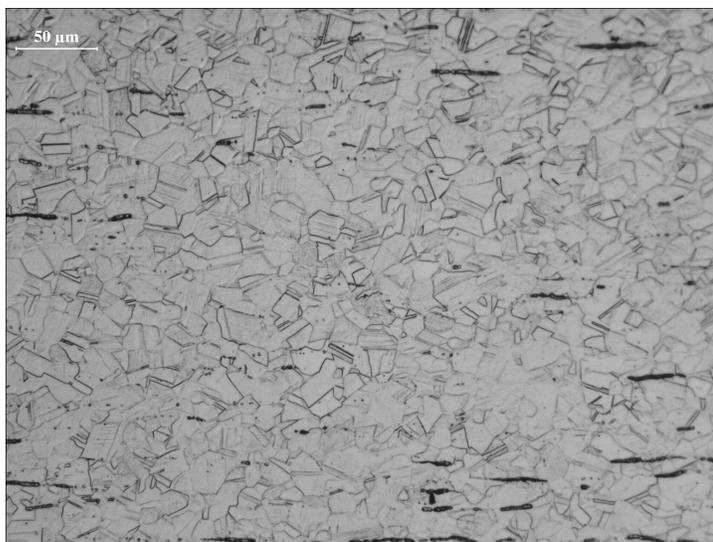


Figura 79 - Microestrutura encruada da chapa de aço inoxidável austenítico AISI 304 utilizado no ensaio de DST.

Na Figura 80 são mostradas as três curvas de torque obtidas no ensaio DST para uma amostra polida e utilizando o pino sem lubrificante para deslizamento e dobramento de três diferentes chapas de aço.

Nesta seção serão mostrados apenas os resultados médios dos torques e obtidos para todas as condições estudadas. O valor médio foi calculado através da seleção dos últimos seis segundos de ensaio, ou seja, o período em que há considerável estabilização do torque medido.

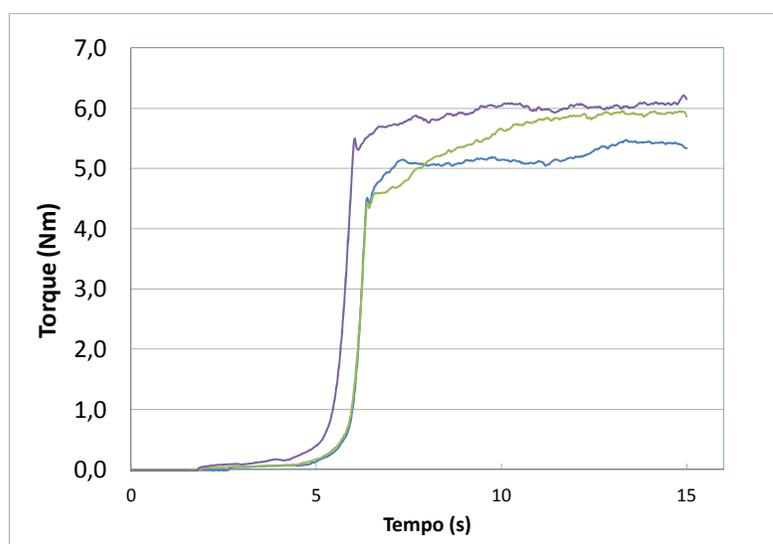


Figura 80 - Torque medido no ensaio DST para uma amostra polida sem qualquer tratamento superficial.

Na Figura 81 é mostrada a superfície de contato da chapa com o pino após dobramento, bem como um exemplo de como a superfície do pino se apresenta após o ensaio (pino polido e sem lubrificantes).

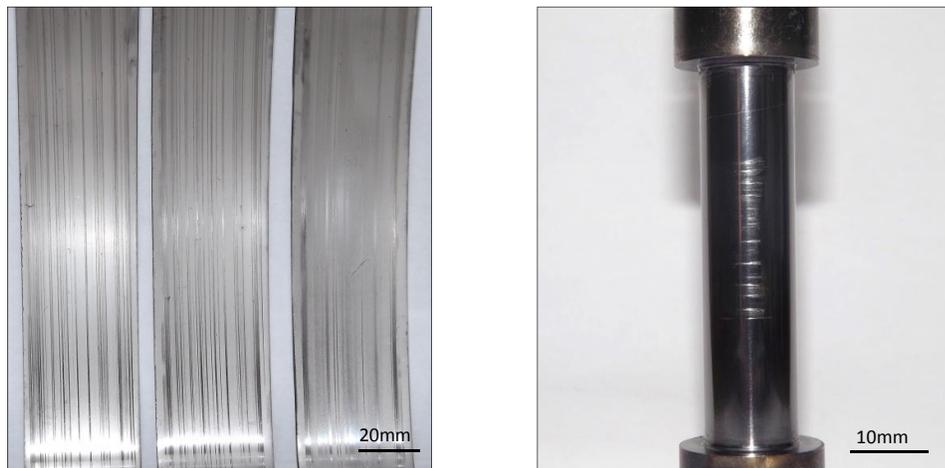


Figura 81 - Superfície das chapas à esquerda e pino após ensaio de dobramento sob tensão à direita.

Na Figura 82 são mostrados os valores médios de torque medidos para todos os ensaios realizados sem lubrificante. Percebe-se claramente que o maior torque encontrado foi de 5,5Nm para o pino não nitretado, o qual também apresentou o maior desvio padrão demonstrando uma grande variação dos valores em torno da média, justificando o torque não estável ao longo do processo de dobramento e deslizamento das chapas.

A utilização de nitretação, em destaque a nitretação com menor tempo de duração, se mostra benéfica no que tange a redução de torque para o processo de conformação das chapas em estudo, chegando ao valor médio de 4,2 Nm para o processo de nitretação de 2,5 horas.

De uma forma geral, os revestimentos aplicados, individualmente ou quando da nitretação prévia do substrato, não foram capazes de reduzir o torque em comparação com um pino não nitretado ou nitretado para os ensaios de dobramento a seco.

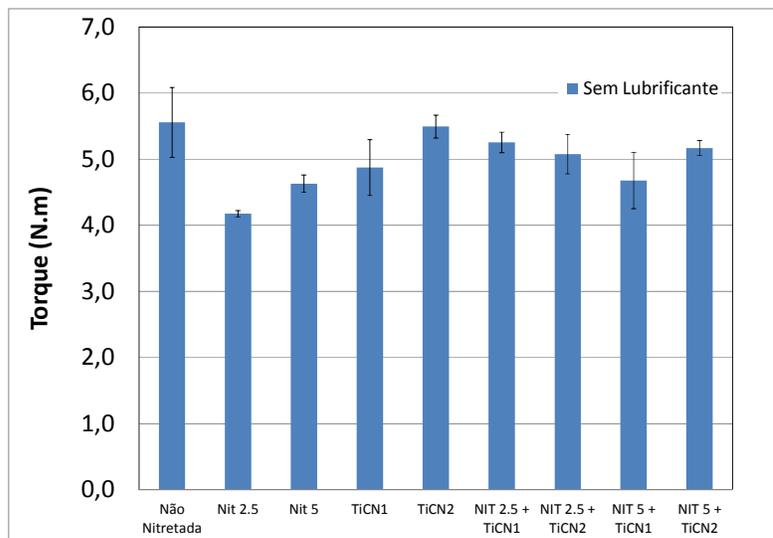


Figura 82 - Torque medido para ensaio DST sem a utilização de lubrificante.

Quando se faz uso do lubrificante, a redução no torque de uma forma geral é bastante significativa em comparação com os ensaios realizados sem lubrificante, como pode ser observado na Figura 83.

Os processos de nitretação pioram o torque significativamente em comparação com o pino polido (não nitretado) quando foi feito o ensaio com lubrificante. O pino polido apresenta torque de 1,24 Nm, enquanto que um pino nitretado com 2,5 horas apresentou torque de 1,49Nm e o nitretado com 5 horas resultou em torque de 2,07Nm, este último apresentou acréscimo de 68% em relação ao pino não nitretado.

É possível verificar que os melhores resultados em termos de torque medido são para os pinos revestidos com o filme de menor espessura, e que os processos de nitretação não influenciam significativamente estes valores. Foi possível reduzir em cerca de 50% o torque para o revestimento TiCN1 em comparação com o revestimento TiCN2. Este último também não foi capaz de gerar efeito benéfico significativo de redução de torque quando comparado com os substratos apenas nitretados.

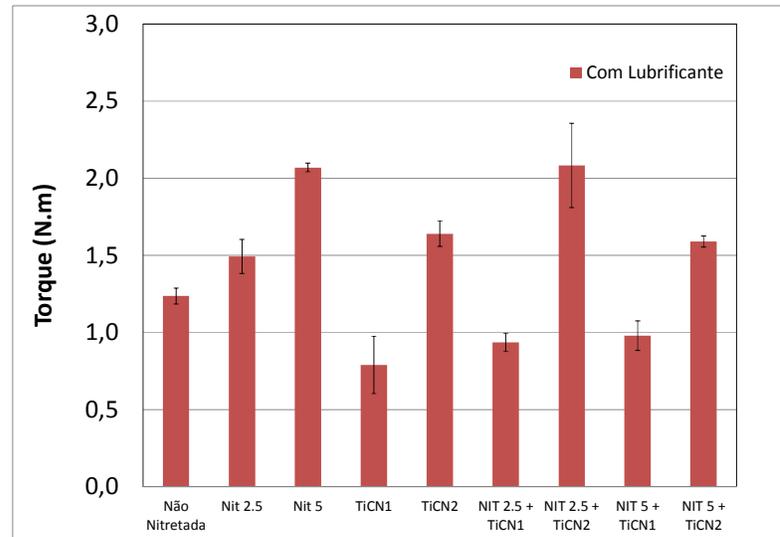


Figura 83 - Torque medido para ensaio DST com a utilização de lubrificante.

5 Discussão Geral

Neste capítulo serão discutidos a influência dos diferentes tratamentos superficiais aplicados sobre as amostras no que tange as modificações de perfil de composição química que ocorrem na camada nitretada pela aplicação dos revestimentos, a influência dos diferentes substratos gerados em relação à adesão dos revestimentos, medições de coeficientes de atrito e a relação entre dureza e módulo de elasticidade que afeta a resistência ao desgaste dos filmes finos. E por fim, será abordada uma discussão sobre os esforços medidos no ensaio DST para as diversas condições estudadas na conformação de chapas de aço inoxidável AISI 304 e a influência da lubrificação nos resultados dos ensaios.

5.1 Modificação do Perfil de Composição Química do Substratos

5.1.1 Análise de Nitrogênio

Com auxílio dos gráficos apresentados nas Figuras 84 e 85 avaliaram-se as modificações causadas nos perfis de composição química tomando como base de comparação as camadas nitretadas (gráfico mais a esquerda). Buscou-se mostrar nestes gráficos a modificação do percentual atômico dos elementos C e N quando da aplicação dos diferentes revestimentos (TiCN 1 e TiCN 2). Também foram feitas inferências sobre possíveis implicações que estas mudanças encontradas poderiam ocasionar nas propriedades mecânicas dos sistemas dúplex.

Utilizou-se como critério para definir a profundidade de camada nitretada a qual o teor de nitrogênio atômico atinge 0,5%. Partindo-se da camada original nitretada com 2,5 horas e que apresenta profundidade de 32 μ m (Figura 84), observa-se que há um aumento da profundidade da camada nitretada para 43,5 μ m quando se utiliza o processo de revestimento TiCN 1 e também aumento ainda superior para 51 μ m de profundidade quando se aplicou o TiCN 2. Este efeito se dá por conta do tempo e temperatura que a amostra ficou exposta quando foram submetidas aos processos de revestimento. Ocorre um aumento na concentração de nitrogênio na interface revestimento/camada nitretada e o favorecimento da difusão de nitrogênio em direção ao centro da amostra, e este é maior quanto maior é o tempo e temperatura aplicada no processo de revestimento.

O mesmo efeito ocorre para a camada nitretada com 5 horas. Existe um incremento do percentual de nitrogênio atômico que apresenta profundidade de 45 μm , 47 μm e 60 μm para a amostra nitretada, Nit 5 + TiCN1 e Nit 5 + TiCN2, respectivamente (Figura 85).

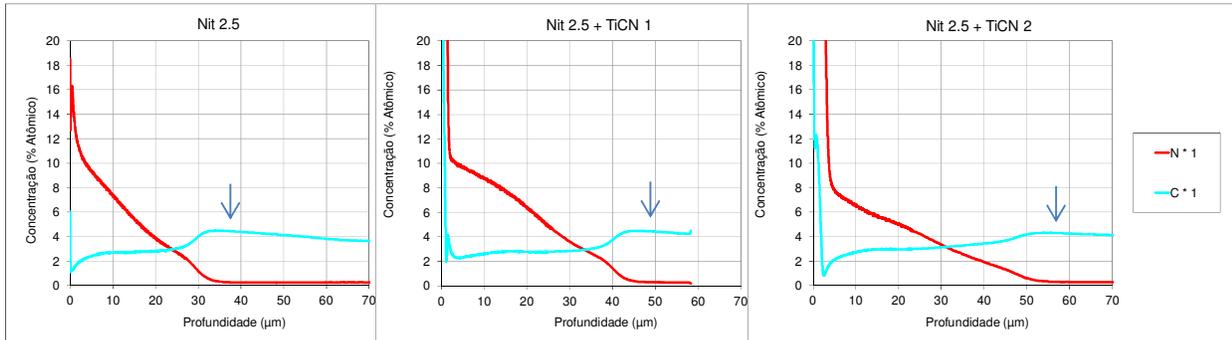


Figura 84 - Perfil de composição química de nitrogênio e carbono de uma amostra nitretada com 2,5 horas e respectivos sistemas dúplex com revestimentos TiCN 1 e TiCN2.

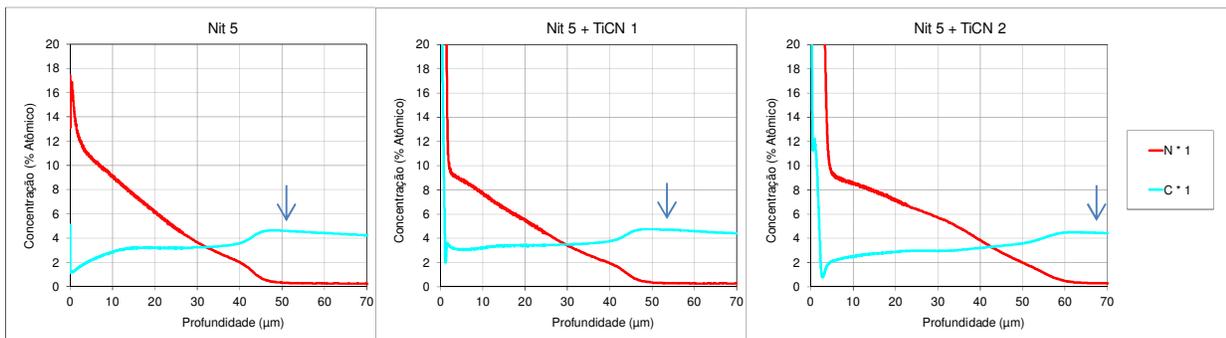


Figura 85 - Perfil de composição química de nitrogênio e carbono de uma amostra nitretada com 5 horas e respectivos sistemas dúplex com revestimentos TiCN 1 e TiCN2.

5.1.2 Análise de Carbono

Também avaliaram-se variações do percentual atômico de carbono em função da profundidade e verificou-se uma redistribuição deste elemento na superfície, que é considerada típica de camadas nitretadas, ou seja, há descarbonetação bem próximo à superfície e o teor de carbono vai variando em função da profundidade. À medida que se vai em direção ao núcleo o teor de carbono vai aumentando até atingir um pico antes de se alcançar ao percentual de carbono original do substrato. Este pico aparece em diferentes profundidades e é

dependente do tipo de processo dúplex aplicado (indicado pela seta nos gráficos das Figuras 84 e 85). Ele ocorre em profundidades maiores quanto maior a temperatura e tempo de processo de revestimento aplicado, tanto para a nitretação realizada com 2,5 horas quanto para de 5 horas. Para a nitretação realizada com 2,5 horas as profundidades em que ocorrem os picos de carbono foram de cerca de 31, 44 e 52 μm para os processos Nit 2,5, Nit 2,5 + TiCN 1 e Nit 2,5 + TiCN 2, respectivamente. E para a nitretação realizada com 5 horas mediu-se profundidades do pico de carbono de aproximadamente 47, 48 e 60 μm para os tratamentos Nit 5, Nit 5 + TiCN 1 e Nit 5 + TiCN 2, respectivamente.

De acordo com Tier (2001), durante a nitretação já ocorre uma redistribuição de carbono do substrato e carbonetos, especialmente os carbonetos de cromo ficam instáveis na camada nitretada. Assim, o nitrogênio substitui o carbono na estrutura dos carbonetos. Conseqüentemente, carbono é liberado e difunde para a superfície e para o núcleo. O carbono que difunde em direção ao núcleo forma esta região enriquecida em carbono abaixo da camada nitretada. Também foi discutido por Rocha (1999), que devido à presença de tensões da camada nitretada, o carbono difunde para regiões livres de concentração de tensão, como por exemplo, a superfície e a frente da camada nitretada. O carbono que difunde para a superfície, vai ser removido por *sputtering* e por reações com o hidrogênio, formando a camada descarbonetada. Durante o processo de revestimento, devido à temperatura e tempo aplicados e também a nova oferta de nitrogênio, ocorre a difusão do carbono em direção ao núcleo e em direção a superfície. À medida que o filme se forma na superfície, funciona como uma barreira difusional para o carbono que migra em direção a superfície, causando um efeito de “represamento” do mesmo na interface revestimento/camada nitretada.

5.2 Influência da Fração de Carbono na Dureza dos Revestimentos

Na Figura 86 são apresentados os perfis de fração atômica de carbono em relação ao nitrogênio ($(\% \text{-atom.C}/(\% \text{-atom.C} + \% \text{atom. N}))$) para os dois revestimentos produzidos. Notam-se claramente diferentes perfis de fração atômica levando a diferentes composições químicas destes revestimentos.

Para o revestimento TiCN 1, da profundidade zero (superfície do revestimento) até aproximadamente 0,25 μm , há um valor que oscila próximo a 0,5 da fração atômica de Carbono, ou seja uma a relação 1:1 de número de átomos de C e N. Esta relação decresce linearmente até o final da camada na profundidade de cerca de 1 μm .

No revestimento TiCN 2, pode-se dizer que há três regiões bem distintas de perfil de fração atômica de C. a primeira, a partir da superfície do revestimento e até aproximadamente 0,27 μm de profundidade, há uma relação direta entre átomos de C e átomos de N e esta é quase linear; em uma segunda região, de aproximadamente 0,27 μm até 1,1 μm onde a fração atômica de C é constante e, na terceira região, a partir de 1,1 μm até 2,0 μm (próximo ao final da camada), uma nova relação linear é estabelecida, onde a fração atômica de carbono é reduzida para valores abaixo de 0,1.

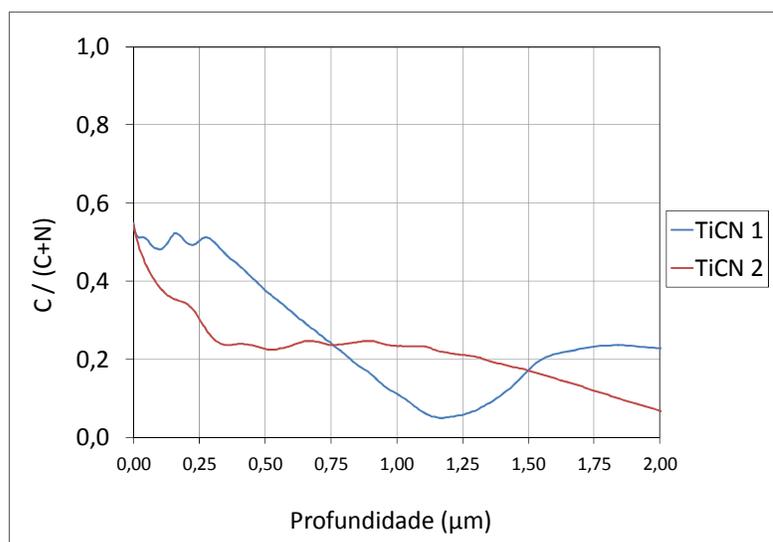


Figura 86 - Fração atômica de carbono para os revestimentos TiCN 1 e TiCN 2.

A dureza dos revestimentos depende dos efeitos combinados e das proporções entre TiN, TiCN, TiC e ligações sp^2 C-C. Geralmente, TiC possui maior dureza do que TiCN e TiN (FANG, et al., 2004), desta forma, segundo Li (2013) a redução da fase TiC leva a uma redução da dureza do revestimento. Yasuoka (2012) estudou o revestimento TiCN de camada única (*single-layer*) variando a fração atômica de carbono nestes filmes. Este autor conclui que à medida que se aumenta a fração atômica de carbono no filme há uma substituição de N por C na

estrutura do TiCN que pode aumentar as tensões da rede cristalina, aumentando a dureza. Também relatou que o filme que apresentou maior dureza é o que possui fração atômica de carbono (de 0,5), diferentemente do que se observa nos resultados do presente estudo, onde, embora sejam os revestimentos caracterizados como camada gradual de composição variável (*graded-layer*), o revestimento que apresenta maior dureza é o TiCN 2, tendo fração de carbono de 0,5 apenas numa região de espessura muito pequena e bem próxima a superfície, e decaimento até aproximadamente 0,25 em menos de 0,25 micrometros. Possivelmente a maior dureza medida com carga de 25mN na profundidade máxima de 0,15 μ m (25,4 GPa) do revestimento TiCN 2 possa ser atribuída ao maior suporte dado pela maior espessura de camada, comparado com o revestimento TiCN 1 (21,8 GPa) medido com a mesma carga no ensaio de nanodureza e na profundidade máxima de 0,16 μ m, mesmo que o TiCN 1 tenha maior fração atômica de carbono do que o TiCN2.

5.3 Influência dos Diferentes Substratos na Capacidade de Sustentação de Carga dos Revestimentos

A alta dureza de camada de difusão, devido à formação de nitretos de elementos de liga e supersaturação de nitrogênio, suporta deformação plástica e introduz tensões residuais compressivas que tendem a fechar as microtrincas ou impedem a sua formação. Já a formação da camada de compostos induz alta taxa de desgaste inicialmente devido à quebra da camada e consequente formação de partículas abrasivas, por esse motivo procurou-se evitar sua formação na nitretação. Obteve-se sucesso neste aspecto, uma vez que sua formação não foi detectada nas amostras produzidas neste trabalho (conforme análises de difração de raios x apresentadas na seção 4.2.1.

Conforme apresentado no item 4.9, com auxílio do teste do risco realizado em amostras revestidas e nas diferentes condições prévias de substrato pode-se avaliar quantitativamente a capacidade de sustentação de carga dos diferentes substratos. De maneira geral, os resultados apontaram para capacidades de sustentação de carga maiores quando o substrato sofre nitretação. A superfície de uma amostra com tratamento dúplex, quando submetida à aplicação de solicitações

externas, principalmente compressivas, tende a se deformar menos, uma vez que o substrato nitretado resistirá mais a deformação plástica e conseqüentemente, o revestimento de alta dureza e frágil, sofrerá menor deflexão, o que geram esforços de trativos na interface filme-substrato e as falhas são minimizadas.

Na Figura 87 são apresentados os resultados obtidos com o ensaio do risco para avaliação da adesão dos revestimentos ao substrato. Primeiramente é possível verificar que há um aumento gradual das cargas críticas medidas, tanto para Lc1 quanto para Lc2, quando o substrato está nitretado em comparação com o substrato sem nitretação. A primeira falha observada no filme de menor espessura (Lc1) é aumentada em cerca de 20% quando se faz uso da nitretação do substrato, independentemente do tempo de nitretação (profundidade da zona de difusão da camada nitretada). Já para o revestimento TiCN2, a espessura da camada nitretada tem forte influência no aumento da capacidade do revestimento suportar a formação de trincas. Com 2,5h de nitretação o aumento de Lc1 é de 19% e para 5h de nitretação o aumento é de 31% em Lc1, sempre em relação à condição não nitretada.

Observando as medições para carga crítica Lc2, quando se tem a primeira exposição do substrato, percebe-se que a nitretação tem efeito mais significativo no que tange a manutenção da adesão do revestimento ao substrato. Tanto para o TiCN1 quanto para o TiCN2 há um efeito bastante positivo da utilização da nitretação em comparação a um substrato não nitretado. Para o revestimento de menor espessura, as cargas críticas são aumentadas em 32% e 59% quando se passa de 2,5 para 5h de nitretação. E para o revestimento de maior espessura, se tem incrementos de 38% e 40% para as camadas nitretadas com 2,5 e 5 horas, respectivamente.

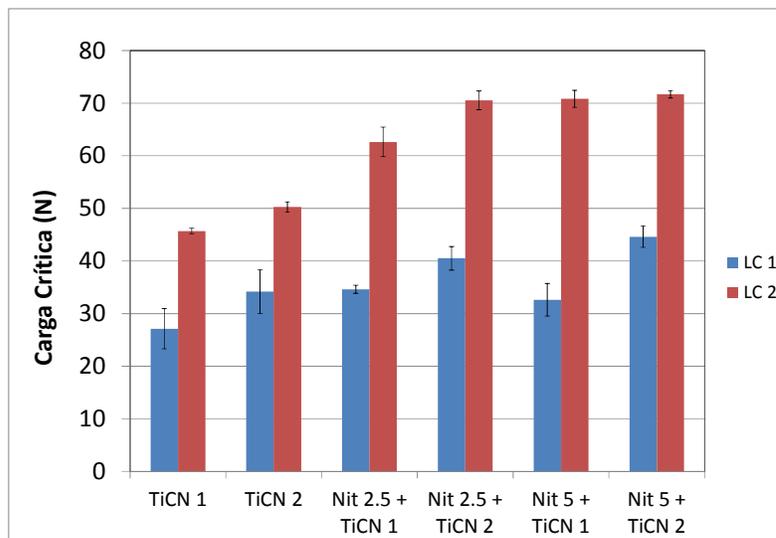


Figura 87 - Cargas críticas Lc1 e Lc2 para as amostras estudadas.

Estudos experimentais realizados por Rickerby (1987) relatados por Lin (1996) demonstram que é esperado uma redução na carga crítica Lc quando se aumentam as tensões internas nos revestimentos TiN depositados via PVD. Devido ao aumento na energia interna estocada e ao aumento das tensões na interface haverá um favorecimento nas condições para que o revestimento venha a falhar. Estes autores também reportaram que a carga crítica varia inversamente com a tensão residual compressiva, e esta relação inversa resulta da superposição da tensão aplicada pelo indentador em deslizamento e a tensão residual compressiva do revestimento. Desta forma, as altas tensões residuais dos revestimentos reduzem as tensões que são necessárias para removê-lo do substrato (falha adesiva) em um ensaio do risco.

Um fator importante, além do início do trincamento, que está relacionado à carga crítica Lc1, é o quanto o revestimento suporta a propagação de trincas até sua delaminação, e serve como critério para a qualidade do sistema dúplex (ZHANG, et al., 2012). O parâmetro utilizado que relaciona os resultados de teste do risco é apresentado na Tabela 7, e segundo este autor, é o *scratch crack propagation resistance* (CPRs) ou, da tradução para língua portuguesa, resistência à propagação de trincas no teste do risco, dado pela Equação 10 abaixo, e indica sobre a tenacidade do revestimento.

$$\text{CPRs} = Lc1 (Lc2 - Lc1) \quad (10)$$

onde Lc1 e Lc2 são as cargas críticas medidas no teste do risco.

Tabela 7 – Valores de resistência à propagação de trincas.

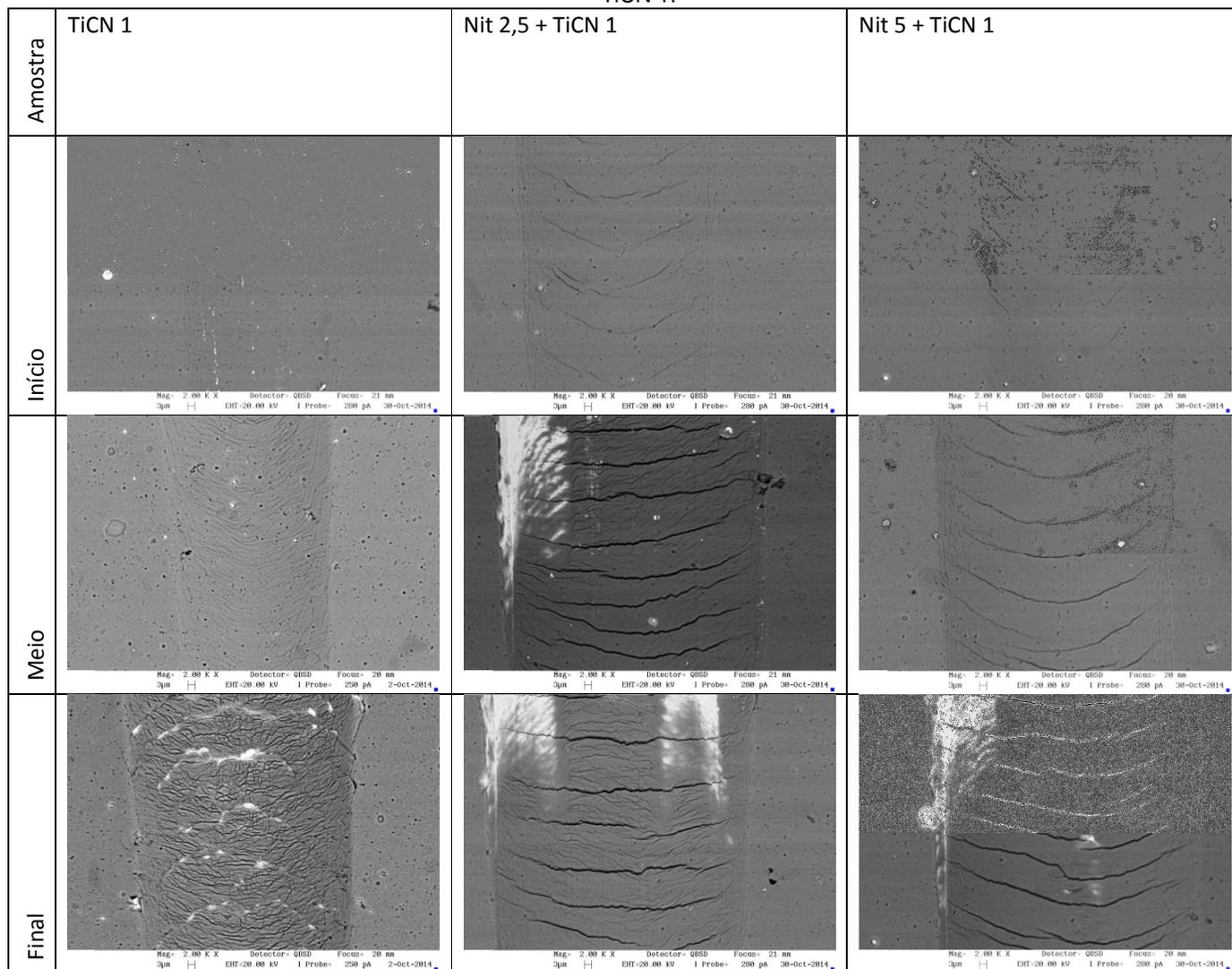
Amostra	CPRs
TiCN1	504
TiCN 2	550
Nit 2.5 + TiCN1	883
Nit 2.5 + TiCN2	1216
Nit 5 + TiCN1	1246
Nit 5 + TiCN2	1207

Desta forma, os revestimentos que suportaram a propagação de trincas sem apresentar falha de delaminação foram aqueles que tiveram o substrato previamente nitretados.

Para auxílio na análise dos modos de falha dos revestimentos, nas Tabela 8 e Tabela 9 são apresentadas imagens adquiridas via MEV do interior dos riscos em diferentes regiões (início, meio e final) para todas as amostras revestidas. O critério utilizado para obter as imagens do início foi o local em que apareceu a primeira trinca do revestimento, para o final foi a região em que apareceu a primeira exposição do substrato (desplacamento) e para o meio foi uma região intermediária entre o início e final.

Para todas os riscos analisados para o revestimento TiCN 1 nota-se que a formação de trincas se inicia nas regiões das bordas do risco, região em que a deformação plástica do substrato é mais acentuada sendo mais propícia ao trincamento.

Tabela 8 – Imagens do interior dos riscos provenientes do teste do risco para o revestimento TiCN 1.

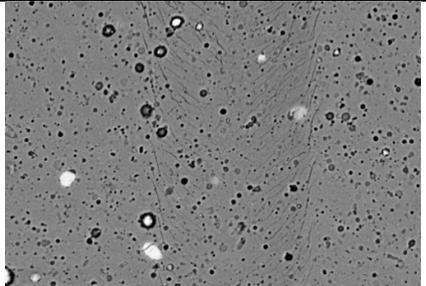
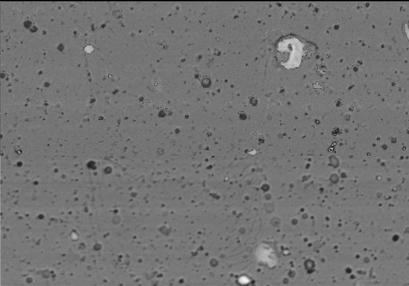
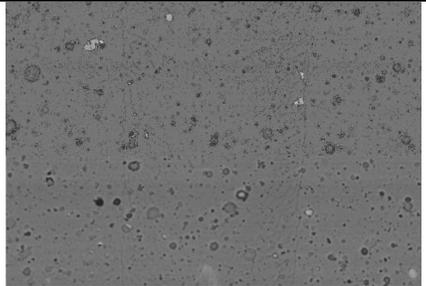
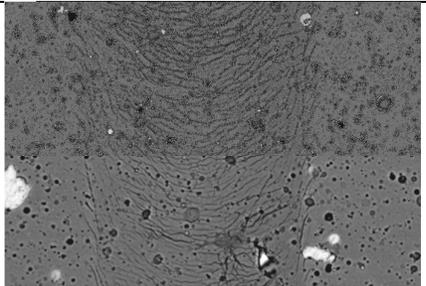
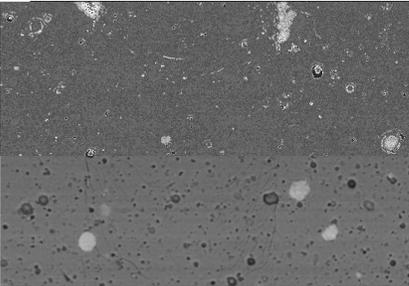
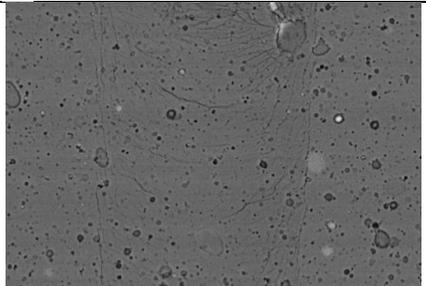
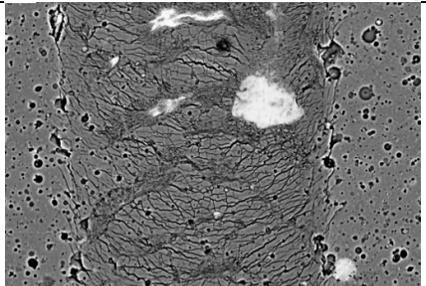
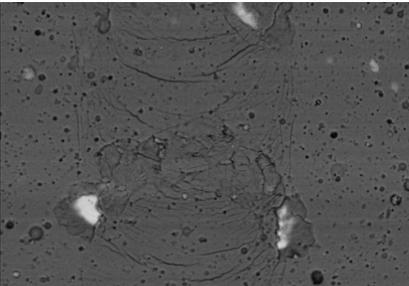
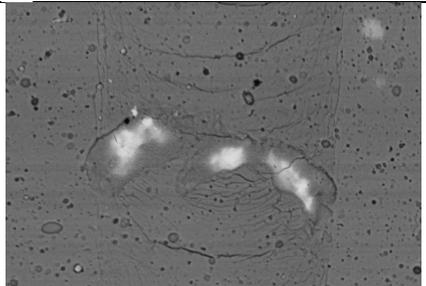


Na observação da região do meio do risco para a amostra somente revestida (TiCN 1) observa-se a presença de trincas com aberturas pequenas e em grande quantidade, as quais aumentam sua interconexão para região mais próxima ao fim do risco, gerando falhas adesivas na região central do risco.

Para amostras nitretadas, tanto para 2,5 quanto para 5h, e revestidas com TiCN1, as trincas visualizadas possuem aberturas maiores e nenhuma interconexão. A primeira exposição do substrato ocorre nas bordas do risco, possivelmente em decorrência da interconexão de trincas de menor abertura que aparecem em maior quantidade na amostra nitretada com 2,5h comparada com a nitretada com 5h.

O módulo de elasticidade do revestimento TiCN2 é maior que o do TiCN1 (de acordo com medições realizada com 100mN de carga em nanodurômetro), o que faz com que este primeiro seja mais frágil falhando por deslocamento (falha adesiva) no centro e no final dos riscos. Não se observa o mesmo para o TiCN1 (menor módulo de elasticidade) que falha nas bordas pela interconexão de muitas trincas até o deslocamento. Para todos os casos, a falha adesiva ocorre mais tardiamente (ou com cargas maiores) do que a falha coesiva.

Tabela 9 – Imagens do interior dos riscos provenientes do teste do risco para o revestimento TiCN 2.

Amostra	TiCN 2	Nit 2,5 + TiCN 2	Nit 5 + TiCN 2
Início			
Meio			
Final			

Da mesma forma que para os revestimentos TiCN 1, nas amostras revestidas com o TiCN 2 as trincas são iniciadas nas bordas dos riscos para qualquer condição de nitretação prévia dos substrato. A exposição do substrato, no final da trilha, ocorre na região central do risco para a amostra não nitretada e nas bordas e centro do risco para as amostras nitretadas.

Observa-se que a abertura das trincas nas amostras nitretadas e revestidas com TiCN 2 não é tão pronunciada quando comparada com as amostras nitretadas e revestidas com o filme TiCN 1.

Pode-se dizer que os benefícios frente a maior capacidade dos revestimentos de se manterem bem aderidos e íntegros sobre uma superfície nitretada em comparação com uma sem nitretação são devidos a:

- maior dureza do substrato que aumenta as tensões necessárias para deformar plasticamente o substrato, o que leva o revestimento a falhar somente em cargas críticas mais altas;
- a possível interdifusão que ocorre na interface do substrato nitretado pela alta afinidade do N pelo Ti (primeira camada depositada antes da formação do composto TiCN do revestimento) favorecendo as ligações químicas entre nitretos de ferro e Ti, formando TiN adicional em uma camada intermediária conforme já relatados por alguns autores (PODGORNIK, 2000), (WOON-SEUNG, et al., 1999);
- E por fim, a resistência à propagação de trincas devida somente ao revestimento, que se mostrou ser maior para o revestimento TiCN 2 do que para o revestimento TiCN 1, de acordo com medições cargas críticas realizadas em substratos não nitretados e conforme CPRs.

5.4 Coeficiente de Atrito

Nas Figura 88 e 89 são apresentados os valores médios de coeficiente de atrito quando este é estabilizado, ou seja, excluindo-se os primeiros 300m de deslizamento do ensaio esfera-sobre-disco.

Com esta análise é possível comprovar uma redução significativa nos valores médios de coeficiente de atrito quando da utilização dos revestimentos em comparação a não aplicação dos mesmos ou em comparação a utilização de apenas nitretação ao substrato.

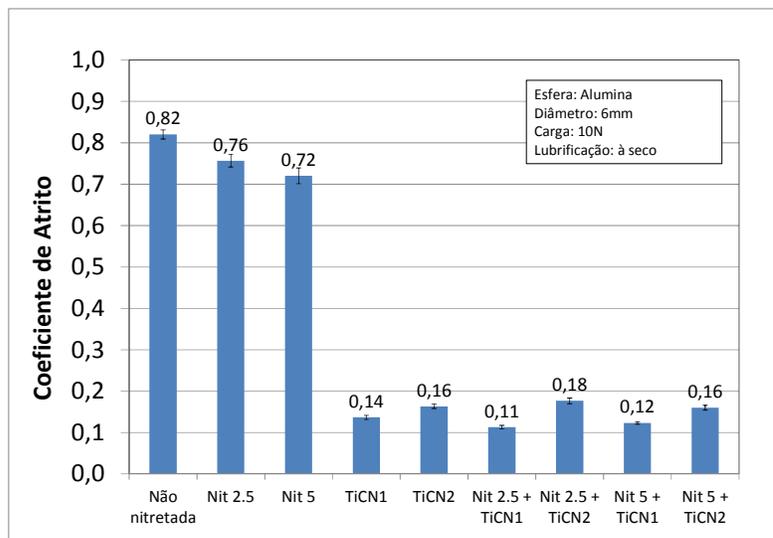


Figura 88 - Coeficientes de atrito médio para todos os casos estudados (excluindo-se os primeiros 300m de deslizamento).

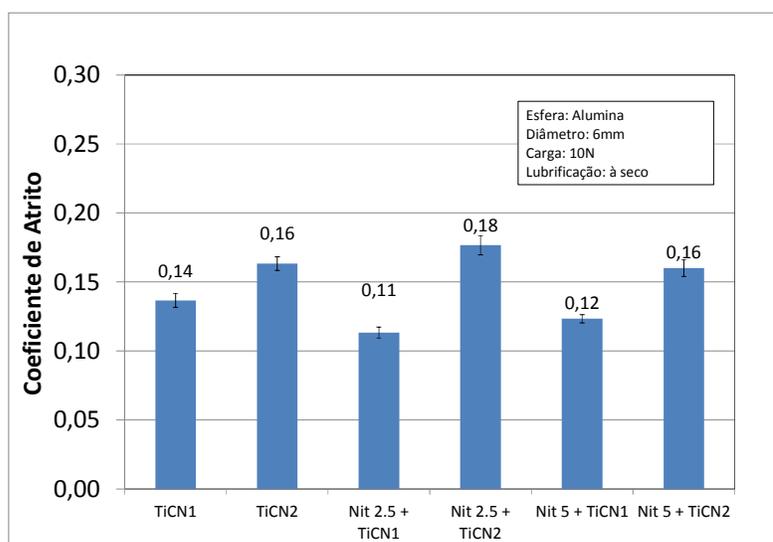


Figura 89 - Coeficientes de atrito médio apenas para as amostras revestidas (excluindo-se os primeiros 300m de deslizamento).

Na análise a ser realizada sobre o benefício da influência de diferentes processos de nitretação na modificação do coeficiente de atrito para o par tribológico estudado, verifica-se que para o revestimento TiCN 1 há uma tendência de redução do coeficiente de atrito quando se faz nitretação. O mesmo não se pode dizer para o caso do revestimento TiCN 2, onde se percebe uma estabilidade ou até

mesmo um pequeno aumento do coeficiente de atrito quando se faz uso da nitretação prévia no substrato.

Um comportamento interessante e benéfico está relacionado ao revestimento TiCN1 (menor espessura), o qual apresentou efeito *running-in* com menores distâncias no ensaio esfera sobre disco em comparação com o TiCN2, possivelmente devido a sua menor dureza.

Os valores medidos de rugosidade nos parâmetros Ra e Rz dos revestimentos TiCN 2 foram minimamente mais altos quando comparados com os do TiCN 1, conforme demonstrado na Tabela 10, a qual resume os resultados de rugosidade, dureza e comprimento para atingimento do *running-in* dos revestimentos. Desta forma a rugosidade do revestimento não atua como principal responsável pela melhor performance em *running-in* do revestimento TiCN1.

Tabela 10 – Rugosidade, comprimento para *running-in* e dureza.

Revestimento	Nitretação	Rugosidade (Ra /Rz) (μm)	Dureza (GPa) (carga de 25mN)	Comprimento para <i>running-in</i> (m)
TiCN 1	-	0,27 / 1,0	21,8	43,6
	Nit 2.5	0,27 / 0,7	21,1	122,7
	Nit 5	0,23 / 0,45	20,9	90,5
TiCN 2	-	0,34 / 1,2	25,4	228
	Nit 2.5	0,24 / 0,5	24,6	210
	Nit 5	0,25 / 0,45	24,8	169

De acordo com Figueiredo (2008), mesmo com o fato de se reduzir as asperezas, o baixo coeficiente de atrito destes revestimentos é também causado pela liberação e aglomeração de carbono advindo do TiCN nas trilhas de desgaste por processos triboquímicos com a presença de umidade. Também Huang (2002) e Zheng (2012) relataram que a presença de carbono amorfo nos revestimentos compostos de TiCN atua como uma espécie de lubrificante sólido levando a baixos coeficientes de atrito. Cheng (2001) observou que a quantidade de carbono amorfo aumenta com a quantidade de C presente no filme e que favorece baixa resistência ao cisalhamento reduzindo o coeficiente de atrito, o que vai ao encontro com os resultados encontrados neste trabalho. Nas análises de GDOES, o revestimento

TiCN 1 possui mais C, bem próximo a superfície cerca de 25% reduzindo até a 15% em percentual atômico na profundidade de $0,5\mu\text{m}$. E o TiCN 2 tem na superfície também valores próximos a 25%, entretanto ocorre uma redução mais drástica para 10% até a profundidade de $0,5\mu\text{m}$.

Com base nas observações da superfície dos revestimentos tanto em microscopia ótica quanto em microscopia eletrônica de varredura, percebem-se diferenças significativas no que se refere a topografia das amostras quando se compara os diferentes revestimentos empregados, embora estas diferenças em topografia não sejam refletidas nos valores de rugosidade Ra e Rz. Verifica-se a presença de poros em maior número e maior volume para o revestimento TiCN2 comparado com o TiCN1 (Figura 90 e Figura 91). Isto é explicado pela maior taxa de deposição do revestimento TiCN2 que possui valor aproximado de $3,0\mu\text{m/h}$ (tomando como base medições de percentual de C, N e Ti nos ensaios de GDOES) contra $1,9\mu\text{m/h}$ para o revestimento TiCN1. No processo de deposição aplicado neste estudo, a etapa de evaporação foi realizada via evaporação de alvos sólidos de Ti por arco catódico. Quanto maior a corrente aplicada aos alvos, maior é a taxa de deposição e conseqüentemente se piora a rugosidade do revestimento pela maior quantidade de macropartículas evaporadas.

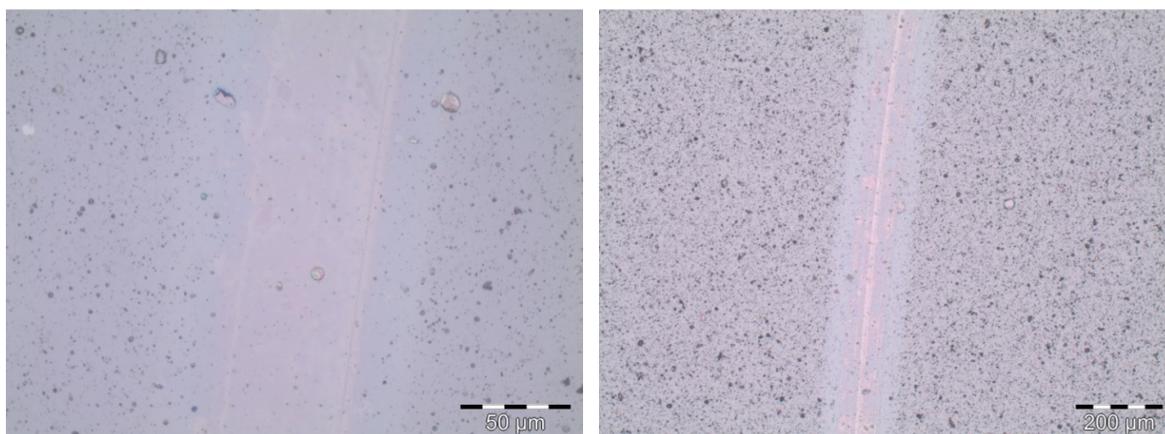


Figura 90 - Trilhas de desgaste nos revestimentos TiCN 1 e TiCN 2, à esquerda e à direita, respectivamente.

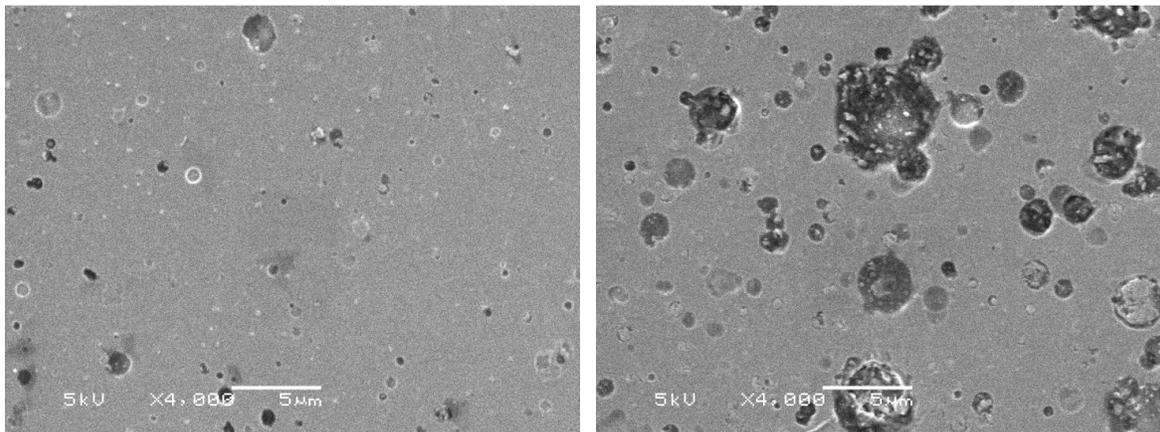


Figura 91 - Imagens de MEV mostrando a topografia dos revestimentos produzidos. TiCN 1 e TiCN 2, à esquerda e à direita, respectivamente.

Verificou-se através de imagens do interior das trilhas que há um desgaste não uniforme ou fratura nas bordas das porosidades do revestimento de maior espessura (TiCN 2) nesta região (ver Figura 92, indicação por setas), o que introduziria um terceiro corpo de alta dureza na interface pino-revestimento contribuindo para o desgaste mais acentuado deste revestimento em comparação ao TiCN 1 e também um aumento no tempo de *running-in* para redução do coeficiente de atrito. Este efeito de quebra das bordas das porosidades não foi observado nas amostras revestidas com o revestimento de menor espessura.

A realização de polimento dos revestimentos também foi capaz de remover partículas conhecidas como *droplets* da superfície ou do interior das porosidades formadas, as quais são comuns em processo de deposição via arco catódico (LI, et al., 2013) e são compostas de Ti puro, TiN ou TiCN. Estas partículas tem aderência baixa na superfície do revestimento e afetam o coeficiente de atrito negativamente por atuarem também como um terceiro corpo na interface peça e contra-peça. Devido à fraca ligação entre este tipo de defeito e o seu entorno, o defeito pode se separar do revestimento deixando uma cavidade. Esta ejeção do nódulo aparece quando o revestimento é espesso o suficiente ou quando é exposto a forças mecânicas, como por exemplo, aquelas presentes em deslizamento.

Associado ao menor coeficiente de atrito observado para o revestimento TiCN 1 em comparação com o TiCN 2, observa-se também que o segundo apresenta maior número de defeitos do que o TiCN 1. A maior concentração de defeitos em revestimentos tem um efeito degradante nas propriedades mecânicas e na resistência ao desgaste.

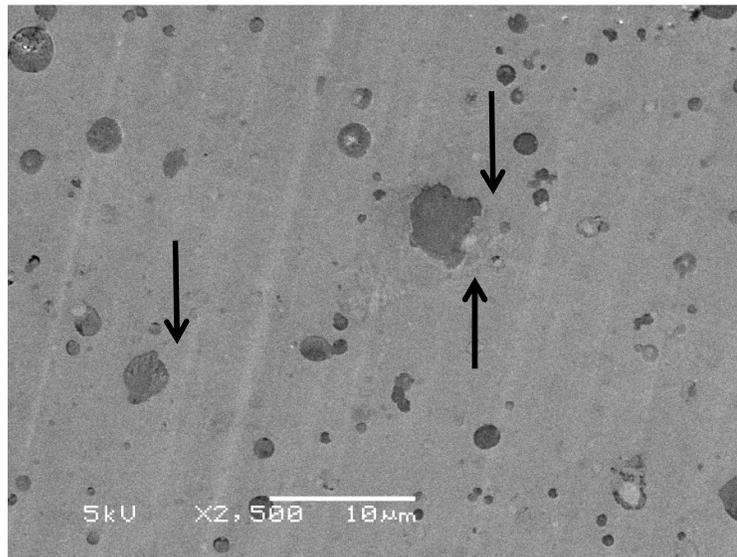


Figura 92 - Imagem de MEV ressaltando a presença de falhas no revestimento TiCN 2 dentro da trilha de desgaste.

5.5 Resistência ao Desgaste e a Influência do Substrato Nitretado na Relação H/E

Nas Figura 93 e 94 são apresentados os valores da relação H/E (dureza sobre módulo de elasticidade) em função do tipo de tratamento dúplex desenvolvido. Analisando inicialmente o revestimento TiCN 1, verifica-se um pequeno aumento quando se faz uso da nitretação prévia do substrato. Já para o revestimento TiCN2 ocorre uma redução, também pequena na relação H/E quando se fez os ensaios utilizando as cargas de 25mN.

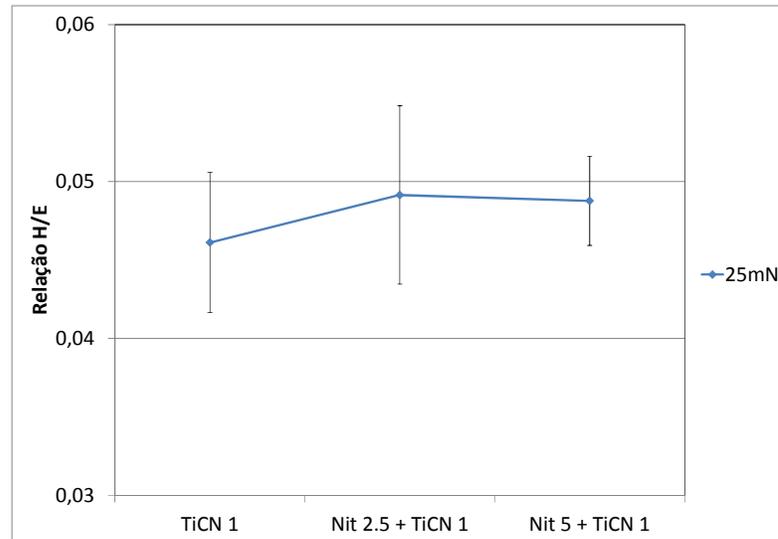


Figura 93 - Relação H/E obtida no revestimento TiCN 1 para carga de 25mN empregada no ensaio de nanodureza.

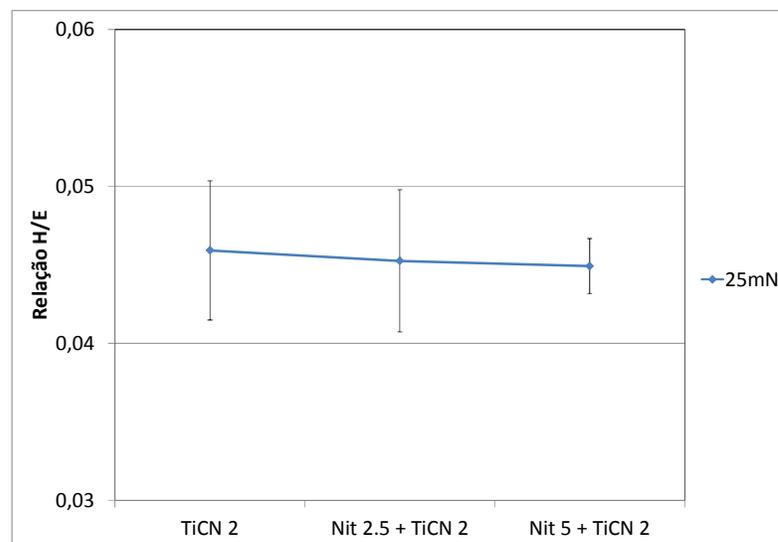


Figura 94 - Relação H/E obtida no revestimento TiCN 2 para carga de 25mN empregada no ensaio de nanodureza.

Mendibide (2006) indicou que quanto mais alta a razão H/E mais alta é a resistência ao desgaste abrasivo de um revestimento. Também é importante relatar, que para a presente tese de doutoramento, a dureza e o módulo de elasticidade foram medidos via nanoindentação com as cargas de 25, 50 e 100mN, o que corresponde a uma profundidade de menos de 10% da espessura do revestimento apenas para a carga de 25mN.

Embora haja a tendência de quanto mais alta a relação H/E maior a resistência ao desgaste abrasivo, as diferenças encontradas foram pequenas para os diferentes tratamentos aplicados aos substratos e não pode explicar a magnitude das diferenças em termos de resistência ao desgaste. Além da relação H/E existem fenômenos tribológicos e outras propriedades dos revestimentos envolvidos neste processo que influenciaram no desgaste, tais como rugosidade, presença de *droplets* (quantidade, tamanho e distribuição), efeito *runing-in*, entre outros que foram discutidos anteriormente.

Na Figura 95 ficou evidenciada que não há uma correlação forte encontrada entre coeficiente de desgaste e a razão H/E para a carga de 25mN. Com os resultados obtidos não é possível concluir que quanto maior a razão H/E maior deve ser a resistência ao desgaste abrasivo. Como por exemplo, os resultados referentes aos revestimentos TiCN 1 e TiCN 2 (destacados no gráfico abaixo), quando aplicados sem nitretação do substrato, possuem uma diferença de aproximadamente 0,4% para razão H/E e em termos de coeficiente de desgaste possuem diferença de 16%.

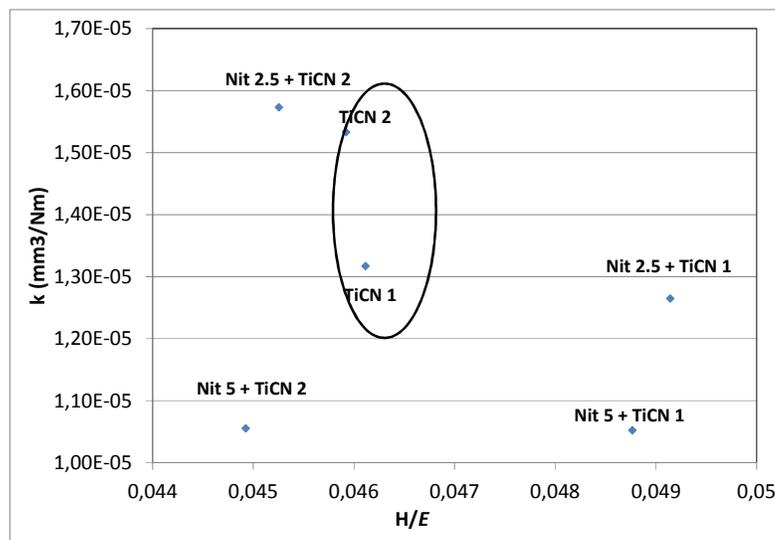


Figura 95 - Correlação entre coeficiente de desgaste e relação H/E para carga de 25 mN utilizadas o ensaio de nanodureza.

5.6 Efeito do Lubrificante no Ensaio DST

Diferentemente do ensaio pino-sobre-disco, o qual teve como objetivo determinar os coeficientes de atrito de diferentes superfícies produzidas numa condição controlada e sem a presença de qualquer lubrificante, o ensaio DST serviu para avaliar condições mais próximas possível de um processo de conformação a frio de estampagem, em relação a torque no dobramento e deslizamento da chapa, efeito do lubrificante e adesão do aço conformado.

Na Figura 96 é possível notar claramente o efeito do lubrificante utilizado no ensaio DST como sendo fundamental para redução do torque. De acordo com Karlsson (2012), o qual avaliou os mecanismos de adesão de uma chapa de aço inoxidável austenítico sobre substratos em aço ferramenta, o processo de adesão do material sendo conformado a frio ocorre em estágios graduais e tem sua iniciação relacionada a defeitos superficiais, microestrutura e eficiência de lubrificação.

Maatta (2001) em seu trabalho também conclui que existe um mecanismo de microsoldagem entre a ferramenta e a chapa de aço inoxidável que aumenta o coeficiente de atrito, o qual pode oscilar a medida que o material acumulado é removido da zona de contato, agindo como um lubrificante sólido. Estas observações estão de acordo com o torque que foi medido neste trabalho, ou seja, oscilações mais elevadas nos ensaios a seco quando comparado com testes de DST com a utilização de lubrificante.

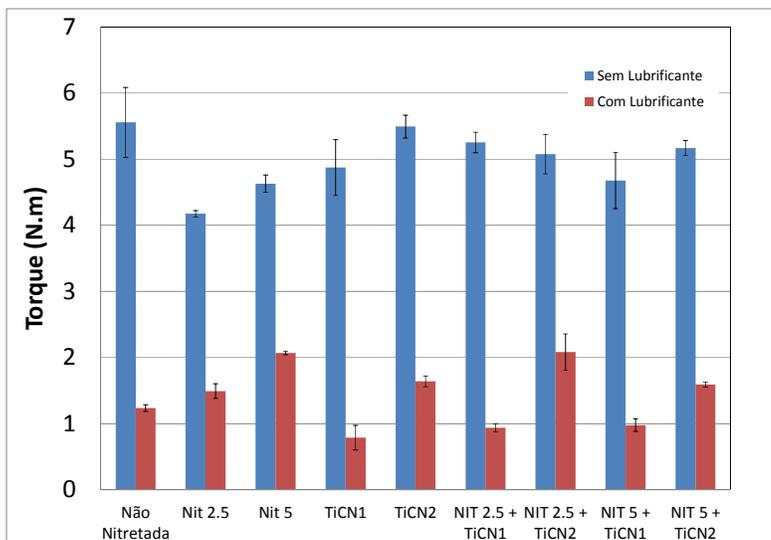


Figura 96 - Comparação do torque medido no ensaio DST para condição sem e com lubrificante.

Nas Tabelas 11 a 13 estão apresentadas as imagens com aumento de 50 vezes da superfície dos pinos onde a chapa de aço inoxidável deslizou. A presença de aço aderido sobre a superfície dos pinos é visível em todos os casos quando da não utilização de lubrificante nos testes.

Embora não tenha sido feita uma análise quantitativa de aderência de material, nos pinos sem nenhum revestimento, observou-se uma tendência de menor quantidade de material aderido quando se utiliza nitretação ao substrato, quando comparado com o substrato não nitretado (Tabela 11). Nos substratos apenas nitretados a superfície apresenta riscos, porém não há muito aço caldeado na superfície dos pinos, o que vai de encontro ao menor toque observado nos pinos nitretados e ensaiados sem lubrificação. Ou seja, a adesão de material aumenta o esforço para se realizar o dobramento e estiramento de uma chapa de aço inoxidável.

Efeito similar ocorre quando se utiliza os revestimentos, o filme TiCN1 (Tabela 12), que aparentemente revela a mesma quantidade ou até menos aço aderido a sua superfície quando comparado com o filme TiCN2 (Tabela 13), com ou sem aplicação de nitretação prévia.

A utilização do lubrificante, comparando-se os testes sem a utilização de lubrificação, revela diferenças significativas no que diz respeito à adesão de material da chapa ensaiada ao substrato. As marcas estão indicadas por setas nas figuras

da Tabela 11, como exemplo. Há uma redução da formação de marcas devido à adesão e observa-se no pino polido, nitretado com 2,5h ou nitretado com 5h uma baixíssima quantidade de aço aderido, enquanto que nos pinos revestidos não é possível visualizar adesão à superfície do pino. A nitretação aplicada aos pinos antes da deposição dos revestimentos, não apresenta efeito benéfico no que tange a redução de material aderido, comparado com um substrato não nitretado.

Conforme observado por Podgornik (2006) a redução da rugosidade promove benefícios reduzindo o “*galling*” (adesão) que ocorre na superfície de aços ferramenta quando há o deslizamento de um aço inoxidável austenítico sobre sua superfície. Este autor observou em ensaios de desgaste que superfícies com rugosidade de $0,05\mu\text{m Ra}$ geram uma quase completa proteção no que tange a transferência de material conformado sobre a superfície das ferramentas. Segundo este autor a transferência de material para a superfície da ferramenta geralmente inicia nas bordas dos riscos e nas asperezas presentes no substrato, e a medida que se aumenta a carga nos testes maior a quantidade de material aderido. Entretanto, neste estudo não se comprovou esta relação que diz que quanto menor a rugosidade do substrato menor é quantidade de material aderido à superfície.

Nos ensaios DST lubrificadas certamente trata-se de um deslizamento na região de lubrificação mista da curva de Stribeck, onde porções da interface peça/contra-peça estão separadas parcialmente pelo filme de lubrificante e contato aço inoxidável/superfície do pino eventualmente ocorre a adesão observada nas imagens apresentadas na Tabela 11. Os vazios observados na superfície dos revestimentos TiCN2, maiores em área e em quantidade, comparado com o TiCN1, não atuaram como reservatório de lubrificante favorecendo a redução de torque ou coeficiente de atrito, conforme geralmente se relata na literatura, como por exemplo, no trabalho de Amanov (2013). Possivelmente devido ao menor diâmetro e menor profundidade dos defeitos presentes nos revestimentos (diâmetro de aproximadamente $1\mu\text{m}$ para TiCN1 e $5\mu\text{m}$ para TiCN2), que retém um volume pequeno de lubrificante, comparados com as modificações superficiais feitas intencionalmente, que geralmente produzem estes pequenos buracos com diâmetros de 10 a $100\mu\text{m}$ e profundidades de até $25\mu\text{m}$.

Tabela 11 – Superfície dos pinos polidos e nitretados mostrando a região de contato com a chapa de aço.

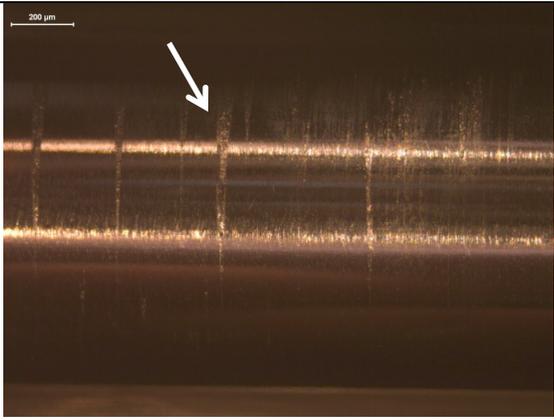
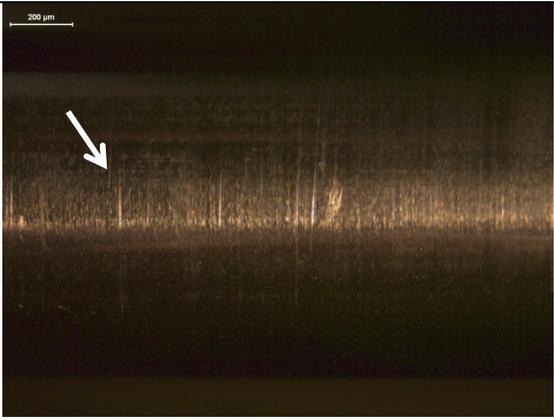
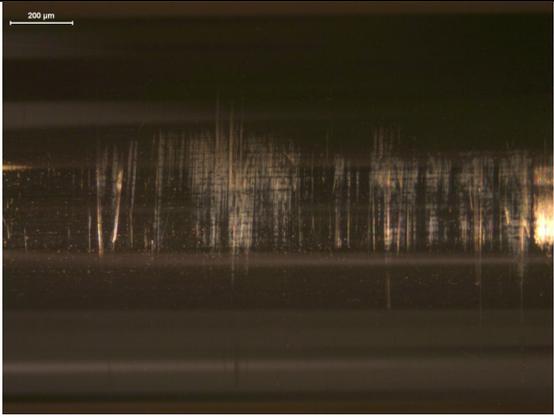
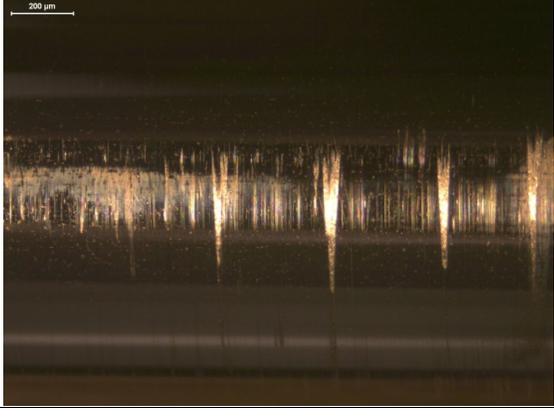
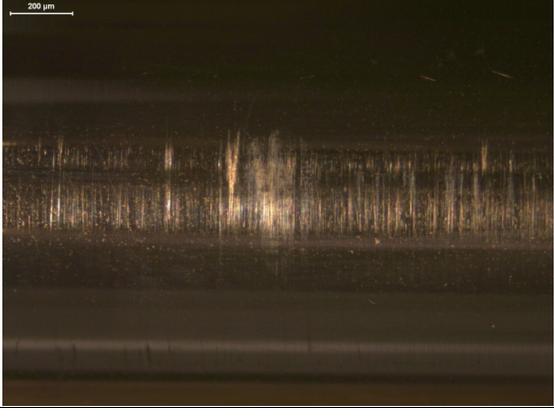
Tratamento	Sem Lubrificante	Com Lubrificante
Polida		
Nit 2.5		
Nit 5		

Tabela 12 – Superfície dos pinos revestidos com TiCN1 mostrando a região de contato com a chapa de aço.

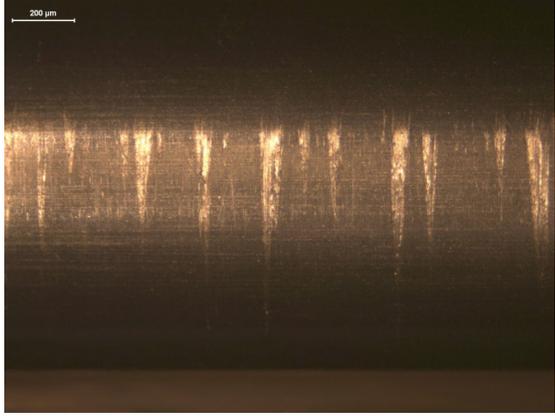
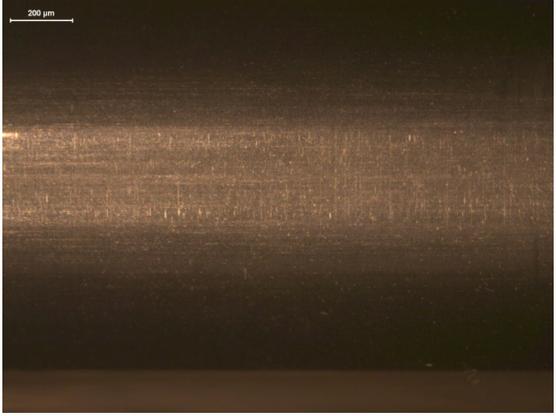
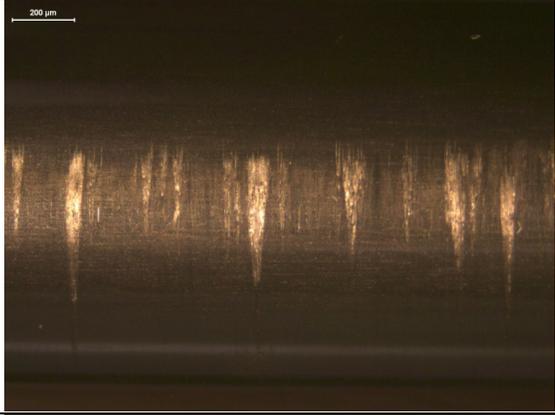
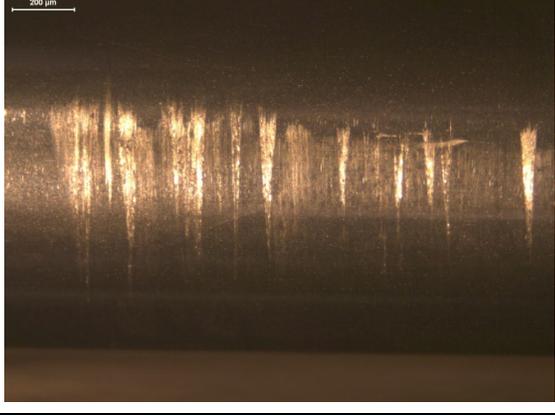
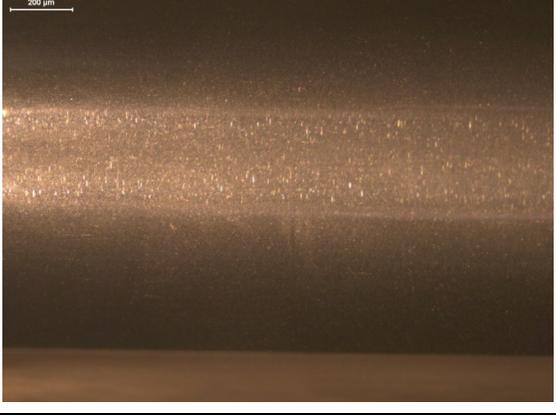
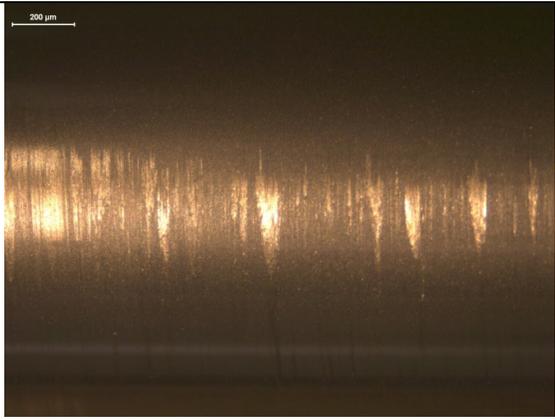
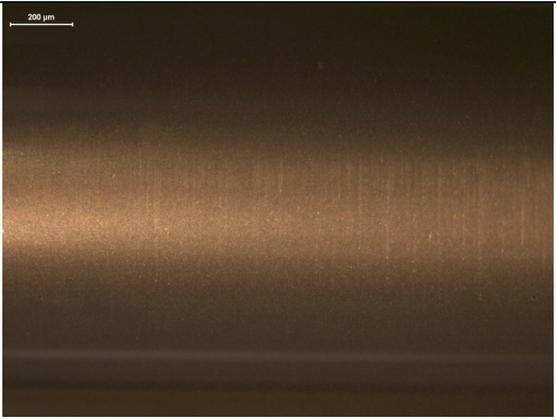
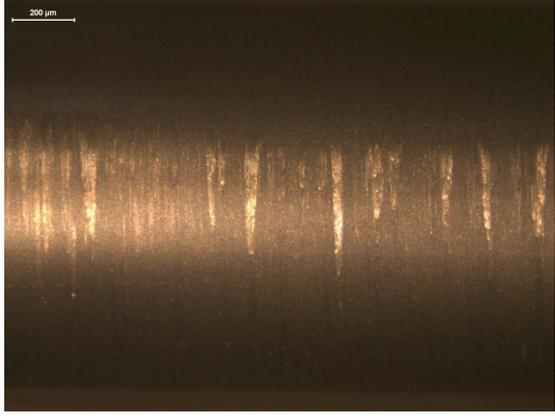
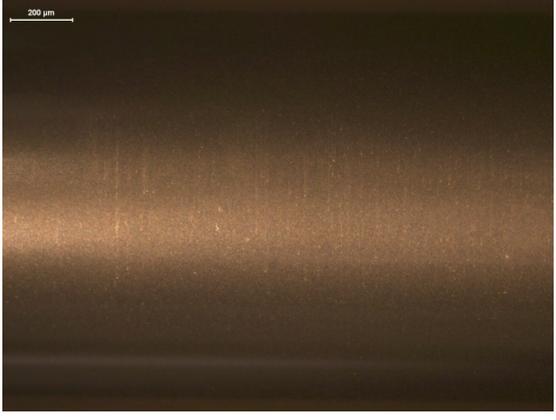
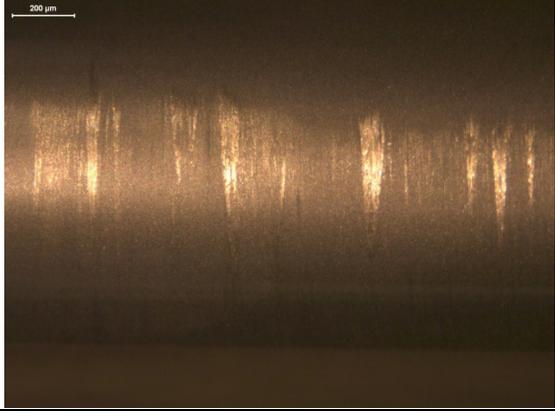
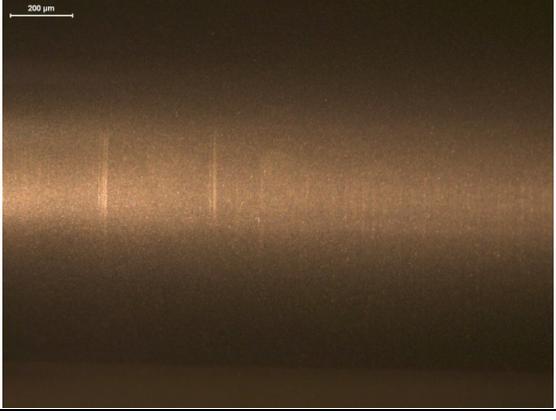
Tratamento	Sem Lubrificante	Com Lubrificante
TiCN1		
Nit 2.5 + TiCN1		
Nit 5 + TiCN1		

Tabela 13 – Superfície dos pinos revestidos com TiCN2 mostrando a região de contato com a chapa de aço.

Tratamento	Sem Lubrificante	Com Lubrificante
TiCN2		
Nit 2.5 + TiCN2		
Nit 5 + TiCN2		

6 Conclusões

- Foi possível a produção de camadas nitretadas que apresentaram somente zona de difusão. E quanto maior a profundidade de camada de difusão observada nestes estudos, para uma mesma espessura de revestimento, maior é a capacidade de sustentação de carga do substrato, de acordo com medições realizadas nos testes do risco.
- Os diferentes processo de deposição aplicados, tanto TiCN1 quanto TiCN2 causaram modificações nos perfis de composição química de N e C de ambas as camadas nitretadas, no sentido de promover a difusão destes elementos para em direção ao núcleo do substrato.
- A dureza dos revestimentos, mais próxima a superfície, tanto para TiCN1 quanto para TiCN2, não é afetada significativamente pela nitretação do substrato. Entretanto, quando mais profunda a camada nitretada, maior é seu favorecimento de suporte mecânico para manutenção da dureza dos revestimentos em profundidades maiores (conforme medições realizadas com cargas de 50 e 100mN com a técnica de nanodureza).
- Ocorre uma modificação dos perfis de tensões residuais das camadas nitretadas pela aplicação dos revestimentos. Quando maior o tempo e temperatura decorrentes destes processos, maior é a redução das tensões residuais compressivas das camadas nitretadas.
- Não encontrou-se uma correlação direta entre H/E *versus* resistência ao desgaste abrasivo dos revestimentos, de forma que a nitretação do substrato não influencia diretamente esta relação, independentemente da espessura de camada de revestimento depositada.
- O coeficiente de atrito, medido a partir do ensaio esfera-sobre-disco, é significativamente reduzido para amostras revestidas em comparação com amostras somente nitretadas ou sem qualquer tratamento superficial. O revestimento TiCN1 apresentou menores coeficientes de atrito e o efeito *running-in* ocorreu antes (em distâncias menores) do que para o TiCN2, possivelmente por este primeiro ser de menor dureza e possuir mais carbono próximo à superfície, o que favorece a quebra de asperezas e facilita a presença de carbono amorfo na interface peça/contra-peça.

- Nas medições de torque obtidas no ensaio DST a seco conclui-se que os tratamentos superficiais, tanto nitretação quanto revestimentos, não foram capazes de diminuir os esforços para se dobrar e esticar uma chapa de aço AISI 304, o que se deveu a uma alta quantidade de material aderido sobre a superfície dos pinos. A aplicação de lubrificante na interface pino/chapa é essencial para obter os benefícios dos tratamento dúplex TiCN-Nitretação. Embora em condições tribológicas bem diversas, o revestimento TiCN1 assim como no ensaio esfera-sobre-disco, no ensaio de estampagem mostrou melhores resultados, reduzindo significativamente o torque pela quase eliminação de adesão do aço da chapa sobre os pinos.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Desenvolver estudos específicos com camadas de difusão mais profundas de forma a avaliar sua influência na capacidade de sustentação de carga, resistência ao desgaste e coeficiente de atrito de revestimentos posteriormente depositados.
- Analisar mais detalhadamente, através de microscopia eletrônica de transmissão, os compostos e/ou fases formadas na interface camada nitretada-revestimento.
- Otimização da relação H/E para aumento da resistência ao desgaste abrasivo dos revestimentos TiCN via modificação dos percentuais de C e N do filme.
- Avaliar o quanto as etapas de *sputtering* do processo de deposição são capazes de reduzir a profundidade de camada de nitretação.

8 Referências

AHLGREN, M. e BLOMQVIST, H. 2005. Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2005, Vol. 200, pp. 157-160.

AKIBARI, A., MOHAMMADZADEH, R. e RIVIER, J. P. 2010. Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high speed steel. *Surface and Coatings Technology*. 2010, Vol. 204, pp. 4114-4120.

ALTAN, T., OH, S. e GEGEL, H. L. 1999. *Conformação de Metais - Fundamentos e Aplicações*. São Carlos : EESC/USP, 1999.

AMANOV, A. and SASAKI, S. 2013. A study on the tribological characteristics of duplex-treated Ti-6Al-4V alloy under oil-lubricated sliding conditions. *Tribology International*. 2013, Vol. 64.

ANDREASEN, J. L., BAY, N. e DE CHIFFRE, L. 1998. Quantification of Galling in Sheet Metal Forming by Surface Topography Characterisation. *International Journal of Machining Tools and Manufacture*. 1998, Vol. 38.

ASM. 2010. ASM G99-05: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. 2010.

—. **1992.** *ASM Handbook - Friction, Lubrication and Wear Technology*. [ed.] ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. Materials Park : ASM International, 1992. Vol. 18.

—. **1991.** *ASM Handbook - Volume 4: Heat Treating*. Materials Park : ASM International, 1991.

—. **2005.** *ASM Handbook, Volume 14A*. Materials Park : ASM International, 2005.

—. **2002.** *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*. Materials Park : ASM International, 2002.

—. **2001.** *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. Materials Park : ASM International, 2001.

—. **2006.** *Volume 14B - Metalworking: Sheet Forming*. Materials Park : ASM International, 2006.

—. **1992.** *Volume 18: Friction, Lubrication and Wear Technology*. Materials Park : ASM International, 1992.

ASTM. 2008. Standard Terminology of Adhesives. s.l. : ASTM International, 2008.

- BAO, M., et al. 2011.** Tribological behavior at elevated temperature of multilayer TiCN/TiC/TiN hard coatings produced by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2011, Vol. 520, pp. 833-836.
- BARAGETTI, S. e TORDINI, F. 2007.** Fatigue resistance of PECVD coated steel alloy. *International Journal of Fatigue*. 2007, Vol. 29, pp. 1832-1838.
- BATISTA, J. C. A., et al. 2003.** An approach to elucidate the different response of PVD coatings in different tribological tests. *Surface and Coatings Technology*. 2003, Vols. 174-175, pp. 891-898.
- BELL, T. e LOH, N. L. 1982.** The fatigue characteristics of plasma nitrided three pct Cr-Mo steel. *Heat Treatment*. 1982, pp. 232 - 237.
- BELL, T. e SUN, Y. 1990.** Load bearing capacity of plasma nitrided steel under rolling-sliding contact. *Surface Engineering*. 1990, pp. 133-139.
- BERTÓTI, I. 2002.** Characterization of nitride coatings by XPS. *Surface and Coatings Technology*. 2002, Vols. 151-152, pp. 194-203.
- BLAU, P. J. 2009.** *Friction Science and Technology*. 2009.
- . 1998. *Wear Testing*. Materials Park : ASM International, 1998.
- BOTH, G. B. 2011.** Caracterização e Avaliação Tribológica de Superfícies Resistentes ao Desgaste para Aplicação em Ferramentas de Conformação a Frio. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2011.
- BOTH, G.B., et al. 2014.** An investigation on the suitability of different surface treatments applied to a DIN X100CrMoV8-1-1 for cold forming applications. *Surface and Coatings Technology*. 2014, Vol. 244.
- BUDINSKI, K. G. e CLIFFS, P. H. 1998.** *Surface Engineering for Wear Resistance*. New Jersey : Prentice Hall, 1998.
- BUDINSKI, K. G. 1998.** *Wear Modes*. Prentice Hall : ASM International, 1998.
- BULL, S. J., BAHT, D.G. e STAIA, M.H. 2003.** Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance. *Surface and Coatings Technology*. 2003, Vols. 163-164, pp. 507-514.
- CALLEGARI, R. J. 2005.** Nitretação de um aço H13 a baixas pressões em um equipamento IP35L/TECVAC. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2005.

- CASSAR, G., et al. 2011.** Tribological properties of duplex plasma oxidised, nitrided and PVD coated Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*. 2011, Vol. 206, pp. 395-404.
- CHEN, R., et al. 2011.** Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2011, Vol. 205, pp. 5228-5234.
- CHENG, Y. H., et al. 2001.** Influence of the C content on the mechanical and tribological properties of the TiCN coatings deposited by LAFAD technique. *Surface and Coatings Technology*. 2001, Vol. 205.
- DJEGHAL, M. E. e BARRALLIER, L. 2003.** Influence of alloying elements (Cr, Mo, V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2003. Vol. 28, pp. 43-45.
- DONG, H., BLOYCE, A. e BELL, T. 1998.** Oxygen Thermochemical treatment combined with DLC Coating for Enhanced Leadbearing Capacity of Ti-6Al-4V. *Surface Engineering*. 1998, pp. 505-512.
- FANG, T., JIAN, S. e CHUU, D. 2004.** Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN films using scanning probe microscopy and nanoindentation. *Applied Surface Science*. 2004, Vol. 228, pp. 365-372.
- FIGUEIREDO, M., et al. 2008.** Formation mechanisms of low-friction tribo-layers on arc-evaporated TiC_{1-x}N_x hard coatings. *Wear*. 2008, Vol. 265, pp. 525-532.
- FOLLE, L. F. 2012.** Estudo e Medição do Coeficiente de Atrito para Processos de Estampagem. *Tese de Doutorado*. Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2012.
- FROELICH, A. R. 2003.** Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 Para Matrizes de Injeção de Alumínio. *Tese de Doutorado*. Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2003. p. 145.
- HIRSCH, T., et al. 2007.** An in-situ study of plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*. 2007, Vol. 201, pp. 6380-6386.
- HOCK, K., et al. 1996.** Wear resistance of prenitrided hard coated steels for tools and machine components. *Surface and Coatings Technology*. 1996, Vol. 88, pp. 44-49.
- HOGMARK, H., JACOBSON, S. e LARSSON, M. 2000.** Design and evaluation of tribological coatings. *Wear*. 2000, Vol. 246, pp. 20-33.
- HOLLECK, H. e SCHIER, V. 1995.** Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*. 1995, Vols. 76-77, pp. 328-336.

- HOLMBERG, K. 1998.** Coatings tribology-contact mechanisms and surface design. 1998, Vol. 31.
- HUANG, S.W. 2002.** Tribological behaviour and microstructure of TiC_xN_(1-x) coatings deposited by filtered arc. *Wear*. 2002, Vol. 252, pp. 566-579.
- JIANG, J. e ARNELL, R. D. 2000.** The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings. *Wear*. 2000, Vol. 239, pp. 1-9.
- KAJDAS, C., HARVEY, S. S. K. e WILUSZ, E. 1990.** *Encyclopedia of Tribology*. Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo : Elsevier, 1990.
- KARAMIS, M. B. 1993.** Experimental study of the abrasive wear behaviour of plasma nitrided gearing steel. *Wear*. 1993, Vol. 161, pp. 199-206.
- . **1991.** Tribological behaviour of plasma nitrided 722M24 material under dry slideing conditions. *Wear*. 1991, Vol. 147, pp. 385-399.
- KARLSSON, L., et al. 2000.** Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated TiC_xN_{1-x} (0≤x≤1) films. *Surface and Coatings Technology*. 2000, Vol. 126.
- KARLSSON, P., et al. 2012.** Galling Resistance and wear mechanisms for cold-work tool steel in lubricated sliding against high strength stainless steel sheets. *Wear*. 2012, Vols. 286-287, pp. 92-97.
- KATAHIRA, K., et al. 2010.** Modification of surface properties on a nitride based coating films though mirror-quality finish griding. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*. 2010, pp. 593-596.
- KIM, Y. S., JAIN, M.K. e METZGER, D.R. 2012.** Determination of pressure-dependent friction coefficient from draw-bend test and its application to cup drawing. *International Journal of Machine tools and Manufacture*. 2012, Vol. 56, pp. 69-78.
- KLOCKE, F. e RAEDT, H.-W. 2001.** Formulation and testing of optimised coating properties with regard to tribological performance in cold forging and fine blanking applications. *Refractory Metals and Hard Materials*. 2001, Vol. 16, pp. 495-505.
- KURZ, J.B., et al. 2015.** Residual stress and microstructure depth gradients in nitrided iron-based alloys revealed by dynamical cross-sectional transmission X-ray microdiffraction. *Acta Materialia*. 2015, Vol. 87, pp. 100-110.
- KVASNICKA, I., et al. 1999.** Effect of substrate curvature on the properties of PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1999, Vols. 116-119, pp. 634-637.
- KWIETNIEWSKI, C. E. F. 2000.** A utilização do níquel para melhoria do comportamento tribológico de ligas de titânio. *Tese de Doutorado*. Porto Alegre :

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2000.

KWIETNIEWSKI, C., et al. Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 179, pp. 27-32.

LECIS, N., et al. 2011. Fatigue behavior of duplex-treated samples coated with Cr(C,N) film. *Surface and Coatings Technology*. 2011, Vol. 201.

LEE, S. K., KO, D.C. e KIM, B.M. 2009. Pass schedule of wire drawing process to prevent delamination for high strength steel cord wire. *Materials and Design*. 2009, Vol. 30, pp. 2919-2927.

LEVI, G., KAPLAN, W. D. e BAMBERG, M. 1998. Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN). *Materials Letters*. 1998, Vol. 35, pp. 344-350.

LEYLAND, A. e Matthews, A. 2000. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*. 2000, Vol. 246, pp. 1-11.

LI, J., ZANG, S. e LI, M. 2013. Influence of C₂H₂ flow rate on gradient TiCN films deposited by multi-arc ion plating. *Applied Surface Science*. 2013, Vol. 283, pp. 134-144.

LIN, C. H., WANG, L. H. e HON, M. H. 1996. The effect of residual stress on the adhesion of PECVD-coated aluminium oxide film on glass. *Thin Solid Films*. 1996, Vol. 283, pp. 171-174.

LINDQUIST, M., et al. 2009. Tribofilm formation and tribological properties of TiC and nanocomposite TiAlC coatings. *Wear*. 2009, Vol. 266, pp. 379-387.

LIU, Y., ERDEMIR, A. e MELETIS, E. I. 1996. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*. 1996, Vol. 82, pp. 48-56.

LLANES, L., et al. 2010. Fatigue susceptibility under contact loading of hardmetals coated with ceramic films. *Procedia Engineering*. 2010, Vol. 2, pp. 299-308.

LU, J. 1996. *Handbook of Measurement of Residual Stress*. s.l.: Society for Experimental Mechanics, Fairmont Press Inc., 1996.

LUDEMA, K. C. 1996. *Friction, Wear, Lubrication: a text book in tribology*. Michigan : s.n., 1996.

LUGSCHEIDER, E., et al. 2002. Investigation of the residual stresses and mechanical properties of (Cr,Al)N arc PVD coatings used for semi-solid metal (SSM) forming dies. *Thin Solid Films*. 2002, Vols. 420-421, pp. 318-323.

MAATA, A., VOURISTO, P. e MANTYLA, T. 2001. Friction and adhesion os stainless steel strip against tool steels in unlubricated sliding with hig contact load. *Tribology International*. 2001, Vol. 34, pp. 779-786.

MAO, K., BELL, T. e SUN, Y. 1997. 1997, pp. 476-480.

MATTOX, D. M. 1998. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. New Jersey : Noyes Publications, 1998.

MENDIBIDE, C., et al. 2006. Improvement of the tribological behaviour of PVD nanostratified TiN/CrN coatings - An explanation. *Surface and Coatings Technology*. 2006, Vol. 201, pp. 4119-4124.

MOHAMMADZADEH, R., AKBARI, A. e DROUET, M. 2014. Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N₂-H₂ gas compositions. *Surface and Coatings Technology*. 2014, Vol. 258.

NOLAN, D., LESKOVSEK, V. e JENKO, M. 2006. Estimation of fracture toughness of nitrided compund layers on tool steel by application of the Vickers indentation method. *Surface and coatings technology*. 2006, Vol. 201, pp. 182-188.

NOVÁK, R., et al. 1999. Study of hard PVD coatings on strongly curved surfaces. *Surface and Coatings Technology*. 1999, Vol. 114, pp. 65-69.

OETTEL, H. e WIEDMANN, R. 1995. Residual stresses in PVD hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1995, Vols. 76-77, pp. 265-273.

OKUMIYA, M. e GRIEPENTROG, G. 1999. Mechanical properties and Tribological behaviour TiN-CrAIN nad CrN-CrAIN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1999, Vol. 112, pp. 123-129.

PELLIZZARI, M. 2011. High temperature wear and friction behaviour of nitrided, PVD-duplex and CVD coated tool steel against 6082 Al alloy. *Wear*. 2011, Vol. 271, pp. 2089-2099.

PIANA, L. A. 2001. Caracterização e avaliação da adesão de filmes de nitreto de titânio depositados via papvd. Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2001.

PIZZOLATTI, J. 1998. Nitretação de Substratos Ferrosos e Aços em Descargas Elétricas. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 1998.

PODGORNIK, B. 2000. Influence of Substrate Pre-Treatment on the Tribological Properties of Hard Coatings During Sliding. 2000.

- PODGORNIK, B., HOGMARK, S. 2006.** Surface Modification to Improve Friction and Galling Properties of Forming Tools. *Materials Processing Technology*. 2006, 174, pp. 334-341.
- PODGURSKYA, R., et al. 2010.** Comparative study of surface roughness and tribological behavior during running-in period of hard coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Wear*. 2010, Vol. 268, pp. 751-755.
- POLCAR, T., et al. 2010.** Effects of carbon content on the high temperature friction and wear of chromium carbonitride coatings. *Tribology International*. 2010, Vol. 43, pp. 1228-1233.
- POPOV, V. L. 2010.** *Contact Mechanics and Friction*. Heidelberg - Dordrecht - London - New York : Springer, 2010.
- PYE, D. 2003.** *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. Materials Park : ASM International, 2003.
- RICKERBY, D. S. e MATTHEWS, A. 1991.** *Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering*. Glasgow and London : Springer, 1991.
- RICKERBY, P. J. e BURNETT, P. J. 1987.** The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films*. 1987, Vol. 154, pp. 403-416.
- ROBERTS, G. e KRAUSS, G. KENNEDY, R. 1998.** *Tool Steels*. Materials Park : ASM International, 1998.
- ROCHA, A. S. 2000.** Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do aço AISI M2. *Tese de Doutorado*. Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2000.
- ROCHA, A. S., et al. 1999.** Microstructure and residual stresses of a plasma-nitrided M2 tool steel. *Surface and Coatings Technology*. 1999, Vol. 115, pp. 24-31.
- SAKURAI, M., et al. 2008.** Surface morphology and mechanical properties of nanoscale TiAlN/SiNx multilayer coating deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2008, Vol. 203, pp. 171-179.
- SANG-KON, L., SEON-BONG, L. e BYUNG-MIN, K. 2010.** Process design of multi-stage wet wire drawing for improving the drawing speed for 0.72 wt% C steel wire. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010, Vol. 210, pp. 776-783.
- SANTOS, G. R. 2006.** Caracterização de Filme DLC e Avaliação de Esforços de Usinagem em Insertos Revestidos no Torneamento de Ligas Al-Si. Curitiba : Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica- PUCPR, 2006.
- SCHMOLZ+BIECKENBACH GROUP. 2011.** THYRODUR 2990. *Technical Data Sheet*. 2011.

- SCHNEIDER, J.M., et al. 1995.** X-Ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1995, Vols. 74-75, pp. 312-319.
- SCHULER, L. 1998.** *Metal Forming Handbook*. Berlin : Louis Schuler AG, 1998.
- SHENGLI, M., KEWEI, X. e WANQI, J. 2005.** Plasma nitrided and TiCN coated AISI H13 steel by pulsed dc PECVD and its application for hot working dies. *Surface and Coatings Technology*. 2005, Vol. 191, pp. 201-205.
- SNIEKERS, R. J. 1997.** Experimental Set-up and Data Processing of the Radial Strip-Drawing Friction Test. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997, Vol. 66.
- SPRUTE, T., et al. 2014.** Influence of substrate pre-treatments on residual stresses and tribo-mechanical properties of TiAlN-based PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2014, Vol. 206, pp. 369-379.
- SUN, Y. e BELL, T. 1991.** Plasma Surface Engineering of low alloy steel. *Material Science Engineering: A*. 1991, Vol. 140, pp. 419-434.
- TAKADOUM, J. HOUMID BENNAMI, H. e ALLOUARD, M. 1996.** Friction and wear characteristics of TiN, TiCN and diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*. 1996, Vol. 88, pp. 232-238.
- TAYLAN, A., GRACIOUS, N. e GANGSHU, S. 2005.** *Cold and Hot Forging - fundamentals and Applications*. Materials Park : ASM International, 2005.
- TENTARDINI, E. K. 2004.** Obtenção e caracterização de filmes finos (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes. Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2004.
- TIER, M., et al. 2001.** A study about grain boundary precipitation after plasma nitriding of steel. *Proceedings from SMT 15*. 2001, p. 201.
- TORRES, R. D., et al. 2010.** Influence of the nitriding and TiAlN/TiN coating thickness on the sliding wear behavior of duplex treated AISI H13 steel. *Surface and Coatings Technology*. 2010, Vol. 205, pp. 1382-1385.
- TOTTEN, G. E., [ed.]. 2006.** *Handbook of lubrication and tribology*. Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2006.
- VERPREK, S. 1999.** The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Technology*. 1999.
- VILLARS, P. 1998.** *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Materials Park : ASM International, 1998.

VOGLI, E., et al. 2011. Influence of Ti/TiAlN-multilayer designs on their residual stresses and mechanical properties. *Applied Surface Science*. 2011, Vol. 257, pp. 8550 - 8557.

WAGONER, R. H. e CHENOT, J. 1997. *Fundamentals of Metal Forming*. New York : s.n., 1997.

WEISS, H. 1995. Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assesment. *Surface and Coatings Technology*. 1995, Vol. 201, pp. 201-207.

WOON-SEUNG, B., et al. 1999. A study of the interfacial structure between the TiN film and the iron nitrided layer in a duplex plasma surface treatment. *Surface and Coatings Technology*. 1999, Vol. 114, pp. 94-100.

YASUOKA, M., WANG, P. e MURAKAMI, R. 2012. Comparison of the mechanical performance of cutting tools coated by either a TiC_xN_{1-1} single-layer or a $TiC;TiC_{0.5}N_{0.5};TiN$ multilayer using the hollow cathode discharge ion plating method. *Surface and Coatings Technology*. 2012, Vol. 206.

ZHANG, L., et al. 2014. Effect of pulsed bias voltage on the structure and mechanical properties of Ti-C-N composite films by pulsed bias arc ion plating. *Nuclear Instruments and Methods in Physycs Research B*. 2014, Vol. 333.

ZHANG, S. e ZHANG, X. 2012. Toughness evaluation of hard coatings and thin films. *Thin Solid Films*. 2012, Vol. 520.

ZHENG, J., et al. 2012. A Thick TiN/TiCN multilayer film by DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2012, Vol. 209, pp. 110-116.

ANEXO A

Neste anexo são apresentados todos os gráficos obtidos nos ensaios esfera-sobre-disco. As curvas foram são apresentadas nas Figuras 97 a 105 para todas as amostras produzidas. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e trilhas com 7, 9 e 11 mm de raio foram geradas.

Também nas Figuras 106 e 107 são apresentados os gráficos de módulo de elasticidade em função da profundidade da indentação obtidos a partir do ensaio de nanodureza.

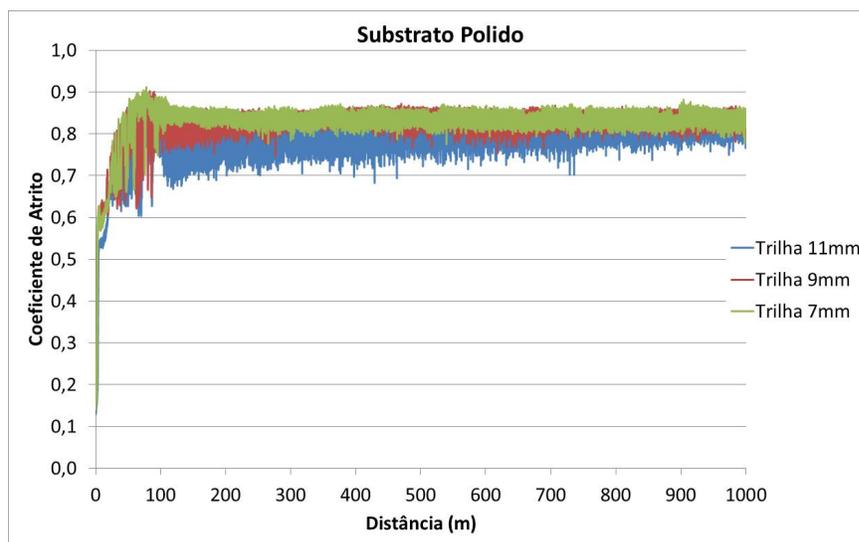


Figura 97 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito *versus* distância percorrida para amostra apenas polida.

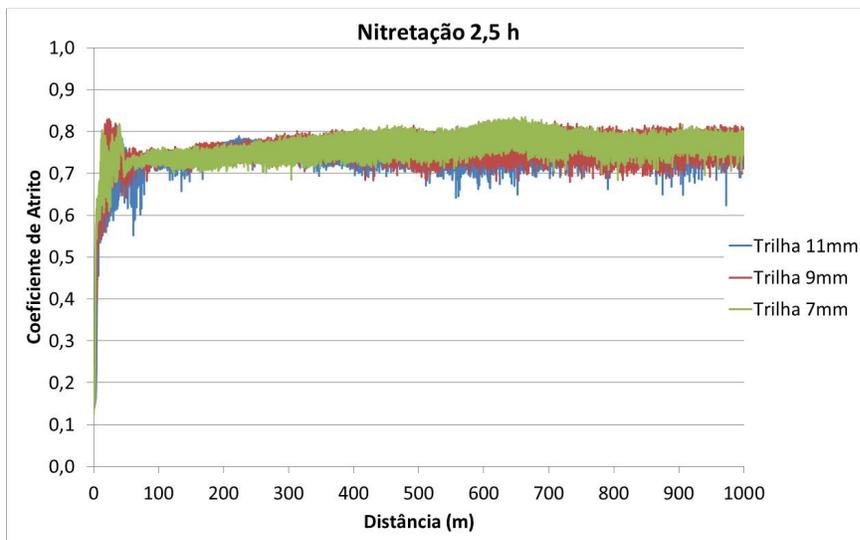


Figura 98 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 2,5 horas.

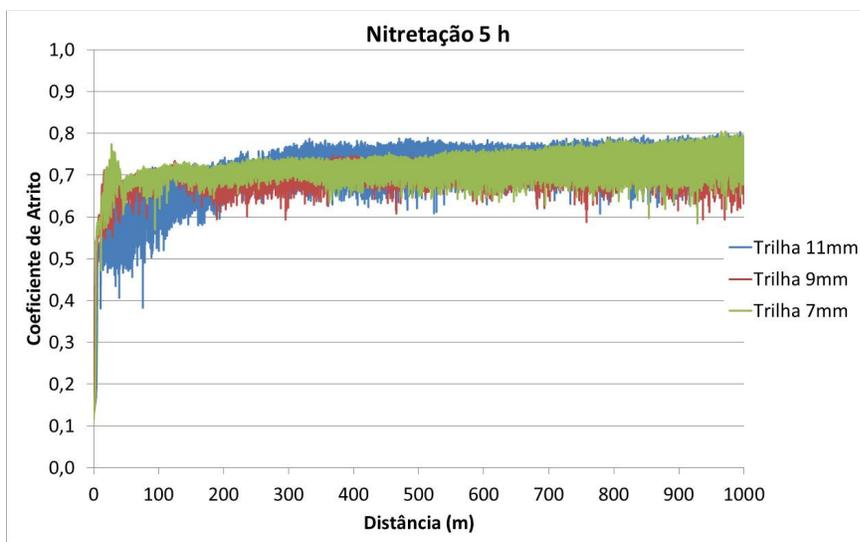


Figura 99 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 5 horas.

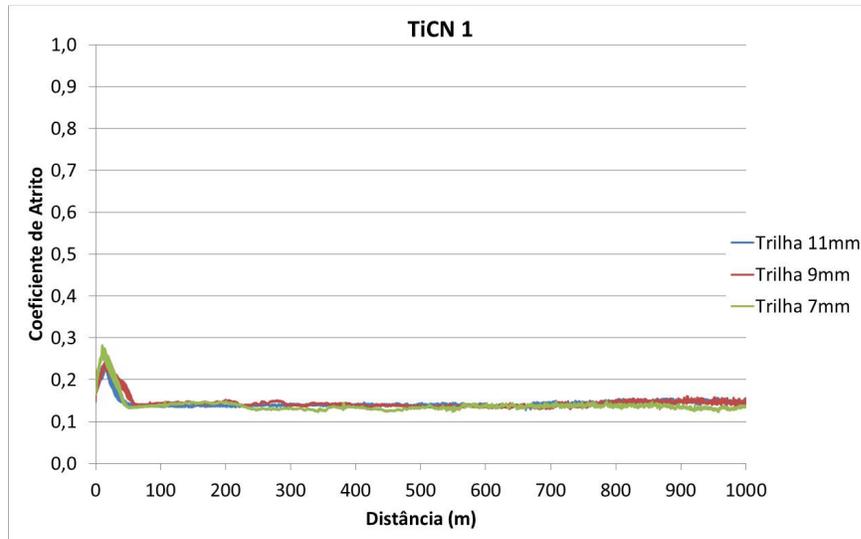


Figura 100 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra revestida com o filme TiCN 1.

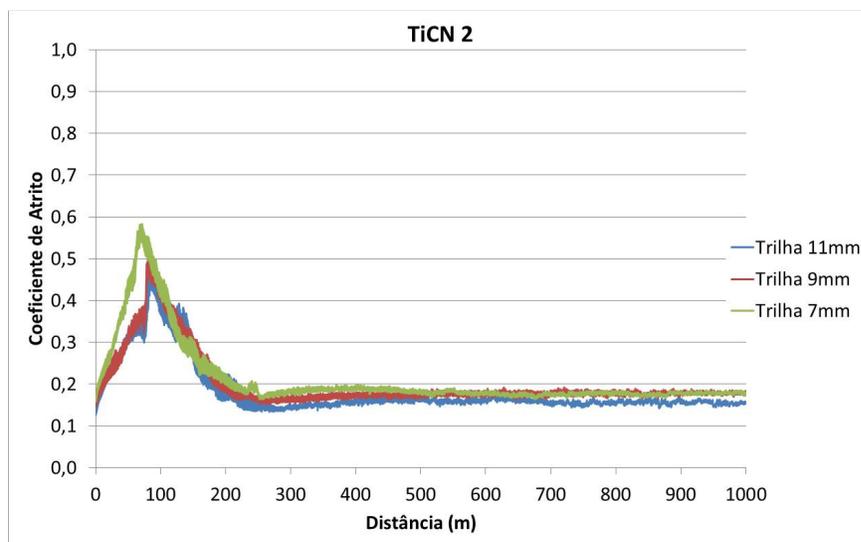


Figura 101 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra revestida com o filme TiCN 2.

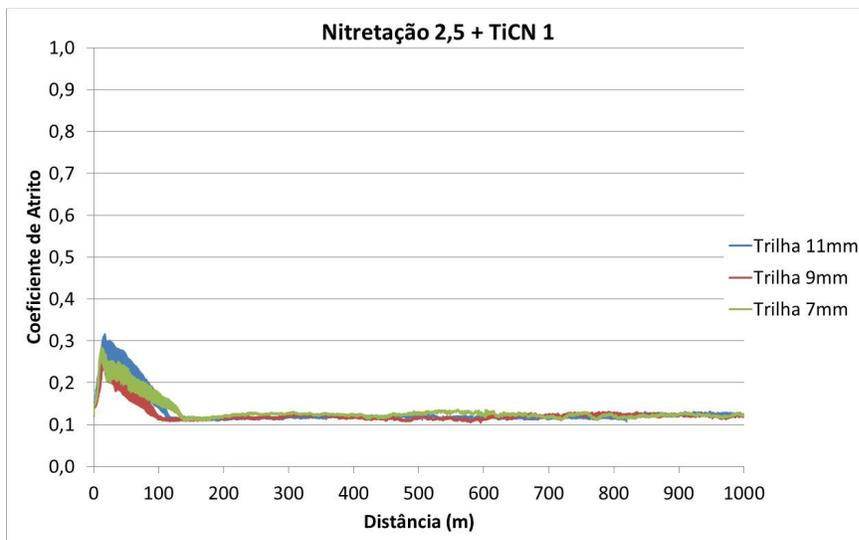


Figura 102 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 2,5 horas e revestida com o filme TiCN 1.

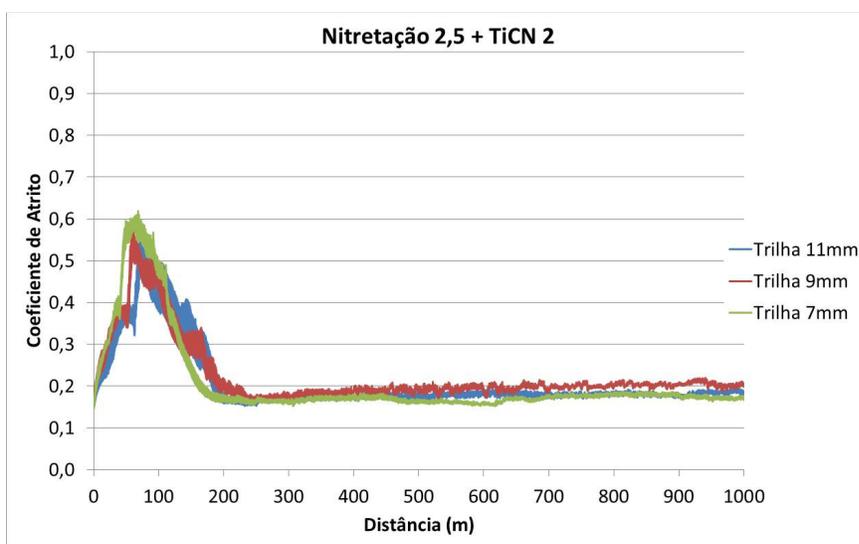


Figura 103 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 2,5 horas e revestida com o filme TiCN 2

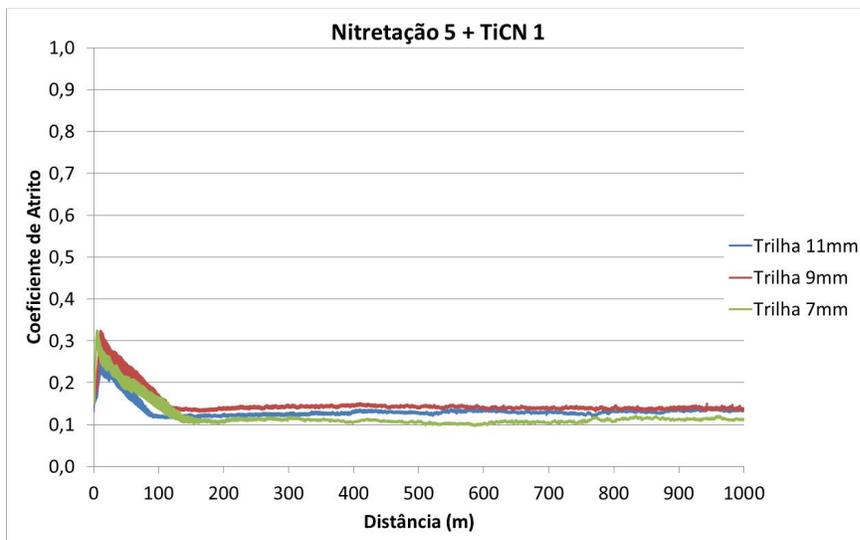


Figura 104 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 5 horas e revestida com o filme TiCN 1.

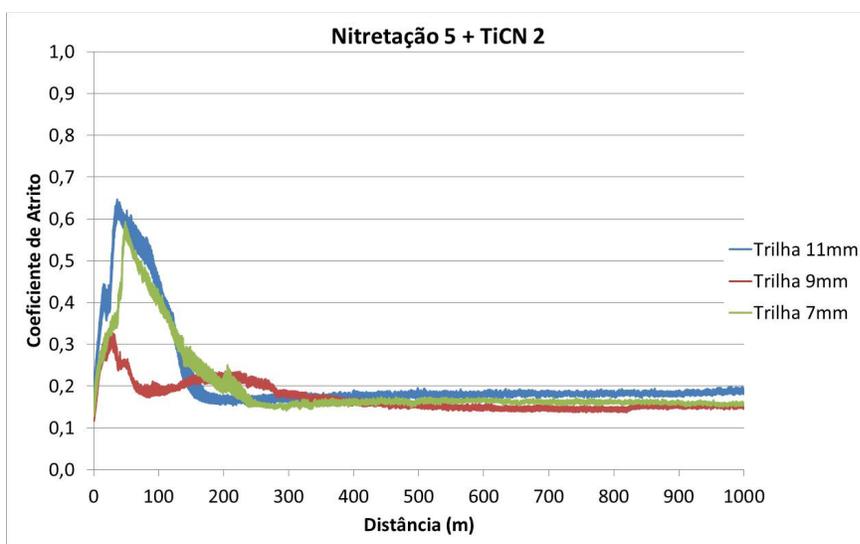


Figura 105 - Curvas obtidas no ensaio esfera-sobre-disco apresentando coeficiente de atrito versus distância percorrida para amostra nitretada com 5 horas e revestida com o filme TiCN 1.

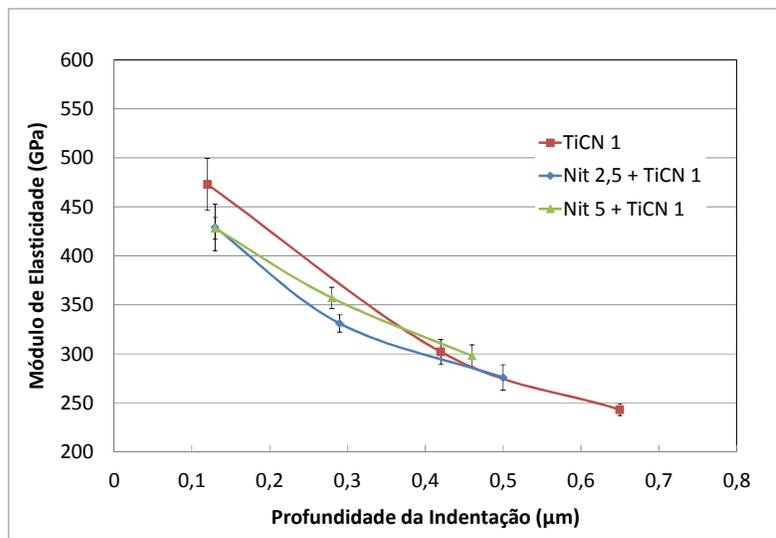


Figura 106 – Módulo de Elasticidade versus profundidade da indentação para amostras revestidas com o filme TiCN 1.

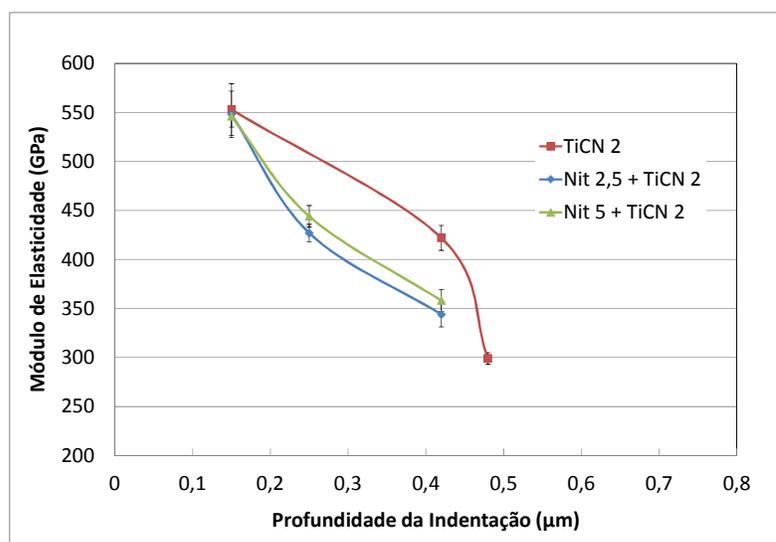


Figura 107 - Módulo de Elasticidade versus profundidade da indentação para amostras revestidas com o filme TiCN 2.