
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Sandra Goulart Santos

***AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS A PLASMA
NO DESEMPENHO FRENTE AO DESGASTE DE UM AÇO BAIXA LIGA:
ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROFUNDIDADE DE
ENDURECIMENTO E MELHORIA DE DESEMPENHO***

Tese de Doutorado apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade
Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Engenharia de Superfícies
Orientadora: Prof^ª. Geralda Cristina Durães de Godoy

Escola de Engenharia da UFMG

Belo Horizonte

2009

APROVAÇÃO

A Deus por tudo...
Aos meus queridos pais,
Sirval e Maria!
E a minha grande Família!

*“Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver
apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.*

*Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e
se tornar um autor da própria história.*

*É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar
um oásis no recôndito da sua alma .*

É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.

Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.

É saber falar de si mesmo.

É ter coragem para ouvir um 'não'.

É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta.

Pedras no caminho?

Guardo todas... um dia vou construir um castelo!”

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, e em particular:

A professora Geralda Cristina Durães de Godoy, pela orientação e convivência cotidianas. Suas lições foram muito além da ciência dos materiais, foram lições para a vida. Obrigada!

A Dr. Rafael Drumond Mancosu pela amizade e companheirismo durante esses anos de doutorado. Sua contribuição foi imprescindível para a realização deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório NANOTEC - Tribologia. Foram muitos durante esses anos... Doutores, doutorandos, mestrandos, técnicos e alunos de iniciação científica, e cada um deles contribuiu de alguma maneira para a realização deste trabalho, meu muito obrigado a todos!

Aos professores do Curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, em especial aos professores Dagoberto Brandão dos Santos e Paulo José Modenesi.

Ao coordenador do Curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Prof. Vicente Tadeu Buono.

Aos técnicos e funcionários da EE-UFMG, em especial a Patrícia (Laboratório de Microscopia Eletrônica), Andréia (Laboratório de Difração de Raios X), Sr. Urias (Oficina), D.Efigênia e Vicente (Secretaria DEMET), e Cida e Nelson (Secretaria CPGEM).

Ao Professor Allan Matthews, meu orientador durante o período de doutorado sanduíche na Universidade de Sheffield, Inglaterra.

Ao Dr. Adrian Leyland pela amizade e disponibilidade de ajudar sempre, pela simplicidade e inteligência impar.

Ao Dr. Aleksey Yerokin pela colaboração nas análises de Difração de Raios X de baixo ângulo.

Aos colegas da Universidade de Sheffield: Glenn Cassar, Chu Po Chen, Martynas Audronis, Omar Jimenez, Kostas Kanakis, John Eichler, Tony Pilkington, Raja Khan, Nayef Alanazi e Hongxia Cheng pelo companheirismo.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de doutorado no país e no exterior (Doutorado Sanduíche).

A FAPEMIG pelo auxílio financeiro através do projeto PRONEX “Dureza em tempos de Nanotecnologia” e de complementação de bolsa no exterior, que viabilizou a realização de meu doutorado sanduíche na Inglaterra.

A CAPES pelo auxílio financeiro em forma de bolsa de doutorado no país.

SUMÁRIO

RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. SUPERFÍCIES MODIFICADAS A PLASMA: INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE A PLASMA NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES SUPERFICIAIS.....	5
3.1. <i>Revisão Bibliográfica</i>	5
3.1.1. Engenharia de Superfície e Tribologia	5
3.1.2. Deposição Física de Vapor	6
3.1.3. Nitretação a Plasma.....	6
3.1.4. Recobrimento Duplex	8
3.1.5. Recobrimentos de Cr-Al-N	9
3.1.6. Dureza	14
3.1.6.1. Ensaio por Penetração Instrumentada	15
3.2. <i>Metodologia</i>	19
3.2.1. Sistemas de Estudo	19
3.2.2. Seleção e Preparação do Substrato.....	20
3.2.3. Processo de Nitretação a Plasma	21
3.2.4. Processo de Deposição de Recobrimento por PAPVD	22
3.2.5. Composição Química da Superfície - EDS.....	22
3.2.6. Difração de Raios X	23
3.2.6.1. Difração de Raios X – Configuração θ - 2θ	23
3.2.6.2. Difração de Raios X de Baixo Ângulo	24
3.2.7. Microestrutura.....	25
3.2.8. Determinação da Profundidade de Nitretação.....	25
3.2.9. Determinação da Espessura dos Recobrimentos.....	26
3.2.10. Perfil de Composição Química - GDOES.....	27
3.2.11. Adesão	27
3.2.11.1. Teste de Adesão Rockwell C	27
3.2.11.2. Teste de Adesão por Risco	28
3.2.12. Perfilometria 3D	29
3.2.13. Microdureza Knoop.....	29
3.2.14. Ensaio de Penetração Instrumentada	30
3.3. <i>Resultados e Discussão.....</i>	31
3.3.1. Composição Química da Superfície - EDS.....	32
3.3.2. Difração de Raios X.....	34

3.3.2.1. Difração de Raios X – Configuração θ -2 θ	34
3.3.2.2. Difração de Raios X de Baixo Ângulo	39
3.3.3. Microestrutura	43
3.3.4. Determinação da Profundidade de Nitretação	47
3.3.5. Determinação da Espessura dos Recobrimentos	48
3.3.6. Perfil de Composição Química – GDOES	49
3.3.7. Adesão	52
3.3.7.1. Teste de Adesão Rockwell C	52
3.3.7.2. Teste de Adesão por Risco	55
3.3.8. Perfilometria 3D	57
3.3.9. Microdureza Knoop	63
3.3.10. Ensaio de Penetração Instrumentada	64
3.4. Conclusões	67
4. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA À EROSÃO CAVITACIONAL	68
4.1. Revisão Bibliográfica	68
4.1.1. Cavitação e Erosão Cavitacional	68
4.1.2. Materiais Resistentes à Cavitação	70
4.2. Metodologia	71
4.2.1. Ensaio de Cavitação	71
4.2.2. Determinação de Tempo de Incubação e Taxa de Desgaste	71
4.2.3. Perfilometria 3D	72
4.3. Resultados e Discussão	74
4.3.1. Tempo de Incubação e Taxa de Desgaste	74
4.3.2. Perfilometria 3D	79
4.4. Conclusões	88
5. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA À MICROABRASÃO	89
5.1. Revisão Bibliográfica	89
5.2. Metodologia	93
5.2.1. Ensaio de Microabrasão	93
5.2.2. Determinação dos Coeficientes de Desgastes (k)	94
5.3. Resultados e Discussão	96
5.4. Conclusões	103
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
8. PUBLICAÇÕES DA AUTORA	113
ANEXO A – PERFILOMETRIA 3D	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Difratoograma de raios X de filmes $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ com x variando de 0 a 1 (HASEGAWA, 2005).	10
Figura 3.2: Alterações na microdureza Vickers (Força 250 mN) e no parâmetro de rede da fase cúbica de filmes $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (HASEGAWA, 2005).....	10
Figura 3.3: Dureza e taxa de desgaste para recobrimentos $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ com $0 < x < 1$ depositados em substrato de metal duro (REITER et al., 2005)).	11
Figura 3.4: Variação do parâmetro de rede para $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ com $0 < x < 1$ (REITER et al., 2005).	12
Figura 3.5: Curvas forças versus deslocamento para (a) CrAlN, (b) CrN e (c) substrato de silício não recoberto (BARSHILIA et al., 2006).	13
Figura 3.6: Penetradores piramidais (a) Vickers, (b) Berkovich e (c) Knoop (GIANNAKOPOULOS, 2006).	16
Figura 3.7: (a) Curva de força-deslocamento em um ensaio de penetração instrumentada, (b) padrão de deformação de uma amostra elasto-plástica durante e depois da penetração (LI e BHUSHAN, 2002).	17
Figura 3.8: Especificação dimensional do corpo de prova para ensaio de erosão cavitacional vibratória (dimensões em mm).	20
Figura 3.9: Especificação dimensional das amostras de caracterização e ensaios de desgaste.	21
Figura 3.10. Dimensões da cratera para cálculo da espessura de filme em ensaio Calotest (CSM, 2004).	26
Figura 3.11: Padrão de trincamento para o teste de adesão Rockwell C (HEINKE et al., 1995).	28
Figura 3.12: Difratoogramas do aço ABNT 4140 e dos sistemas nitretados N2F0 e N4F0.	36
Figura 3.13: Difratoogramas do aço ABNT 4140 e dos sistemas recobertos com Cr-Al-N, N0F1 e N0F2.	37
Figura 3.14: Difratoogramas dos sistemas duplex N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2.	38
Figura 3.15: Difratoogramas de baixo ângulo ($2,5^\circ$) para os sistemas nitretados N2F0 e N4F0.	40
Figura 3.16: Difratoogramas de baixo ângulo ($2,5^\circ$) para os sistemas recobertos com Cr-Al-N N0F1 e N0F2.	41
Figura 3.17: Difratoogramas de baixo ângulo ($2,5^\circ$) para os sistemas duplex N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2.	42
Figura 3.18: Microestrutura transversal do sistema N0F0.	43
Figura 3.19: Microestrutura transversal dos sistemas nitretados (a) N2F0 e (b) N4F0.	44
Figura 3.20: Microestrutura transversal dos sistemas recobertos (a) N0F1 e (b) N0F2.	44

Figura 3.21: Microestrutura transversal dos sistemas duplex (a) N2F1 e (b) N2F2.	45
Figura 3.22: Microestrutura transversal dos sistemas duplex (a) N4F1 e (b) N4F2.	46
Figura 3.23: Perfil de dureza dos sistemas nitretados N2F0 e N4F0.	47
Figura 3.24: Espessura dos filmes de Cr-Al-N (a) F1 e (b) F2 avaliada por MEV.	48
Figura 3.25: Perfil de composição por GDOES dos sistemas nitretados (a) N2F0 e (b) N4F0.	49
Figura 3.26: Perfil de composição por GDOES dos sistemas recobertos (a) N0F1 e (b) N0F2.	50
Figura 3.27: Perfil de composição por GDOES dos sistemas duplex (a) N2F1 e (b) N2F2. .	51
Figura 3.28: Perfil de composição por GDOES dos sistemas duplex (a) N4F1 e (b) N4F2. .	51
Figura 3.29: Impressões do teste de adesão Rockwell C dos sistemas (a) N0F1, (b) N0F2, (c) N2F1, (d) N2F2, (e) N4F1 e (f) N4F2.	54
Figura 3.30: Cargas críticas L_{C1} , L_{C2} e L_{C3} para os sistemas recobertos e duplex.	56
Figura 3.31: Morfologia dos riscos nas regiões de determinação das cargas críticas para os sistemas (a) recobertos e (b) duplex.	56
Figura 3.32: Parâmetros de rugosidade S_a e S_q para todos os sistemas.	58
Figura 3.33: Parâmetros de rugosidade S_p , S_v e S_t para todos os sistemas.	58
Figura 3.34: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas.	60
Figura 3.34: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas (continuação).	61
Figura 3.34: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas (continuação).	62
Figura 3.35: Perfil de dureza Knoop de topo para todos os sistemas.	64
Figura 3.36: Dureza H_{IT} de topo para todos os sistemas.	66
Figura 3.37: Profundidade de penetração em função da carga aplicada para todos os sistemas.	66
Figura 4.1: Fenômeno de cavitação (a) Bolhas próximas à superfície de um material, (b) Colapso das bolhas causando remoção de material da superfície (MANCOSU, 2005).	69
Figura 4.2: Desenho esquemático de um equipamento usado no ensaio de cavitação vibratória (LIMA, 2002).	71
Figura 4.3: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação para o aço e os sistemas (a) recobertos, (b) nitretados e (c) duplex.	75
Figura 4.4: Perda de massa por tempo de cavitação para todos os sistemas.	77
Figura 4.5: Parâmetros de rugosidade S_a e S_q para todos os sistemas após ensaio de cavitação.	81
Figura 4.6: Parâmetros de rugosidade S_p , S_v e S_t para todos os sistemas após ensaio de erosão cavitacional.	81
Figura 4.7: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas ao final do teste de erosão cavitacional vibratória.	83

Figura 4.7: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas ao final do teste de erosão cavitacional vibratória (continuação).	84
Figura 4.7: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas ao final do teste de erosão cavitacional vibratória (continuação).	85
Figura 4.8: Morfologia da superfície dos sistemas N0F1 e N0F2 após teste de erosão cavitacional.	86
Figura 5.1: Configurações de teste de microabrasão (a) esfera fixa e (b) esfera livre (GEE et al. 2005).	89
Figura 5.2: Dimensões das crateras de desgaste formadas por microabrasão para materiais (a) não recobertos e (b) recobertos (KUSANO et al., 2004).	91
Figura 5.3: Padrões de desgaste superficial para mecanismo de abrasão de (a) 2-corpos, típico de altas cargas e baixa concentração de abrasivos, e (b) 3-corpos, típico de baixas cargas e alta concentração de abrasivos (TREZONA et al., 1999).	92
Figura 5.4: Dimensões da cratera de desgaste, perpendicular ($\perp$) e paralela ($\parallel$).	94
Figura 5.5: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N0F0.	98
Figura 5.6: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N2F0.	98
Figura 5.7: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N4F0.	99
Figura 5.8: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N0F1.	99
Figura 5.9: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N0F2.	99
Figura 5.10: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N2F1.	100
Figura 5.11: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N2F2.	100
Figura 5.12: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N4F1.	100
Figura 5.13: Dados experimentais ($\blacklozenge$) e regressão linear para o sistema N4F2.	101
Figura 5.14: Crateras de desgaste após 600 revoluções para todos os sistemas.	102
Figura 5.15: Ampliação da cratera de desgaste do sistema N0F0 mostrando região desgastada por mecanismo do tipo (a) 3-corpos e (b) 2-corpos.	102
Figura A.1: Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação de acordo com o comprimento de corte do filtro (MUMMERY, 1992).	116
Figura A.2: Determinação de picos a partir das linhas auxiliares C1 e C2 (MUMMERY, 1992).	117
Figura A.3: Condições para uma medida perfilométrica estatisticamente confiável (MUMMERY, 1992).	117
Figura A.4: Comparação dos valores de Ra para diferentes perfis (MUMMERY, 1992).	119
Figura A.5: Skewness da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).	121
Figura A.6: Kurtosis da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Sumário das propriedades de desgaste e dureza para os recobrimentos Ti-N, Cr-N, Ti-Al-N e Cr-Al-N (SPAIN et al., 2005)	13
Tabela 3.2: Sistemas de estudo produzidos.....	20
Tabela 3.3: Faixa de composição química do aço ABNT 4140 (MATWEB, 2007).....	20
Tabela 3.4: Composição química das barras de aço ABNT 4140.	31
Tabela 3.5: Composição química superficial por EDS dos sistemas, mostrando todos os elementos detectados.	32
Tabela 3.6: Composição química superficial por EDS dos sistemas, mostrando Cr, Al, N e Fe.....	34
Tabela 3.7: Fases cristalinas e parâmetros de rede das fases cúbicas e hexagonais dos sistemas estudados – DRX θ -2 θ	39
Tabela 3.8: Espessuras do filmes Cr-Al-N (F1 e F2) determinados por MEV e Calotest.	48
Tabela 3.9: Parâmetros de Ssk e Sku para os perfis de rugosidade dos sistemas.....	59
Tabela 3.10: Microdurezas Knoop para todos os sistemas.	64
Tabela 4.1: Tempo de incubação e taxa de erosão para todos os sistemas.	76
Tabela 4.2: Comparativo de desempenho de alguns materiais e recobrimentos utilizados para a resistência à erosão cavitacional.....	79
Tabela 4.3: Parâmetros de Ssk e Sku para os perfis de rugosidade dos sistemas após ensaio de cavitação.....	82
Tabela 5.1: Coeficientes de desgaste por microabrasão para todos os sistemas.....	96
Tabela 5.2: Coeficiente de desgaste dos sistemas N0F0, N2F0 e N4F0 calculados a partir do diâmetro, b, e da profundidade, h, das crateras.	97

LISTA DE NOTAÇÕES

Abreviatura	Significado
λ_c	<i>Cut-off</i>
A	Área projetada
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>cfc</i>	Cúbico de face centrada
Cr-Al-N	Nitreto de cromo e alumínio
Cr-N	Nitreto de cromo
DRX	Difração de raios X
E	Módulo de elasticidade
E'	Módulo de elasticidade reduzido
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
F	Força
GDOES	<i>Glow discharge optical spectroscopy</i>
H	Dureza
H.U.	Dureza universal
<i>Hcp</i>	Hexagonal compacta
H _{IT}	Dureza por penetração
HK	Dureza Knoop
HV	Dureza Vickers
<i>k</i>	Coeficiente de atrito dimensional
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAPVD	<i>Plasma assisted physical vapour deposition</i>
PMA	Perda de massa acumulada
PVD	<i>Physical vapour deposition</i>
Sa	Média aritmética da rugosidade
SiC	Carboneto de silício
Sku	Kurtosi
Sp	Pico mais alto
Sq	Desvio quadrático médio
Ssk	Skewness
St	Altura total do perfil
Sv	Vale mais profundo
Sz	Altura média dos picos

t	tempo
Ti-Al-N	Nitreto de titânio e alumínio
TiC	Carbeto de titânio
Ti-C-N	Carbo-nitreto de titânio
Ti-Cr-N	Nitreto de titânio e cromo
Ti-N	Nitreto de titânio
Ti-Zr-N	Nitreto de titânio e zircônio

RESUMO

Objetivando melhorar a resistência ao desgaste do aço ABNT 4140 foram utilizados dois tipos de tratamento de superfície: a nitretação a plasma e a deposição de filme por PAPVD. A resistência ao desgaste, por erosão cavitacional e microabrasão, dos sistemas: aço ABNT 4140, aço ABNT 4140 nitretado por 2 e 4 horas, aço ABNT 4140 recoberto com Cr-Al-N de 1 μm e 2 μm , e o aço ABNT 4140 nitretado e recoberto foram investigadas. Os testes de erosão cavitacional foram realizados de acordo com a norma ASTM G32-03. Os ensaios de microabrasão foram realizados utilizando suspensão abrasiva de carbeto de silício e força de 0,2 N. Os sistemas foram caracterizados por MEV, EDS, GDOES, DRX configuração θ -2 θ e baixo ângulo, perfilometria 2D e 3D, teste de adesão Rockwell C, teste de risco, microdureza Knoop e dureza instrumentada. Considerando a cavitação, a deposição de filme de Cr-Al-N mostrou-se eficaz no aumento do tempo de incubação, enquanto a nitretação a plasma se mostrou mais efetiva na diminuição da taxa de desgaste. Quanto maior a espessura do filme maior foi o incremento no tempo de incubação e quanto maior o tempo de nitretação maior foi a diminuição da taxa de erosão, para as espessuras e tempos estudados. Do ponto de vista tecnológico, o processo de nitretação a plasma se mostrou mais interessante para promover uma melhoria na resistência à cavitação do aço ABNT 4140, uma vez que diminuiu a perda de massa em pelo menos 6 vezes quando comparado com o aço não tratado. Considerando a microabrasão, os processos de nitretação a plasma e a deposição do filme de Cr-Al-N, isoladamente, não levaram a uma melhoria significativa da resistência ao desgaste. No entanto, quando combinados nos sistemas duplex, uma redução no coeficiente de desgaste k de 76 a 90% foi observada. A profundidade de endurecimento foi mais importante para o fenômeno de cavitação, enquanto que, para a microabrasão, a capacidade de suporte de carga da camada nitretada foi mais significativa.

Palavras-chave: Erosão cavitacional; Microabrasão, PAPVD; Nitretação a plasma; Dureza instrumentada; Cr-Al-N.

ABSTRACT

Attempting to improve the wear resistance of an AISI 4140 low alloy steel, two surface treatments were applied: plasma nitriding and PAPVD coating. Wear resistance against cavitation erosion and microabrasion of: AISI 4140 steel, 2 and 4 hours nitrided AISI 4140 steel, Cr-Al-N coated AISI 4140 steel and nitrided/Cr-Al-N coated AISI 4140 steel was investigated. Cavitation erosion tests were performed according to the ASTM G32-03 standard. Microabrasion tests were carried out using SiC abrasive slurry and load of 0,2 N. The systems were characterized by SEM, EDS, GDOES, XRD θ -2 θ and glancing angle configuration, 2D and 3D perfilometry, Rockwell C adhesion test, scratch test, Knoop microhardness and instrumented indentation hardness. Concerning to cavitation, Cr-Al-N coating deposition was effective to increase the incubation time, whereas the plasma nitriding was more effective to decrease the wear rate. The thicker was the coating, the longer was the incubation time, and the bigger was the nitriding time the lower was the cavitation erosion rate. From a technological point of view, the plasma nitriding process seemed to be more worth to promote an increase in the AISI 4140 cavitation erosion resistance, since it has reduced the mass loss in at least 6 times in comparison with the untreated steel. Concerning to microabrasion, plasma nitriding and Cr-Al-N coating deposition, alone, have not leaded to a significant increase in the wear resistance. However, when combined in the duplex systems, a decrease of 76% to 90% in the wear coefficient k was observed. The hardening depth was more important for the cavitation erosion process, whereas, for microabrasion the load carrying capacity of the nitrided layer was more significant.

Key-words: Cavitation erosion; microabrasion; PAPVD; Plasma nitriding; instrumented indentation hardness; Cr-Al-N.

1. INTRODUÇÃO

Os fenômenos de desgaste custam às economias industrializadas centenas de bilhões de dólares por ano. E uma das maneiras mais efetivas de mitigar os danos causados pelo desgaste é tratar a superfície dos materiais, isto é, modificar suas propriedades para que, desta forma, ela possa desempenhar funções distintas das do volume. Ultimamente, o interesse em estudar os aspectos relacionados às propriedades dos materiais que influenciam os fenômenos de atrito e desgaste tem crescido (DAVIS, 2001). Este trabalho segue esta linha de pesquisa quando se propõe a estudar como as modificações introduzidas na superfície de um material alteraram o seu desempenho frente aos fenômenos de desgaste por cavitação e por microabrasão.

A utilização de recobrimentos tribológicos resistentes ao desgaste, visa a multiplicar a vida útil, reduzir custos e aumentar a produtividade dos materiais. As novas tendências em engenharia estão associadas a requerimentos mais restritos para componentes de máquinas. Além da redução do atrito e do aumento da eficiência, deseja-se o aumento da capacidade de suporte de carga e da confiabilidade dos componentes, bem como, a redução do uso de lubrificantes. O desenvolvimento de filmes processados por deposição física de vapor assistida por plasma (*PAPVD - Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*) pretende atender a estas novas exigências do mercado.

Recentemente foram realizadas pesquisas no sentido de desenvolver recobrimentos tribológicos ternários, uma vez que existem aplicações onde os recobrimentos binários, tais como, Ti-N e Cr-N, não são tão eficazes, devido a propriedades químicas e mecânicas insuficientes. A adição de um segundo metal em nitretos binários tem gerado nitretos ternários com maior dureza e melhor resistência à corrosão, ao desgaste e à oxidação. Recentemente, os efeitos do teor de um segundo metal na dureza, na estrutura cristalina e na microestrutura de vários nitretos ternários foram investigados. Em particular, o alumínio tem sido um metal promissor, melhorando a resistência ao desgaste e a corrosão (SPAIN et al., 2005; WUHER et al., 2004; KIMURA et al., 2003).

Estudos realizados por Godoy et al. (2006) indicaram que o endurecimento superficial promovido por técnicas de engenharia de superfície, tais como, nitretação a plasma e deposição de filmes por PAPVD, levou a uma melhoria na resistência a erosão cavitacional de um aço carbono ABNT 1045. Foram investigadas as resistências à erosão por cavitação do aço nitretado e de sistemas duplex (aço nitretado e recoberto com Cr-N) e mono (aço recoberto com Cr-N). Todos os sistemas tratados superficialmente apresentaram um desempenho significativamente melhor que o substrato de aço ABNT 1045 não tratado, sendo que o sistema duplex apresentou as menores taxas de desgaste. Estes resultados indicaram que a combinação entre endurecimento superficial por nitretação a plasma e

deposição de um filme tribológico por PAPVD pode ser empregada, com sucesso, em aplicações onde se exige alta resistência à erosão cavitacional.

Spain et al. (2005) observaram que o recobrimento de nitreto de cromo e alumínio (Cr-Al-N) suportou cargas mais elevadas que outros recobrimentos (Cr-N, Ti-N e Ti-Al-N) em ensaios de risco, isto é, a falha adesiva ocorreu posteriormente indicando uma maior resistência a delaminação. De acordo com os autores, este resultado indicou que o recobrimento Cr-Al-N tem uma maior habilidade de acomodar as deformações elásticas e plásticas do substrato, o que é uma característica importante quando se trata de resistência ao desgaste.

Levando em conta os resultados descritos acima e outros presentes na literatura, este trabalho foi elaborado e desenvolvido. Este projeto visou à investigação da influência da profundidade de endurecimento superficial na melhoria da resistência ao desgaste, incluindo desgaste por cavitação e por microabrasão, de um aço baixa liga (aço ABNT 4140). Para tal, foram utilizados dois tipos de tratamento de superfície: a nitretação a plasma e a deposição de filme de Cr-Al-N por PAPVD. A resistência ao desgaste dos sistemas: (i) aço ABNT 4140, (ii) aço ABNT 4140 nitretado, (iii) aço ABNT 4140/Cr-Al-N e (iv) aço ABNT 4140 nitretado/Cr-Al-N (sistema duplex), sendo que dois tempos de nitretação e duas espessuras de filme foram investigados.

O caráter original desta tese reside, inicialmente, na combinação de dois processos de tecnologia avançada na modificação superficial de aços, o endurecimento superficial a plasma por nitretação e a deposição de recobrimentos de Cr-Al-N por PAPVD, visando aumentar a resistência à erosão por cavitação e à microabrasão. A produção de sistemas duplex por nitretação a plasma seguida de deposição de filmes por PAPVD em um mesmo reator não é inédita para aplicações onde se busca um aumento na capacidade de suportar carga, mas é original no que diz respeito à aplicação em componentes de engenharia onde se observa erosão cavitacional. A aplicação do recobrimento ternário Cr-Al-N também é inovadora, pois, até o momento, não se tem nenhum registro do uso deste recobrimento nesta aplicação, principalmente sendo depositado em um substrato modificado por nitretação a plasma.

Outra contribuição deste trabalho está relacionada com o conceito de dureza. O uso da propriedade dureza como uma grandeza que depende da sua escala de medição (profundidade de penetração) está hoje disseminada em países que já possuem uma cultura de uso do equipamento de dureza instrumentada, equipamento que registra valores de força aplicada versus valores de profundidade de penetração. No Brasil, na maior parte dos setores mecânicos e metalúrgicos, ainda se associa a grandeza dureza a impressão deixada na superfície após a aplicação de uma força sobre um dado penetrador. Mas com a mudança de resistência mecânica das superfícies, através de deposição de filmes ou de endurecimento superficial a plasma, por exemplo, a grandeza dureza merece uma nova

visão, pois aparece o questionamento: Qual a dureza, isto é, em qual nível de penetração a propriedade deve ser medida para melhor refletir o desempenho de uma superfície. Este trabalho contempla esta questão, tentando estabelecer uma correlação entre a dureza medida na superfície e o desempenho do material frente ao desgaste.

2. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram desenvolver sistemas com alta resistência ao desgaste através de modificações superficiais a plasma, especificamente, nitretação a plasma e deposição de recobrimento de nitreto de cromo e alumínio (Cr-Al-N) sobre aço; bem como, realizar análises de correlação entre a resistência mecânica superficial e o desempenho dos sistemas, refletindo sobre qual a “dureza”, isto é, qual nível de força e/ou penetração é interessante medir quando se tem um componente de engenharia que possui um gradiente de dureza ao longo da profundidade em relação à superfície.

Objetivos Específicos

1. Desenvolver sistemas com gradiente de resistência mecânica na superfície a partir da deposição de filmes finos de Cr-Al-N, em duas espessuras, através do processo de deposição física de vapor assistido por plasma, sobre substratos de aço ABNT 4140 não nitretados e nitretados a plasma por 2 horas e 4 horas.
 2. Correlacionar a estrutura (fases cristalinas e microestrutura) dos sistemas com as propriedades mecânicas, considerando o gradiente de dureza resultante do endurecimento superficial.
 3. Determinar as taxas de desgaste dos sistemas modificados superficialmente a plasma e submetidos a ensaios de erosão cavitacional vibratória e microabrasão.
 4. Correlacionar a dureza superficial com a resistência ao desgaste causado por erosão cavitacional e microabrasão, visando a determinar qual dureza, i.e. qual nível de penetração (macro, micro, nano) tem melhor correlação com o desempenho de materiais submetidos a desgaste.
-

3. SUPERFÍCIES MODIFICADAS A PLASMA: INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE A PLASMA NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES SUPERFICIAIS

3.1. Revisão Bibliográfica

3.1.1. Engenharia de Superfície e Tribologia

Em 1991, Rickerby e Matthews definiram Engenharia de Superfície como sendo o projeto de sistemas compósitos (i.e. sistemas recobrimento mais substrato) que possuem desempenho superior ao de seus componentes isoladamente. Em 1994, Cotell e Sprague (*ASM Handbook* vol.5) definiram Engenharia de Superfície como “o tratamento da superfície e de regiões próximas a superfície, de modo a permitir que esta desempenhe funções distintas das exigidas do material base”. Em 2001, Davis definiu a Engenharia de Superfície como sendo uma atividade multidisciplinar que se propõe a desenvolver modificações nas propriedades das superfícies de componentes de engenharia, de forma a melhorar sua aplicabilidade e seu desempenho. O conceito de Engenharia de Superfície foi evoluindo com tempo, deixando cada vez mais claro que a superfície de componentes de engenharia é uma região que merece a atenção de engenheiros e cientistas de materiais, uma vez, que é na superfície que a maioria dos processos de falha se inicia. Em 2008, Leyland ressaltou que a terminologia “Engenharia de Superfície” é bastante recente, não sendo encontrada na literatura antes da década de 1980, no entanto, atualmente é largamente reconhecida como uma importante disciplina científica e tecnológica com múltiplas aplicações.

De acordo com Holmberg e Matthews (1994), Tribologia é o campo da ciência e tecnologia que trata das superfícies de contato em movimento relativo, desta forma, lida com fenômenos relativos ao atrito e ao desgaste. A redução e o controle do atrito e do desgaste em ambientes industriais são de extrema importância por diversas razões, entre elas: o aumento da vida útil e melhoria de desempenho de máquinas e equipamentos; a conservação de fontes de matérias-primas escassas; a economia de energia e o aumento da segurança. Atualmente, os tratamentos de superfície e os recobrimentos tribológicos têm sido largamente utilizados pelos tribologistas como meios de se controlar o atrito e o desgaste de materiais.

Para atingir os requisitos tribológicos as superfícies recobertas precisam possuir uma combinação adequada de propriedades, tais como, dureza, elasticidade, resistência ao cisalhamento, tenacidade a fratura, expansão térmica e adesão. De acordo com Holmberg e Matthews (1994), uma superfície recoberta apresenta quatro zonas distintas: superfície, recobrimento, interface substrato/recobrimento e substrato, cada uma com diferentes

propriedades que devem ser consideradas. As propriedades requeridas do substrato e do recobrimento envolvem a resistência do material e os atributos térmicos determinados pelas suas composições e microestrutura. Na interface substrato/recobrimento a adesão e a resistência ao cisalhamento da junção são importantes. Na superfície do recobrimento a rugosidade e reatividade química devem ser consideradas. Um dos principais problemas encontrados no projeto de superfícies é a obtenção de propriedades que muitas vezes são divergentes entre si como, por exemplo, alta dureza e alta tenacidade. Desta forma o projeto de superfícies sempre requer a conciliação entre os diferentes requisitos técnicos e os requisitos econômicos.

3.1.2. Deposição Física de Vapor

As técnicas de deposição física de vapor (*PVD - Physical Vapour Deposition*) envolvem a atomização ou vaporização de um material a partir de uma fonte sólida e sua deposição em um substrato para formar um recobrimento. Para que a deposição ocorra é necessário aumentar a energia das espécies a serem depositadas, o que na maioria dos processos ocorre através da ionização e aceleração dos íons em direção ao substrato.

A deposição física de vapor assistida por plasma (*PAPVD – Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*) é uma denominação genérica usada para os processos PVD que utilizam uma descarga luminescente para melhorar as propriedades do recobrimento produzido. Os processos assistidos por plasma apresentam algumas vantagens, entre elas: melhor adesão do recobrimento ao substrato; espessuras mais uniformes dos filmes; maior controle da taxa de deposição e da estrutura do recobrimento; baixas temperaturas de deposição e possibilidade de variação contínua das características do filme ao longo da espessura. O processo PAPVD permite a deposição de ligas, compostos e fases metaestáveis que dificilmente são conseguidas por outros processos. Esta técnica também possibilita controlar a morfologia do filme e sua orientação cristalográfica preferencial, além da possibilidade de modificar características físicas de sua superfície. Os sistemas PAPVD comerciais utilizam as mesmas fontes de vapor de outros processos PVD, entretanto, as amostras ficam imersas no plasma, de forma a possibilitar o controle do nível de ionização e otimizar a deposição do filme (RICKERBY e MATTHEWS, 1991; HOLMBERG e MATTHEWS, 1994).

3.1.3. Nitretação a Plasma

A nitretação é um tratamento termoquímico, desenvolvido inicialmente para ligas ferrosas. Tradicionalmente, a nitretação é realizada pelo processo gasoso (com amônia ou

nitrogênio) ou pelo processo líquido (em banhos de sais). A nitretação melhora o comportamento tribológico e as propriedades mecânicas dos aços, especialmente, a resistência à fadiga e à corrosão. O processo de nitretação a plasma foi desenvolvido por Berghaus no início da década de 1930, no entanto, não foi continuado em função das restrições tecnológicas encontradas na época em controlar os principais parâmetros do processo. Os avanços tecnológicos, principalmente os relacionados à eletrônica, automação e informatização, permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia de plasma, a partir do final do século XX (GOUNÉ et al., 2003; MAHBOUBI et al., 2006; PINEDO, 2004).

O processo de nitretação a plasma é realizado em pressões que podem variar de 1 a 10 mbar. A tensão de operação, da ordem de 200 a 1000 Volts, é fornecida ao sistema por uma fonte pulsada. Quando a diferença de potencial é aplicada entre o catodo (peças) e o anodo (parede da câmara), na presença de uma mistura gasosa composta basicamente de N_2 e H_2 , em condições de temperatura e pressão específicas, ocorre a geração de uma descarga luminescente (*glow discharge*) que determina a ocorrência do plasma. Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do substrato e os elétrons são direcionados para a parede da câmara. A energia proveniente do bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento do substrato e intensificar o processo de difusão. Na nitretação a plasma, o uso de um sistema de controle computadorizado permite a introdução individual e precisa dos gases de processo (H_2 , N_2 , Ar, etc.) de modo a compor uma atmosfera gasosa específica para cada tipo de aço e aplicação, os parâmetros temperatura e tempo de processo também são controlados, o que permite atuar sobre a metalurgia da camada nitretada (PINEDO, 2004; MAHBOUBI et al., 2006).

Considerando o sistema binário Fe-N, a microestrutura típica na superfície nitretada é formada por uma camada externa chamada de camada branca ou camada de compostos (*compound layer*) constituída das fases de nitreto de ferro cúbico do tipo γ' -Fe₄N (*cfc*) e nitreto de ferro hexagonal do tipo ϵ -Fe₂₋₃N (*hcp*), podendo ser monofásica ou bifásica. No caso de aços contendo elementos de liga os nitretos formadores da camada de compostos podem conter estes elementos, sendo do tipo γ' -X₄N e/ou ϵ -X₂₋₃N, onde X representa o(s) átomo(s) metálico(s). Abaixo da camada de compostos, se encontra uma região de maior profundidade denominada zona de difusão, na qual ocorre a precipitação fina e homogênea de nitretos que promovem um forte endurecimento da matriz. Para otimizar o controle do processo de nitretação, é necessário ter um entendimento claro sobre as bases dos fenômenos que levam a melhoria das propriedades da superfície nitretada. O endurecimento na zona de difusão da camada nitretada é alcançado através da precipitação de finos nitretos de ferro e elementos de liga, em aços ligados, ou de nitretos de ferro em aços-carbono comuns, levando ao endurecimento por precipitação. O endurecimento resultante depende essencialmente da composição química dos precipitados, de sua coerência com a

matriz, de seu tamanho e quantidade. Também se observa o endurecimento por solução sólida. As fases cristalinas, a microestrutura, a espessura, a dureza e o tipo de camada nitretada (camadas de compostos e/ou zona de difusão) são controlados pelas variáveis de processo, tais como, temperatura, composição do gás, tempo, pressão total, densidade de corrente e geometria da câmara (BATISTA, 2001; GOUNÉ et al., 2003; PINEDO, 2004; MAHBOUBI et al., 2006).

3.1.4. Recobrimento Duplex

O termo “recobrimento duplex” apareceu no começo dos anos 1990, mas o conceito foi introduzido em 1979 por Brainard e Wheelerm, que verificaram que a adesão de recobrimentos duros de TiC, depositados por *sputtering*, poderia ser melhorada com a introdução de nitrogênio no plasma antes da deposição. No início dos anos 1980, Korhonen e Sirvio apresentaram um novo método capaz de realizar um tratamento de nitretação a plasma a baixa pressão, seguido de deposição de filme por *ion plating* em uma mesma câmara, sugerindo que este procedimento melhoraria a resistência ao desgaste e fadiga. A partir de então, vários pesquisadores passaram a realizar a nitretação a plasma em baixa pressão visando à produção de recobrimentos duplex, que são caracterizados por uma camada nitretada seguida pela deposição de um recobrimento duro (BRAINARD e WHEELERM, 1979; KORHONEN e SIRVIO, 1982).

Na década de 1990, muitos pesquisadores estudaram a compatibilidade entre os recobrimentos duros e a camada nitretada. Isso levou a uma grande quantidade de resultados contraditórios, devido à complexidade das fases formadas durante a nitretação e a suas respostas aos processos de deposição subsequentes. Naquele período, a baixa adesão e a diminuição da dureza superficial verificadas nos sistemas duplex foram atribuídas a um estado de tensões desfavorável, bem como, a precipitações ao longo da interface recobrimento/camada nitretada. Em 1991, Sun e Bell descreveram a formação da chamada camada preta (*black layer*) constituída principalmente de ferrita (α -Fe). A formação da camada preta foi considerada resultado da decomposição da camada de compostos durante o processo de deposição dos recobrimentos, sendo que o bombardeamento iônico e a temperatura de deposição foram identificados como os fatores que disparavam a decomposição da camada nitretada. Desde então, a formação da camada preta tem sido apontada como um fator para a deterioração das propriedades mecânicas dos sistemas duplex.

No início dos anos 2000, Batista et al. (2003) estudaram a introdução de um procedimento intermediário entre a nitretação a plasma e a deposição de recobrimentos duros, consistindo no abaixamento da temperatura, após a etapa de nitretação, e o bombardeamento da superfície com um plasma de argônio, visando produzir sistemas

duplex com boa adesão, mesmo quando havia a formação da camada de compostos durante a nitretação. Este tratamento também permitiu, quando desejado, a produção de sistemas duplex livres da camada de compostos. Nesse trabalho, sistemas com camadas nitretadas de diferentes constituições (camada monofásica de compostos e apenas camada de difusão) recobertos com TiN apresentaram níveis de adesão similares, evidenciando que não houve um efeito prejudicial da camada de compostos na adesão do sistema. No entanto, Batista et al. (2003) frisaram que é de extrema importância controlar os parâmetros de processo para que a camada de compostos não sofra decomposição (retro-nitretação) e, conseqüentemente, não ocorra a formação da camada preta.

Recentemente, alguns autores levantaram novas questões sobre outros fatores que podem influenciar o desempenho dos sistemas duplex. De acordo com He et al. (2005), apesar dos tratamentos duplex serem utilizados com sucesso em várias atividades produtivas, ainda existem questões a serem esclarecidas, como por exemplo, quais os efeitos das diferentes fases de nitretos (γ' , ϵ), qual é a extensão da degradação das propriedades mecânicas, ou qual a sensibilidade de um dado aço ao processo de retro-nitretação. Para não mencionar o efeito sinérgico do amaciamento do substrato causado pelas elevadas temperaturas durante o processo de tratamento duplex. Para He et al. (2005), o fator dominante a influenciar a dureza superficial dos sistemas duplex é o efeito de amaciamento do substrato, e não a retro-nitretação da camada nitretada, isto é, a formação da camada preta, como é freqüentemente citado. O efeito de amaciamento do substrato também parece ser um fator significativo para a adesão de filmes. Demonstrando que para se obter um tratamento duplex bem sucedido é importante evitar o amaciamento do substrato de aço. Silva et al. (2006) também identificaram problemas de amaciamento de substratos de aço ABNT 1045 submetidos a tratamento duplex. Os autores identificaram a modificação da microestrutura do substrato após os processos de tratamento superficial.

3.1.5. Recobrimentos de Cr-Al-N

A adição de um segundo metal a nitretos binários tem gerado nitretos ternários com melhor resistência à corrosão, ao desgaste e à oxidação, tais como, Ti-Al-N, Ti-Cr-N, Ti-Zr-N e Cr-Al-N. Recentemente, os efeitos do teor de um segundo metal na dureza, estrutura cristalina, parâmetro de rede e microestrutura de vários nitretos ternários começaram a ser investigados. Em particular, o alumínio tem se mostrado um metal promissor, melhorando a resistência ao desgaste e a corrosão (SPAIN et al., 2005; WUHER et al., 2004; KIMURA et al., 2003).

Hasegawa et al. (2005) mostraram que a estrutura cristalina dos filmes Cr-Al-N sofre modificações de acordo com o teor de alumínio do recobrimento. Para teores de Al variando de 0 a 60% at. a estrutura é cúbica $cfc\text{-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, protótipo B1-NaCl. Entre 60 e 70% at.

ocorre a mudança da estrutura cristalina cúbica para uma estrutura cristalina hexagonal com os sítios octaédricos ocupados, denominada B4-Wurtzite, protótipo ZnS, com composição química correspondente a $hcp\text{-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. O parâmetro de rede da fase cúbica dos filmes $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ apresentou um decréscimo de 0,416 nm para 0,413 nm, entre 0 e 60% at. Al, devido à substituição de átomos de Cr por átomos de Al de menor raio atômico. A Figura 3.1 mostra os difratogramas de raios X de filmes $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ com x variando de 0 a 1. O aumento do teor de alumínio aumentou a microdureza Vickers até teores de 60% at. Al. A partir da solubilidade máxima de alumínio na rede cúbica, ocorre o aparecimento da fase hexagonal e a dureza decresceu, Figura 3.2 (HASEGAWA et al., 2005, MAKINO e NOGI, 1998).

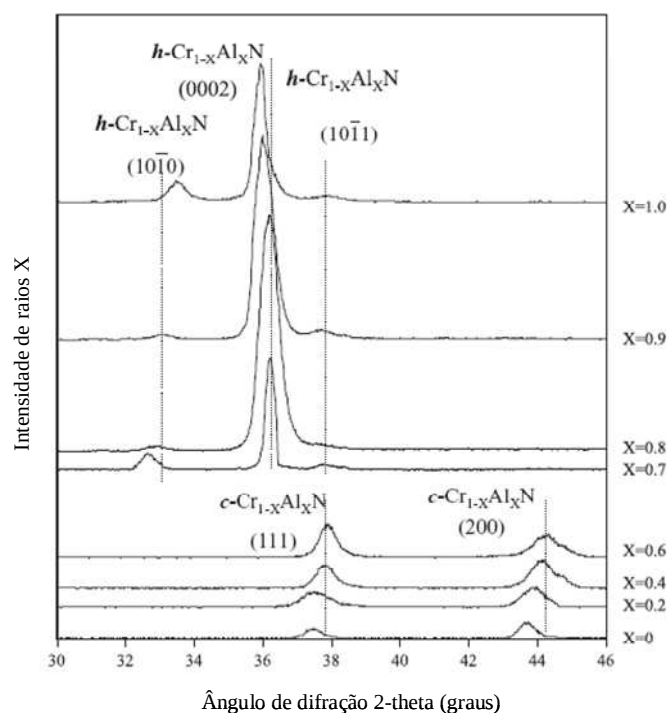


Figura 3.1: Difratoograma de raios X de filmes $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ com x variando de 0 a 1 (HASEGAWA, 2005).

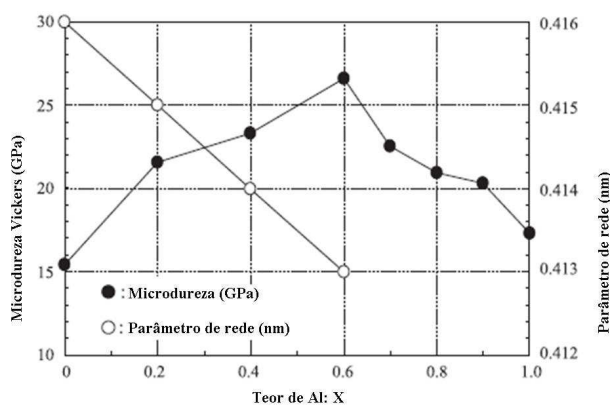


Figura 3.2: Alterações na microdureza Vickers (Força 250 mN) e no parâmetro de rede da fase cúbica de filmes $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (HASEGAWA, 2005).

De acordo com Reiter et al. (2005), uma das grandes vantagens dos recobrimentos ternários Cr-Al-N é a estabilização estrutural da fase cúbica ($cfc\text{-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$) em altas concentrações de alumínio, até aproximadamente 65-75%. Lembrando que a partir de aproximadamente 60% at. Al as fases cúbica e hexagonal coexistem. A adição de alumínio em recobrimentos Cr-N aumentou a dureza e a resistência ao desgaste em relação ao recobrimento convencional. Além das propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e o comportamento frente à corrosão também foram melhorados.

Reiter et al. (2005) estudaram o efeito do teor de alumínio nas propriedades mecânicas e na resistência ao desgaste de filmes Cr-Al-N depositados em substratos de aço e metal duro. A taxa de desgaste foi determinada através de medidas da trilha de desgaste formada após 180 rotações de uma esfera de aço temperado ($\varnothing 30$ mm), com força de 0,54 N e velocidade de deslizamento de 60 rpm. As medidas de dureza foram realizadas em um equipamento de dureza instrumentada, com força máxima aplicada de 25 mN. Os valores de dureza e de taxa de desgaste encontrados pelos autores estão mostrados na Figura 3.3. O aumento do teor de alumínio levou a um aumento da dureza e a uma diminuição da taxa de desgaste na região de estrutura cúbica. A mudança da fase cúbica para a fase hexagonal levou a um ligeiro aumento da taxa de desgaste medida, no entanto, estas se mantiveram menores que as apresentadas pelos filmes com teores de Al $\leq 0,21$. Ainda segundo Reiter et al. (2005), na região de fase cúbica a adição de alumínio leva a uma diminuição do parâmetro de rede. O mesmo comportamento foi observado para as arestas a e c da fase hexagonal. Na Figura 3.4 a inclinação da reta que representa a aresta a é maior que a da aresta c. Segundo os autores isto indica que ocorre um deslocamento maior dos átomos de Al ao longo da aresta a na estrutura $hcp\text{-AlN}$.

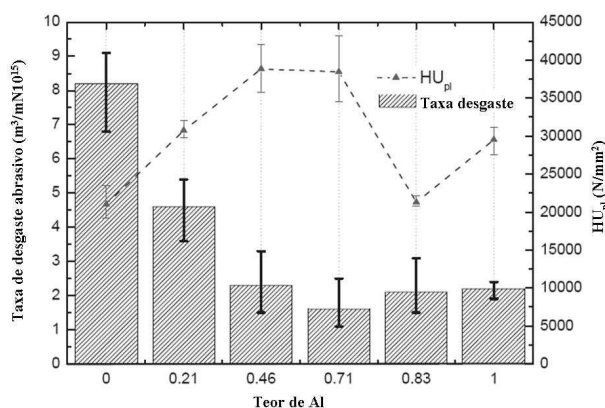


Figura 3.3: Dureza e taxa de desgaste para recobrimentos $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ com $0 < x < 1$ depositados em substrato de metal duro (REITER et al., 2005)).

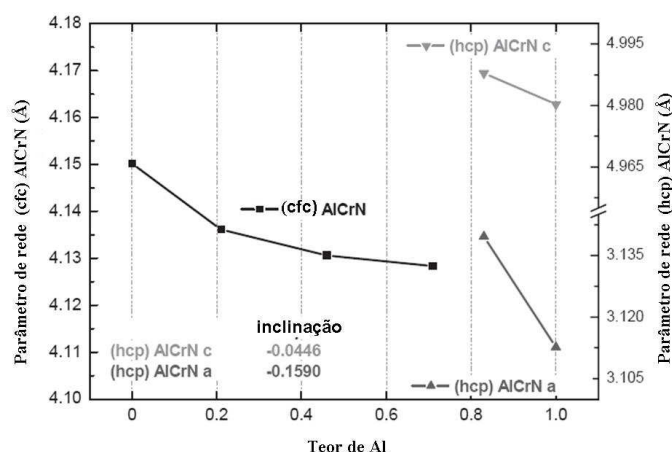


Figura 3.4: Variação do parâmetro de rede para $Al_{1-x}Cr_xN$ com $0 < x < 1$ (REITER et al., 2005).

Brashilia et al. (2006) compararam a estrutura e as propriedades mecânicas dos recobrimentos Cr-N e Cr-Al-N depositados por *Magnetron sputtering* a 300°C em substratos de silício e aço doce. Os autores realizaram medidas de dureza instrumentada com penetrador Berkovich e 5 mN de força. Esse nível de força permitiu avaliar apenas a dureza dos recobrimentos uma vez que a profundidade de penetração foi inferior a 1/10 da espessura dos filmes. A Figura 3.5 mostra as curvas força versus deslocamento para os filmes Cr-N e Cr-Al-N depositados em silício, as durezas encontradas para os filmes foram 18 GPa e 33GPa, respectivamente. De acordo com os autores, a dureza mais elevada do Cr-Al-N pode ser atribuída a vários fatores, entre eles, menor distância interatômica, natureza covalente, endurecimento por solução sólida e menor tamanho de cristais (grãos). De acordo com Paldey e Deevi (2003), a distância interatômica (d) está relacionada com o tamanho da ligação covalente (*covalent gap*) (E_h) pela expressão $E_h = Kd^{-2.5}$, assim uma diminuição da distância interatômica leva a um aumento da energia covalente da ligação. Sendo o nitreto de cromo (CrN) um composto com caráter mais metálico e o nitreto de alumínio (AlN) um composto covalente, a adição de alumínio ao recobrimento de Cr-N, formando *hcp*- $Cr_{1-x}Al_xN$, aumenta a contribuição das ligações covalentes.

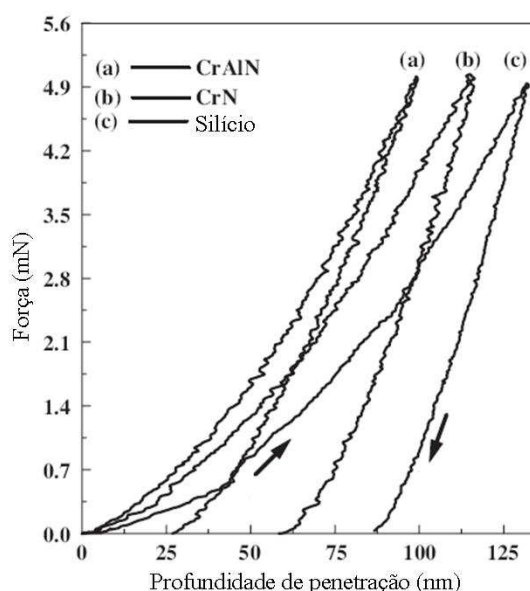


Figura 3.5: Curvas forças versus deslocamento para (a) CrAlN, (b) CrN e (c) substrato de silício não recoberto (BARSHILIA et al., 2006).

Spain et al. (2005) realizaram um estudo comparativo dos recobrimentos Ti-N, Cr-N, Ti-Al-N e Cr-Al-N depositados em substratos de aço rápido. Os autores avaliaram algumas propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste dos filmes. O coeficiente de desgaste foi determinado através de ensaios pino sobre disco realizados em condição ambiente, com distância de deslizamento de 1257m (20000 ciclos), esfera de WC-Co ($\varnothing 3\text{mm}$), velocidade linear de 10cm/s e força aplicada de 2,5N. A dureza dos filmes foi determinada em um equipamento de dureza instrumentada, utilizando penetrador Vickers e força de 10mN. O coeficiente de desgaste, a dureza universal (HU), o módulo de elasticidade reduzido (E') e dureza convencional (H), (calculada a partir da deformação plástica após aplicação de força) são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Sumário das propriedades de desgaste e dureza para os recobrimentos Ti-N, Cr-N, Ti-Al-N e Cr-Al-N (SPAIN et al., 2005)

Filme	Coeficiente de Desgaste k ($\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)	H.U. (10mN) (GPa)	E' $E/(1-\nu^2)$ (GPa)	H (convencional) (GPa)	H/E'
Ti-N	6.68×10^{-15}	$15,4 \pm 0,7$	454 ± 7	$36,3 \pm 0,1$	0,08
Cr-N	$2,40 \times 10^{-16}$	$12,8 \pm 1,0$	337 ± 6	34 ± 1	0,10
Ti-Al-N	$8,80 \times 10^{-15}$	$16,2 \pm 0,09$	430 ± 10	$52,8 \pm 0,2$	0,12
Cr-Al-N	Não mensurável	$17,0 \pm 1,0$	455 ± 9	$55,8 \pm 0,2$	0,12

O resultado dos ensaios pino sobre disco para o recobrimento Cr-Al-N foi notável, uma vez que a trilha de desgaste foi muito pequena, não foi possível mensurar o coeficiente

de desgaste, mostrando que esse recobrimento se desgasta muito mais lentamente que os outros estudados. Os resultados mostraram que o Cr-Al-N e o Ti-Al-N, ambos com o mesmo percentual atômico de alumínio (~30%), são significativamente mais duros que o Cr-N e o Ti-N. A razão H/E' descreve basicamente a deformação elástica (resiliência) de um material. Filmes que possuem a razão H/E' elevada normalmente apresentam taxas de desgaste menores, o que explica, em parte, segundo os autores o melhor desempenho dos recobrimentos ternários. Spain et al. (2005) também avaliaram o desempenho dos recobrimentos em aplicações industriais, em testes de furação o filme Cr-Al-N apresentou rendimento de 2-3 vezes maior que o apresentado por Ti-N e Ti-C-N.

3.1.6. Dureza

Os ensaios de penetração têm sido uma das técnicas mais utilizadas para medir propriedades mecânicas de materiais, devido, principalmente, a facilidade e a rapidez de obtenção de resultados. No início do século XX, Brinell realizou os primeiros testes de penetração para determinar propriedades plásticas de materiais, utilizando para tal uma esfera como penetrador. Tradicionalmente, os ensaios de penetração envolvem a visualização, por meios óticos, das impressões deixadas pelo penetrador na superfície do material, o que impõe uma limitação de escala para utilização desta técnica. No entanto, nas últimas décadas, tornou se possível a realização de ensaios de penetração em escala ultramicro e nanométrica devido ao desenvolvimento de instrumentos capazes de medir continuamente o carregamento/ descarregamento e a profundidade de penetração durante o ensaio.

Com o uso crescente de nanocompósitos e filmes finos, os ensaios de penetração instrumentada tem se tornado uma importante ferramenta na investigação de propriedades mecânicas em pequenos volumes de material. A partir dos dados da curva força-deslocamento é possível determinar propriedades, tais como, dureza e módulo de elasticidade. A técnica de penetração instrumentada também pode ser utilizada para estimar a tenacidade à fratura de filmes ultrafinos e realizar testes de risco e de desgaste em escala nanométrica. Ensaio de penetração em escala submicrométrica ou nanométrica permitem que as propriedades dos filmes sejam medidas sem a interferência do substrato.

A propriedade Dureza (H - *Hardness*) é um parâmetro de resistência mecânica e como tal, deve medir a resistência à deformação plástica, ou seja, à deformação irreversível espontaneamente. Desta forma, todos os procedimentos de medição de dureza envolvem necessariamente a produção de deformação plástica no material. O método mais comum de obtenção do valor de dureza é através de ensaios de penetração, onde se mede a profundidade ou a área da impressão deixada por um penetrador de formato específico sobre o material, após a aplicação de uma força específica, por um tempo pré-definido.

Godoy (2005) chama a atenção para o fato de os sufixos macro, micro, ultramicro e nano se referirem à profundidade de penetração alcançada durante o ensaio, por exemplo, para penetrações de profundidades nanométricas a dureza medida é a nanodureza. Assim, a nanodureza poder corresponder a um valor de dureza muito alto, por exemplo, pode ser superior a 40GPa para materiais Superduros (*superhard*) e a 70GPa para materiais ultraduros (*ultrahard*). Para medidas realizadas em escala macro ou micro a dureza é determinada pela razão entre a força aplicada e a área de deformação plástica da impressão, enquanto as durezas em escala ultramicro e nano são calculadas a partir de dados extraídos da curva força versus profundidade de penetração.

3.1.6.1. Ensaio por Penetração Instrumentada

Nas últimas décadas, os pesquisadores estão cada vez mais interessados na determinação de propriedades mecânicas em pequenos volumes, como por exemplo, em filmes finos e sistemas microeletromecânicos. As propriedades mecânicas em escala micro e nano podem diferir das propriedades em escala macro devido a efeitos de escala e de superfície. As propriedades mecânicas medidas com maior frequência por técnicas de penetração instrumentada são dureza (H) e módulo de elasticidade (E) (LI e BHUSHAN, 2002; QIAN, 2005).

Durante o ensaio de penetração, um penetrador é pressionado contra o material e ocorrem deformações elásticas e plásticas, o que resulta na formação de uma impressão conforme a geometria do penetrador: Vickers, Knoop, Berkovich, mostrados na Figura 3.6, ou Cube-corner (extremidade de um cubo). Durante a retirada do penetrador apenas a porção elástica da deformação é recuperada. Para impressões em escala ultramicro ou nano, é extremamente difícil medir, por meios óticos, a área de contato após a retirada da carga, desta forma, a técnica de penetração instrumentada é a mais indicada para determinação de propriedades mecânicas.

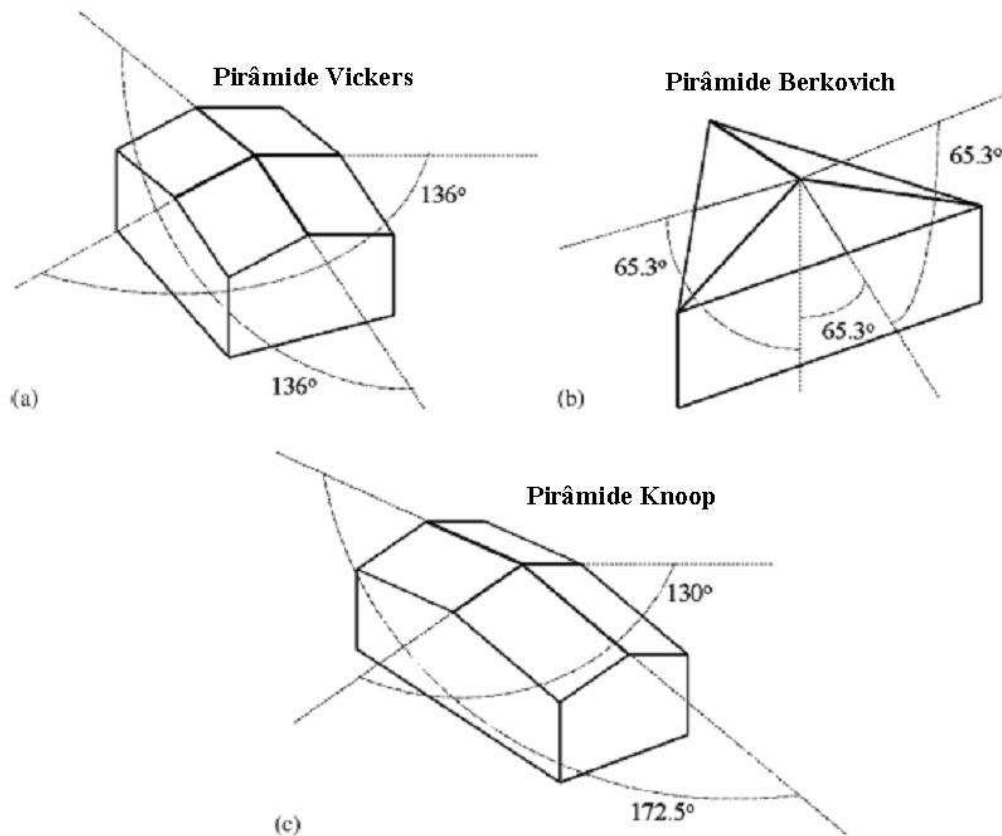


Figura 3.6: Penetradores piramidais (a) Vickers, (b) Berkovich e (c) Knoop (GIANNAKOPOULOS, 2006).

No ensaio de dureza por penetração instrumentada os dados de força e o deslocamento são registrados, simultaneamente, durante o carregamento e o descarregamento. A Figura 3.7 mostra uma curva força-deslocamento típica e o padrão de deformação de uma amostra elasto-plástica durante e após a penetração. Na Figura 3.7, h_{max} representa a profundidade de penetração na força máxima, P_{max} . O termo h_c é a profundidade de contato, definida como a profundidade do penetrador efetivamente em contato com a amostra sob carga, e o termo h_f é a profundidade final após o descarregamento, h_s é a quantidade de afundamento (*sink-in*). O termo S (*Stiffness*) é a rigidez de contato inicial antes do carregamento (LI e BHUSHAN, 2002; QIAN, 2005).

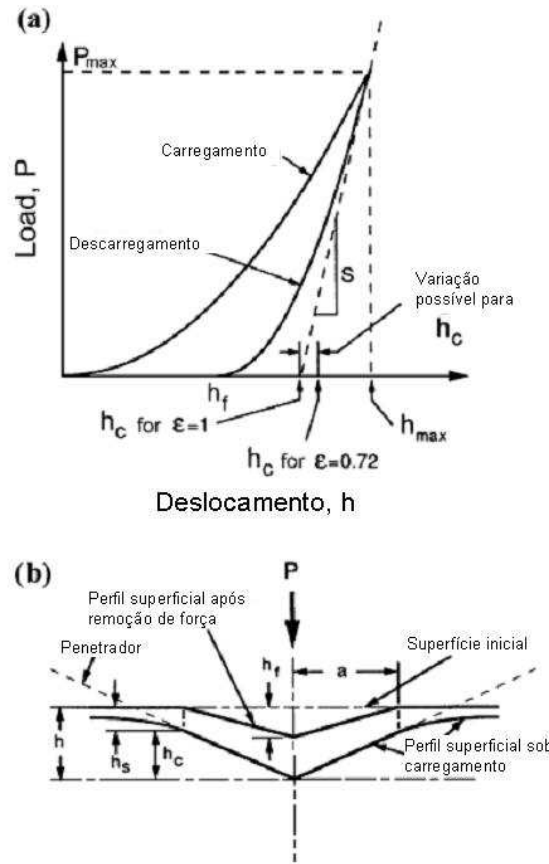


Figura 3.7: (a) Curva de força-deslocamento em um ensaio de penetração instrumentada, (b) padrão de deformação de uma amostra elasto-plástica durante e depois da penetração (LI e BHUSHAN, 2002).

De acordo com a literatura (FISCHER-CRIPPS, 2000; LI & BHUSHAN, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2006), a dureza por penetração é definida como a força aplicada dividida pela área de contato projetada. Isto é, a pressão média que o material pode suportar sob carga. A partir da curva força-deslocamento a dureza pode ser obtida na força máxima pela expressão:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

onde A é a área de contato projetada. Usualmente, os penetradores usados em ensaios de penetração instrumentada possuem distorções da forma ideal. Desta forma, a calibração da geometria da ponta do penetrador ou da função de área é necessária, para tal, existem vários modelos de correção, dentre eles, o modelo de Oliver-Pharr e o de Doerner-Nix. Medidas da área de contato projetada, a partir da curva força-deslocamento, requerem a profundidade de contato h_c . Para um penetrador com geometria conhecida, a área de contato projetada A_c é função da profundidade de contato h_c . A função de área para o penetrador Berkovich é dada pela equação (2):

$$A_c = 24,56h_c^2 \quad (2)$$

A profundidade de contato pode ser estimada a partir da curva força-deslocamento pela equação:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3)$$

onde ε é uma constante que depende da geometria do penetrador ($\varepsilon=0,75$ para o penetrador Berkovich) e S rigidez do contato, que depende da área de contato e do módulo de elasticidade reduzido, que leva em conta o fato de a deformação elástica ocorrer tanto na amostra quanto no penetrador, dado pela equação:

$$E_r = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

onde E e ν são, respectivamente, o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson da amostra e E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson do penetrador. A rigidez de contato S pode ser calculada pela expressão:

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi} E_r} \quad (5)$$

onde β é uma constante que depende da geometria do penetrador, para o penetrador Berkovich $\beta=1,034$ (LI & BHUSHAN, 2002).

De acordo com Qian et al. (2005), a vantagem desse método é que ele não requer a visualização da impressão, possibilitando a medida de propriedades de impressões muito pequenas. No entanto, a exatidão da medida depende do método utilizado na determinação da área de contato. Problemas de aderência (*pile-up*) e afundamento (*sink-in*) também podem ocorrer nos ensaios de dureza por penetração instrumentada. Rother e Kazmanli (1998) realizaram medidas de dureza instrumentada de filmes Ti-N, Ti-Al-N e Zr-B-N, depositados em substratos de aço rápido utilizando penetradores Knoop, Vickers e Berkovich para testar a eficiência de cada geometria. O penetrador Berkovich apresentou os melhores resultados de reprodutibilidade e confiabilidade, independente dos sistemas recobertos ensaiados.

3.2. Metodologia

3.2.1. Sistemas de Estudo

Os sistemas foram concebidos de forma a possibilitar o estudo dos efeitos da profundidade de endurecimento, promovida pela nitretação a plasma, e da espessura do filme de Cr-Al-N, isoladamente e em conjunto. Cada sistema recebeu uma nomenclatura de modo a se identificar rapidamente qual o tempo de nitretação (N) e a espessura nominal do filme (F) de uma referida amostra, por exemplo, NXFY, onde X é referente ao tempo de nitretação a plasma (0, 2 ou 4 horas) e Y referente à espessura nominal do filme (1 μ m ou 2 μ m). Os sistemas estão descritos abaixo:

- **N0F0**: aço ABNT 4140;
- **N0F1**: aço ABNT 4140 recoberto com filme de Cr-Al-N de 1 μ m;
- **N0F2**: aço ABNT 4140 recoberto com filme de Cr-Al-N de 2 μ m;
- **N2F0**: aço ABNT 4140 nitretado por 2h;
- **N2F1**: aço ABNT 4140 nitretado por 2h, recoberto com filme de Cr-Al-N de 1 μ m;
- **N2F2**: aço ABNT 4140 nitretado por 2h, recoberto com filme de Cr-Al-N de 2 μ m;
- **N4F0**: aço ABNT 4140 nitretado por 4h;
- **N4F1**: aço ABNT 4140 nitretado por 4h, recoberto com filme de Cr-Al-N de 1 μ m;
- **N4F2**: aço ABNT 4140 nitretado por 4h, recoberto com filme de Cr-Al-N de 2 μ m.

A Tabela 3.2 sumariza os sistemas de estudo, que podem ser divididos em 4 grupos. O primeiro grupo é formado apenas pelo o aço ABNT 4140 (N0F0) não modificado e serve como referência para a quantificação da melhoria de desempenho proporcionada pelos tratamentos de superfície aplicados. O segundo grupo é formado pelos sistemas submetidos apenas a nitretação a plasma (N2F0 e N4F0), sendo utilizado para avaliar a influência do tempo de nitretação na modificação das propriedades superficiais. O terceiro grupo é formado pelos sistemas apenas recobertos com filme de Cr-Al-N (N0F1 e N0F2), sendo utilizado para avaliar a influência da espessura do filme na resistência ao desgaste. O quarto grupo é formado pelos sistemas duplex, isto é, as amostras submetidas à nitretação a plasma seguida de deposição do filme Cr-Al-N (N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2), neste grupo foi possível avaliar o efeitos combinados dos dois tratamentos de superfície.

Tabela 3.2: Sistemas de estudo produzidos.

Tempo de nitretação	Recobrimento Cr-Al-N		
	Sem filme (F0)	1 μ m (F1)	2 μ m (F2)
Não nitretado (N0)	N0F0	N0F1	N0F2
2 horas (N2)	N2F0	N2F1	N2F2
4 horas (N4)	N4F0	N4F1	N4F2

3.2.2. Seleção e Preparação do Substrato

O aço ABNT 4140 foi selecionado como substrato porque pode ser nitretado de forma a apresentar uma alta dureza superficial sem, no entanto, ter sua tenacidade prejudicada, o que o faz um material adequado para a confecção de componentes de máquinas submetidos a altas cargas (PODGORNIK et al., 2001). O aço ABNT 4140 é um aço estrutural comercial largamente utilizado na fabricação de eixos, pinos, bielas e virabrequins, na indústria agrícola, automobilística e de máquinas e equipamentos, sendo freqüentemente temperado e/ou nitretado, a Tabela 3.3 apresenta a faixa de composição deste aço.

Tabela 3.3: Faixa de composição química do aço ABNT 4140 (MATWEB, 2007).

Elemento	C	Cr	Mn	Mo	P	S	Si
%p.	0,38 - 0,43	0,8 - 1,1	0,75 - 1	0,15 - 0,25	Máx. 0,03	Max. 0,04	0,15 - 0,3

Os corpos de prova foram produzidos a partir de duas barras distintas de aço ABNT 4140, sendo uma com diâmetro de 15,88mm (5/8 polegada) e outra com diâmetro de 25,40mm (1 polegada). Os corpos de prova destinados aos ensaios de erosão cavitacional vibratória foram usinados em barra de 15,88mm de diâmetro de acordo com as especificações técnicas descritas na Figura 3.8 e na norma ASTM G32-03 (ASTM, 2003).

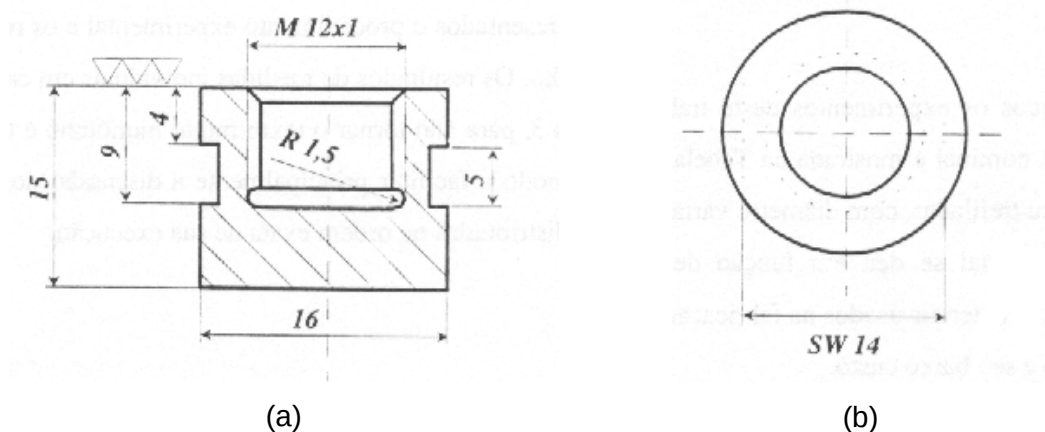


Figura 3.8: Especificação dimensional do corpo de prova para ensaio de erosão cavitacional vibratória (dimensões em mm).

As amostras destinadas aos ensaios de caracterização, desgaste por deslizamento e microabrasão foram usinadas a partir da barra de 25,4mm de diâmetro, de acordo com as especificações da Figura 3.9. As amostras apresentam faces planas e paralelas.

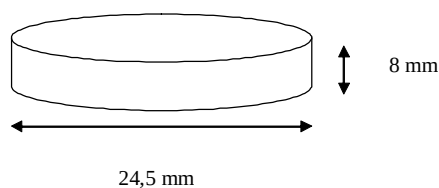


Figura 3.9: Especificação dimensional das amostras de caracterização e ensaios de desgaste.

A preparação da superfície das amostras foi realizada de acordo com os procedimentos usuais de preparação metalográfica, isto é, lixamento e polimento. Na etapa de lixamento, realizada manualmente, foram utilizadas lixas de carbeto de silício nas seguintes granulometrias: 240, 320, 400, 600 e 1000 mesh. O polimento manual foi realizado com pastas de diamante de granulometrias 9 μ m, 3 μ m e 1 μ m. Posteriormente, todas as amostras foram limpas com álcool etílico PA. O acabamento superficial alcançado apresentou aspecto de espelhado indicando baixa rugosidade superficial.

As amostras não foram submetidas a tratamento térmico (têmpera e revenimento), tendo sido utilizadas como recebidas pelo fabricante para aplicação dos processos de nitretação a plasma e recobrimento por PAPVD.

3.2.3. Processo de Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma foi realizada utilizando-se configuração DC triodo. Nesta configuração o nível de ionização alcançado no plasma (*glow discharge*) é significativamente maior que na configuração DC diodo. Consequentemente, pressões e temperaturas menores do que as utilizadas na nitretação a plasma convencional podem ser usadas (AVELAR-BATISTA et al., 2005). O processo de nitretação a plasma foi realizado na empresa TECVAC Ltd, Inglaterra, usando as condições comerciais de processo descritas abaixo, variando-se apenas o tempo de nitretação:

- Pressão: 4×10^{-3} mbar;
- Composição de gás: 60% Argônio + 40% Nitrogênio (N_2);
- Voltagem Bias: -250 V;
- Temperatura: 500°C;
- Tempo: 2h e 4h.

3.2.4. Processo de Deposição de Recobrimento por PAPVD

A deposição dos recobrimentos de Cr-Al-N foi realizada utilizando o processo EBPAVD (*Electron Beam Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*), isto é, o processo de deposição física de vapor assistida por plasma com evaporação por feixe de elétrons. Foi utilizado o equipamento TECVAC IP90. Os recobrimentos F1 (1µm) e F2 (2µm) foram produzidos em uma única corrida diferenciando-se apenas o posicionamento das amostras no reator de EBPAVD. O filme de maior espessura (F2) foi depositado nas amostras colocadas próximas a base do reator (i.e., mais próximas à fonte evaporativa) e o filme de menor espessura (F1) nas amostras colocadas no topo do reator (mais distante da fonte evaporativa). As etapas do processo de deposição estão descritas abaixo:

- Etapa de limpeza (*sputter cleaning*): Argônio por 5 minutos a 380-390°C;
- Etapa de aquecimento (*plasma heating*): Argônio por 5 minutos (temperatura final = 403°C);
- Etapa de recobrimento de Cr-Al-N:
 - 1º) Deposição de uma camada intermediária (*interlayer*) de Cr por 5 minutos;
 - 2º) Recobrimento de Cr-Al-N a 405°C por 100 minutos.

3.2.5. Composição Química da Superfície - EDS

A composição química da superfície foi determinada utilizando-se o Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (*EDS – Energy Dispersive Spectrometer*) Thermo Noram – Quest, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da EE-UFMG.

Foram realizados 2 tipos de análise. O primeiro registrando todos os elementos detectados pelo equipamento e o segundo registrando a concentração de elementos pré-selecionados. Para fazer uma comparação entre as composições químicas superficiais de todos os sistemas foram escolhidos os elementos químicos: cromo, alumínio, nitrogênio e ferro, característicos do recobrimento, da camada nitretada e do substrato de aço. Para esta técnica a profundidade de detecção varia de 1 µm a 3 µm aproximadamente.

3.2.6. Difração de Raios X

3.2.6.1. Difração de Raios X – Configuração θ - 2θ

A caracterização das fases cristalinas presentes nos sistemas foi realizada por meio de análises de Difração de Raios X (DRX). Foi utilizado o equipamento Philips PW 1710 do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. As análises de DRX foram realizadas antes dos ensaios de desgaste para identificar as fases presentes no aço; fases formadas durante a nitretação e fases dos recobrimentos Cr-Al-N. As especificações técnicas do difratômetro e os parâmetros de varredura utilizados estão descritos abaixo:

- Radiação: Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$);
- Voltagem de tubo: 40 kV;
- Corrente: 20 mA;
- Cristal monocromador de grafita;
- Ângulo inicial (2θ): $10,01^\circ$;
- Ângulo final (2θ): $109,99^\circ$;
- Espaçamento (*step size*): $0,02^\circ$;
- Geometria Bragg-Brentano.

O parâmetro de rede das fases cristalinas cúbicas foi calculado utilizando-se a Lei de Bragg, que expressa matematicamente o princípio da difração, Equação 6. Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra ocorre a difração dos raios em todos os planos cujas distâncias interplanares obedecem à Equação 7:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

onde, d é a distância interplanar, λ o comprimento de onda da radiação utilizada e θ é a metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original em graus. Para calcular os parâmetros de rede das fases cúbicas foram utilizadas as equações derivadas da Lei de Bragg para o sistema cúbico:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8)$$

$$a = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (9)$$

onde, a é o parâmetro de rede e h, k, l são os índices de Miller dos planos que difratam (ASKELAND, 1994). A precisão do cálculo do parâmetro de rede depende da precisão em $\sin\theta$, como o valor de $\sin\theta$ varia pouco próximo a 90° ele pode ser obtido com maior precisão nessa região. Por exemplo, para $\theta = 45^\circ$ um erro de 1° em θ ocasiona um erro de 1,7% em $\sin\theta$, para $\theta = 85^\circ$ o erro é de apenas 0,15%. De acordo com Cullity (1978), é possível obter uma precisão de 0,01 Å no valor do parâmetro de rede a apenas selecionando o valor do parâmetro de rede calculado para o pico de ângulo mais alto do difratograma. Como a maioria dos compostos de interesse metalúrgico possui parâmetro de rede na ordem de 3 a 4 Å, isso representa uma precisão de aproximadamente 0,3%. Os valores de parâmetros de rede apresentados neste trabalho correspondem aos calculados para o pico com maior ângulo de difração (2θ).

3.2.6.2. Difração de Raios X de Baixo Ângulo

A geometria de difração de raios X convencional, Bragg-Brentano ou θ - 2θ , não é apropriada para o estudo de filmes finos, de gradientes de composição e de filmes multicamadas, devido à baixa sensibilidade e aos efeitos de interferência do substrato. A geometria mais apropriada está baseada em um baixo ângulo de incidência dos Raios X na superfície, desta forma é possível analisar as camadas superficiais do material a partir do controle da profundidade de penetração do feixe. Uma das geometrias usadas para difração de baixo ângulo (*GID – Glancing Incidence Diffraction*) é uma modificação da geometria convencional Bragg-Brentano (TAREY et al., 1987).

Análises de Difração de Raios X de baixo ângulo foram realizadas no Departamento de Materiais de Engenharia da Universidade de Sheffield, Inglaterra. Foi utilizado o equipamento Siemens Diffraktometer D5000. As especificações técnicas do difratômetro e os parâmetros de varredura utilizados estão descritos abaixo:

- Radiação: Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å);
- Voltagem de tubo: 40 kV;
- Corrente: 30 mA;
- Tipo de varredura (*scan type*): "Detector scan";
- Modo de varredura (*scan mode*): contínuo;
- Espaçamento (*step size*): $0,02^\circ$;
- Tempo de varredura por ponto (*time step*): 3 segundos;

- Ângulo inicial (2θ): 10° ;
- Ângulo final (2θ): 110° ;
- Ângulo de incidência: $2,5^\circ$ e 5° .

3.2.7. Microestrutura

Para analisar a microestrutura dos sistemas, as amostras foram cortadas transversalmente no equipamento de corte de precisão ISOMET 1000, que utiliza uma serra de diamante. Após o corte as amostras foram embutidas usando a resina epóxi DuroFast/Struers que possui baixa contração, boa aderência e uma taxa de remoção de material muito baixa, sendo recomendada para a conservação das bordas e manutenção da planicidade. Em seguida as amostras foram lixadas e polidas de acordo com os procedimentos usuais de preparação metalográfica e atacadas com o reagente Nital 4% para revelar a microestrutura. As amostras atacadas foram metalizadas com ouro e observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca JEOL JSM 6360LV do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da EE-UFMG.

3.2.8. Determinação da Profundidade de Nitretação

A espessura da camada nitretada foi determinada a partir do perfil de microdureza Knoop transversal das amostras N2F0 e N4F0. Antes da preparação metalográfica da face transversal foi realizada a deposição de um filme de Níquel não eletrolítico na superfície das amostras. O filme de Níquel possui elevada dureza ($\sim 55\text{HRC}$) o que permitiu a medição da dureza bem próxima à interface amostra/filme sem a deformação exagerada da camada nitretada.

Os ensaios de microdureza foram realizados na face transversal das amostras. A carga aplicada foi de 0,49N (50 gf) por 15 segundos com espaçamento de $10\mu\text{m}$ entre as medições. Foi utilizado o equipamento FM da Future-Tech pertencente ao Laboratório de Recobrimentos Tribológicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG.

3.2.9. Determinação da Espessura dos Recobrimentos

As espessuras reais dos recobrimentos F1 e F2 foram estimadas utilizando-se duas metodologias distintas: (i) microscopia eletrônica de varredura e (ii) teste de crateramento (Calotest). A partir das imagens de MEV de microestrutura transversal dos sistemas e utilizando a ferramenta de medição do MEV a espessura foi medida em pelo menos 3 pontos distintos do filme.

O teste de crateramento foi realizado em um equipamento do tipo Calotest na TECVAC Ltd, Inglaterra. O ensaio é realizado utilizando-se uma esfera de raio conhecido em contato com a superfície recoberta, uma suspensão de diamante é aplicada na região de contato e a esfera em rotação provoca o desgaste da superfície, formando uma cratera. A Figura 3.10 mostra uma representação da cratera formada. A partir das dimensões da cratera e do raio da esfera é possível calcular a espessura do filme pela equação:

$$s = \frac{x \cdot y}{2R} \quad (10)$$

Onde, s é a espessura do filme, x e y são as dimensões da cratera e R o raio da esfera. Esta técnica é indicada para filmes com espessura de 0,1 a 50 μm (CSM, 2004)

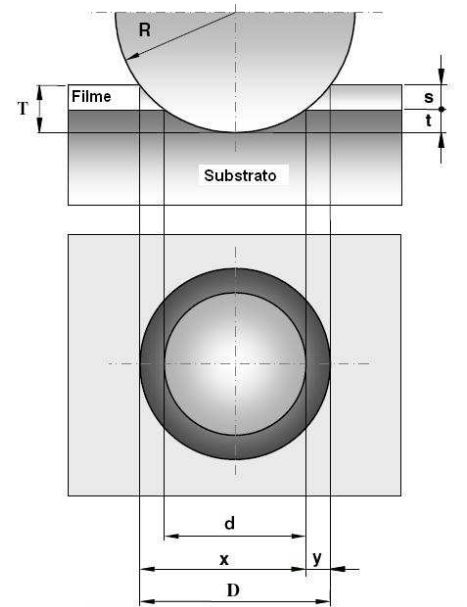


Figura 3.10. Dimensões da cratera para cálculo da espessura de filme em ensaio Calotest (CSM, 2004).

3.2.10. Perfil de Composição Química - GDOES

Na Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (*GDOES - Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) o bombardeamento (*sputtering*) e a emissão atômica são combinados para gerar uma técnica extremamente rápida para análise química elementar de materiais sólidos, recobrimentos e interfaces. Esta técnica permite a determinação do perfil de concentração de um elemento químico ao longo da profundidade a partir da superfície. A correlação entre a quantidade de material removido e o tempo de bombardeamento permite a determinação do perfil de composição, i.e., da curva concentração *versus* distância da superfície original (PISONERO et al., 2006).

O GDOES foi utilizado para determinar o perfil de concentração dos elementos Cromo (Cr), Alumínio (Al), Nitrogênio (N) e Ferro (Fe) na superfície dos sistemas modificados a plasma. Foi utilizado o equipamento Shimadzu GDLS 9950 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se padrões de aço e de alumínio de alta pureza. A superfície das amostras foi submetida a bombardeamento de íons de argônio (pureza 99,999 %), sendo formada uma cratera de aproximadamente 5 mm de diâmetro. A profundidade da cratera foi determinada por perfilometria bidimensional, sendo que a profundidade medida foi usada para ajustar os valores de profundidade fornecidos pelo GDOES. De posse destes resultados foi possível verificar as variações de concentração dos elementos Cr, Al, N e Fe com a profundidade. A partir dos perfis de composição química foi possível estimar a espessura dos recobrimentos F1 e F2 e das camadas nitretadas nos sistemas N2 e N4.

3.2.11. Adesão

3.2.11.1. Teste de Adesão Rockwell C

A avaliação qualitativa da adesão de recobrimentos tem sido realizada industrialmente por uma técnica conhecida como “Teste de adesão Rockwell C”. Neste método, é utilizado um penetrador cônico padrão Rockwell C, que após aplicação de uma força máxima de 1471N (150kgf), pode gerar trincas laterais ao contorno da impressão, as quais podem ser visualizadas por microscopia ótica. A adesão do filme ao substrato é classificada de acordo com um estudo comparativo dessas trincas e os padrões, indicados na Figura 3.11. De acordo com Heinke et al. (1995), os padrões de trincas mostrados de HF1 a HF4 representam morfologias típicas de recobrimentos com boa adesão e as trincas mostradas em HF5 e HF6, evidenciam um aspecto de delaminação do filme. Algumas das

vantagens da aplicação deste método são o baixo custo e a facilidade operacional, sendo freqüentemente utilizado em controle de qualidade de revestimentos.

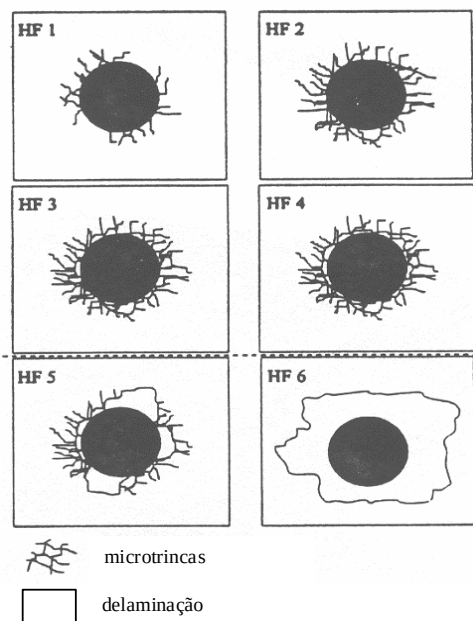


Figura 3.11: Padrão de trincamento para o teste de adesão Rockwell C (HEINKE et al., 1995).

Testes de adesão Rockwell foram realizados com o objetivo de avaliar qualitativamente a adesão dos filmes aos substratos. Foi utilizado o Durômetro Zwick δ Co. KG - Einsinger bei ULM (modelo Z302), com penetrador cônico padrão Rockwell C, do Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da EE-UFGM. As impressões foram visualizadas por microscopia eletrônica de varredura.

3.2.11.2. Teste de Adesão por Risco

Os ensaios de adesão por risco (*Scratch Test*) foram realizados no equipamento CSM Revetest da TECVAC Ltd. Para cada amostra recoberta foram realizados 3 ensaios. Os parâmetros de teste utilizados foram:

- Modo de aplicação de carga: progressivo;
- Pré-carga: 5N;
- Carga inicial: 5 N;
- Carga final: 150 N;
- Taxa de aplicação de carga: 100 N/min;
- Tamanho do risco: 14,5 mm;
- Velocidade: 10 mm/min;
- Relação carga/distância: 10 N/mm.

Os valores das cargas críticas (*Critical Load*) L_{C1} (relacionada ao aparecimento da primeira trinca no filme), L_{C2} (relacionada ao primeiro ponto de exposição do substrato) e L_{C3} (relaciona a delaminação total do filme) foram determinados por emissão acústica e observação visual.

3.2.12. Perfilometria 3D

Os ensaios de perfilometria tridimensional foram realizados para caracterizar os sistemas quanto à rugosidade superficial após os tratamentos a plasma da superfície. Foi utilizado o perfilômetro T4000 da HOMMELWERKE, do Laboratório de Nanotech-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. Para a realização das medidas foram utilizados os seguintes parâmetros de varredura:

- Apalpador: TK 300, móvel, amplitude 300 μ m, ângulo de ponta 90°, raio de ponta 5 μ m;
- Área de varredura: central, 8 mm x 8 mm;
- Número de medições: 50;
- Espaçamento entre medições: 160 μ m;
- Velocidade de varredura: 0,5 mm/s.

Para a descrição da textura superficial dos sistemas foram obtidos imagens e parâmetros topográficos utilizando-se o software Turbo Roughness e Hommelmap Expert 3.0 (*Mountains*). A imagem tridimensional original foi tratada para obtenção dos parâmetros de rugosidade. A metodologia de tratamento de imagens utilizada está descrita abaixo:

1. Geração da imagem tridimensional original;
2. Remoção de forma usando polinômio de segundo grau;
3. Aplicação de filtro de 0,8 mm para separação dos perfis de rugosidade e ondulação;
4. Geração da imagem 3D do perfil de rugosidade;
5. Geração dos parâmetros tridimensionais de rugosidade.

3.2.13. Microdureza Knoop

A microdureza Knoop (HK) é a razão entre a carga aplicada no penetrador e a área projetada não recuperada:

$$HK = \frac{F}{A} = \frac{F}{CL^2} \quad (11)$$

onde, F é a carga aplicada em kgf, A é a área projetada da impressão em mm^2 , L é o comprimento medido da diagonal maior da impressão em mm, e $C = 0.07028$ é a constante do penetrador, relacionando a área projetada da impressão ao quadrado do comprimento da diagonal maior.

Os ensaios de microdureza foram realizados no topo das amostras. As cargas aplicadas foram: 9,8 N (1 kgf), 4,9 N (0,5 kgf), 1,96 N (0,2 kgf), 0,98 N (0,1 kgf) e 0,49 N (0,05 kgf), por 15 segundos. Foi utilizado o equipamento FM da Future-Tech pertencente ao Laboratório de Recobrimentos Tribológicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG.

3.2.14. Ensaio de Penetração Instrumentada

Os ensaios de penetração instrumentada (EPI) foram realizados na superfície dos sistemas, utilizando o penetrador Berkovich. As cargas aplicadas foram: 1900 mN, 1000 mN, 300 mN, 100 mN, 50 mN e 32 mN. O modo de aplicação de carga usado foi o de Carregamento/Descarregamento (*Load/Unload*), com tempo de permanência (*hold time*) de 5 segundos. Foi utilizado o equipamento Ultra-microdurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S, do Laboratório Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG.

De acordo com a norma ISO/FDIS 14577-1 (ISO, 2002), para profundidades de penetração menores que 6 μm a função de área do penetrador não pode ser considerada com sendo a da forma teórica, uma vez que todos os penetradores pontiagudos apresentam certo grau de arredondamento na ponta. Para correção da função de área do penetrador Berkovich foi utilizado o modelo de Oliver-Pharr (OLIVER e PHARR, 2004), sendo que as curvas força aplicada versus profundidade de penetração foram tratadas utilizando o software “Dureza” desenvolvido no CETEC-MG.

Para o cálculo da dureza por penetração (H_{IT} - *indentation hardness*), que é uma medida da resistência a deformação permanente ou plástica, foi considerado a carga máxima aplicada conforme equação (1). O cálculo do módulo de elasticidade foi realizado a partir das equações (4) e (5), descritas no item 3.1.6.

3.3. Resultados e Discussão

Composição química do substrato de aço ABNT 4140

A Tabela 3.4 mostra os resultados de análise química percentual em peso (%p.) das barras de aço ABNT 4140 usadas para produzir os substratos. De acordo com o certificado de qualidade fornecido pelo produtor (Belgo – Grupo ArcelorMittal), as composições químicas das barras atendem às especificações do aço.

Tabela 3.4: Composição química das barras de aço ABNT 4140.

Elemento Químico	Barra Ø15,88mm	Barra Ø25,40mm
C	0,4000 %	0,4100 %
Cr	0,9300%	0,8400%
Mn	0,8500 %	0,8100 %
Mo	0,1600 %	0,1700 %
P	0,0190 %	0,0120 %
S	0,0150 %	0,0110 %
Si	0,2900 %	0,2600 %
Al	0,0190 %	-
Sn	-	0,0230 %
Ni	0,0300 %	0,0500 %
Cu	0,0600 %	0,1700 %
Fe	Balanço	Balanço

3.3.1. Composição Química da Superfície - EDS

A Tabela 3.5 mostra as composições químicas percentuais em peso (%p.) e atômico (%at.) dos sistemas obtidas por análise EDS, foram analisados as amostras produzidas a partir da barra de aço de 15,88 mm de diâmetro.

Tabela 3.5: Composição química superficial por EDS dos sistemas, mostrando todos os elementos detectados.

Aço ABNT 4140									
Elementos	Al	Cr	Mn	Mo	N	P	S	Si	Fe
N0F0									
%p.		0,97	0,72	0,69		0,16	0,01	0,38	97,07
%at.		1,04	0,73	0,4		0,29	0,01	0,76	96,77
Sistemas Nitretados									
Elementos	Al	Cr	Mn	Mo	N	P	S	Si	Fe
N2F0									
%p.		0,9	0,82	0,67		0,11	0,01	0,34	97,16
%at.		0,96	0,83	0,39		0,19	0,01	0,67	96,94
N4F0									
%p.		0,82	0,87	0,75		0,2	0,01	0,53	96,82
%at.		0,88	0,88	0,43		0,37	0,01	1,05	96,38
Sistemas Recobertos									
Elementos	Al	Cr	Mn	Mo	N	P	S	Si	Fe
N0F1									
%p.	37,45	50,58			6,29			2,17	3,52
%at.	47,06	32,98			15,22			2,61	2,14
N0F2									
%p.	36,24	52,92			5,7			2,26	2,87
%at.	46,31	35,09			14,04			2,78	1,77
Sistemas Duplex									
Elementos	Al	Cr	Mn	Mo	N	P	S	Si	Fe
N2F1									
%p.	37,33	51,75			5,42			2	3,51
A%	47,72	34,33			13,34			2,45	2,17
N2F2									
%p.	36,97	53,36			5,47			2,3	1,9
A%	47,2	35,36			13,45			2,83	1,17
N4F1									
%p.	33,93	51,93			5,71			1,82	6,61
A%	44,17	35,08			14,31			2,28	4,16
N4F2									
%p.	35	55,08			5,82			2,32	1,78
A%	44,93	36,69			14,41			2,86	1,1

Para o aço ABNT 4140 (N0F0), foi observado que as concentrações dos elementos de liga estão diferentes das mostrada na Tabela 3.4, no entanto, a concentração de ferro está coerente. Estas diferenças podem ser atribuídas aos diferentes métodos de análise,

uma vez que o EDS trabalha em uma região superficial com pequena profundidade de penetração do feixe de elétrons e não detecta bem elementos químicos de baixo número atômico com, por exemplo, o carbono.

Para o sistema nitretado N2F0 as concentrações químicas não mostraram evidências do processo de nitretação a plasma, sendo que os valores obtidos estão, em geral, semelhantes aos encontrados para o aço ABNT 4140. O sistema N4F0 apresentou concentrações de elementos de liga ligeiramente maiores que as do sistema N0F0 na superfície e quantidade de ferro menor, sugerindo uma mudança na composição química da superfície, mas sem evidenciar o processo de nitretação, uma vez que o nitrogênio não foi detectado.

Nos sistemas recobertos N0F1 e N0F2 foram detectados predominantemente os elementos do filme de Cr-Al-N e um pequeno percentual de ferro relativo ao substrato. A presença de cerca de 2% de silício se deve, provavelmente, a uma sobreposição de picos, com o pico do silício se sobrepondo a um pico secundário de outro elemento, pois não há nenhuma fonte deste elemento durante o processo de deposição.

Os sistemas duplex N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2 apresentaram composições químicas superficiais semelhantes a dos sistemas recobertos. Estes resultados são coerentes, uma vez que a profundidade de penetração do feixe de elétrons varia de 1 a 3 μm , i.e., a região analisadas compreende principalmente o filme de Cr-Al-N depositado.

A Tabela 3.6 mostra as composições químicas superficiais dos sistemas considerando-se apenas os elementos Cr, Al, N e Fe, visando a realizar uma comparação entre os sistemas. Para o sistema N0F0, as concentrações encontradas diferem das apresentadas na Tabela 3.5, pois houve uma limitação dos elementos analisados e os percentuais dos elementos não analisados foram distribuídos. Por exemplo, na primeira análise o alumínio não foi identificado na composição do aço, mas aparece com um pequeno percentual na segunda análise, este percentual de Al provavelmente está relacionado aos elementos com número atômico próximo ao do Al (Si, P, S) e previamente identificados ou a picos secundários de outros elementos presentes no aço.

Para os sistemas nitretados foi possível diferenciar o percentual de nitrogênio. O sistema nitretado por 2 horas (N2F0) apresentou cerca de metade da concentração de N do sistema nitretado por 4 horas (N4F0) na superfície. Os outros elementos apresentaram concentrações mais próximas para os dois sistemas.

Nos sistemas recobertos e duplex os percentuais encontrados na segunda análise são semelhantes aos encontrados na primeira. Foi observado que a quantidade de ferro detectada nos sistemas recobertos com filme F1 foi superior a dos sistemas recobertos com filme F2, isto pode ser atribuído a menor espessura do filme F1, o que permite que o feixe de elétrons alcance uma porção maior de substrato.

Tabela 3.6: Composição química superficial por EDS dos sistemas, mostrando Cr, Al, N e Fe.

Aço ABNT 4140				
Elementos	N	Al	Cr	Fe
N0F0				
%p.	0,02	0,21	1,22	98,54
%at.	0,1	0,44	1,3	98,16
Sistemas Nitretados				
Elementos	N	Al	Cr	Fe
N2F0				
%p.	0,19	0,27	1,11	98,43
%at.	0,76	0,55	1,19	97,51
N4F0				
%p.	0,41	0,21	1,23	98,15
%at.	1,6	0,44	1,3	96,66
Sistemas Recobertos				
Elementos	N	Al	Cr	Fe
N0F1				
%p.	6,25	38,56	51,62	3,57
%at.	15,22	48,74	33,86	2,18
N0F2				
%p.	5,67	37,32	54,11	2,91
%at.	14,04	48,02	36,13	1,81
Sistemas Duplex				
Elementos	N	Al	Cr	Fe
N2F1				
%p.	5,36	38,29	52,8	3,55
%at.	13,28	49,27	35,25	2,21
N2F2				
%p.	5,42	38,07	54,58	1,93
%at.	13,43	48,95	36,42	1,2
N4F1				
%p.	5,66	34,82	52,84	6,68
%at.	14,28	45,59	35,9	4,23
N4F2				
%p.	5,75	36,16	56,31	1,78
%at.	14,33	46,76	37,79	1,11

3.3.2. Difração de Raios X

3.3.2.1. Difração de Raios X – Configuração θ - 2θ

A Figura 3.12 mostra os difratogramas de raios X para o aço ABNT 4140 (N0F0) e os sistemas nitretados (N2F0 e N4F0). A fase α -Fe (ccc – cúbica de corpo centrado) foi a única identificada para o aço ABNT 4140, sendo (110) e (200) as orientações cristalográficas predominantes. O parâmetro de rede calculado foi igual a 0,28729nm, maior do que o

informado na ficha ICDD 06-0696 (0,28664nm). Este aumento do parâmetro de rede do aço se deve a presença dos elementos de liga de raio atômico maior que o do ferro em posição substitucional na rede cristalina.

Nos sistemas nitretados foi identificada a fase α -Fe, no entanto, seus picos se encontram deslocados na direção de parâmetros de rede maiores, o que pode ser atribuído a saturação da rede cristalina ccc pelos átomos de nitrogênio introduzidos durante o processo de nitretação a plasma. O parâmetro de rede calculado para a fase α -Fe dos sistemas nitretados (Tabela 3.7) é maior que o do aço ABNT 4140 o que sugere que se está na zona de difusão da camada nitretada. Para os sistemas nitretados também foram identificadas as fases ϵ (*hcp* - hexagonal) e γ' (*cfc* – cúbica de face centrada) relativas aos nitretos formados durante a nitretação a plasma. Os nitretos foram identificados como sendo ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, no entanto, devido à presença de elementos de liga forte formadores de nitretos no aço, provavelmente, houve a formação de nitretos de cromo e molibdênio e de nitretos híbridos de ferro/cromo e/ou ferro/molibdênio. As orientações cristalográficas preferenciais foram (011) e (100) para a fase ϵ -Fe₂₋₃N e (220) e (111) para a fase γ' -Fe₄N. Os parâmetros de rede calculados para a fase cúbica γ' -Fe₄N foram ligeiramente maiores que o registrado na ficha ICDD 86-0231 (0,379(6)nm), sugerindo a formação de nitretos de elementos de liga de raio atômico maior que o do ferro, Tabela 3.7. Foi observado que com o aumento do tempo de nitretação houve um aumento da intensidade dos picos relativos às fases ϵ e γ' , sugerindo uma maior quantidade dessas fases na superfície para o tempo de nitretação de 4 horas (N4F0).

De acordo com o diagrama de fases Fe-N, a fase γ' -Fe₄N é formada entre 5,7 e 6,1% de nitrogênio, enquanto a fase ϵ -Fe₂₋₃N é formada entre 11 e 11,35% de N (SPALVINS, 1983). Sun e Bell (1991) afirmam que, normalmente, uma camada de compostos bifásica ($\epsilon + \gamma'$) é formada em aços baixa liga, mesmo quando se usam plasmas de nitrogênio livres de carbono, sendo que camadas monofásicas são conseguidas apenas em processos realizados a alta temperatura e baixo potencial de nitretação. Desta forma, é esperado que na região mais externa da camada de compostos predomine a fase ϵ -Fe₂₋₃N, enquanto que na região mais interna predomine a fase γ' -Fe₄N. De acordo com Corengia et al. (2005), as camadas de compostos monofásicas apresentam características de ductilidade e fadiga melhores. Quando as duas fases (ϵ e γ') estão presentes, tensões internas são desenvolvidas em virtude da diferença de estrutura cristalina.

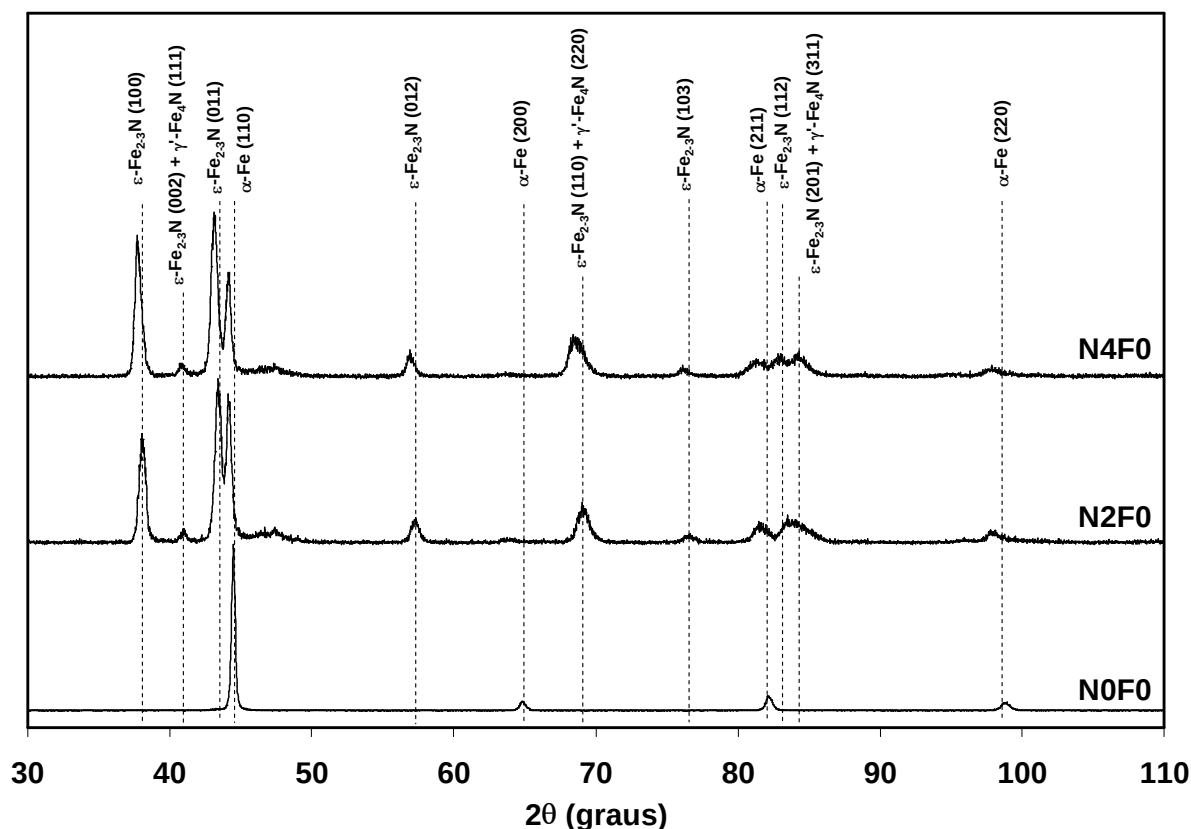


Figura 3.12: Difratogramas do aço ABNT 4140 e dos sistemas nitretados N2F0 e N4F0.

A Figura 3.13 mostra os difratogramas para o aço ABNT 4140 e os sistemas recobertos (N0F1 e N0F2). Foi observado que a deposição dos recobrimentos Cr-Al-N não interferiu na distribuição/posição dos picos da fase α -Fe evidenciando que não houve modificação estrutural do substrato durante o processo de PAPVD.

Para identificação das fases presentes nos filmes F1 e F2 foi utilizado como referência a ficha ICDD 11-0065 do CrN, uma vez que o CrAlN, com concentração de Al menor que 60%, apresenta estrutura *cfc* similar a do CrN, pois os átomos de alumínio entram em posição substitucional na rede cristalina. Os recobrimentos Cr-Al-N (F1 e F2) apresentaram a fase *cfc*-CrAlN, protótipo B1-NaCl, sendo que as orientações cristalográficas preferenciais foram (200) e (111). O parâmetro de rede calculado para a fase *cfc*-CrAlN foi igual a 0,41717 nm para o sistema N0F1 e a 0,41314 nm para o sistema N0F2, Tabela 3.7. O parâmetro de rede calculado para o filme F1 está ligeiramente maior que o do CrN (0,4140 nm) e não menor como seria esperado após a introdução dos átomos de Al na rede cristalina. Neste caso, provavelmente, ocorreu uma dificuldade de diferenciação dos picos relativos à difração dos planos CrAlN (200) e α -Fe (110), uma vez que eles difratam em regiões próximas e a intensidade do pico referente ao plano (200) no filme F1 se mostrou baixa. Já o parâmetro de rede calculado para o filme F2 está coerente com os valores apresentados na literatura para filme Cr-Al-N com teor de Al próximo a 60%at, Figuras 3.2 e 3.4. Para o filme F2 foi identificado um pico que pode ser associado a uma fase hexagonal

compacta, possivelmente, a fase β -(Cr,Al)₂N (REBHOLZ et al., 1999). No entanto, não foram identificados outros picos relativos a essa fase para que a presença da mesma pudesse ser confirmada. As análises de difração de raios X de baixo ângulo, a serem discutidas no próximo item, não confirmaram a presença de uma fase hexagonal nos recobrimentos.

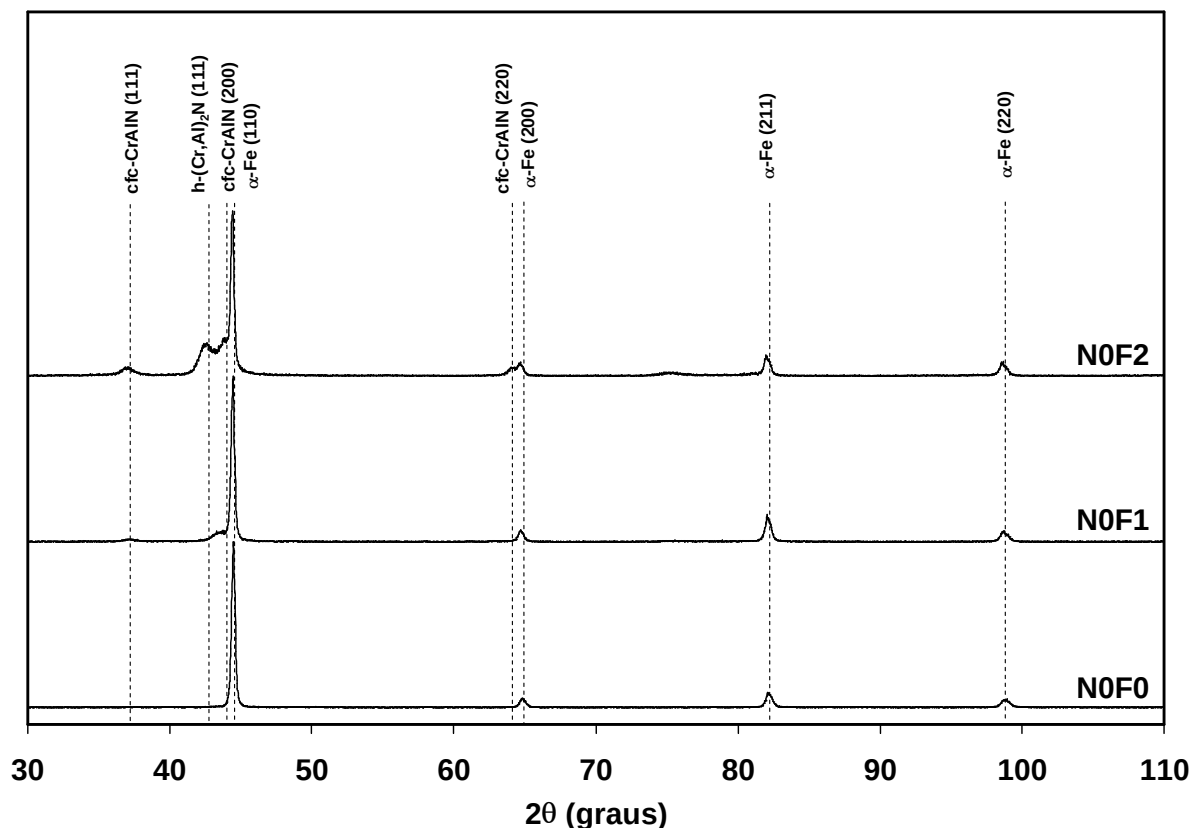


Figura 3.13: Difratogramas do aço ABNT 4140 e dos sistemas recobertos com Cr-Al-N, N0F1 e N0F2.

A Figura 3.14 mostra os difratogramas para os sistemas duplex (N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2). Nestes sistemas foram identificadas as fases relativas ao substrato de aço (zona de difusão), à camada de compostos e ao recobrimento Cr-Al-N. A fase α -Fe apresentou picos deslocados para a esquerda em relação ao aço ABNT 4140 não nitretado, evidenciando a saturação da rede cristalina com átomos de nitrogênio. Os parâmetros de rede calculados para esta fase apresentaram valores similares para todos os sistemas duplex, sendo maiores que o calculado para o aço (Tabela 3.7). A orientação cristalográfica preferencial foi (110). Também foram identificadas as fases ϵ (*hcp*) e γ' (*cfc*) associadas aos nitretos formados durante a nitretação a plasma. Os parâmetros de rede calculados para a fase γ' -Fe₄N nos sistemas duplex apresentam valores em torno de 0,380 nm, mais próximos ao informado na ficha ICDD 86-0231 (0,379(6) nm) do que os parâmetros de rede desta fase nos sistemas apenas nitretados (Tabela 3.7). Estes valores menores podem estar associados ao fato de as amostras nitretadas terem sido submetidas a aquecimento durante o processo de deposição, o que permitiria o rearranjo dos átomos e o alívio de tensões na

camada de compostos, diminuindo o parâmetro de rede da fase. Foi observado que os picos relativos aos nitretos são um pouco mais intensos para o tempo de nitretação de 4 horas. A fase *cfc*-CrAlN foi identificada em todos os sistemas duplex, com orientação cristalográfica preferencial ao longo do plano (200), que correspondeu ao pico de intensidade 100% para todos os sistemas. Os parâmetros de rede calculados para a fase *cfc*-CrAlN dos sistemas duplex foram similares aos calculados para os filmes nos sistemas apenas recobertos (Tabela 3.7). Para o filme F2 também foi identificado um pico que pode ser associado a uma fase hexagonal compacta, possivelmente, o β -(Cr,Al)₂N. No entanto, não foram identificados outros picos relativos a essa fase para que a presença da mesma pudesse ser confirmada. As análises de difração de raios X de baixo ângulo, a serem discutidas no próximo item, não confirmaram a presença de uma fase hexagonal nos recobrimentos.

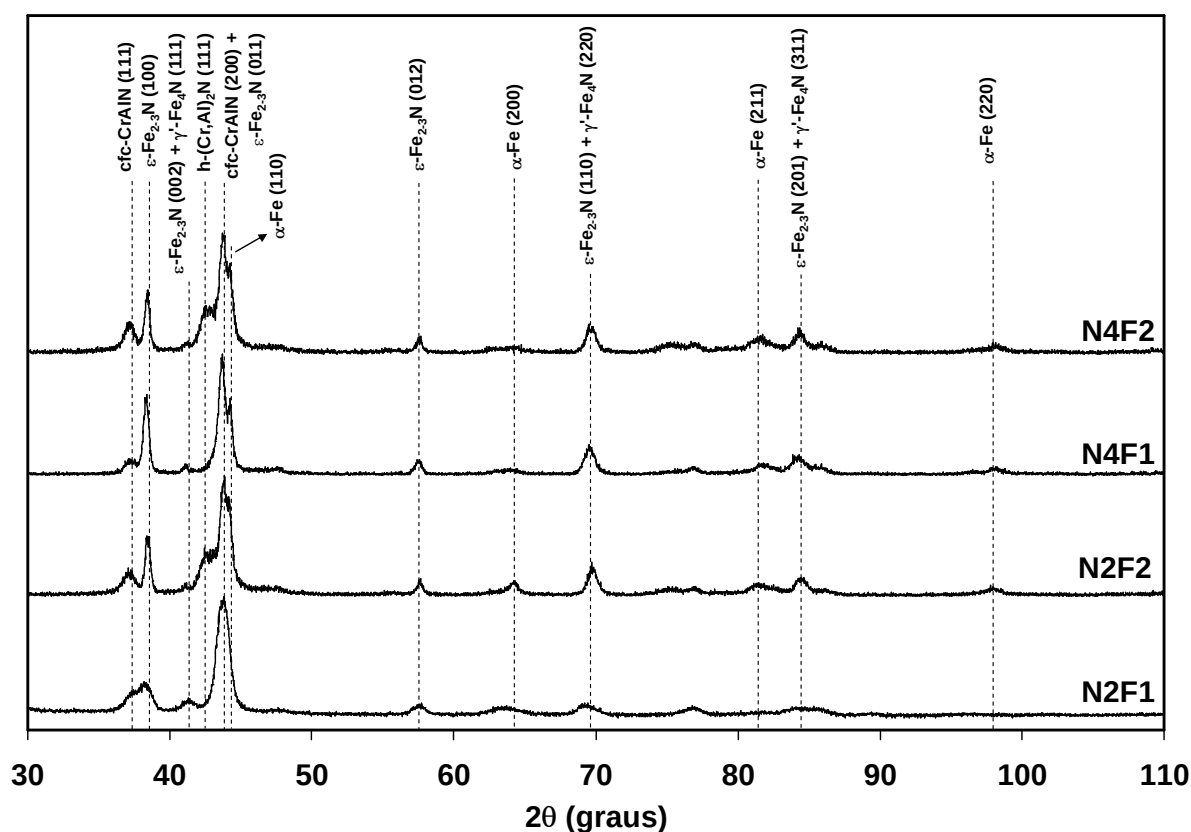


Figura 3.14: Difratomogramas dos sistemas duplex N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2.

Tabela 3.7: Fases cristalinas e parâmetros de rede das fases cúbicas e hexagonais dos sistemas estudados – DRX θ -2 θ .

	Fases (Parâmetro de rede)		
	Substrato	Recobrimento	
Aço ABNT 4140			
N0F0	α -Fe (0,28729 nm)		
Sistemas Nitretados			
N2F0	α -Fe (0,28926 nm) γ' -Fe ₄ N (0,38385 nm) ϵ -Fe ₂₋₃ N (a= 0,27286nm) (c= 0,43806 nm)		
N4F0	α -Fe (0,28923 nm) γ' -Fe ₄ N (0,38123 nm) ϵ -Fe ₂₋₃ N (a= 0,27549nm) (c= 0,44052 nm)		
Sistemas Recobertos			
N0F1	α -Fe (0,28716 nm)	cfc-CrAlN (0,41717 nm)	
N0F2	α -Fe (0,28754 nm)	cfc-CrAlN (0,41314 nm)	<i>h</i> -(Cr,Al) ₂ N *
Sistemas Duplex			
N2F1	α -Fe (0,28839 nm) γ' -Fe ₄ N (0,37951 nm) ϵ -Fe ₂₋₃ N (a= 0,27865 nm) (c= 42686 nm)	cfc-CrAlN (0,41249 nm)	
N2F2	α -Fe (0,28884 nm) γ' -Fe ₄ N (0,38089 nm) ϵ -Fe ₂₋₃ N (a= 0,28015nm) (c= 0,42511nm)	cfc-CrAlN (0,41287 nm)	<i>h</i> -(Cr,Al) ₂ N *
N4F1	α -Fe (0,28867 nm) γ' -Fe ₄ N (0,38041 nm) ϵ -Fe ₂₋₃ N (a= 0,27961nm) (c= 0,42554 nm)	cfc-CrAlN (0,41415 nm)	
N4F2	α -Fe (0,28861 nm) γ' -Fe ₄ N (0,38064 nm) ϵ -Fe ₂₋₃ N (a= 0,27868 nm) (c= 0,42683 nm)	cfc-CrAlN (0,41275 nm)	<i>h</i> -(Cr,Al) ₂ N *

* Os parâmetros de rede (a e c) da fase hexagonal não foram calculados, pois apenas um pico referente a esta fase foi identificado nos difratogramas.

3.3.2.2. Difração de Raios X de Baixo Ângulo

Foram realizados ensaios de difração de raios X de baixo ângulo utilizando dois ângulos de incidência: 2,5° e 5°. A profundidade de penetração máxima do feixe de raios X foi estimada em cerca de 2 μ m para o ângulo 2,5° e de 4 μ m para o ângulo de 5°. Para esta estimativa foi utilizada a ferramenta *AbsorbDX V.1.1.2* do software *DIFFRACplus – D5000* da Siemens, levando-se em conta os seguintes fatores: a) ângulo de incidência do feixe; b) composição química e densidade do material; c) radiação utilizada; d) ângulo de difração 2 θ para o pico de intensidade igual a 100%. No entanto, como o objetivo desta técnica é estudar a camada mais superficial optou-se por apresentar os difratogramas obtidos com ângulo de incidência de 2,5°.

A Figura 3.15 mostra os difratogramas de raios X para os sistemas nitretados N2F0 e N4F0 para o ângulo de incidência de 2,5°. Foram identificadas as fases ϵ (*hcp*) e γ' (*cfc*),

relativas ao nitreto presentes na camada de compostos formada durante a nitretação a plasma. A orientação cristalográfica preferencial foi ao longo do plano $\epsilon(011)$, que corresponde ao pico de intensidade 100% para ambos os sistemas. A presença de picos mais intensos para a fase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ indica que ela está localizada na região mais externa da camada de compostos. O aumento do tempo de nitretação não alterou significativamente o padrão de difração dos sistemas, no entanto, os picos do sistema N4F0 se encontram ligeiramente deslocados para a esquerda, i.e., para parâmetros de rede maiores.

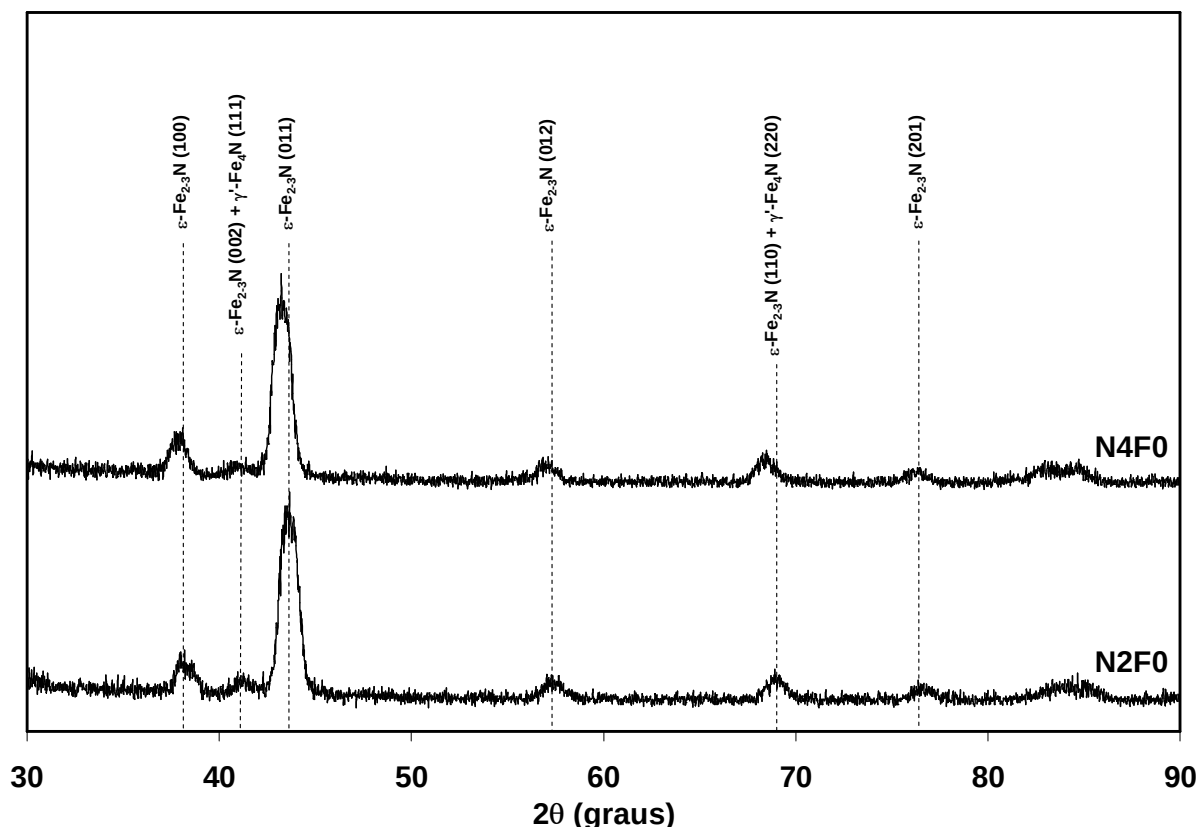


Figura 3.15: Difratomogramas de baixo ângulo ($2,5^\circ$) para os sistemas nitretados N2F0 e N4F0.

A Figura 3.16 mostra os difratogramas de raios X para os sistemas recobertos N0F1 e N0F2 para o ângulo de incidência de $2,5^\circ$, que permitiu a comparação das estruturas cristalinas dos filmes sem a interferência do substrato. As fases identificadas para ambos os filmes foi a *cfc*-CrAlN, sendo a orientação preferencial ao longo do plano (111). Esta análise revelou que os recobrimentos Cr-Al-N possuem a mesma estrutura cristalina independente da espessura do filme. Também foi identificada uma fase *ccc* associada à fase $\alpha\text{-Cr}$. Como antes da deposição do filme de Cr-Al-N foi depositada uma camada de cromo metálico a presença desta fase se justifica.

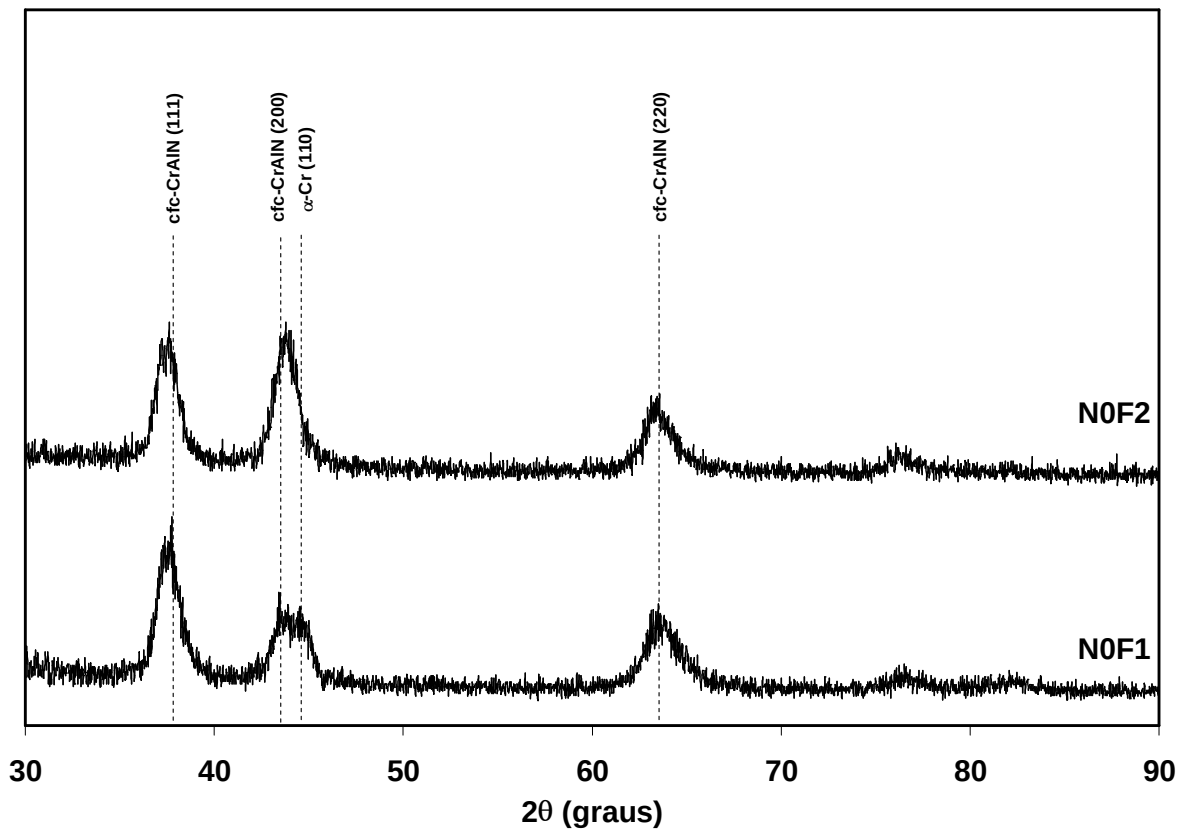


Figura 3.16: Difrátogramas de baixo ângulo ($2,5^\circ$) para os sistemas recobertos com Cr-Al-N N0F1 e N0F2.

A Figura 3.17 mostra os difratogramas de raios X para os sistemas duplex N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2 para o ângulo de incidência de $2,5^\circ$. Para essa profundidade de penetração do feixe de raios X apenas as fases relativas ao recobrimento e a região mais externa da camada de compostos foram identificadas. Para todos os sistemas duplex foram identificada a fase cfc-CrAlN , com orientação preferencial (200), e a fase do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, com orientação preferencial (011).

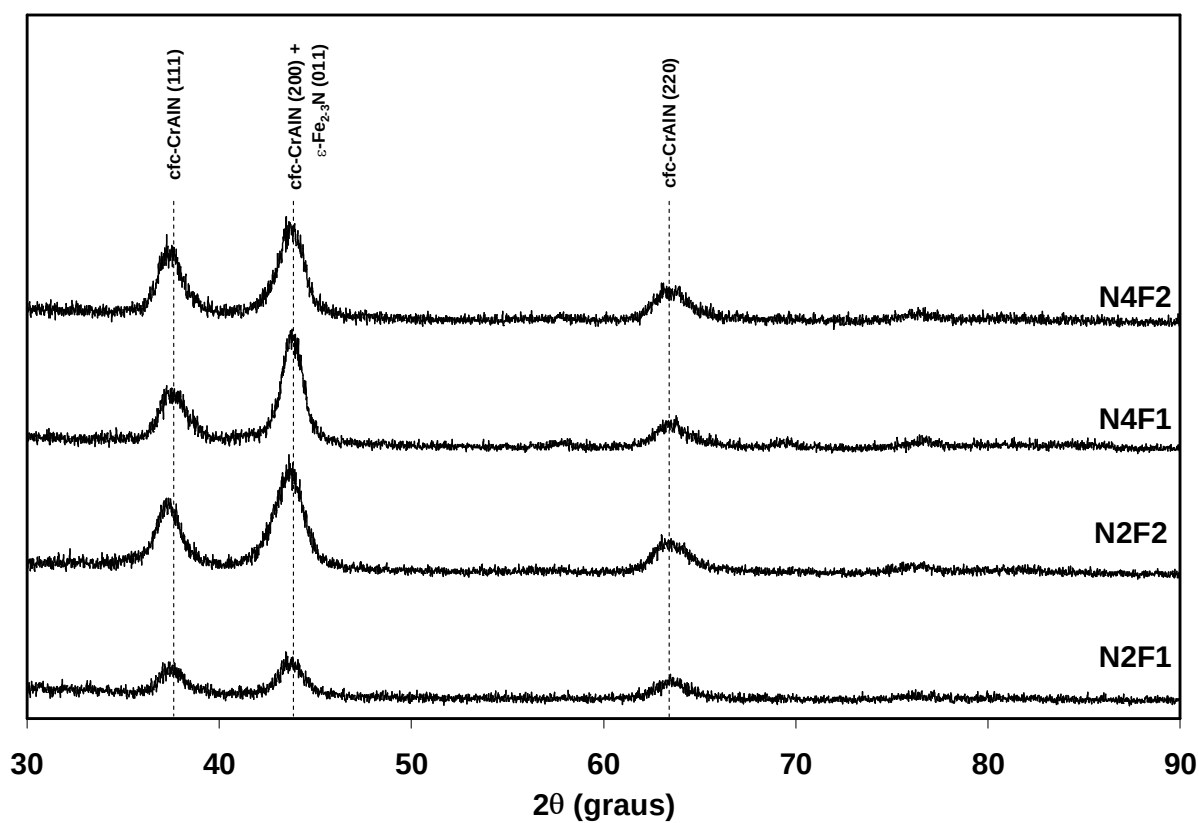


Figura 3.17: Difrátogramas de baixo ângulo ($2,5^\circ$) para os sistemas duplex N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2.

3.3.3. Microestrutura

As microestruturas dos sistemas foram analisadas com ampliação de 1000 vezes. Como todas as imagens foram obtidas com os mesmos ajustes de MEV as escalas e aumentos são comparáveis mesmo, após a redução de tamanho realizada para introdução das imagens neste documento.

Aço ABNT 4140 – N0F0

A Figura 3.18 mostra a microestrutura da seção transversal do sistema N0F0 com ampliação de 1000x. O aço ABNT 4140 apresentou microestrutura constituída de uma matriz ferrítica com carbonetos dispersos. Os elementos de liga de tamanho atômico ligeiramente maior ou menor que o do ferro (Cr, Mn, Ni, Cu, Mo) entram em posição substitucional na rede cristalina da ferrita e/ou contribuem na formação de carbonetos, principalmente o cromo e o molibdênio que são fortes formadores de carbonetos (KRAUSS, 1989).

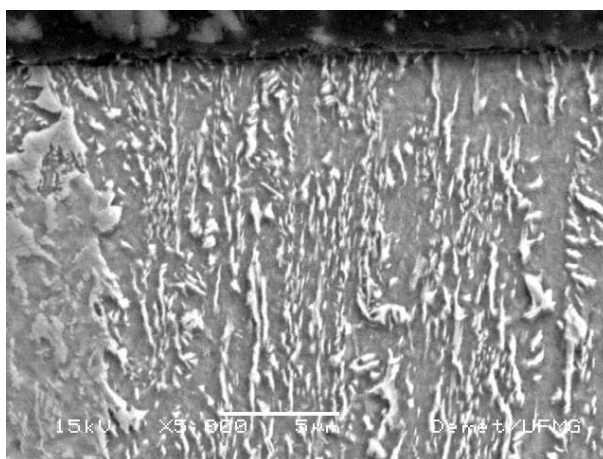


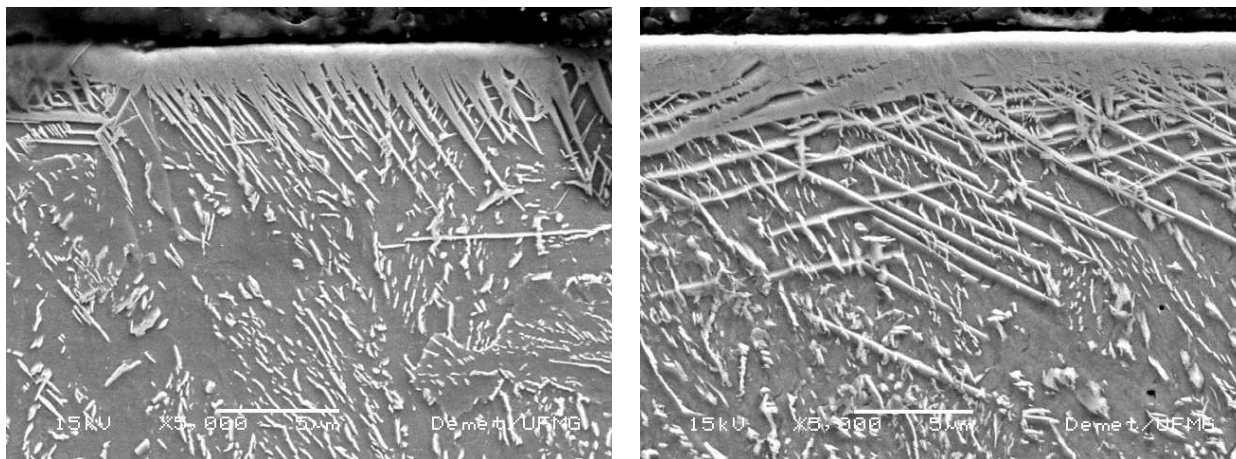
Figura 3.18: Microestrutura transversal do sistema N0F0.

Sistemas Nitretados: N2F0, N4F0

De acordo com Sun e Bell (1991), as propriedades dos aços nitretados a plasma são determinadas tanto pela resistência do material base quanto pelas características estruturais da camada nitretada e da zona de difusão. Desta forma, é de grande importância projetar a superfície nitretada para que ela alcance os requisitos, tais como, espessura e dureza, necessários a um bom desempenho.

A Figura 3.19 mostra as microestruturas das seções transversais dos sistemas nitretados N2F0 e N4F0. Para ambos os sistemas foi observada a formação de uma camada de compostos (camada branca) próxima a superfície e de agulhas de nitretos em direção ao

centro do material. A espessura da camada de compostos e a profundidade alcançada pelas agulhas de nitreto aumentaram com o aumento do tempo de nitretação a plasma. A camada de compostos do sistema N4F0 aparece mais compacta que a do sistema N2F0, isto pode ser atribuído ao maior tempo de nitretação, que possibilitou uma maior difusão de N no material. Abaixo da camada de compostos tem-se a zona de difusão onde o nitrogênio é encontrado em solução sólida e/ou na forma de nitretos.



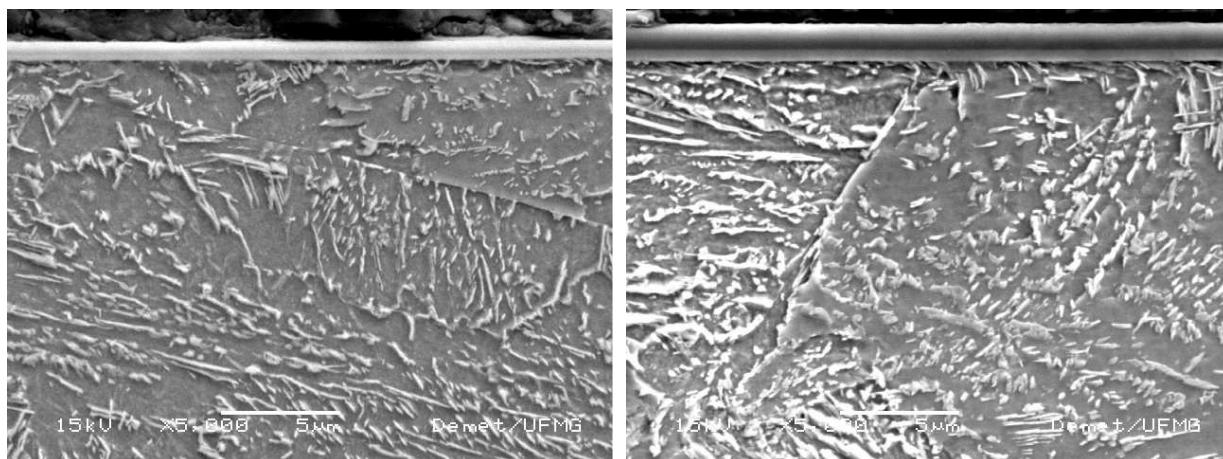
(a)

(b)

Figura 3.19: Microestrutura transversal dos sistemas nitretados (a) N2F0 e (b) N4F0.

Sistemas Recobertos: N0F1, N0F2

A Figura 3.20 mostra as microestruturas das seções transversais dos sistemas recobertos N0F1 e N0F2. O aço do substrato apresentou microestrutura similar a do sistema N0F0, mostrando que a deposição de filme por PAPVD não alterou a microestrutura do substrato. Os filmes F1 e F2 apresentaram espessuras distintas, sendo que o filme F2 é, visualmente, cerca de 2 vezes mais espesso que o filme F1, como era esperado.



(a)

(b)

Figura 3.20: Microestrutura transversal dos sistemas recobertos (a) N0F1 e (b) N0F2.

Sistemas Duplex: N2F1, N2F2, N4F1, N4F2

A Figura 3.21 mostra as microestruturas das seções transversais dos sistemas duplex N2F1 e N2F2. Para o aço nitretado é possível identificar a camada de compostos, localizada logo abaixo dos filmes, e as agulhas de nitretos. O processo de limpeza por bombardeamento de átomos de argônio (*sputtering*) realizado antes da deposição dos recobrimentos removeu parte da camada de compostos formada durante a nitretação a plasma. Desta forma, se observa uma espessura de camada de compostos ligeiramente menor que a dos sistemas apenas nitretados (Figura 3.19a), principalmente para os sistemas recobertos com filme F2, que durante a deposição se encontravam em posição mais próxima a fonte evaporadora. A amostra N2F2 sofreu um ataque químico mais forte permitindo a visualização de uma quantidade maior de agulhas de nitretos. Os filmes F1 e F2 apresentaram características semelhantes a dos filmes dos sistemas apenas recobertos (Figura 3.20).

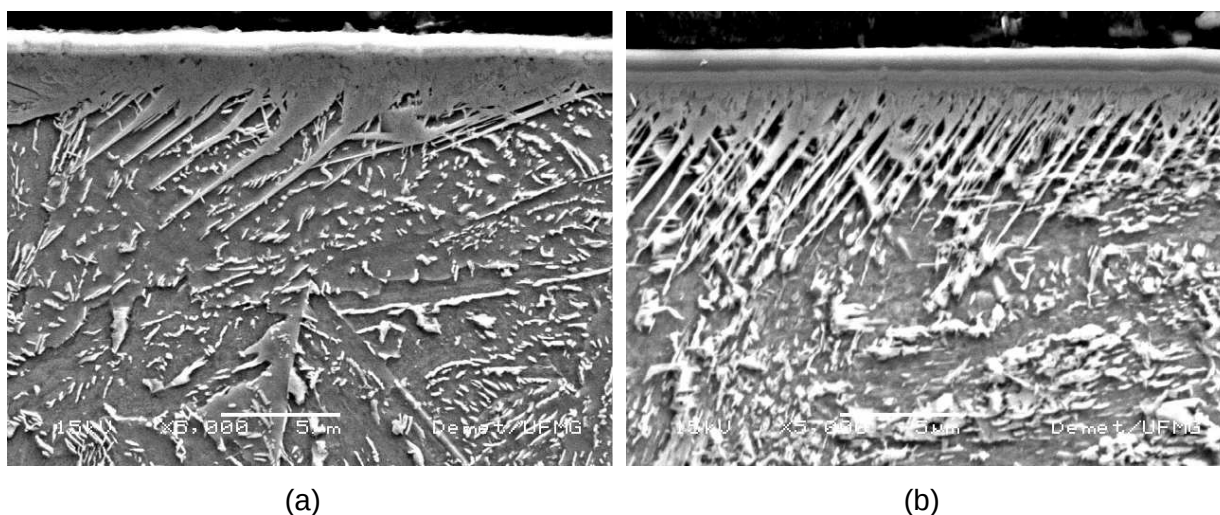


Figura 3.21: Microestrutura transversal dos sistemas duplex (a) N2F1 e (b) N2F2.

A Figura 3.22 mostra as microestruturas das seções transversais dos sistemas N4F1 e N4F2. Para o substrato de aço nitretado foram identificadas a camada de compostos (camada compacta abaixo do recobrimento) e as agulhas de nitretos. Foi observado que a espessura da camada de compostos parece ser ligeiramente menor que a apresentada pelo sistema apenas nitretado N4F0 (Figura 3.19b), principalmente para o sistema N4F2, o que pode ser atribuído à limpeza realizada por *sputtering* antes da deposição do filme. Os filmes F1 e F2 apresentaram características semelhantes a dos filmes dos sistemas apenas recobertos (Figura 3.20).

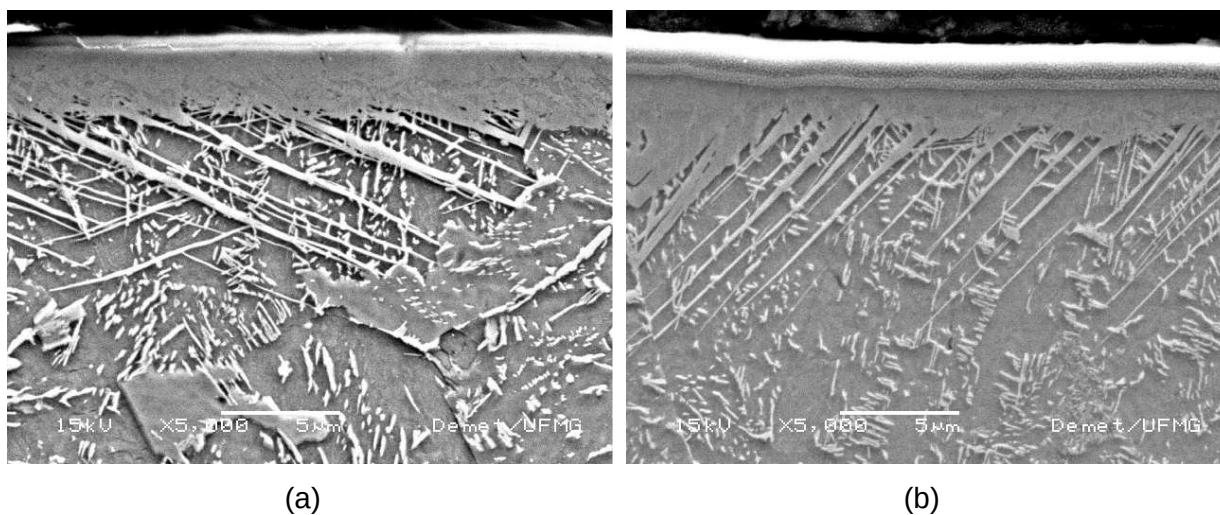


Figura 3.22: Microestrutura transversal dos sistemas duplex (a) N4F1 e (b) N4F2.

As microestruturas encontradas para os sistemas estão coerentes com as encontradas na literatura e os tratamentos de superfície realizados.

3.3.4. Determinação da Profundidade de Nitretação

A nitretação a plasma é um processo controlado por difusão, assim a profundidade da nitretação depende fortemente do tempo e da temperatura do processo, além da pressão e composição da mistura gasosa e da microestrutura inicial do material (GENEL e DEMIRKOL, 2005; SIRIN et al., 2008). A literatura não apresenta um critério estrito para a determinação da profundidade de nitretação a plasma, desta forma, neste trabalho optou-se pelo seguinte critério: valor de dureza 10% superior a dureza do aço ABNT 4140 (382 HK). A Figura 3.23 mostra o perfil de dureza Knoop (0,049 N) dos sistemas nitretados N2F0 e N4F0 e uma linha de referência no valor de dureza do aço. A profundidade de nitretação foi estimada em 90 μ m para o sistema N2F0 e em 126 μ m para o sistema N4F0.

O aumento do tempo de nitretação levou a uma maior profundidade de nitretação, no entanto, a relação tempo/profundidade não foi linear. A profundidade de nitretação para o tempo de nitretação de 4 horas foi cerca de 40% maior que a do tempo de 2 horas.

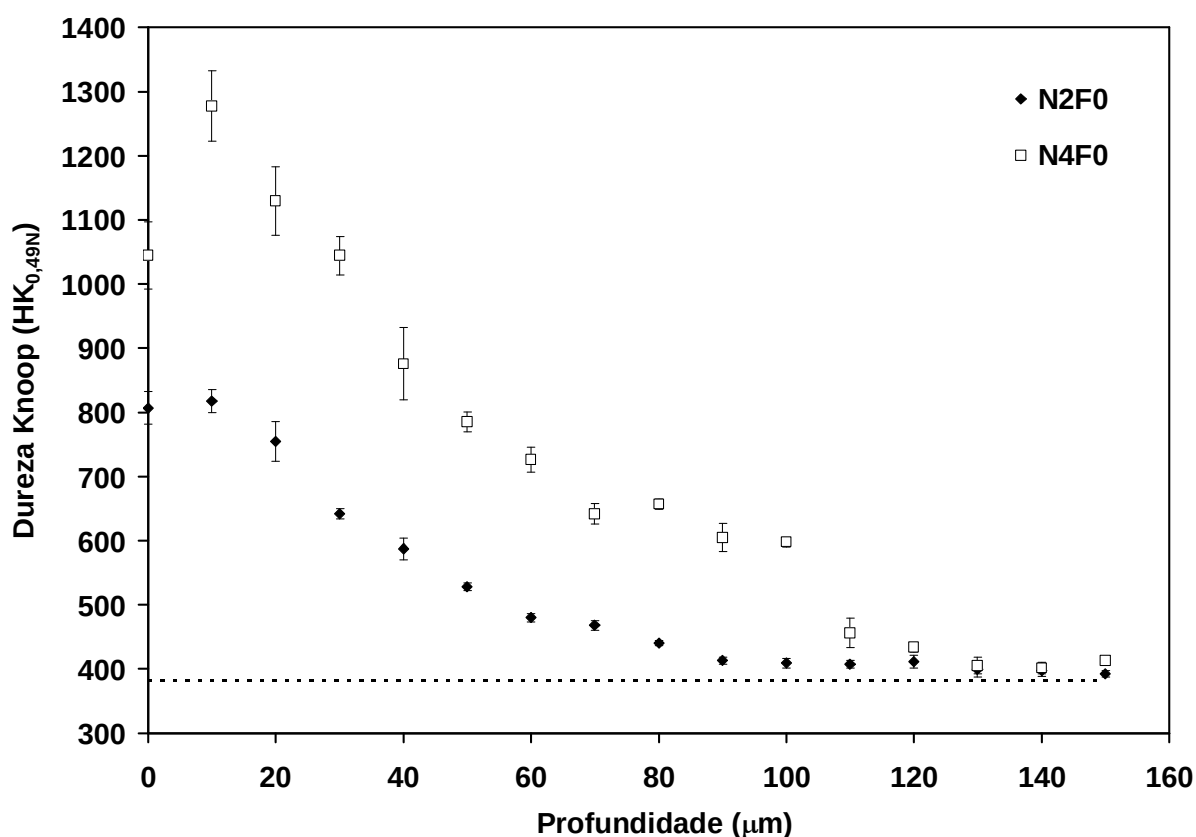


Figura 3.23: Perfil de dureza dos sistemas nitretados N2F0 e N4F0.

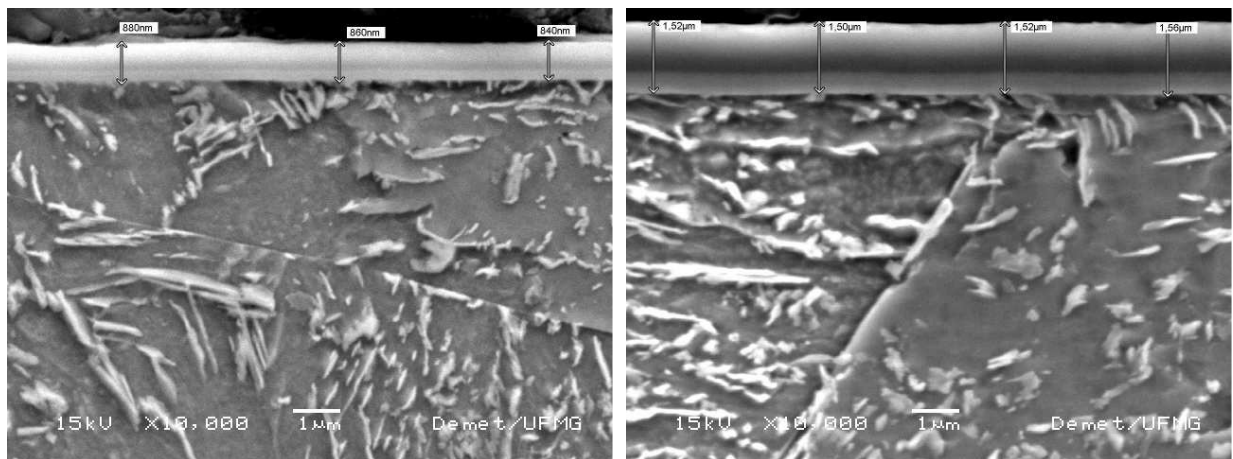
3.3.5. Determinação da Espessura dos Recobrimentos

As espessuras nominais dos filmes informadas pelo fabricante foram: 1,1 μm para o filme F1 e 2,2 μm para o filme F2. A espessura dos filmes F1 e F2 foi determinada através de dois métodos: MEV e Calotest. A Tabela 3.8 apresenta os valores de espessura determinados pelos dois métodos. Para o filme mais fino (F1) os valores encontrados foram praticamente iguais para os dois métodos, no entanto, observou uma diferença maior para o filme mais espesso (F2).

Tabela 3.8: Espessuras do filmes Cr-Al-N (F1 e F2) determinados por MEV e Calotest.

	MEV	Calotest
Cr-Al-N 1 μm (F1)	$0,86 \pm 0,02 \mu\text{m}$	$0,85 \pm 0,07 \mu\text{m}$
Cr-Al-N 2 μm (F2)	$1,52 \pm 0,02 \mu\text{m}$	$1,70 \pm 0,14 \mu\text{m}$

A Figura 3.24 mostra as imagens de MEV com as medições de espessura dos filmes F1 e F2. Este método apresenta limitações, uma vez que a resolução da imagem na região do filme pode ficar prejudicada devido a efeitos de borda e o posicionamento do cursor para medição carece de precisão, pois é feito utilizando-se o *mouse* do equipamento. O método de crateramento é um dos mais usados para a determinação de espessura de recobrimentos e as espessuras determinadas por esse método serão adotadas neste trabalho.



(a)

(b)

Figura 3.24: Espessura dos filmes de Cr-Al-N (a) F1 e (b) F2 avaliada por MEV.

3.3.6. Perfil de Composição Química – GDOES

A Figura 3.25 mostra o perfil de composição química (Fe e N) para os sistemas nitretados N2F0 e N4F0. Observou-se que, na superfície, o sistema N2F0 apresentou uma concentração (% atômico) de nitrogênio ligeiramente maior que o sistema N4F0, respectivamente, 11,48% e 10,20%. A menor quantidade de nitrogênio na superfície do sistema N4F0 pode ser um indício da ocorrência de uma retronitretação durante o processo ou de uma maior quantidade da fase ϵ -Fe₂₋₃N (pobre em N) nesta região.

Para o sistema N2F0, a concentração de nitrogênio diminuiu gradualmente até a profundidade de aproximadamente 6 μm , a partir daí o %N permaneceu constante igual a 0%, i.e., menor que o limite de detecção da técnica. Comparando-se o perfil de composição com a microestrutura do sistema (Figura 3.19a), foi observado que as agulhas de nitretos também se estendem até a profundidade de cerca de 6 μm , a partir desta profundidade tem-se o nitrogênio em solução sólida no aço. Para o sistema N4F0, a concentração de nitrogênio diminuiu gradualmente até a profundidade de 12 μm , a partir daí o %N permaneceu menor que 1%. Comparando-se o perfil de composição com a microestrutura do sistema (Figura 3.19b), também foi observado que as agulhas de nitreto se estendem até 12-15 μm da superfície, mostrando a coerência entre as duas caracterizações.

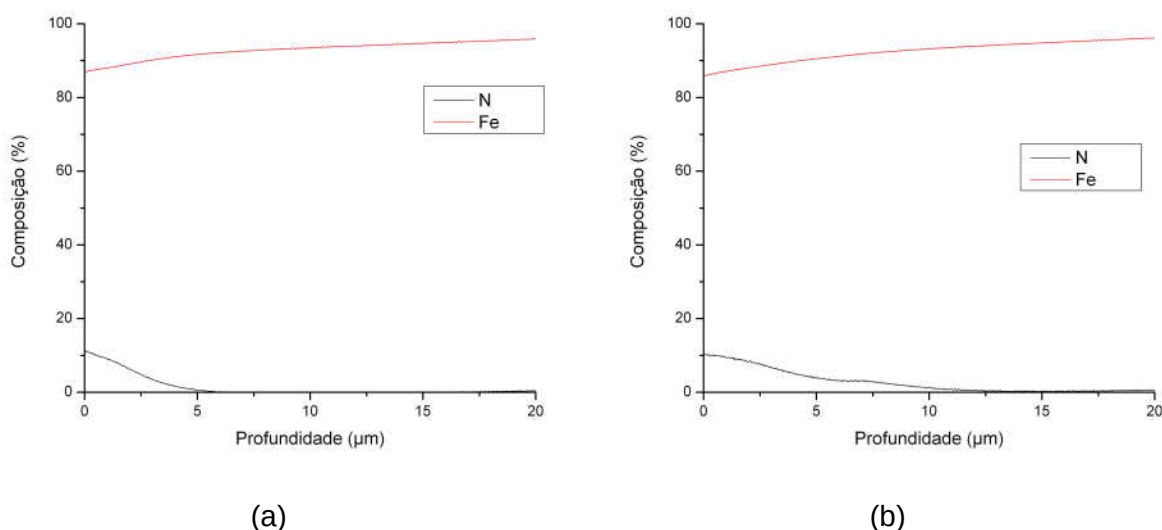


Figura 3.25: Perfil de composição por GDOES dos sistemas nitretados (a) N2F0 e (b) N4F0.

A Figura 3.26 mostra os perfis de composição química (Cr, Al, N e Fe) para os sistemas recobertos N0F1 e N0F2. Os perfis de concentração (% atômico) apresentaram padrões semelhantes para ambos os filmes. Para o sistema N0F1, a concentração de nitrogênio no filme ficou em torno de 50% até a profundidade de aproximadamente 0,7 μm , diminuindo rapidamente em seguida. A concentração de alumínio variou de 25 a 35% ao longo do filme, reduzindo-se drasticamente até próximo de 0% na profundidade de 1 μm . O

perfil de concentração de cromo permaneceu na faixa de 20 a 30% até a profundidade de cerca de 0,5 μm sofrendo um grande aumento até 60% e diminuindo em seguida. O pico de cromo observado está relacionado à intercamada de cromo depositada entre o aço e o filme Cr-Al-N propriamente dito, lembrando que a camada de cromo é considerada parte do filme para a determinação da espessura. A concentração do ferro aumentou com a profundidade, representando o balanço entre os outros elementos.

Para o sistema N0F2, a concentração (% atômico) de nitrogênio permaneceu na faixa de 50 a 60%, a de alumínio na faixa de 25 a 35% e a de cromo na faixa de 30 a 40% até a profundidade de aproximadamente 1 μm . Na profundidade de 1 μm foi identificado o pico de cromo associado à intercamada de cromo do recobrimento F2. A concentração do ferro aumentou com a profundidade, representando o balanço entre os outros elementos.

Os perfis de concentração obtidos estão coerentes com as microestruturas mostradas na Figura 3.20 e com as espessuras dos recobrimentos F1 e F2 determinadas no item 3.3.5.

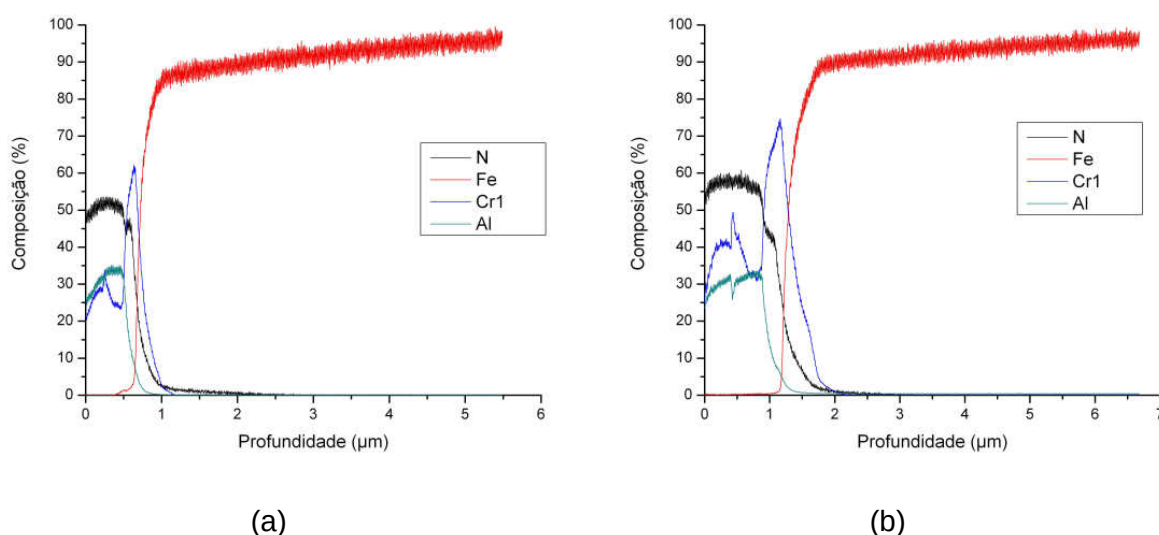
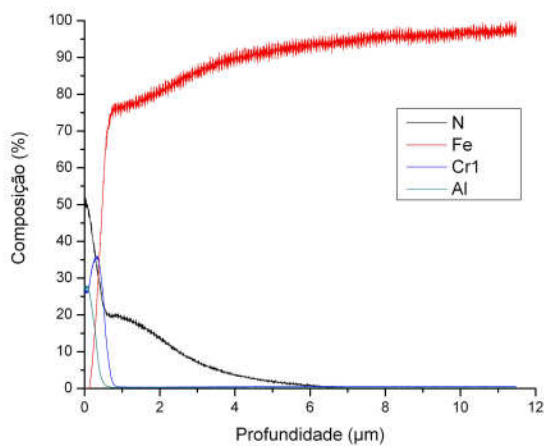
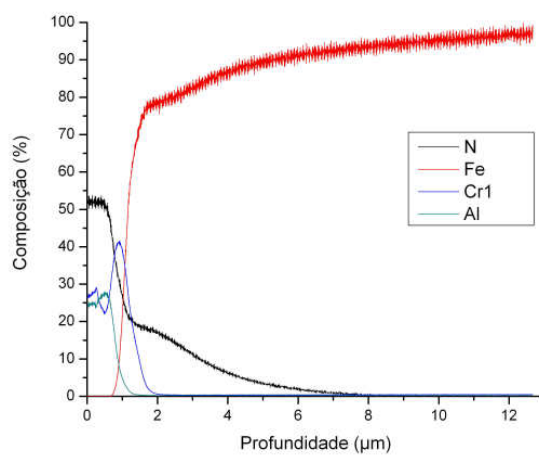


Figura 3.26: Perfil de composição por GDOES dos sistemas recobertos (a) N0F1 e (b) N0F2.

As Figuras 3.27 e 3.28 apresentam os perfis de composição química (Cr, Al, N e Fe) para os sistemas duplex N2F1 e N2F2, e N4F1 e N4F2, respectivamente. Todos os sistemas apresentaram um padrão de composição semelhante, pode-se considerar que houve uma sobreposição dos perfis de composição dos sistemas recobertos e nitretados. Os perfis de concentração estão coerentes com as microestruturas mostradas na Figuras 3.21 e 3.22. Observou-se uma maior concentração de nitrogênio para uma mesma profundidade de nitretação, embora a profundidade total seja somente ligeiramente superior para o tempo de nitretação de 4 horas. As composições químicas dos recobrimentos F1 e F2 puderam ser estimadas em: 50% N, 25% Al, e 25% Cr fornecendo $(\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{N}$.

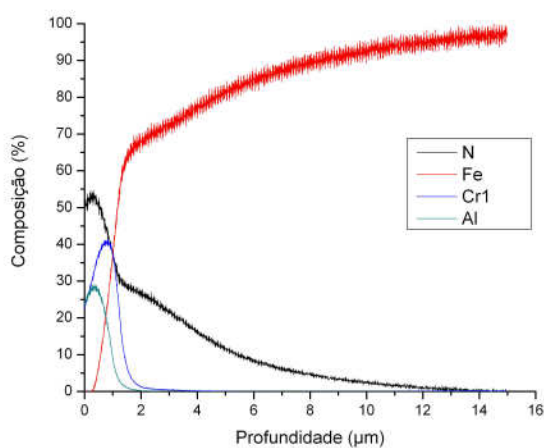


(a)

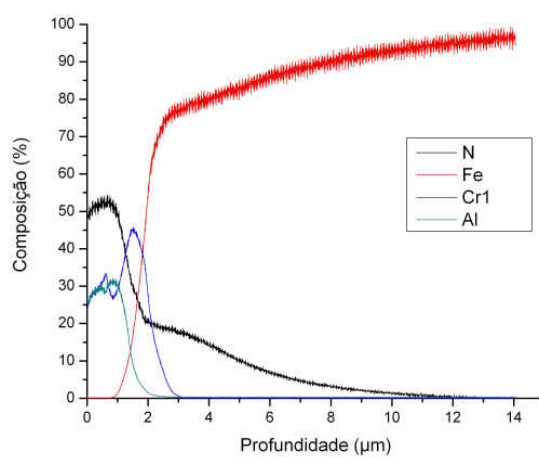


(b)

Figura 3.27: Perfil de composição por GDOES dos sistemas duplex (a) N2F1 e (b) N2F2.



(a)



(b)

Figura 3.28: Perfil de composição por GDOES dos sistemas duplex (a) N4F1 e (b) N4F2.

3.3.7. Adesão

3.3.7.1. Teste de Adesão Rockwell C

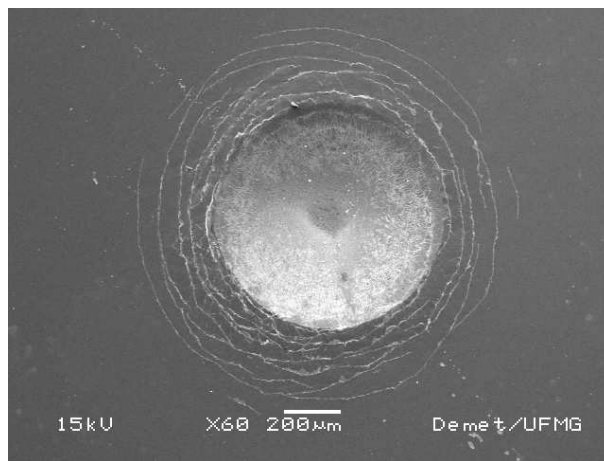
De acordo com Piana et al. (2005), dois tipos de trincas coesivas podem ser observados em sistemas recobertos submetidos a ensaios de penetração: (i) trincas radiais, que se propagam sob tensões tangenciais e (ii) trincas circulares, que resultam da ação de tensões radiais. Em alguns casos, a dureza do substrato é usada como um indicador do tipo de trinca que se propagará após o teste de penetração. Vários estudos mostram que substratos macios, isto é, de baixa dureza, favorecem a propagação de trincas circulares nos filmes, enquanto que trincas radiais ocorrem preferencialmente quando se têm substratos de maior dureza (GOULART-SANTOS, et al., 2007; PIANA et al., 2005; SOUZA et al., 2001; KARIMI et al., 2001; MA et al., 1995). Em teoria, poderia se esperar que o tipo de trinca formada estivesse relacionado com a quantidade de *pile-up*, isto é, a quantidade de material deslocado para a borda da impressão devido à deformação plástica da superfície durante um ensaio de penetração. Uma grande quantidade de *pile-up* resultaria em um aumento do dobramento do filme no momento da penetração, aumentando a tensão radial na superfície do filme, e, conseqüentemente, a tendência de propagação de trincas circulares. No entanto, este *pile-up* não é uma função da dureza do material, mas da combinação do limite de escoamento e da taxa de encruamento (WEPPELMANN et al., 2002; PIANA et al., 2005). Outra avaliação a respeito do aspecto de trincas circulares, neste caso formadas devido à penetração com penetrador Rockwell B, foi realizada por Souza et al. (2005). Os autores concluíram que a densidade de trincas circulares diminuía com o aumento da espessura do filme.

A Figura 3.29 mostra imagens de MEV das impressões deixada na superfície dos sistemas recobertos com filme de Cr-Al-N (N0F1, N0F2, N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2) após a realização do teste de Adesão Rockwell C. Os padrões de trincamento obtidos foram comparados com os padrões definidos por Heinke et al. (1995), Figura 3.11.

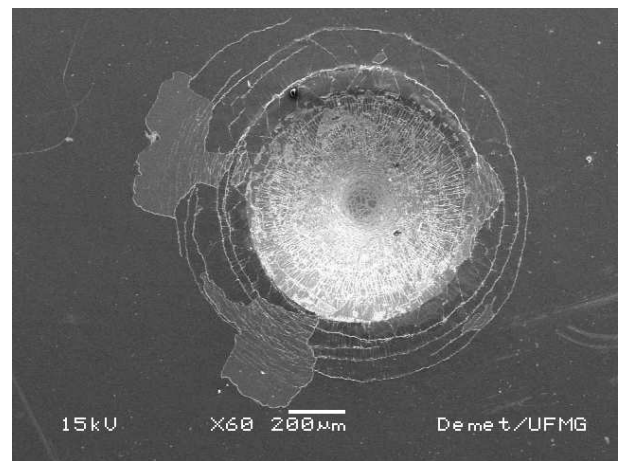
O sistema N0F1 (Figura 3.29a) apresentou uma grande quantidade de trincas circulares sem, no entanto, apresentar regiões de delaminação significativas, podendo ser associado ao padrão HF2, que representa uma boa adesão do filme ao substrato. O sistema N0F2 (Figura 3.29b) apresentou várias trincas circulares e duas grandes áreas de delaminação, podendo ser associado ao padrão HF5, que representa uma menor adesão do filme ao substrato. O filme F2 sofreu delaminação na interface entre a intercamada de cromo e o filme Cr-Al-N, provavelmente devido a tensões internas presente no filme. Análises de EDS realizadas na região delaminada mostraram uma alta concentração de cromo,

indicando que a delaminação ocorreu na interface Cr-Al-N/Cr. A deposição de filmes de alta dureza em substratos macios levam a este padrão de trincas circulares.

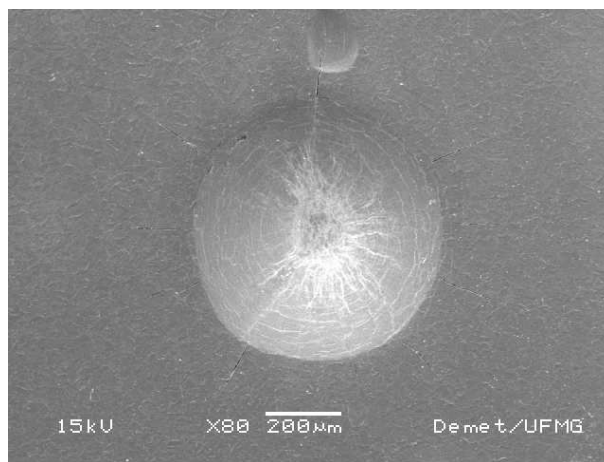
Os sistemas duplex (N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2, Figura 3.29 c-f) apresentaram uma quantidade pequena de trincas radiais e não mostraram nenhuma região de delaminação, podendo ser associados ao padrão HF1, relativo a uma excelente adesão do filme ao substrato. Comparando os sistemas duplex entre si, tanto o tempo de nitretação quanto a espessura do filme não mostraram ter um impacto significativo no padrão de trincamento observado, uma vez que os padrões observados foram semelhantes. Mas, quando se compara os sistemas nitretados e os sistemas que não sofreram nitretação a diferença é notável, os filmes depositados em substratos nitretados apresentaram uma adesão muito melhor. Isto se deve, provavelmente, ao melhor suporte de carga proporcionado pelo substrato modificado.



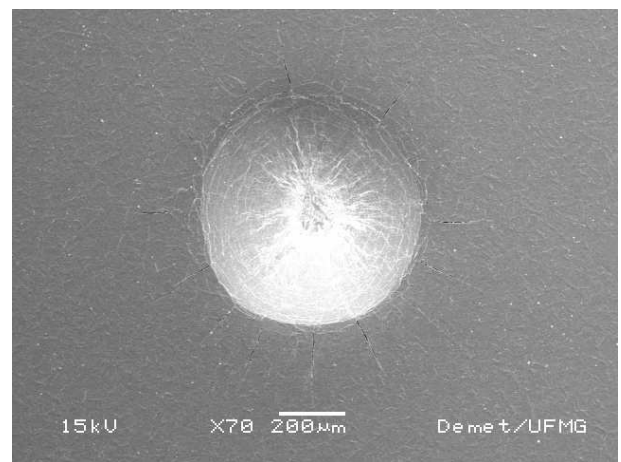
(a) N0F1



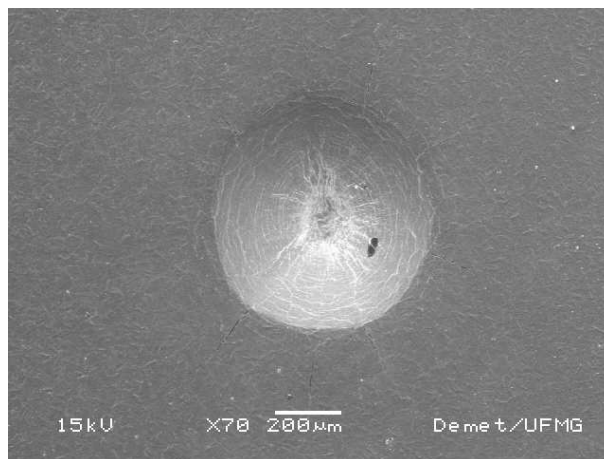
(b) N0F2



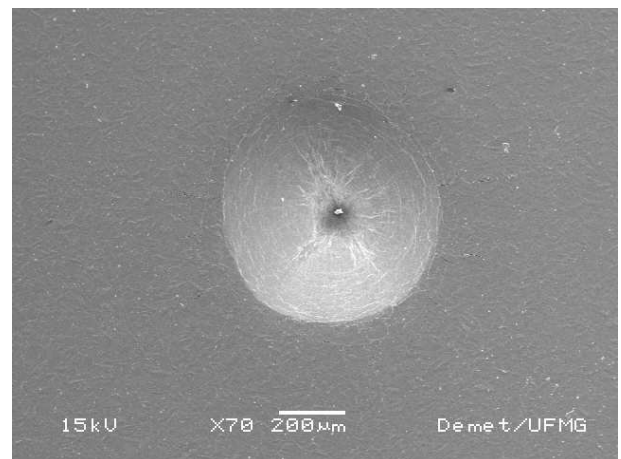
(c) N2F1



(d) N2F2



(e) N4F1



(f) N4F2

Figura 3.29: Impressões do teste de adesão Rockwell C dos sistemas (a) N0F1, (b) N0F2, (c) N2F1, (d) N2F2, (e) N4F1 e (f) N4F2.

3.3.7.2. Teste de Adesão por Risco

A Figura 3.30 mostra o gráfico com os valores das cargas críticas L_{C1} (falha coesiva: relacionada ao aparecimento da primeira trinca no filme), L_{C2} (falha adesiva: relacionada ao primeiro ponto de exposição do substrato) e L_{C3} (relacionada à delaminação total do filme). A determinação das cargas críticas foi realizada por inspeção visual e emissão acústica. A Figura 3.31 mostra as morfologias das trincas para cada carga crítica para os sistemas recobertos e duplex, no sentido do risco.

Os sistemas duplex mostraram cargas críticas significativamente maiores que as dos sistemas recobertos. O processo de nitretação a plasma levou a um aumento de até 4,4 vezes para a carga crítica coesiva (L_{C1}), até 5 vezes para a carga crítica adesiva (L_{C2}) e até 5,8 vezes para a carga crítica de delaminação total do filme (L_{C3}). O aumento das cargas críticas pode ser atribuído a maior capacidade de suporte de carga dos substratos nitretados. Foi observado que os sistemas recobertos (N0F1 e N0F2) e duplex (N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2) mostraram mecanismos de falha diferentes. Os riscos nos sistemas recobertos foram caracterizados por delaminações no interior e ao longo das bordas do risco e trincas semicirculares (Figura 3.31a). Os sistemas duplex exibiram trincas semicirculares no interior do risco, características de trincas de tração (*tensile cracks*). Batista et al (2002) observaram um comportamento semelhante para filmes TiN depositados em substratos de aço H13 nitretado e não nitretados.

Comparando-se os filmes F1 e F2, foi observado que o filme de maior espessura falhou em cargas L_{C1} e L_{C2} mais baixas que o de menor espessura para os sistemas recobertos, denotando uma pior adesão. Este resultado está coerente com o obtido no teste de adesão Rockwell C. Por outro lado, para os sistemas duplex, foi observado que, de modo geral, os sistemas com filme F2 falharam em cargas mais baixas que os sistemas com o filme F1. Uma hipótese é que o filme F2 possua um maior nível de tensões internas e por isso falhou em cargas mais baixas, no entanto as tensões internas não foram medidas.

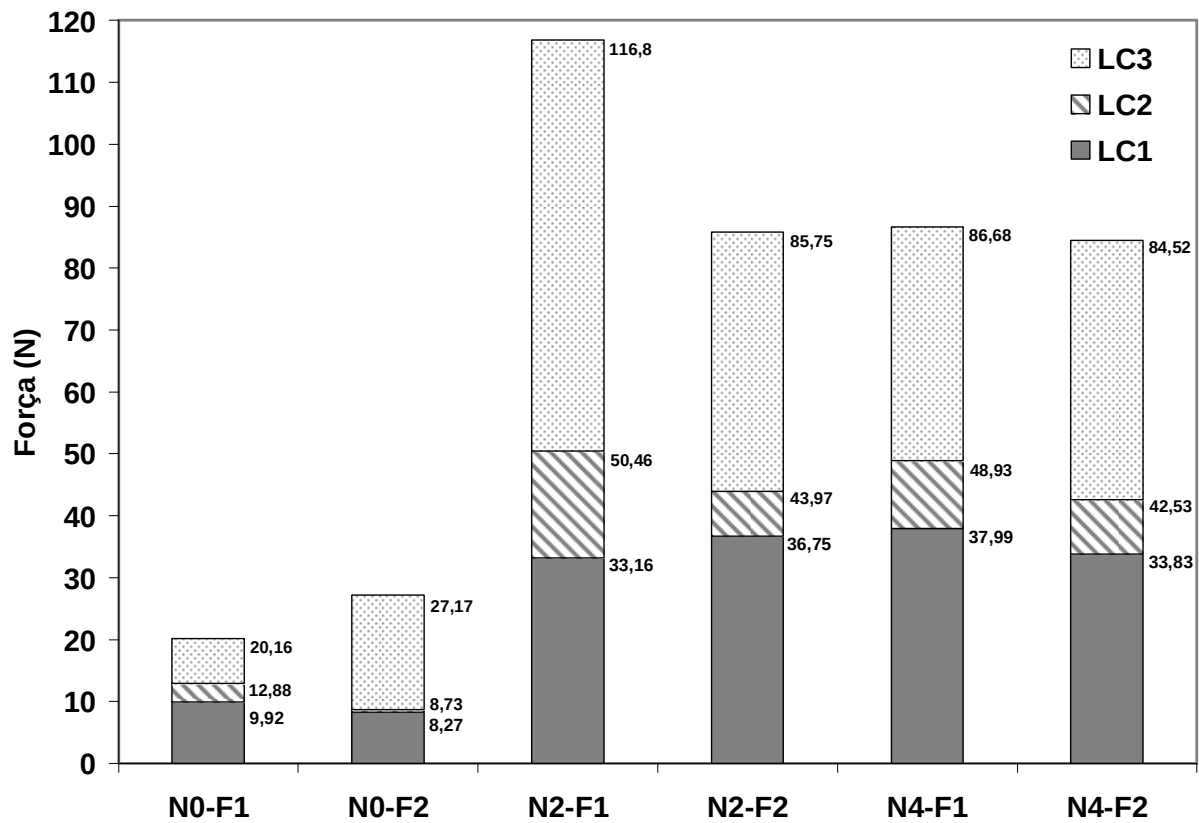


Figura 3.30: Cargas críticas L_{C1} , L_{C2} e L_{C3} para os sistemas recobertos e duplex.

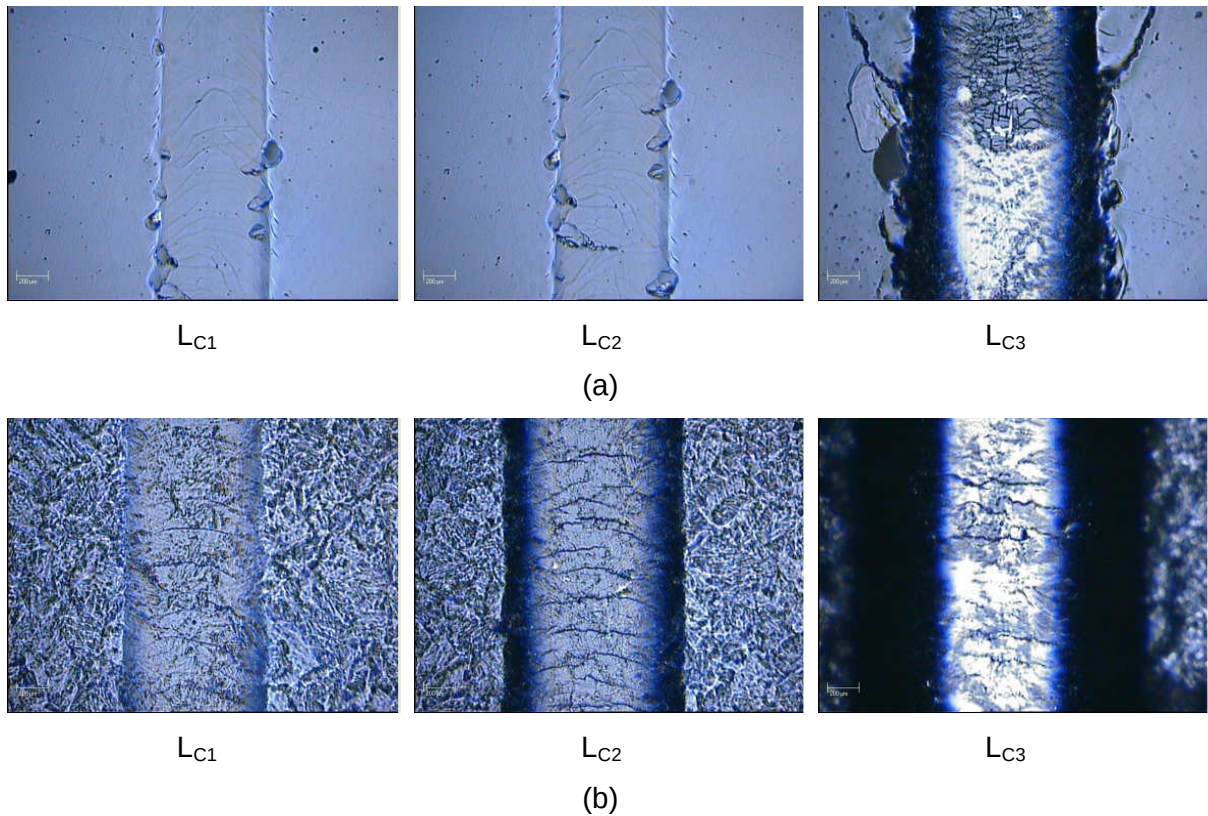


Figura 3.31: Morfologia dos riscos nas regiões de determinação das cargas críticas para os sistemas (a) recobertos e (b) duplex.

3.3.8. Perfilometria 3D

A textura superficial pode ser definida como o desvio do perfil de uma superfície real em relação ao perfil de uma superfície nominal, incluindo ondulação e rugosidade. O ponto no qual acontece a separação entre os perfis de rugosidade e ondulação é arbitrário, sendo que a separação dos perfis é possível através da utilização de um filtro (MUMMERY, 1992; STOUT, 1993). Neste trabalho, foi utilizado o filtro gaussiano de 0,8mm para separação dos perfis topográficos de rugosidade e de ondulação, sendo que os parâmetros perfilométricos avaliados são relativos ao perfil topográfico de rugosidade. Os parâmetros S_a (rugosidade média, i.e., desvio aritmético médio da superfície), S_q (desvio quadrático médio), S_v (profundidade máxima de vale), S_p (altura máxima de pico) e S_t (amplitude máxima, igual a $S_v + S_p$) foram usados para caracterizar as propriedades de amplitude dos sistemas. Os parâmetros perfilométricos são descritos mais detalhadamente no ANEXO A.

A Figura 3.32 mostra os valores dos parâmetros perfilométricos tridimensionais S_a e S_q dos sistemas estudados. Para os sistemas recobertos, foi observado que a deposição do filme de Cr-Al-N, independentemente da espessura, não alterou significativamente a rugosidade superficial. Uma das características de recobrimentos depositados por PAPVD é a tendência de manter a textura superficial do substrato em que são depositados (HOLMBERG e MATTHEWS, 1994).

No entanto, para os sistemas nitretados, foi observado que o processo de nitretação a plasma levou a um aumento da rugosidade superficial. Quanto maior o tempo de nitretação maior foi o aumento nos parâmetros S_a e S_q , sendo de aproximadamente 40% para o tempo de 2h e de 85% para o tempo de 4h em relação ao aço ABNT 4140 (N0F0). Os sistemas duplex apresentaram os maiores valores de rugosidade superficial. Em relação ao sistema N0F0 os aumentos no parâmetro S_a foram de até 70% para os sistemas N2, e até 104% para os sistemas N4, valores bastante significativos. Altos valores de rugosidade superficial podem influenciar no desempenho frente ao desgaste de materiais, uma vez que o tamanho das asperezas influencia na mecânica do contato entre superfícies.

A Figura 3.33 mostra os parâmetros S_v , S_p e S_t para os sistemas. A partir destes parâmetros foi possível inferir se o mecanismo de modificação da textura superficial aconteceu por aumento na profundidade dos vales ou na altura dos picos (asperezas) preexistentes. Nos sistemas recobertos foram observados dois comportamentos distintos, para o filme F1 de menor espessura os parâmetros S_p e S_v indicaram que houve um preenchimento dos vales e um achatamento dos picos, isto é, houve uma diminuição na amplitude total da superfície. Para o filme mais espesso (F2) foi observado um aumento da amplitude total da superfície, devido a um aumento significativo na amplitude de picos.

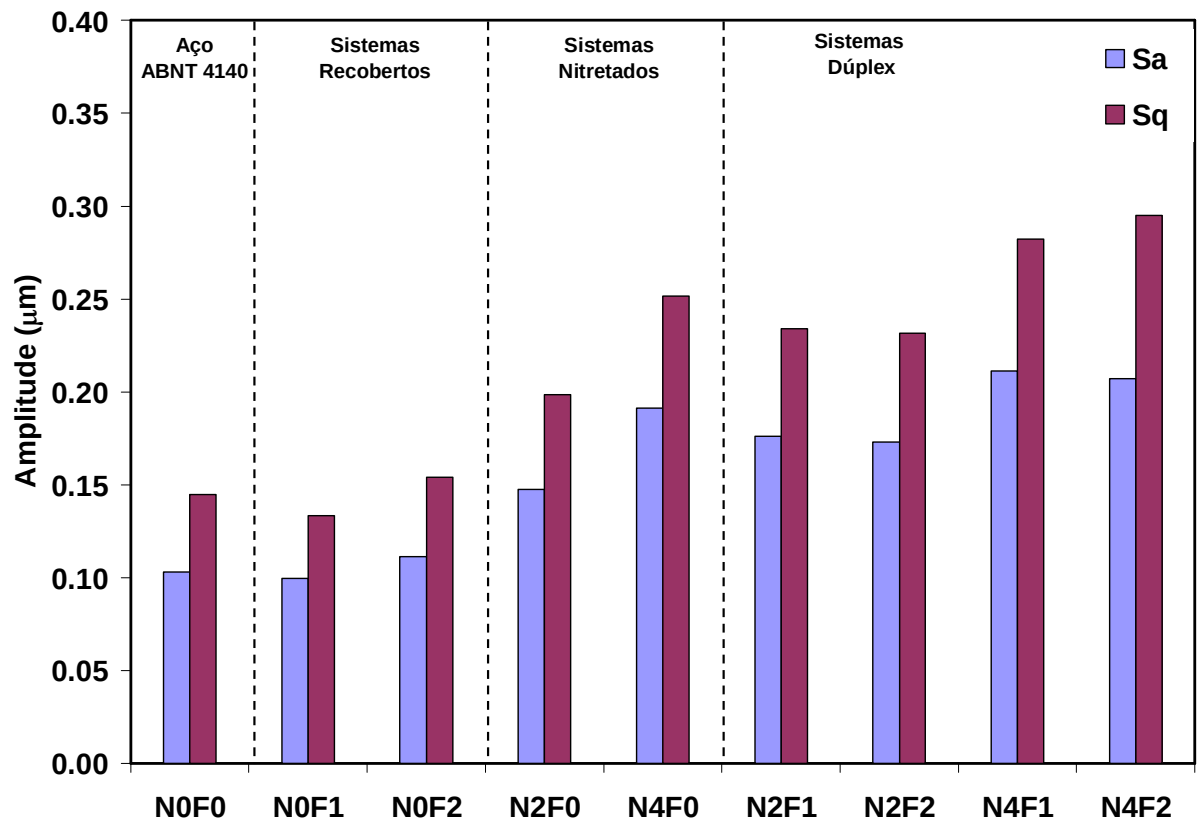


Figura 3.32: Parâmetros de rugosidade Sa e Sq para todos os sistemas.

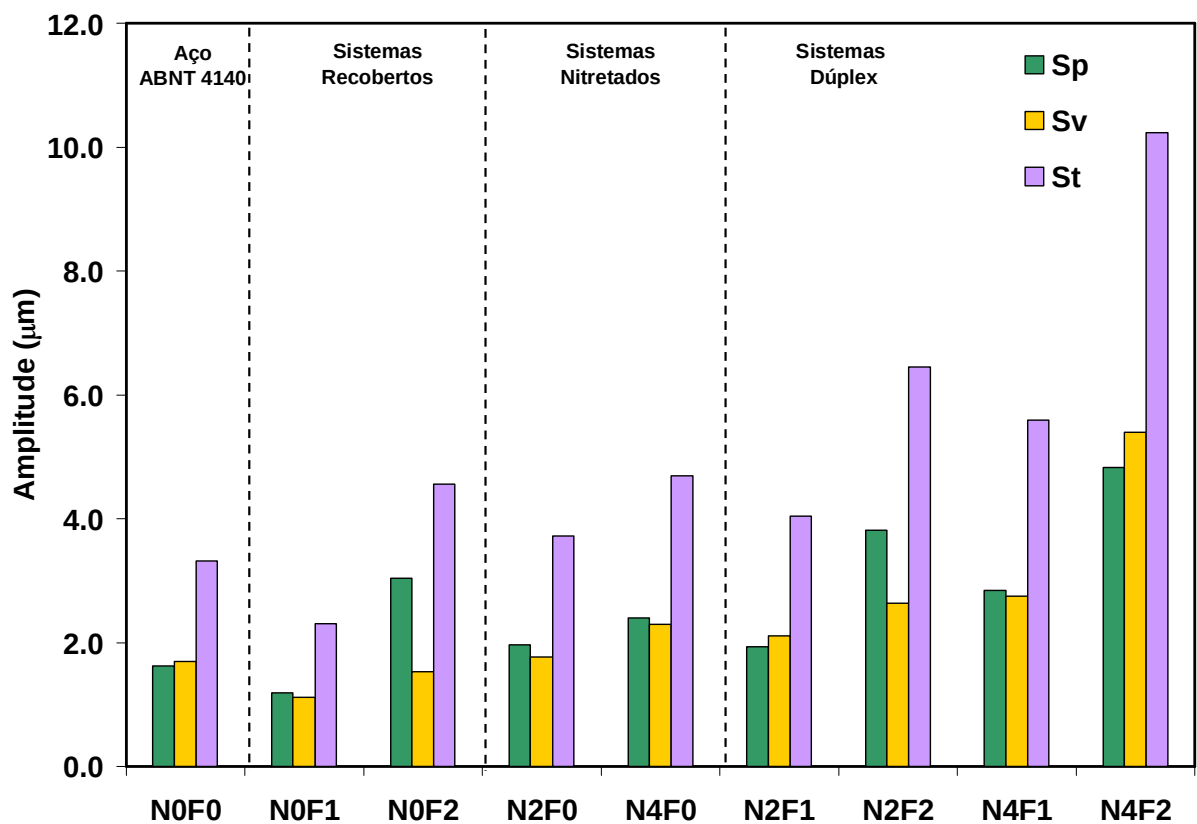


Figura 3.33: Parâmetros de rugosidade Sp, Sv e St para todos os sistemas.

Para os sistemas nitretados foi observado um aumento na amplitude total dos sistemas (St) em relação ao aço ABNT 4140, sendo que houve um aumento tanto na amplitude dos vales (Sv) quanto na dos picos (Sp), com ligeira predominância de picos. Quanto maior o tempo de nitretação, maior foi o aumento nos parâmetros. Para os sistemas duplex foi observado que para um mesmo substrato ($N2$ ou $N4$) a amplitude total foi maior para os sistemas recobertos com filme mais espesso ($F2$). De modo geral, os parâmetros de amplitude aumentaram com o aumento do tempo de nitretação e a espessura do filme.

De acordo com Stout (1993), o parâmetro *skewness* (Ssk) dá uma medida da assimetria dos desvios de uma superfície em relação a um plano médio. O parâmetro Ssk é igual a zero para superfícies gaussianas, pois estas possuem uma distribuição de alturas simétrica. Para curvas assimétricas, o Ssk é negativo se a distribuição de alturas estiver concentrada próximo ao plano médio e positivo se estiver concentrada a uma maior distância em relação ao plano médio. Stout (1993) apresenta o parâmetro *kurtosis* (Sku) como sendo um indicador do formato da curva de distribuição de amplitude, que pode ser pontiagudo ou em forma de platô. Para uma superfície gaussiana o valor de Sku é igual a 3, para uma superfície com distribuição de alturas centralizada Sku é maior que 3 e para uma superfície com distribuição de alturas em platô o valor de Sku é menor que 3. O ANEXO A apresenta a representação gráfica para os parâmetros Ssk e Sku .

A Tabela 3.9 mostra os valores dos parâmetros Ssk e Sku obtidos a partir do perfil de rugosidade dos sistemas. Todos os sistemas apresentaram valores de Ssk entre 0 e 1, indicando que a distribuição de amplitudes é gaussiana, i.e., simétrica em relação ao plano médio. Os valores de Sku foram diferentes de 3 e maiores que 5. Estes valores de Sku associados a valores de Ssk entre 0 e 1 indicam que os sistemas estudados apresentam uma frequência mais alta de asperezas com amplitudes próximas ao valor médio da distribuição. A Figura 3.34 mostra as superfícies do perfil de rugosidades para todos os sistemas.

Tabela 3.9: Parâmetros de Ssk e Sku para os perfis de rugosidade dos sistemas.

Sistema	N0F0	N0F1	N0F2	N2F0	N4F0	N2F1	N2F2	N4F1	N4F2
Ssk	0.084	0.129	0.504	0.252	0.281	0.301	0.404	0.303	0.762
Sku	9.599	5.375	10.616	5.696	5.093	5.315	7.072	5.893	15.248

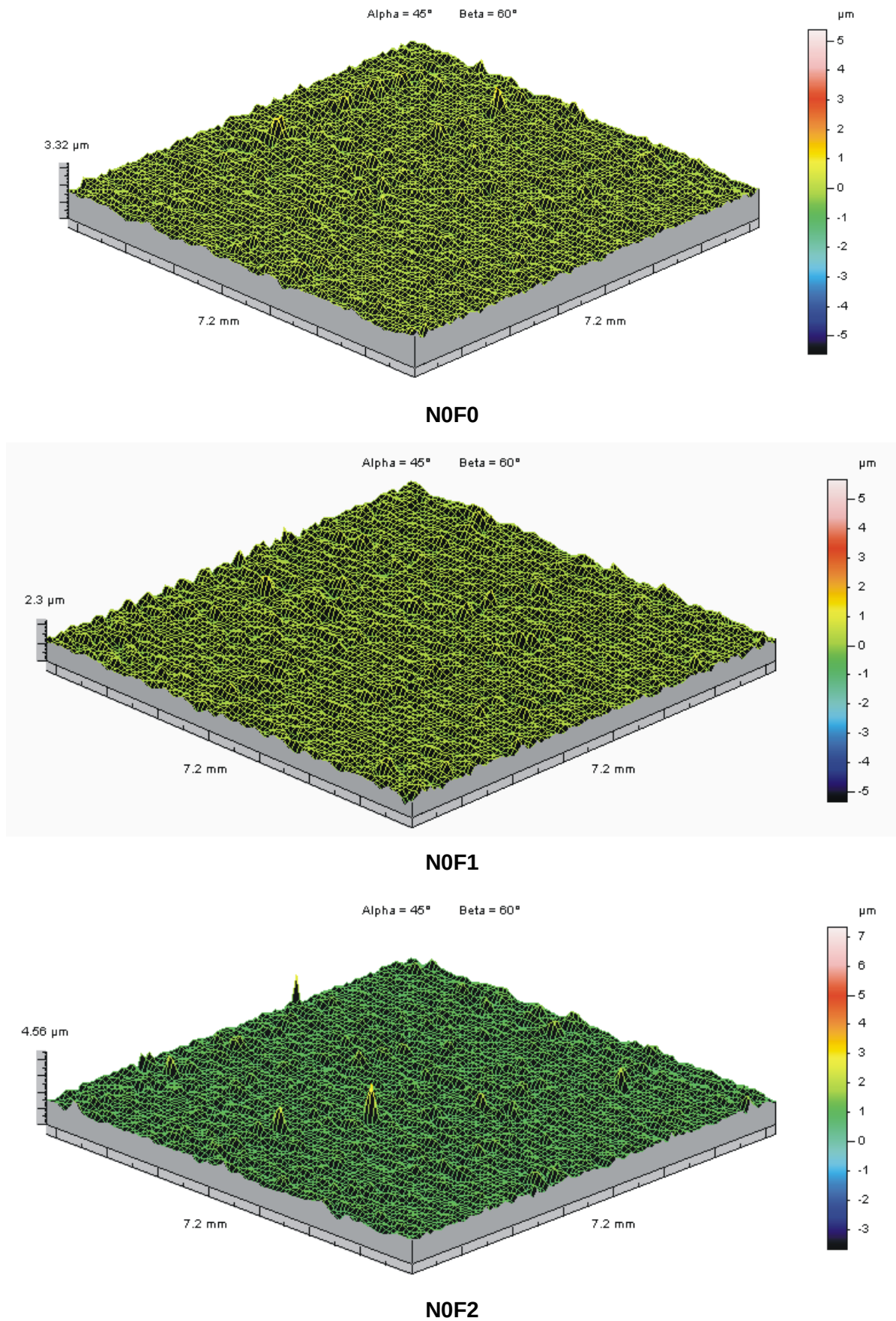


Figura 3.34: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas.

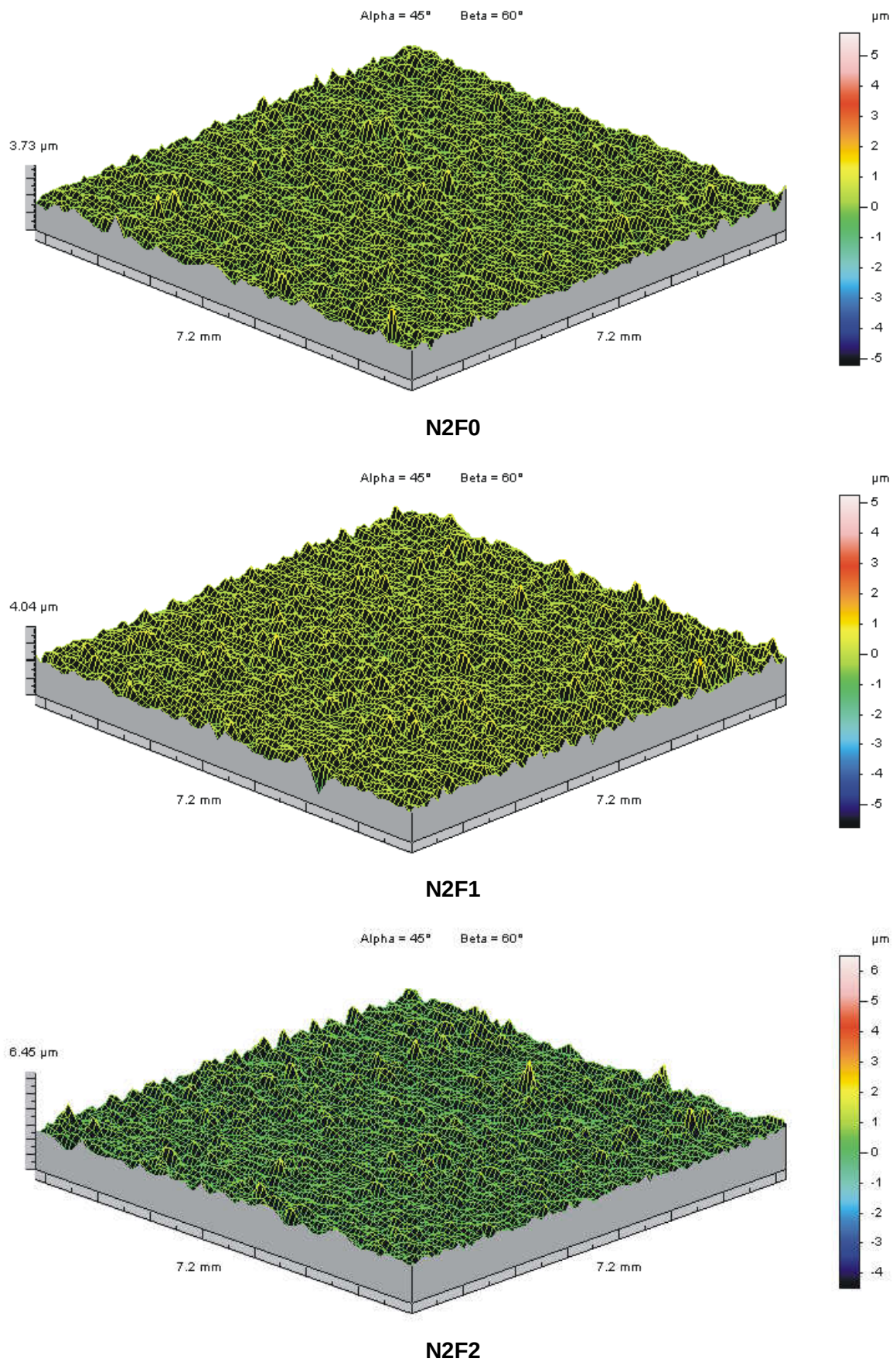


Figura 3.34: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas (continuação).

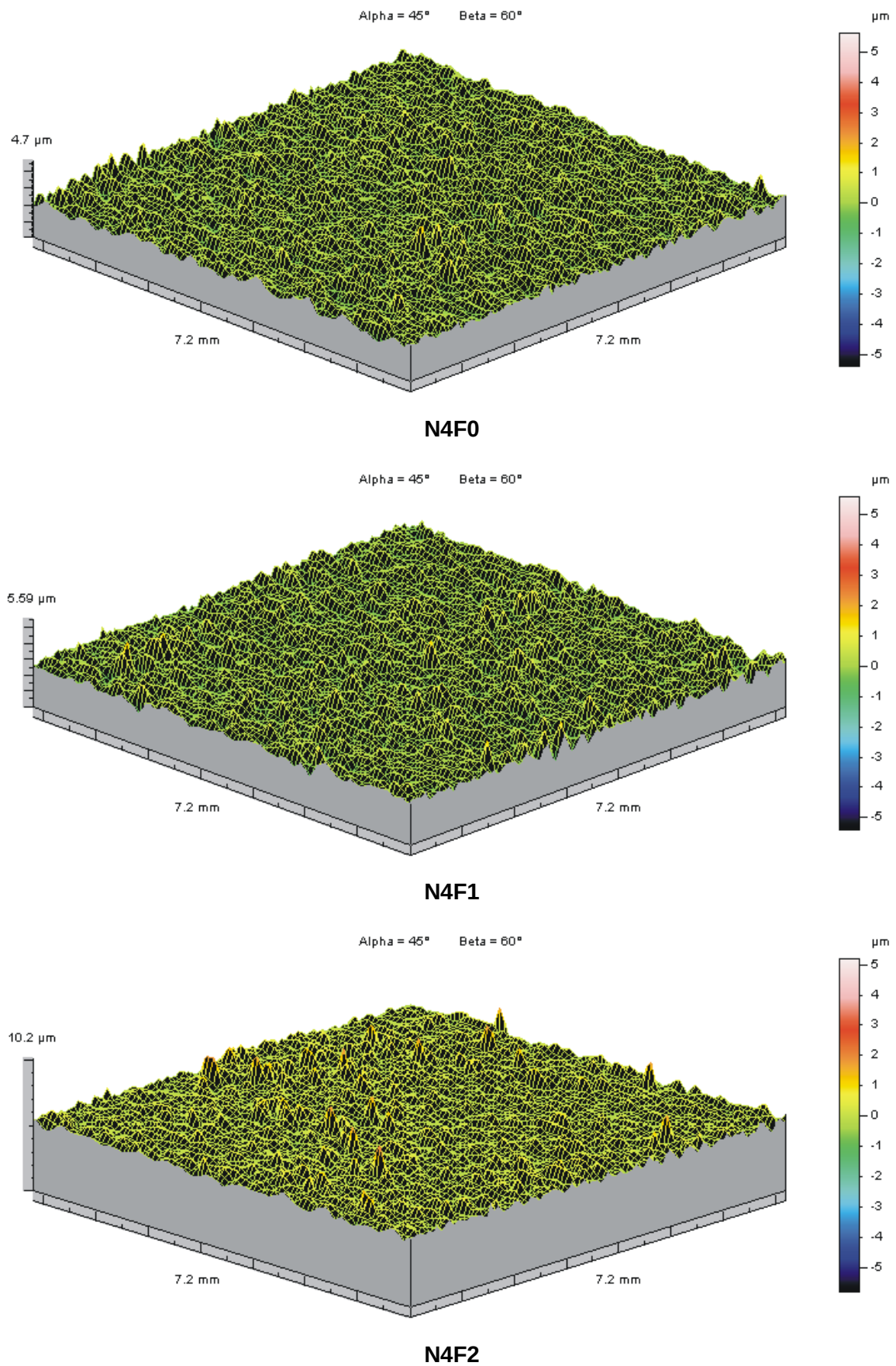


Figura 3.34: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas (continuação).

3.3.9. Microdureza Knoop

A Figura 3.35 mostra os perfis de microdureza Knoop para todos os sistemas. A princípio, estes perfis de dureza podem ser divididos em 2 grupos. No primeiro grupo, com dureza média mais baixa, estão o aço ABNT 4140 e os sistemas recobertos com substrato não nitretado, e no segundo grupo, com dureza média mais alta, aparecem os sistemas com substrato nitretado a plasma. Este comportamento indica que mesmo para a força aplicada de 10N a profundidade de penetração alcançada não ultrapassou a camada nitretada do aço. O aço ABNT 4140 apresentou uma pequena variação de dureza com a força aplicada, o valor de dureza foi ligeiramente mais baixo para forças pequenas e de 382 HK para força de 10 N. Este valor será considerado valor referência de dureza do aço neste trabalho.

Comparando os sistemas N0F0, N0F1 e N0F2, foi observado que a alta dureza do recobrimento de Cr-Al-N influenciou os valores de dureza medidos em forças aplicadas baixas. Quanto maior a espessura do filme maior foi a dureza medida, i.e., a dureza elevada do filme contribui em maior proporção para a dureza da superfície modificada. Para forças maiores, isto é, profundidades de penetração maiores a dureza de topo dos sistemas recobertos se aproxima da dureza do aço ABNT 4140.

Para sistemas nitretados N2F0 e N4F0 os perfis de dureza mostraram que, de modo geral, o aumento do tempo de nitretação a plasma levou a um aumento da dureza. As durezas medidas em forças baixas refletiram a maior dureza da camada de compostos (camada branca) em relação à da zona de difusão. Para a força de 0,49 N, foi observado que o sistema N4F0 apresentou dureza média menor que o sistema N2F0, no entanto, observando-se o desvio padrão das medições verifica-se que não existe diferença estatística entre elas.

Os sistemas duplex apresentaram os maiores valores de dureza, para todas as forças. Os sistemas duplex recobertos com filme F1 apresentaram valores de dureza menores que os sistemas recobertos com filme F2 para as mesmas forças aplicadas até 2 N, para forças maiores os valores de dureza se aproximam, indicando que para essas profundidades de penetração houve uma maior influência da camada nitretada. A Tabela 3.10 mostra os valores de dureza e desvio padrão para todos os sistemas.

Considerando a força de 10 N, foi calculada a contribuição de cada tipo de tratamento de superfície para o aumento da dureza superficial dos sistemas. A deposição de filme Cr-Al-N levou a um aumento de até 9,6% na dureza, sendo que quanto maior a espessura do filme maior o aumento da dureza superficial. O processo de nitretação a plasma levou a um aumento de cerca de 260% para o tempo de 4 horas e de 235% para o tempo de 2 horas. Para os sistemas duplex, o aumento na dureza superficial foi ainda mais expressivo, sendo de até 290% em relação ao aço ABNT 4140.

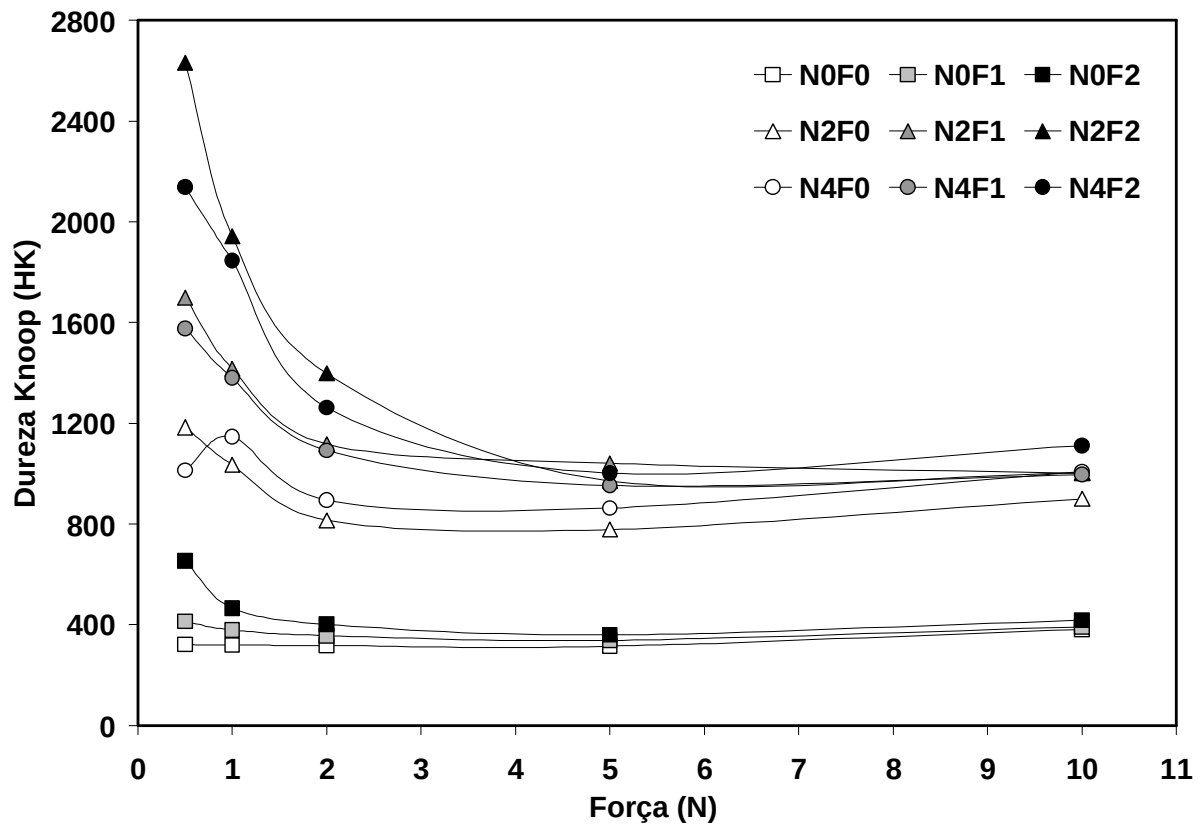


Figura 3.35: Perfil de dureza Knoop de topo para todos os sistemas.

Tabela 3.10: Microdurezas Knoop para todos os sistemas.

Força (N)	N0F0	N0F1	N0F2	N2F0	N4F0	N2F1	N2F2	N4F1	N4F2
10	382 ± 4	392 ± 5	419 ± 2	900 ± 26	1008 ± 38	1002 ± 46	1004 ± 30	997 ± 40	1112 ± 53
4,9	315 ± 9	339 ± 4	360 ± 2	778 ± 27	864 ± 29	1042 ± 32	972 ± 72	953 ± 17	1002 ± 61
1,9	318 ± 10	357 ± 6	402 ± 14	815 ± 78	894 ± 84	1118 ± 57	1399 ± 87	1092 ± 38	1262 ± 40
0,98	319 ± 10	379 ± 7	466 ± 19	1036 ± 90	1147 ± 123	1417 ± 110	1944 ± 286	1381 ± 125	1846 ± 196
0,49	322 ± 10	414 ± 18	654 ± 27	1184 ± 200	1014 ± 81	1699 ± 384	2632 ± 227	1577 ± 280	2138 ± 231

3.3.10. Ensaio de Penetração Instrumentada

As Figuras 3.36 e 3.37 mostram, respectivamente, os valores de dureza H_{IT} de topo e os valores de profundidade de penetração (h_{max}) medidos utilizando o ultra-microdurômetro instrumentado. De modo geral, foi observado que a dureza dos sistemas com superfície modificada a plasma aumentou com o aumento do tempo de nitretação e da espessura do filme, e com a diminuição da força aplicada. Para forças maiores que 300 mN os valores de dureza podem ser divididos em 2 grupos, no primeiro com dureza média menor estão os sistemas com substrato não nitretado e no segundo com dureza média maior estão os sistemas com substrato nitretado. Para forças menores que 100 mN não foi possível diferenciar grupos. A partir desse valor de força, a profundidade de penetração diminuiu e a influência da alta dureza do filme de Cr-Al-N se tornou mais acentuada.

O aço ABNT 4140 (sistema N0F0) apresentou a mais baixa dureza (3,36 GPa) de todos os sistemas analisados, correspondendo a uma profundidade de penetração de cerca de 5 μm , associada a uma força de penetração igual a 1900 mN. Para este sistema foi utilizada apenas esta força, pois este não apresenta uma variação estrutural com a profundidade.

Para sistemas os recobertos N0F1 e N0F2, foi observado que quando a profundidade de penetração foi maior que a espessura do filme (Figura 3.37, linhas F1 e F2) os valores de dureza foram mais próximos a dureza do aço, isto é, a contribuição da alta dureza do filme para a dureza da superfície foi muito pequena. Para profundidades de penetração menores que a espessura do filme (forças menores que 100 mN), o valor de ultramicrodureza medido indicou uma maior contribuição da dureza do filme de Cr-Al-N ao valor de dureza final obtido. Foi possível estimar a dureza do recobrimento com pouca ou nenhuma influência do substrato utilizando a força de 32 mN, para essa força a profundidade de contato (h_c) foi da ordem de 10% da espessura do filme F2, sendo em média igual a 0,19 μm . De acordo com o critério descrito em Fischer-Cripps (2000), para medidas de dureza de recobrimento a profundidade de penetração não deve ser superior a 10% da espessura do filme. A dureza do filme de Cr-Al-N estimada para o sistema N0F1 foi de 49,8 GPa. No entanto, este não é um valor comumente encontrado na literatura para dureza do filme de Cr-Al-N, sugerindo que este alto valor de dureza possa ser um valor anômalo. A dureza do recobrimento estimada para os sistemas N2F2 e N4F2 está na faixa de 30-35 GPa, bem maior que a dureza do aço (3,36 GPa).

Para os sistemas nitretados, os valores de dureza medidos foram semelhantes, considerando-se os desvios padrão das medidas. No entanto, para forças menores a dureza média do sistema N4F0 foi ligeiramente maior. Para os sistemas duplex, foi observado que, de modo geral, quanto maior o tempo de nitretação e a espessura do filme maior a dureza superficial medida, independentemente da força aplicada. No entanto, considerando-se os desvios padrão das medidas os sistemas duplex apresentaram durezas similares para cargas aplicadas de 1900 e 1000 mN. Para cargas menores o efeito da espessura do filme tornou-se mais evidente e os sistemas recobertos com filme F2 apresentaram valores de dureza maiores que os sistemas recobertos com F1.

Para quantificar o efeito dos tratamentos de superfície na dureza superficial foram comparados os valores de dureza para as seguintes forças: 1900 mN (faixa de penetração 3 a 5 μm) e 50 mN (faixa de penetração $<1 \mu\text{m}$). Para a força de 1900 mN, a dureza superficial dos sistemas recobertos foi até 28% maior que a do aço ABNT 4140; para os sistemas nitretados foi até 167% maior, e para os sistemas duplex até 215% maior. Para a força de 50 mN, os aumentos do valor da dureza superficial em relação ao sistema N0F0 foram de até 1480% para os sistemas recobertos, de até 435% para os sistemas nitretado e de até 1070% para os sistemas duplex.

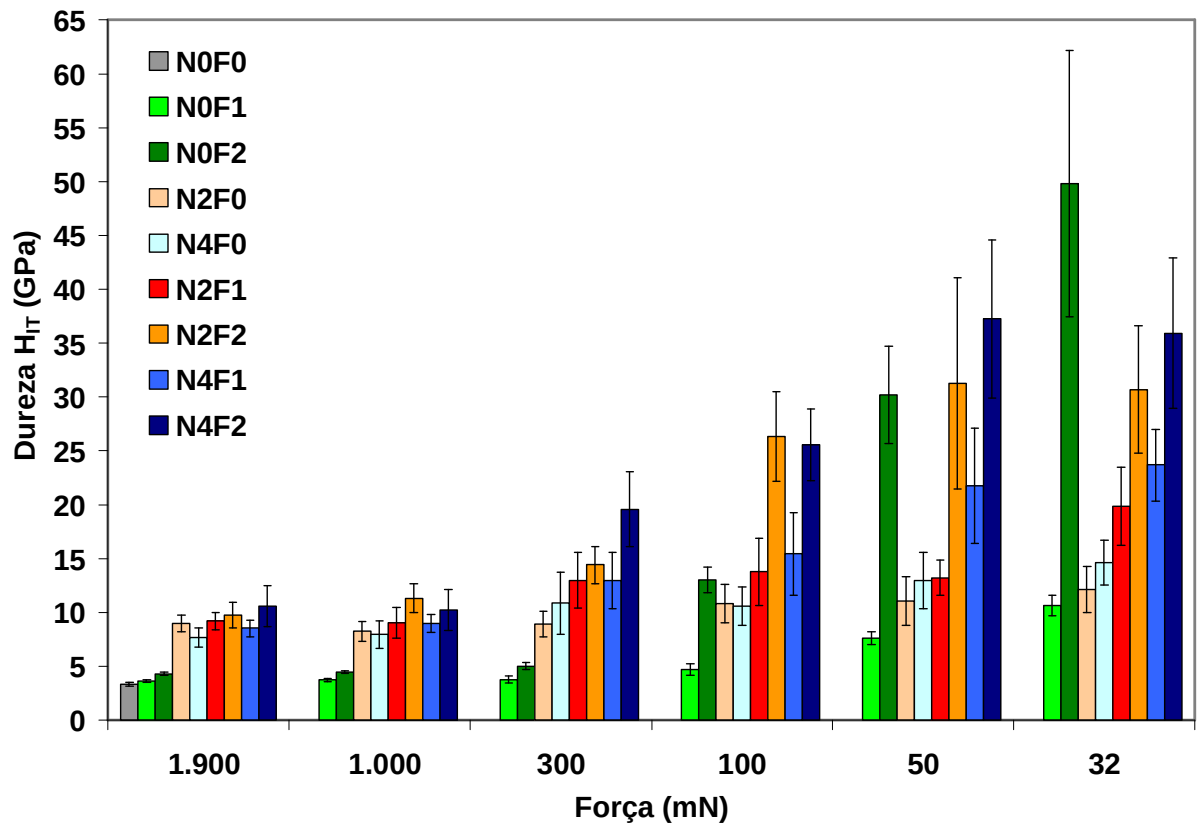


Figura 3.36: Dureza H_T de topo para todos os sistemas.

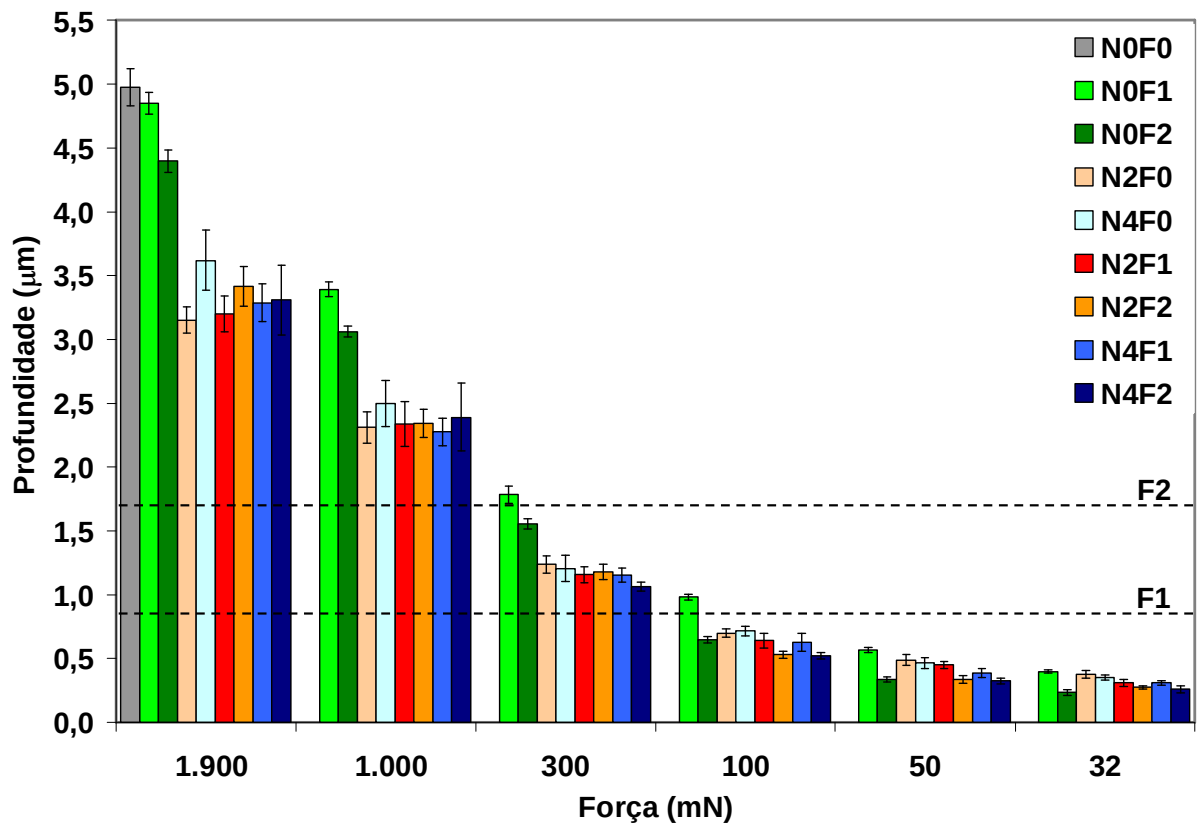


Figura 3.37: Profundidade de penetração em função da carga aplicada para todos os sistemas.

3.4. Conclusões

Neste capítulo foram mostrados e discutidos os resultados das diversas técnicas de caracterização utilizadas e foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Os processos de nitretação a plasma e deposição de recobrimento por PAPVD foram efetivos na modificação da superfície do aço ABNT 4140, tendo sido desenvolvidos oito sistemas modificados a plasma com características superficiais distintas;
- O aumento no tempo de nitretação a plasma levou a um aumento na profundidade de nitretação, produzindo uma camada de compostos mais espessa e uma zona de difusão mais profunda para o tempo de nitretação de 4 horas.
- A etapa de limpeza (*sputtering*) realizada antes da deposição dos recobrimentos de Cr-Al-N (F1 e F2) promoveu uma diminuição da espessura da camada de compostos dos substratos previamente nitretados, sendo que esta diminuição foi mais acentuada para os sistemas duplex recobertos com filme de maior espessura (F2).
- Ambos os tratamentos a plasma levaram a um aumento da dureza superficial do aço ABNT 4140, sendo que, de modo geral, quando maior o tempo de nitretação e a espessura do filme maior foi a dureza de topo medida para uma mesma força aplicada;
- A dureza medida na superfície variou com a força aplicada, evidenciando que para materiais com variação de microestrutura na superfície existe variação de propriedades mecânicas com a força aplicada;

4. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA À EROÇÃO CAVITACIONAL

4.1. Revisão Bibliográfica

O fenômeno de cavitação tem sido uma grande preocupação tanto para o setor elétrico, quando se trata de usinas hidrelétricas, quanto para o setor petrolífero, quando se trata da erosão cavitacional no interior de tubulações e bombas. A cavitação pode ocorrer em quaisquer estruturas hidráulicas, tais como, vertedouros, válvulas, canais, tubulações, propulsores de navios e, principalmente, bombas e turbinas hidráulicas. Um exemplo de como a cavitação pode prejudicar a sociedade é seu efeito sobre a confiabilidade do sistema elétrico brasileiro, que tem sido afetada em função da erosão severa observada em muitas de suas turbinas. Calainho et al. (2002), em relatório interno da Eletronorte, obteve dados técnicos de 273 turbinas hidráulicas de médio e grande porte, que representam um número significativo do total de unidades desse porte instaladas no Brasil. Segundo os autores, 65% do total de unidades avaliadas apresentaram algum problema de cavitação. Os danos causados pela cavitação em componentes de turbinas hidráulicas têm envolvido não apenas custos elevados de reparo, mas consideráveis perdas de energia gerada por indisponibilidade das máquinas, limitação da flexibilidade operacional do sistema e redução da vida útil dos equipamentos afetados. (ASTM, 2003; CALAINHO et al. 2002; GODOY, 2005).

4.1.1. Cavitação e Erosão Cavitacional

Cavitação é definida como a repetida nucleação, crescimento e colapso de cavidades ou bolhas em um líquido. Quando um líquido está sujeito a tensões trativas suficientemente altas, provocadas pela queda da pressão abaixo de sua pressão de vapor, vazios ou cavidades são formados em sítios de nucleação dentro do fluido e crescem sob condições de tração. Quando esse líquido é submetido a tensões compressivas, devido a pressões hidrostáticas mais altas, essas cavidades tornam-se instáveis e entram em colapso. A pressão produzida pelo colapso pode causar deformação localizada e/ou remoção de material da superfície sólida vizinha a cavidade, Figura 4.1. De acordo com a Norma ASTM G32-03, essa remoção de material é denominada “dano” ou “erosão cavitacional”. A cavitação pode ocorrer em qualquer líquido que apresente flutuação de pressão, seja por fluxo ou por vibração do sistema, sendo que os sítios de nucleação são impurezas sólidas, líquidas ou gasosas presentes no fluido (ASTM, 2003; HANSSON, 1992; LIMA, 2002). A remoção de material da superfície próxima à cavidade é o principal dano

causado pela cavitação, e pode ser observada em todos os tipos de sólidos. Assim, metais duros, macios, dúcteis ou frágeis, quimicamente ativos ou inertes têm sido danificados pela cavitação. Borrachas, plásticos, vidros, concretos e outros sólidos não metálicos têm sido igualmente susceptíveis a esse tipo de dano (KNAPP, 1970; LIMA, 2002; MARQUES, 1996).

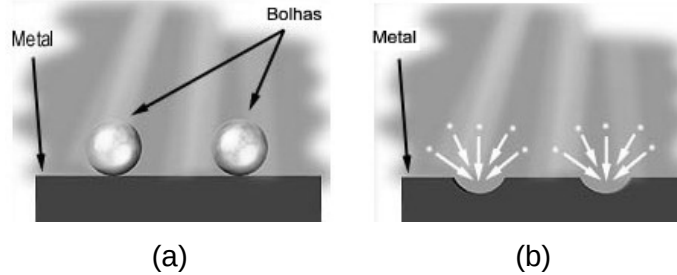


Figura 4.1: Fenômeno de cavitação (a) Bolhas próximas à superfície de um material, (b) Colapso das bolhas causando remoção de material da superfície (MANCOSU, 2005).

De acordo com Marques (1996), o fenômeno de cavitação se parece com uma nevoa de espuma de sabão. Por se tratar de um fenômeno de alta velocidade, os movimentos são muito rápidos para serem resolvidos pelo olho humano ou por uma câmara fotográfica comum, dando a impressão de a imagem estar ligeiramente fora de foco. Existem diversas maneiras de se classificar os diferentes aspectos da cavitação. Como por exemplo, de acordo com as condições nas quais ocorre, tais como, cavitação em jato de fluxo, em corpos imersos em movimento ou sem um fluxo principal. Outro método possível é segundo as características físicas principais. Mesclando-se os dois métodos, a cavitação pode ser ainda classificada como: móvel, fixa, em turbilhão ou vibratória (KNAPP, 1970; MARQUES, 1996). A velocidade de colapso de uma cavidade apresenta a seguinte relação:

$$v \propto \left(\frac{P V}{\rho_{liq.}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Onde v é a velocidade de colapso, P é a pressão hidrostática sob a qual a cavidade entra em colapso; V é o volume inicial da cavidade e $\rho_{liq.}$ é a densidade do líquido.

De acordo com Hansson (1992), os raios de cavidades para ocorrência de cavitação por fluxo estão tipicamente na faixa de 0,25 a 1,0mm e, para cavitação vibratória, giram em torno de 50 μ m. A pressão hidrostática é da ordem de algumas atmosferas. Assim, para uma cavidade em torno de 1,0mm de raio, e pressão hidrostática de colapso de 0,1MPa (1atm) em água, a velocidade de colapso será de 100 a 150m/s. Os mecanismos de desgaste possíveis para descrever a erosão cavitacional envolvem ondas de choque ou microjatos. Quando uma cavidade entra em colapso dentro de um líquido, longe de qualquer superfície sólida, esse colapso ocorre simetricamente e emite ondas de choque para o líquido nas

vizinhanças. Por outro lado, quando o colapso ocorre em contato ou muito próximo da superfície sólida, o mesmo se dá assimetricamente formando um microjato de líquido direcionado contra a superfície. Ambos os mecanismos descritos têm sido reconhecidos como causas mais prováveis de erosão, mas apresentam falhas, pois não permitem uma explicação para a extensão da erosão observada. Por exemplo, ondas de choque são rapidamente atenuadas e o diâmetro dos microjatos é muito pequeno para explicar a extensão dos danos. Entretanto, tais falhas podem ser atenuadas pelo fato de que uma cavidade não atua separadamente e, sim em conjunto com outras, sendo que o colapso de uma acentua o efeito do colapso de outra adjacente. Além disso, o efeito erosivo da cavitação depende de vários fatores, dentre eles: pressão hidrostática, tamanho das bolhas/cavidades, distância entre as cavidades e a superfície, e a temperatura e densidade do líquido.

A energia transferida das cavidades para a superfície sólida pode ser absorvida ou dissipada pelo sólido ou refletida como ondas de choque no líquido. O material absorverá energia na forma de deformação elástica, deformação plástica ou fratura. Quanto maior for a capacidade do material de absorver energia por deformação elástica ou plástica, isto é, quanto maior for a resiliência ou a tenacidade do material, maior será sua resistência à erosão cavitacional (HANSSON et al., 1992; LIMA, 2002).

4.1.2. Materiais Resistentes à Cavitação

Os principais critérios de seleção de materiais para aplicações onde ocorre erosão por cavitação baseiam-se em propriedades dos materiais que asseguram alta resistência mecânica, alta taxa de encruamento, boa tenacidade e alta resiliência, que implica alto limite de escoamento e baixo módulo de elasticidade. Além disso, a presença de tensões residuais de compressão na superfície e uma textura superficial topográfica que não ofereça sítios nucleadores de implosão de bolhas, isto é, que possua baixa rugosidade, pode contribuir para aumentar a resistência à cavitação. Sistemas austeníticos (i.e. cúbicos de face centrada), por apresentarem baixa energia de falhas de empilhamento e assim altas taxas de encruamento, além da possibilidade de sofrerem transformações de fase induzidas por deformação são preferencialmente selecionados. Em geral buscam-se materiais com: boa resistência à corrosão; microestrutura homogênea com pequeno tamanho de grão; boa capacidade de deformar plasticamente associado a uma alta taxa de encruamento; baixo módulo de elasticidade garantindo uma capacidade de sofrer deformações elásticas no impacto; alta capacidade de absorção de energia de fratura, ou seja, uma alta tenacidade. (MUNSTERER et al., 1995; GODOY et al., 2006; ZHANG et al., 2002)

4.2. Metodologia

4.2.1. Ensaio de Cavitação

A avaliação da resistência à erosão cavitacional vibratória dos sistemas foi realizada em ensaios conduzidos segundo as condições definidas pela Norma ASTM G32-03. Foi utilizado o equipamento TELSONIC Power System SG-32-1000G, do Laboratório de Soldagem do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG, cujo esquema da montagem está ilustrado na Figura 4.2.

Os ensaios foram realizados em água destilada, com frequência de vibração de 20 KHz, amplitude de 45 μm e temperatura na faixa de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Para a manutenção da temperatura do fluido de teste dentro da faixa especificada foi utilizada uma serpentina conectada a um termostato. Os ensaios foram interrompidos em intervalos regulares para a pesagem das amostras (balança analítica com precisão de 0,1 mg) e registro da perda de massa. Antes da pesagem as amostras foram limpas com álcool e secas com jato de ar quente. O tempo total de teste foi de 1200 minutos, exceto para os sistemas N0F0 e N0F1 (600 minutos). Os resultados dos ensaios foram utilizados para a construção de curvas de perda de massa em função do tempo de cavitação.

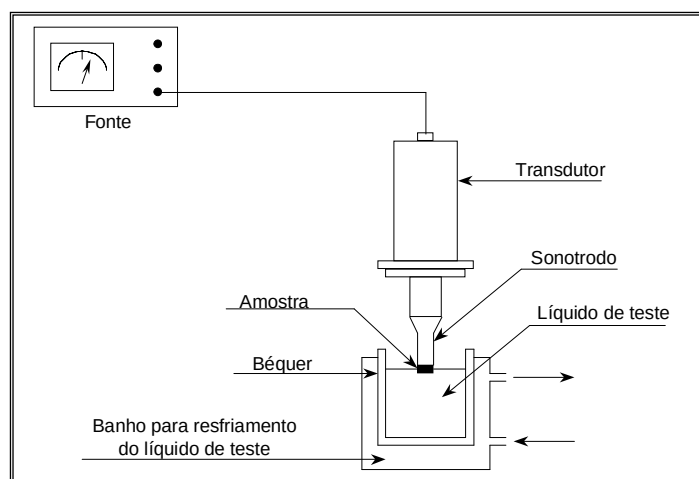


Figura 4.2: Desenho esquemático de um equipamento usado no ensaio de cavitação vibratória (LIMA, 2002).

4.2.2. Determinação de Tempo de Incubação e Taxa de Desgaste

O período de incubação no processo de erosão é o estágio inicial da curva de taxa de erosão por tempo, durante o qual a taxa de erosão é, conseqüentemente a perda de massa, é zero ou desprezível quando comparada com os estágios seguintes. A exatidão na determinação do tempo de incubação no processo de erosão cavitacional é muito

importante, pois este é o tempo no qual a superfície exposta permanece praticamente inalterada. O tempo de incubação está associado à resistência à cavitação da superfície da amostra que primeiramente é exposta ao fenômeno cavitacional. A resistência à cavitação desta camada superficial pode ser muito diferente daquela do material mais homogêneo que se encontra abaixo. Assim, o tempo de incubação dependerá das condições superficiais anteriores ao teste de erosão cavitacional. Tensões residuais, micro-deformações ou texturas superficiais introduzidos por processos de acabamento e não removidos previamente à realização do teste, podem influenciar, em muito, a medida do tempo de incubação.

O tempo de incubação e a taxa de desgaste foram determinados a partir das curvas de perda de massa acumulada (PMA) *versus* tempo de cavitação. Na análise das curvas o tempo de incubação foi considerado com sendo o tempo necessário para uma perda de uma quantidade de massa igual a 0,40 mg (este valor é menor que 5% da perda de massa total para o sistema que apresentou menor perda de massa). As taxas de desgaste foram calculadas a partir da inclinação da curva após o tempo de incubação.

4.2.3. Perfilometria 3D

Os ensaios de perfilometria tridimensional foram realizados para caracterizar os sistemas quanto à rugosidade superficial após os ensaios de erosão cavitacional e comparar com os resultados obtidos antes da cavitação. Foi utilizado o perfilômetro T4000 da HOMMELWERKE, do Laboratório de Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. Para a realização das medidas foram utilizados os mesmos parâmetros de varredura inicial:

- Apalpador: TK 300, móvel, amplitude 300 μm , ângulo de ponta 90°, raio de ponta 5 μm ;
- Área de varredura: central, 8 mm x 8 mm;
- Número de medições: 50;
- Espaçamento entre medições: 160 μm ;
- Velocidade de varredura: 0,5 mm/s.

Para a descrição da textura superficial dos sistemas foram obtidos imagens e parâmetros topográficos utilizando-se o software *Turbo Roughness* e *Hommelmap Expert 3.0 (Mountains)*. A imagem tridimensional original foi tratada para obtenção dos parâmetros de rugosidade. A metodologia de tratamento de imagens utilizada e a mesma utilizada para caracterização inicial descrita no item 3.2.12:

1. Geração da imagem tridimensional original;
2. Remoção de forma usando polinômio de segundo grau;

3. Aplicação de filtro de 0,8 mm para separação dos perfis de rugosidade e ondulação;
4. Geração da imagem 3D do perfil de rugosidade;
5. Geração dos parâmetros tridimensionais de rugosidade.

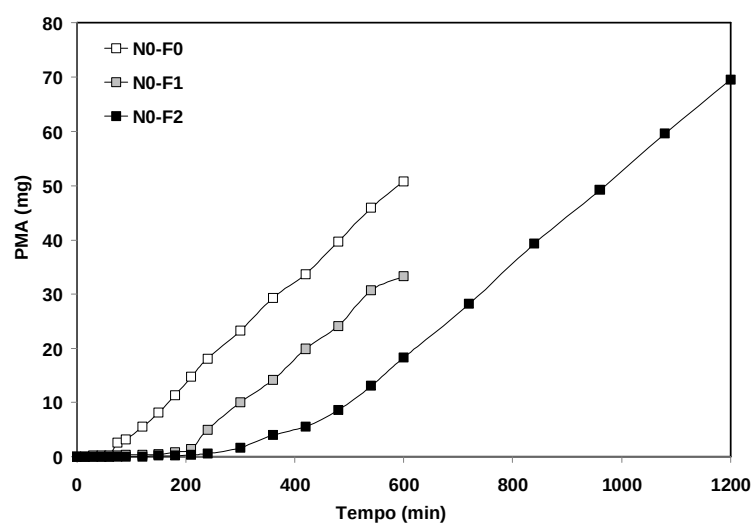
Os parâmetros perfilométricos avaliados, relativos ao perfil topográfico de rugosidade, são: S_a (rugosidade média, i.e., desvio aritmético médio da superfície), S_q (desvio quadrático médio), S_v (profundidade máxima de vale), S_p (altura máxima de pico) e S_t (amplitude máxima, igual a $S_v + S_p$). Os parâmetros perfilométricos são descritos mais detalhadamente no ANEXO A.

4.3. Resultados e Discussão

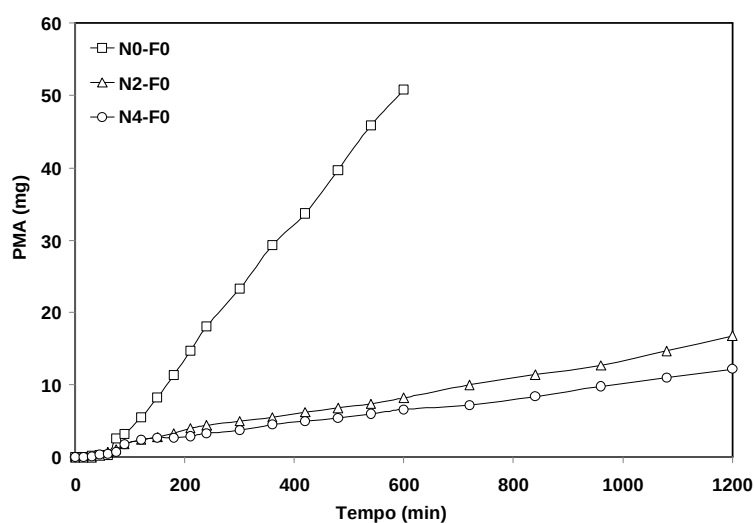
4.3.1. Tempo de Incubação e Taxa de Desgaste

A Figura 4.3 mostra as curvas de perda de massa acumulada versus tempo de cavitação para o aço ABNT 4140 (N0F0) e os sistemas recobertos (N0F1 e N0F2), nitretados (N2F0 e N4F0) e duplex (N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2). O aço ABNT 4140 apresentou a maior perda de massa para o tempo de 600 min, e devido à deterioração da amostra não foi possível prolongar o teste até 1200 min, o mesmo ocorreu com a amostra do sistema N0F1. Para os sistemas recobertos (Figura 4.3a) observou-se que a deposição do filme de Cr-Al-N promoveu um aumento no tempo de incubação dos sistemas recobertos N0F1 e N0F2, sendo que quanto maior a espessura do filme maior foi o aumento no tempo de incubação. As inclinações das curvas dos sistemas N0F1 e N0F2 após o tempo de incubação foram similares à do sistema N0F0, indicando que a deposição do filme de Cr-Al-N teve uma pequena influência na taxa de erosão após o tempo de incubação, observou-se apenas uma ligeira diminuição no valor da taxa de desgaste independentemente da espessura do filme. A Tabela 4.1 mostra os valores de tempo de incubação e taxa de erosão para todos os sistemas.

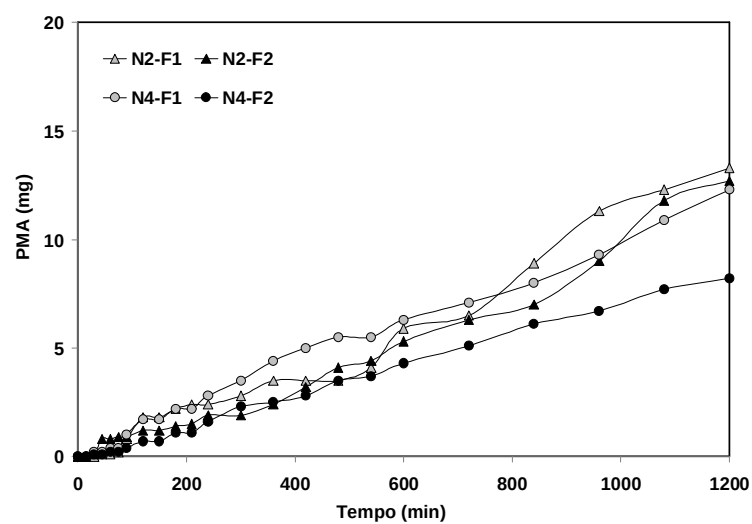
Comparando o aço (N0F0) e os sistemas nitretados N2F0 e N4F0 (Figura 4.3b), foi observado que a nitretação a plasma diminuiu ligeiramente o tempo de incubação, sendo que, quanto maior o tempo de nitretação menor foi o tempo de incubação. O menor tempo de incubação para os sistemas nitretados pode ser atribuído a maior rugosidade superficial desses sistemas em relação ao aço ABNT 4140 polido (Figura 3.32 e 3.33). A maior rugosidade superficial favoreceu a nucleação e o colapso das bolhas/cavidades formadas durante o teste de erosão cavitacional e, conseqüentemente, aumentou a velocidade da perda de massa nesse período. Por outro lado, a nitretação a plasma influenciou significativamente a taxa de erosão, a presença de camada nitretada diminuiu a taxa de desgaste por cavitação e, quanto maior o tempo de nitretação menor foi a taxa de erosão.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação para o aço e os sistemas (a) recobertos, (b) nitretados e (c) duplex.

Para os sistemas duplex (Figura 4.3c) também foi observada uma diminuição significativa da taxa de desgaste promovida pela nitretação a plasma e uma pequena mudança no tempo de incubação em comparação com o aço ABNT 4140. A associação de maior tempo de nitretação (4 h) e deposição de filme de maior espessura levou, simultaneamente, a diminuição da taxa de erosão e ao aumento do período de incubação, mesmo o sistema apresentando maior rugosidade superficial devido a nitretação.

Os sistemas duplex (neste trabalho, os aços nitretados e recobertos) demonstraram ser a forma mais eficaz para o aumento da resistência à cavitação, seja pelo aumento do tempo de incubação, seja pela diminuição da taxa de erosão. Na otimização deste procedimento, deve-se levar em conta dois fatores: (i) a realização da nitretação a plasma em condições de processamento que minimizem a textura superficial (i.e., a rugosidade superficial tridimensional) e aumentem a profundidade de endurecimento e (ii) o aumento da espessura do filme, levando a uma maior dureza superficial e maior profundidade de endurecimento.

Tabela 4.1: Tempo de incubação e taxa de erosão para todos os sistemas.

Sistemas	Tempo de incubação (min)	Taxa de erosão (mg/min)
N0F0	60	0,094
N0F1	90	0,081
N0F2	210	0,081
N2F0	50	0,013
N4F0	45	0,009
N2F1	80	0,013
N2F2	35	0,015
N4F1	60	0,009
N4F2	90	0,007

A Figura 4.4 mostra uma visão geral das curvas PMA x tempo de cavitação para todos os sistemas. As maiores perdas de massa foram observadas nos sistemas com substrato de aço não nitretado (N0F0, N0F1 e N0F2). Para o tempo de 600 minutos de cavitação, a perda de massa dos sistemas recobertos N0F1 e N0F2 foi, respectivamente, 1,5 e 2,8 vezes menor que a do aço não modificado (N0F0). O tempo de incubação foi 1,5 vezes maior com a deposição do filme F1 e 3,5 vezes maior com a deposição do filme F2. A baixa adesão do filme de Cr-Al-N observada no sistema N0F2 (Figura 3.29) aparentemente não influenciou o desempenho deste sistema frente à erosão cavitacional.

Os sistemas tratados por nitretação a plasma apresentaram uma perda de massa bem inferior a dos sistemas não nitretados. Para os sistemas nitretados N2F0 e N4F0 a perda de massa no tempo de 600 minutos foi, em média, de 6-7 vezes menor que a do aço não modificado. Para os sistemas duplex a perda de massa foi de 8 a 11 vezes menor que a

do aço ABNT 4140. Observou-se um efeito combinado dos ganhos proporcionados pela deposição do filme e pela nitretação a plasma. O melhor desempenho frente à erosão cavitacional foi do sistema N4F2.

Concluiu-se que a deposição do filme de Cr-Al-N mostrou-se eficaz no aumento do tempo de incubação, enquanto a nitretação a plasma se mostrou mais efetiva na diminuição da taxa de desgaste. Quanto maior a espessura do filme maior foi o incremento no tempo de incubação e quanto maior o tempo de nitretação maior foi a diminuição da taxa de erosão, para as espessuras e tempos estudados.

Do ponto de vista tecnológico, o processo de nitretação a plasma associado à deposição de um filme se mostrou muito eficaz na promoção de uma melhoria na resistência à cavitação do aço ABNT 4140, uma vez que foi alcançada uma diminuição da taxa de erosão do aço ABNT 4140 de até 13,4 vezes. Como um melhor controle da rugosidade espera-se um aumento no tempo de incubação, o que ampliará ainda mais a importância tecnológica e o desempenho de aços de baixa liga frente à erosão por cavitação.

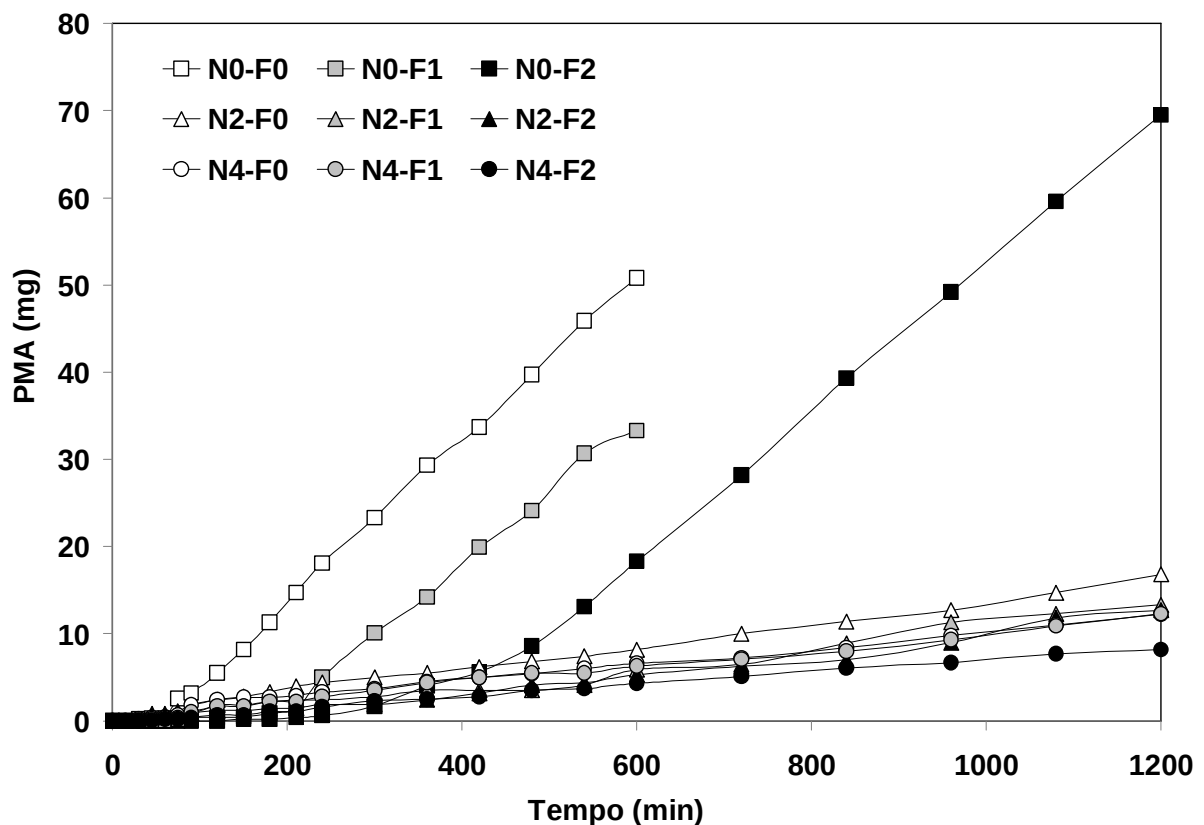


Figura 4.4: Perda de massa por tempo de cavitação para todos os sistemas.

Baseado em dados de literatura e experimentais, Mancosu (2005) apresentou uma tabela comparativa de resistência à cavitação de materiais normalmente usados para esta finalidade, especificamente, o aço inox 308 e a liga Stellite 6, e o aço ABNT 1045 submetido a nitretação a plasma e a deposição de filme Cr-N por PVD. A liga Stellite 6 é considerada a mais nobre para resistência à erosão cavitacional, no entanto apresenta um alto custo. A Tabela 4.2 apresenta uma comparação entre os desempenhos dos sistemas estudados neste trabalho e os apresentados por Mancosu (2005). A resistência à erosão cavitacional do aço inox 308 foi tomada como referência para normalização dos valores, uma vez que é o material mais comumente usado para resistência ao dano cavitacional. A densidade usada para se calcular a taxa de perda de volume para os sistemas tratados a plasma foi a densidade do aço, ou seja, $7,85 \text{ g/cm}^3$ (VAN VLACK, 1970). Este mesmo critério foi utilizado por Mancosu (2005).

Na comparação com o aço inox 308, os sistemas N0F0, N0F1 e N0F2 apresentaram desempenho inferior. No entanto, quando comparados com o aço ABNT 1045 não recoberto e recoberto com filme de Cr-N, os sistemas N0F0, N0F1 e N0F2 (produzidos com aço ABNT 4140) apresentaram desempenho bem superior aos produzidos a partir do aço ABNT 1045. A adição de elementos de liga ao aço do substrato e a utilização de um filme com adição de alumínio, Cr-Al-N, levou a uma melhor resposta à cavitação.

Os sistemas com substrato de aço ABNT 4140 nitretado a plasma apresentaram desempenho bem superior ao do aço inox 308, e similar ou superior ao da liga Stellite 6. Este resultado indica que o endurecimento superficial promovido pelo processo de nitretação a plasma foi bastante eficiente para aumentar a resistência a cavitação do aço ABNT 4140. Os melhores índices de resistência a erosão cavitacional foram alcançados pelos sistemas N4F2 (7,04) e N4F0 e N4F1 (5,5), mostrando que um maior tempo de nitretação a plasma refletiu em uma maior resistência ao desgaste. Nesta análise, a espessura do filme também foi um fator com grande influência na melhoria de desempenho.

Tabela 4.2: Comparativo de desempenho de alguns materiais e recobrimentos utilizados para a resistência à erosão cavitação.

Material	Perda de Massa (mg/min)	Densidade (g/cm³)	Perda de Volume (cm³/min)x10⁻⁵	Resistência à Erosão Normalizada (Inox 308)
N0F0 – Aço ABNT 4140	0,094	7,85	1,20	0,52
N0F1 – Aço 4140/Cr-Al-N 1μm	0,081	7,85	1,03	0,61
N0F2 – Aço 4140/Cr-Al-N 2μm	0,081	7,85	1,03	0,61
N2F0 – Aço 4140 nitretado 2h	0,013	7,85	0,165	3,80
N4F0 – Aço 4140 nitretado 4h	0,009	7,85	0,114	5,50
N2F1 – Aço 4140 nit 2h/Cr-Al-N 1μm	0,013	7,85	0,165	3,80
N2F2 – Aço 4140 nit 2h/Cr-Al-N 2μm	0,015	7,85	0,191	3,28
N4F1 – Aço 4140 nit 4h/Cr-Al-N 1μm	0,009	7,85	0,114	5,50
N4F2 – Aço 4140 nit 4h/Cr-Al-N 2μm	0,007	7,85	0,089	7,04
Aço ABNT 1045	0,140 ⁽¹⁾	7,85	1,78	0,35
Aço 1045/Cr-N 3μm	0,131 ⁽¹⁾	7,85	1,68	0,37
Aço 1045 nitretado 2h	0,081 ⁽¹⁾	7,85	1,04	0,60
Aço 1045 nit 2h/Cr-N 3μm	0,037 ⁽¹⁾	7,85	0,469	1,34
Stellite 6	0,014 ⁽²⁾	8,38 ⁽⁴⁾	0,165	3,80
Aço Inox 308	0,053 ⁽³⁾	8,03	0,627	1,00

(1) MANCOSU, 2005; (2) HANSSON, 1992; (3) KUMAR, 2005; (4) LEE, 1998.

4.3.2. Perfilometria 3D

As análises perfilométricas foram utilizadas para comparar as texturas das superfícies dos sistemas antes e após os testes de erosão cavitação vibratória. A Figura 4.5 mostra os valores dos parâmetros perfilométricos S_a e S_q e a Figura 4.6 mostra os parâmetros S_v , S_p e S_t dos sistemas após o teste de erosão cavitação vibratória. De modo geral, se comparados com os valores iniciais (Figuras 3.32 e 3.33), os valores dos parâmetros de rugosidade foram maiores após o desgaste por erosão cavitação. A Figura 4.7 mostra as superfícies do perfil de rugosidades para todos os sistemas.

Para o sistema N0F0 foi observado um aumento significativo da rugosidade superficial após o desgaste, sendo que os parâmetros S_a e S_q tiveram aumento de cerca de 20 vezes (Figura 3.32). O aumento na amplitude do perfil de rugosidade se deu pelo

aumento da profundidade dos vales e da altura dos picos, em proporções similares, uma vez que os parâmetros S_p e S_v apresentam valores próximos (Figura 4.6).

Para os sistemas recobertos (N0F1 e N0F2) também foi observado um grande aumento na rugosidade superficial após o desgaste. Para o sistema N0F1, após 600 min de cavitação, os parâmetros S_a e S_q foram, respectivamente, 76 e 85 vezes maiores que os iniciais. Para o sistema N0F2, cavitado por 1200 min, os parâmetros S_a e S_q foram cerca de 190 vezes maiores que os iniciais. A mudança na textura superficial se deu principalmente pela formação e crescimento de vales ou crateras, conforme explicitado pelo aumento do parâmetro S_v . A partir das análises de perfilometria 3D foi possível inferir a respeito do mecanismo de desgaste para os sistemas recobertos. Acredita-se que no começo da erosão cavitacional o recobrimento sofreu falhas coesivas e adesivas localizadas, formando pequenas crateras deixando o substrato de aço ABNT 4140 não nitretado exposto. Com o aumento do tempo de cavitação estas crateras foram aumentando em diâmetro e profundidade devido ao desgaste do aço pouco resistente. Os perfis de rugosidades tridimensionais permitiram visualizar as crateras formadas na superfície nos sistemas recobertos, principalmente para o sistema N0F2, Figura 4.7. De acordo com os dados de perda de massa, a deposição do recobrimento de Cr-Al-N na superfície do aço ABNT 4140 não nitretado aumentou a resistência a cavitação no início do teste (tempo de incubação). No entanto, após este filme ter sido danificado de forma localizada pela erosão, verificou-se uma situação de falha catastrófica do filme, caracterizada pelo aumento acentuado da rugosidade superficial indicando a formação de crateras profundas na superfície. A taxa de erosão tornou-se, a partir deste tempo, similar à do aço ABNT 4140, sem recobrimento (N0F0).

Os sistemas com substrato nitretado (N2F0, N4F0, N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2) apresentaram variações nos parâmetros de rugosidade bem menores que as observadas para os sistemas com substrato não modificado. Os parâmetros S_a e S_q para esses sistemas foram, apenas, de 4 a 8 vezes maiores que os iniciais. O aumento na amplitude dos perfis de rugosidade se fez tanto pelo aumento da profundidade dos vales, quanto pelo aumento da altura dos picos, com uma ligeira predominância deste último modo (Figura 4.6). Estes resultados indicaram que o aço ABNT 4140 nitretado a plasma possui uma maior resistência a erosão cavitacional, mostrando um desgaste mais homogêneo.

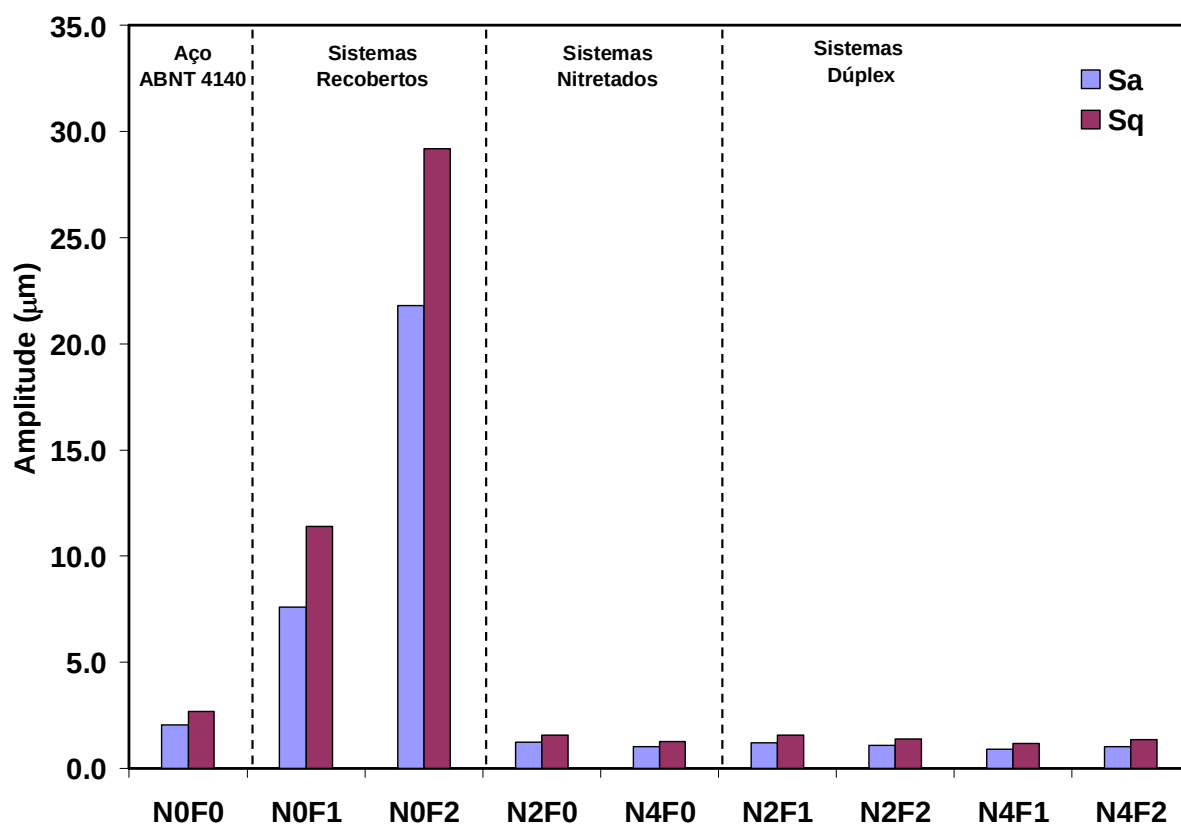


Figura 4.5: Parâmetros de rugosidade Sa e Sq para todos os sistemas após ensaio de cavitação.

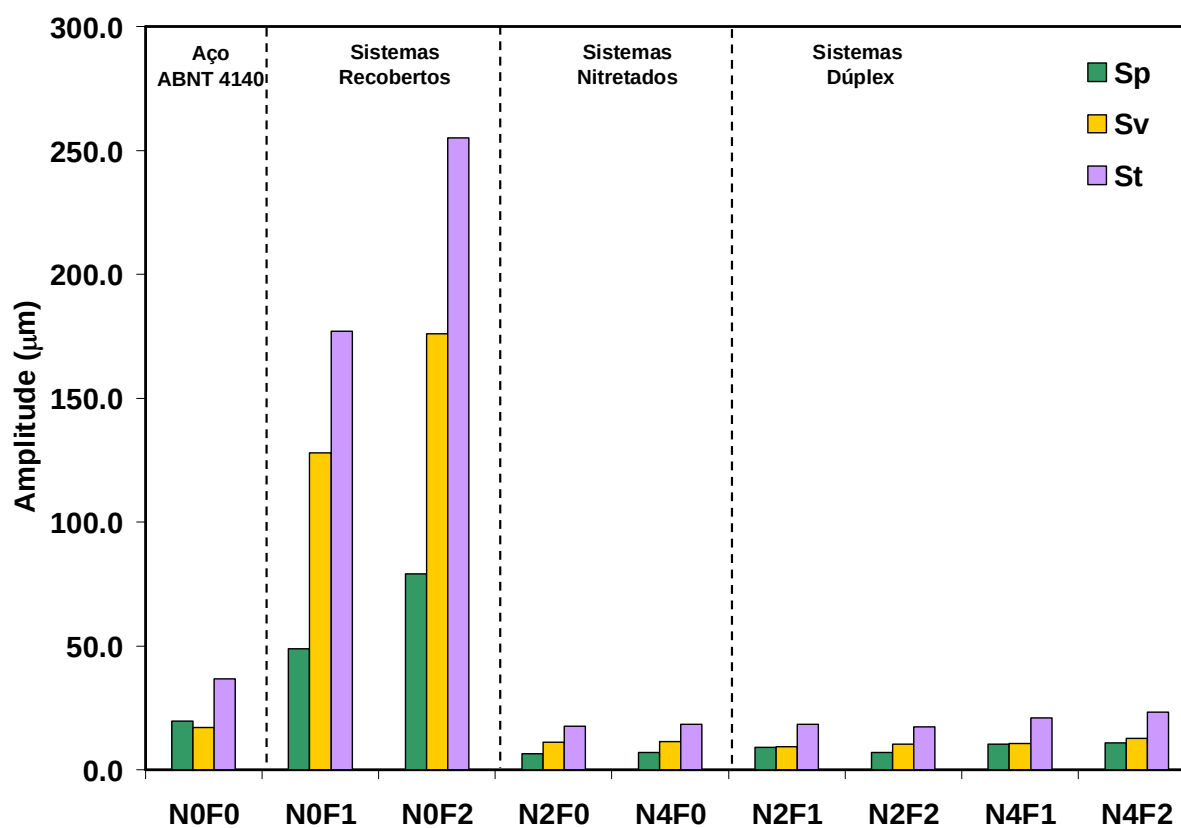


Figura 4.6: Parâmetros de rugosidade Sp, Sv e St para todos os sistemas após ensaio de erosão cavitacional.

A Tabela 4.3 mostra os valores dos parâmetros Ssk e Sku obtidos a partir dos perfis de rugosidade dos sistemas após os testes de cavitação. A maioria dos sistemas apresentou valores de Ssk entre -1 e 0. O valor negativo de Ssk indica uma distribuição de alturas concentrada próximo ao plano médio, i.e., uma concentração de material próximo à superfície, característica de superfícies com vales profundos ou pites. Os sistemas N0F1 e N0F2 apresentaram valores negativos maiores, indicando que a distribuição de amplitudes se afastou da distribuição gaussiana após a erosão por cavitação, corroborando o fato de que na presença de um recobrimento depositado em um substrato não nitretado, as crateras formadas são localizadas e profundas. Os valores de Sku ficaram entre 3 e 5, exceto para o sistema N0F1 que apresentou um valor bem superior. Altos valores de Sku são característicos de curvas de distribuição de amplitude com formato mais pontiagudo, indicando uma maior frequência de amplitudes (picos e vales) próximo do valor médio da distribuição. Associado ao Ssk negativo e menor que -1 indica a presença de vales profundos no perfil de rugosidade da superfície (STOUT, 1993).

Tabela 4.3: Parâmetros de Ssk e Sku para os perfis de rugosidade dos sistemas após ensaio de cavitação..

Sistema	N0F0	N0F1	N0F2	N2F0	N4F0	N2F1	N2F2	N4F1	N4F2
<i>Ssk</i>	0.025	-2.240	-1.220	-0.306	-0.254	-0.259	-0.288	-0.105	-0.230
<i>Sku</i>	4.160	17.100	5.100	3.700	3.260	3.660	3.780	4.170	4.850

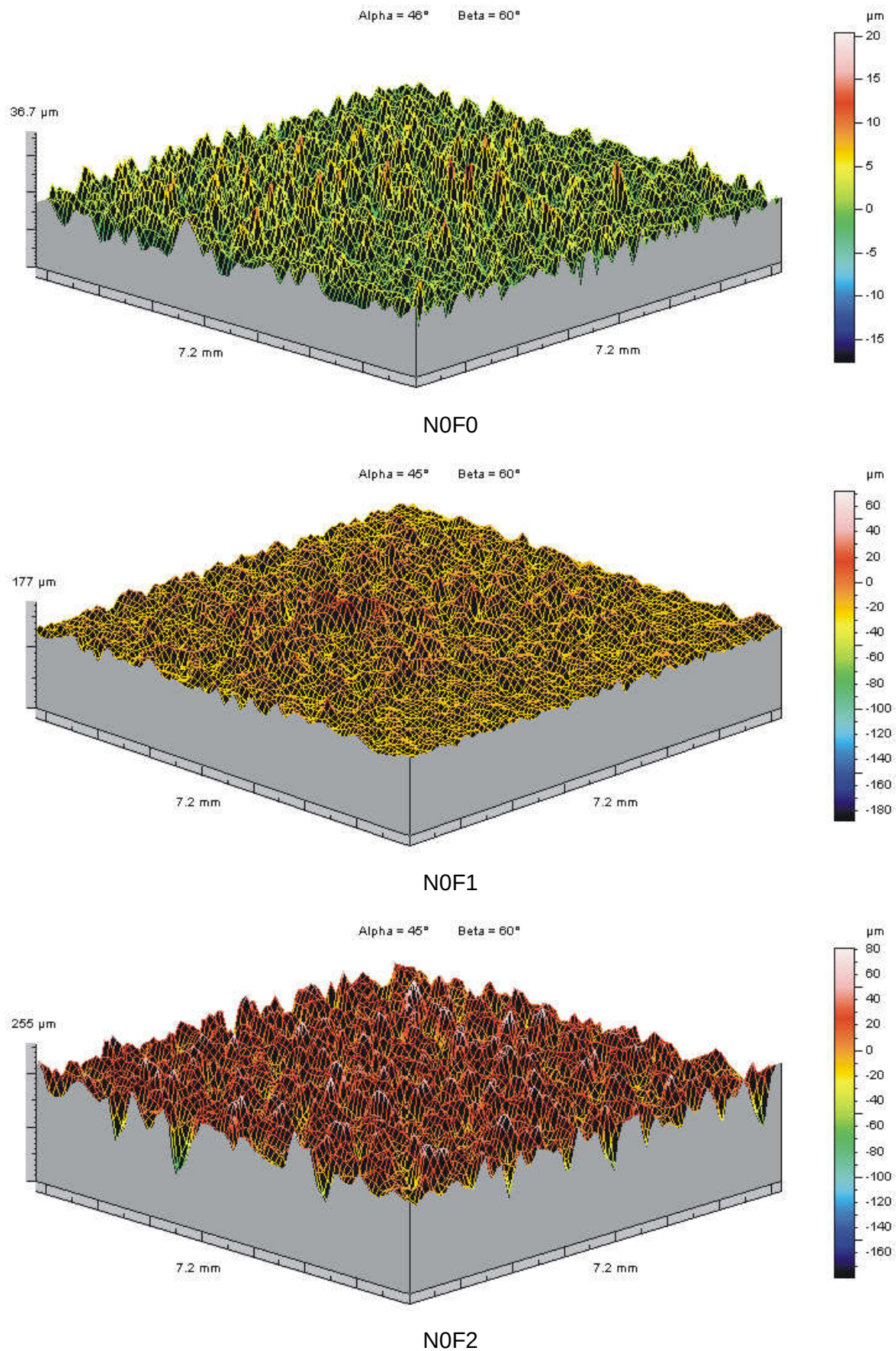


Figura 4.7: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas ao final do teste de erosão cavitacional vibratória.

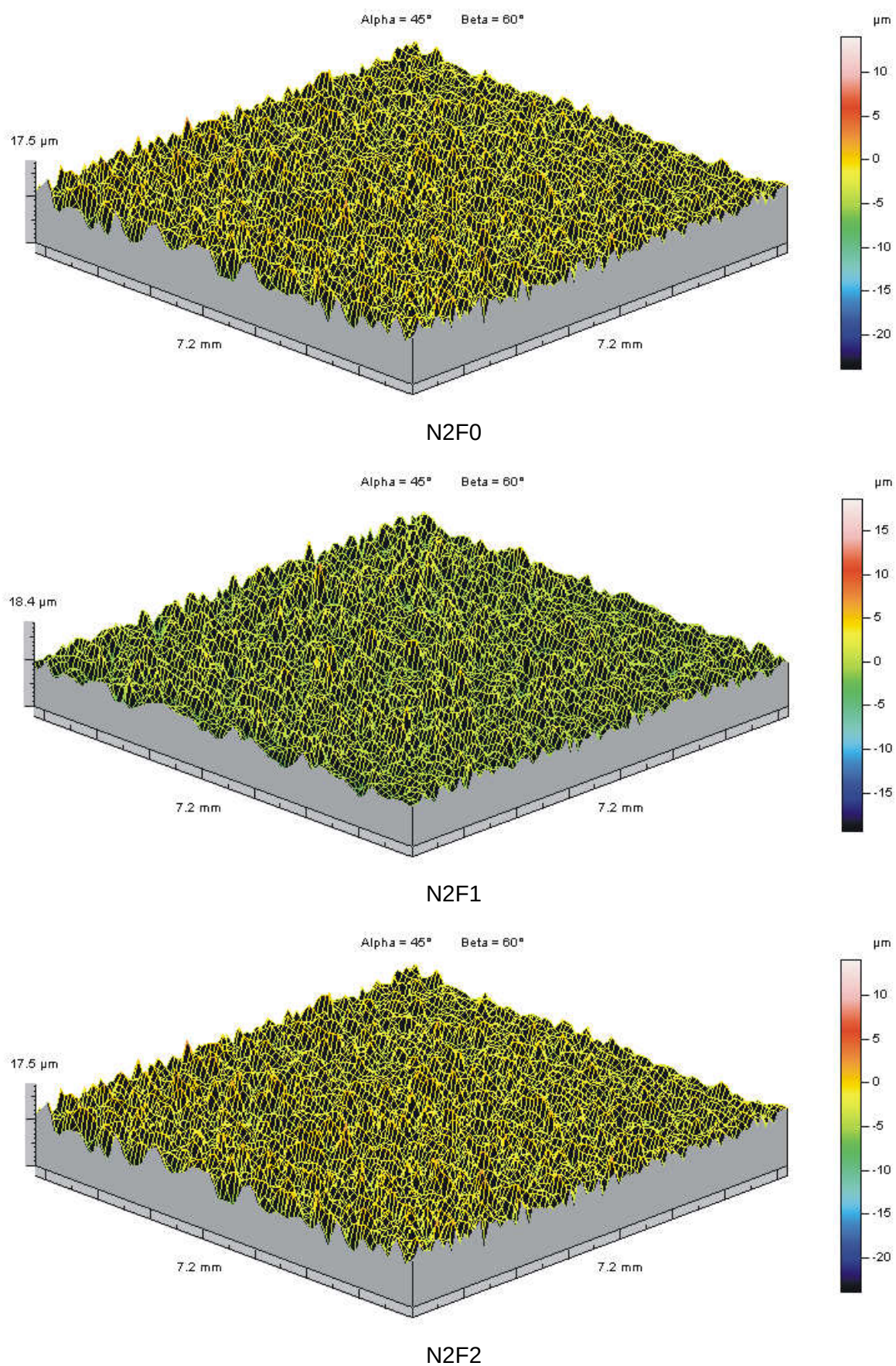


Figura 4.7: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas ao final do teste de erosão cavitacional vibratória (continuação).

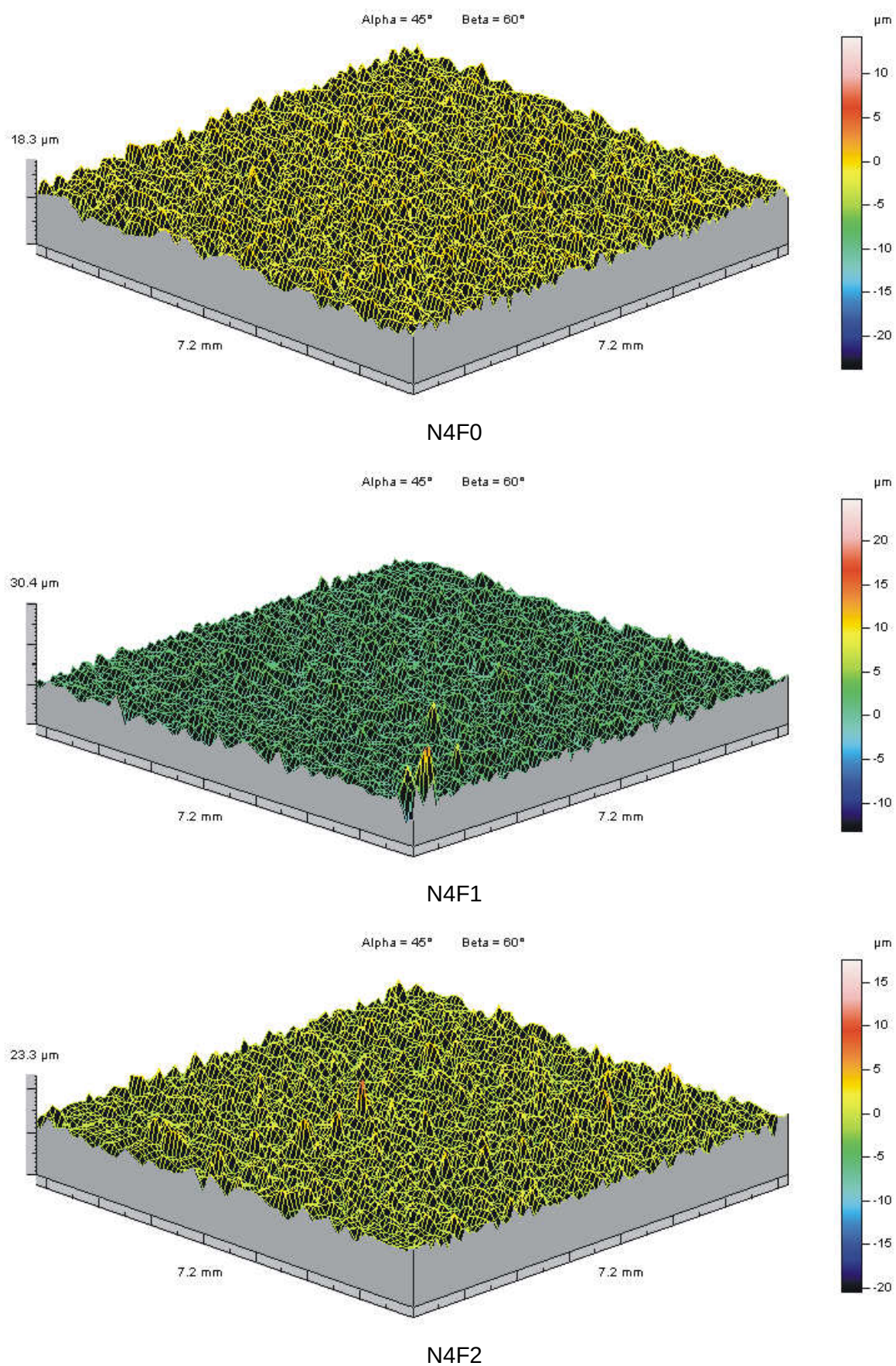
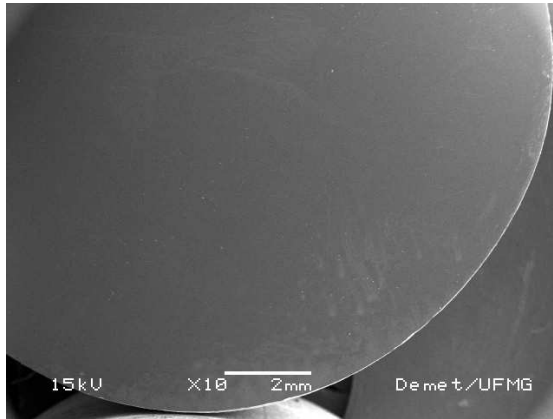
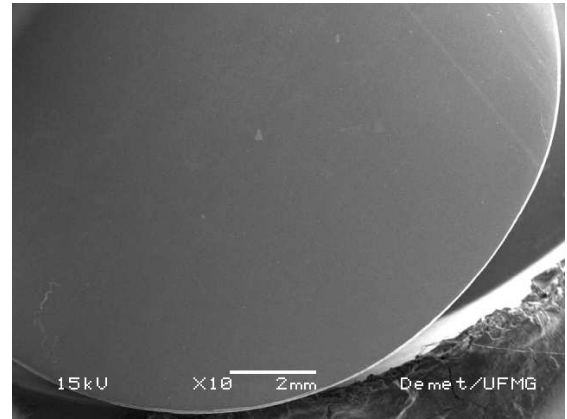


Figura 4.7: Perfis de rugosidade tridimensional para os sistemas ao final do teste de erosão cavitacional vibratória (continuação).

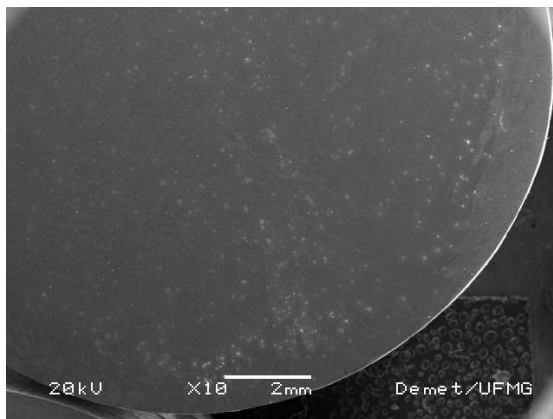
Visando ao melhor entendimento dos mecanismos de desgaste dos sistemas N0F1 e N0F2 foram realizados ensaios de erosão cavitação parcial, isto é, os ensaios foram interrompidos em 80% do tempo de incubação determinado no item 4.3.1. A Figura 4.8 mostra as fotomicrografias dos sistemas N0F1 e N0F2 antes da cavitação, aos 80% do tempo de incubação (72 e 168 minutos, respectivamente) e após a cavitação (600 e 1200 minutos, respectivamente).



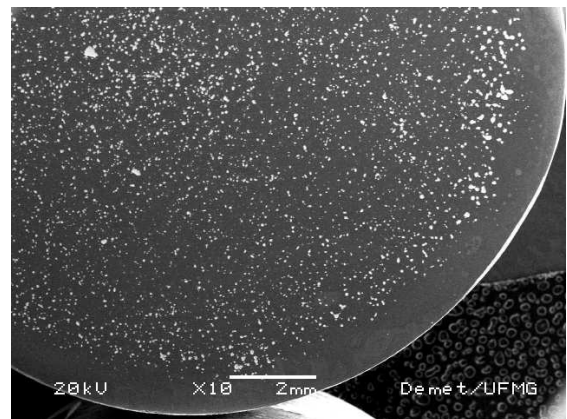
N0F1 (t = 0 min)



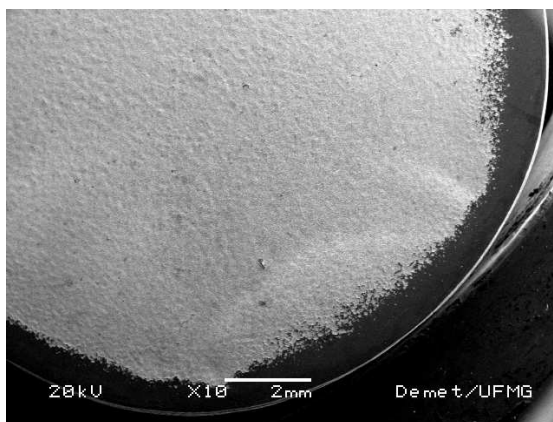
N0F2 (t = 0 min)



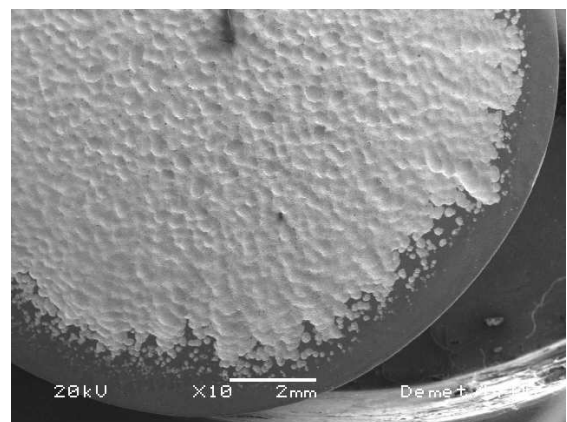
N0F1 (t = 72 min)



N0F1 (t = 168 min)



N0F1 (t = 600 min)



N0F1 (t = 1200 min)

Figura 4.8: Morfologia da superfície dos sistemas N0F1 e N0F2 após teste de erosão cavitação.

Para os sistemas recobertos foi observado que a perda de material durante o tempo de incubação ocorre de forma localizada, por meio da formação de perfurações no filme de Cr-Al-N, provavelmente, em locais onde havia imperfeições no revestimento. O sistema N0F2 apresenta, ao final do teste de erosão cavitacional, crateras visualmente mais profundas que as do sistema N0F1, isto pode ser atribuído ao maior tempo de exposição à cavitação. A maior rugosidade superficial do sistema N0F2 após o teste também ficou evidenciada nos parâmetros de rugosidade mostrados na Figura 4.7.

4.4. Conclusões

Neste capítulo foram mostrados e discutidos os resultados dos testes de erosão cavitacional e perfilometria 3D após cavitação para os sistemas de estudo e foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Os processos de deposição de filme Cr-Al-N por PAPVD e nitretação a plasma, isoladamente ou em conjunto, foram efetivos no aumento da resistência a cavitação do aço ABNT 4140.
- A deposição de filme teve maior influência no aumento do tempo de incubação, sendo que o filme de maior espessura apresentou maior tempo de incubação.
- A nitretação a plasma teve maior influência na diminuição da taxa de desgaste, sendo que quanto maior a espessura da camada nitretada menor foi a taxa de desgaste.
- A aplicação de técnicas de engenharia de superfície promoveu uma redução de até 11 vezes na perda de massa dos sistemas, para o tempo de 600 minutos, em comparação com o aço ABNT 4140.
- No comparativo com as ligas mais usadas para resistência a cavitação todos os sistemas com substrato nitretado apresentaram resistência a erosão normalizada igual ou maior a liga Stellite 6.
- A análise perfilométrica indicou que a erosão por cavitação em sistemas apenas recobertos, sem nitretação anterior à deposição do filme, foi localizada e profunda. Nos sistemas duplex, a erosão por cavitação alterou muito pouco a amplitude da superfície, permanecendo esta menor que 25 μ m (parâmetro St), o que nos leva a concluir que a erosão por cavitação ficou restrita à camada de nitretação, uma vez que este valor é inferior a profundidade de nitretação obtida para 2h e 4h de nitretação a plasma.

5. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA À MICROABRASÃO

5.1. Revisão Bibliográfica

Atualmente o teste de microabrasão, também chamado do teste de crateramento (*Ball Crater test*), é um método bem estabelecido para determinar as propriedades de desgaste abrasivo de materiais recobertos e não recobertos. De acordo com Schiffman (2005) esta técnica é largamente usada na indústria para controle de qualidade e em pesquisa e desenvolvimento de novos recobrimentos resistentes ao desgaste. O teste de microabrasão com esfera rotativa é um exemplo de método que impõe uma geometria de desgaste e oferece vantagens quando comparado a outros métodos, pois requer uma pequena área de teste e possibilita, em materiais recobertos, a determinação dos coeficientes de desgaste do substrato e do recobrimento simultaneamente (RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1996; RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1997; ALLSOPP et al., 1998; BATISTA et al., 2002; KUSANO et al., 2004).

Neste método, uma esfera de aço de raio R gira contra uma amostra na presença de uma suspensão de partículas abrasivas finas, normalmente carbeto de silício (SiC) ou diamante. É assumido que geometria da cratera formada durante o desgaste reproduz a geometria da esfera utilizada, desta forma, o volume de desgaste da superfície pode ser calculado a partir do diâmetro ou da profundidade da cratera, que podem ser medidos por perfilometria ou microscopia (SCHIFFMAN et al., 2005). Existem algumas variantes no aparato experimental deste método, que podem ser divididas em duas categorias: (i) equipamento com esfera livre (*free ball*) no qual a esfera se apóia sobre um eixo e a força aplicada é essencialmente o peso da esfera; e (ii) equipamento com esfera fixa (*fixed ball*), no qual a esfera é presa entre dois eixos rotativos coaxiais e a amostra é forçada contra a esfera por uma alavanca, Figura 5.1

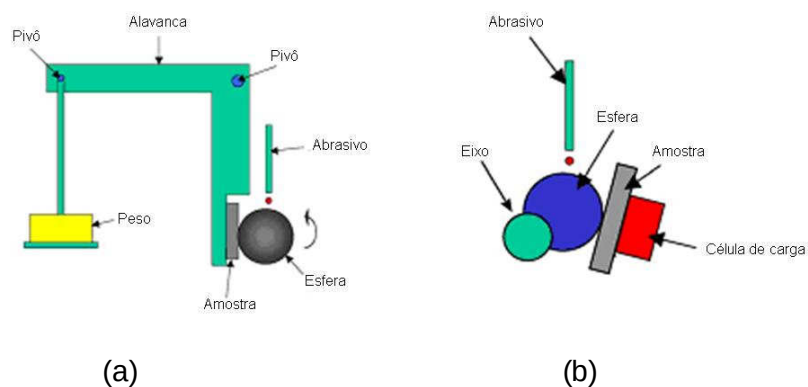


Figura 5.1: Configurações de teste de microabrasão (a) esfera fixa e (b) esfera livre (GEE et al. 2005).

Para materiais homogêneos (*bulk materials*) o volume de desgaste (V) pode ser relacionado como a distância total percorrida (S) e a força normal de contato (N) por um modelo simples que é equivalente a equação de Archard para o desgaste por deslizamento:

$$V = kSN \quad (12)$$

Onde k o coeficiente de desgaste com unidades $\text{m}^3(\text{N m})^{-1}$. A resistência ao desgaste abrasivo é definida como k^{-1} e tem unidades $(\text{N m}) \text{m}^{-3}$. Para Trezona et al. (1999) a utilidade de k como uma medida da resposta ao desgaste abrasivo de um material é limitada a situações nas quais o volume de desgaste é diretamente proporcional a força aplicada e a distância percorrida. Para uma cratera de desgaste esférica feita em uma superfície inicialmente plana, o volume de desgaste pode ser calculado a partir das dimensões da cratera, b (diâmetro da cratera na superfície) ou h (profundidade da cratera) de acordo com as equações:

$$V \approx \frac{\pi}{64R} b^4 \quad \text{para } b \ll R \quad (13)$$

$$V \approx \pi h^2 R \quad \text{para } h \ll R \quad (14)$$

Este método pode ser estendido para sistemas recobertos, e neste caso os coeficientes de desgaste do substrato e do recobrimento podem ser calculados a partir de um único teste (RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1996; RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1997; ALLSOPP et al., 1998).

Para materiais recobertos existem duas variantes de teste: (i) modo perfurante e (ii) modo não perfurante. No modo perfurante, o processo de desgaste é continuado até que o substrato seja exposto, neste caso é possível determinar os coeficientes de desgaste do filme e do substrato. No modo não perfurante, a cratera de desgaste fica restrita a espessura do filme, o que permite uma avaliação mais rápida do desgaste do recobrimento sem a interferência do substrato. (SCHIFFMAN et al., 2005). A teoria básica e as equações para análise dos dados de teste perfurante foram desenvolvidas por Rutherford e Hutchings (1996 e 1997) e podem ser descritas pela equação:

$$SN = \frac{V_c}{k_c} + \frac{V_s}{k_s} \quad (15)$$

Onde V_c e V_s são os volumes desgastados do recobrimento (*coating*) e do substrato respectivamente, e k_c e k_s os coeficientes de desgaste do recobrimento e do substrato

respectivamente. Os volumes V_c e V_s podem ser determinados medindo-se qualquer dois dos quatro parâmetros a seguir: diâmetro interno da cratera (a), diâmetro externo da cratera (b), espessura do filme (t) e profundidade da cratera (h), Figura 5.2.

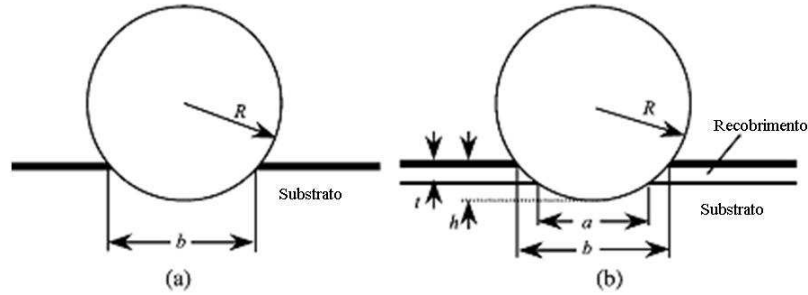


Figura 5.2: Dimensões das crateras de desgaste formadas por microabrasão para materiais (a) não recobertos e (b) recobertos (KUSANO et al., 2004).

Kusano et al. (2004) apresentaram uma coletânea dos diferentes métodos de análise de dados e sumarizaram as fórmulas mais relevantes. Os autores investigaram qual tipo de avaliação é mais estável e menos suscetível a erros e concluíram que para testes perfurantes os melhores parâmetros são o diâmetro interno da cratera, a , e a espessura do filme, t (obtida por MEV ou crateramento com suspensão de diamante). Usando esses parâmetros os volumes de desgaste do substrato e do recobrimento podem ser expressos pelas equações:

$$V_s = \frac{\pi a^4}{64R} \quad (16)$$

$$V_c = \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4Rt) \quad (17)$$

A equação (15) pode ser reescrita de forma a permitir a determinação de k_c e k_s através de uma regressão linear:

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{k_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c} \quad (18)$$

Os dois coeficientes de desgaste podem ser determinados pela inclinação ($1/k_s$) e pelo intercepto ($1/k_c$) da reta. Para um bom ajuste da regressão linear são necessários de 4 a 6 crateras com diferentes distâncias percorridas. Em um teste típico de microabrasão várias crateras são formadas, tanto seqüencialmente em uma mesma posição, quanto em diferentes posições na superfície e com quantidade de rotações da esfera diferentes e, conseqüentemente, tamanhos distintos. De acordo com Kusano et al. (2004), as crateras de

desgaste normalmente possuem diâmetro de até 2mm e profundidade de até aproximadamente 40 μ m.

O tipo de mecanismo de abrasão tem um efeito significativo na taxa de desgaste do tribosistema. Os mecanismos de abrasão dependem da natureza do movimento das partículas abrasivas na região de contato entre a esfera e a amostra. Dois mecanismos podem ser observados: (i) a abrasão de 3-corpos que acontece quando as partículas abrasivas rolam na região de contato (*rolling wear*), e (ii) a abrasão de 2-corpos que acontece quando a partícula abrasiva se adere à esfera e sulca a região de contato (*grooving wear*) (BOSE e WOOD, 2005; COZZA et al., 2007). De acordo com Boze e Wood (2005) para utilizar o teste de microabrasão para avaliar a resistência ao desgaste de um sistema seria essencial assegurar a ocorrência de um único mecanismo de abrasão, no entanto os dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente. Adachi e Hutchings (2003) tentaram desenvolver um modelo teórico e mapa de modos de desgaste para identificar os regimes no quais os mecanismos de abrasão por 3-corpos ou 2-corpos dominam o teste de microabrasão. Os autores concluíram que para suspensões abrasivas de mesma concentração e o mesmo par esfera/amostra quanto maior a força aplicada, maior a extensão da abrasão de 2-corpos observada no sistema. Rabinowicz et al. (1961) indicaram que a abrasão de 3-corpos leva a resultados mais reprodutivos, desta forma, a abrasão de 3-corpos é objetivada na maioria dos testes de microabrasão.

Trezona et al. (1999) observaram que o mecanismo de 2-corpos foi dominante para altas forças aplicadas e/ou suspensão abrasiva de baixa concentração. Este mecanismo ocorre no teste de microabrasão quando uma porção significativa de partículas abrasivas fica aderida na superfície da esfera e atuam como penetradores fixos, produzindo uma série de riscos paralelos na superfície, Figura 5.3a. O mecanismo de abrasão dominante para baixas forças aplicadas e altas concentração de partículas abrasivas foi o de 3-corpos, neste processo as partículas abrasivas não ficam aderidas a superfície da esfera, mas rolam na região de contato produzindo uma superfície altamente deformada por múltiplas penetrações, sem direção preferencial evidente, Figura 5.3b.

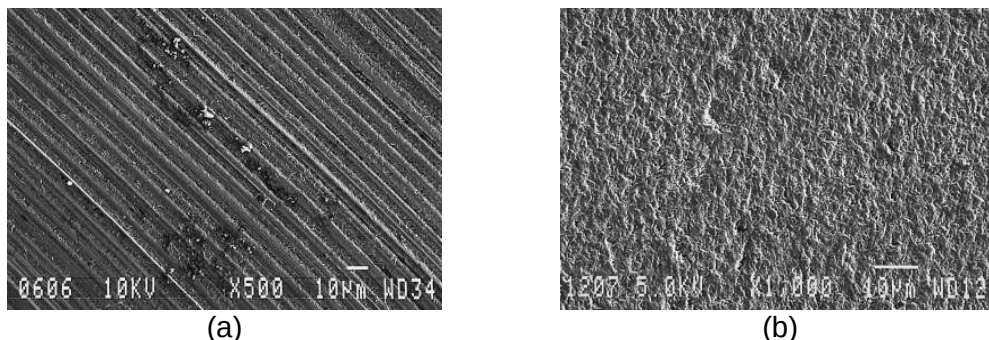


Figura 5.3: Padrões de desgaste superficial para mecanismo de abrasão de (a) 2-corpos, típico de altas cargas e baixa concentração de abrasivos, e (b) 3-corpos, típico de baixas cargas e alta concentração de abrasivos (TREZONA et al., 1999).

5.2. Metodologia

5.2.1. Ensaio de Microabrasão

Para estimar a resistência ao desgaste abrasivo dos sistemas foram realizados ensaios de microabrasão. Foi utilizado o equipamento de microabrasão PLINT TE 66, do Departamento de Materiais de Engenharia da Universidade de Sheffield, Inglaterra. O procedimento seguido para a realização dos testes foi descrito por Gee et al. (2005) e foi resultado de um exercício interlaboratorial que visou à normatização do ensaio (projeto CRATER, União Européia).

Os parâmetros de teste foram definidos após comparação da faixa de atuação do equipamento, estabelecida no manual, com os parâmetros encontrados na literatura. Foram levados em conta os seguintes parâmetros de teste: força normal, velocidade de rotação, material da esfera, acabamento superficial da esfera, material abrasivo, fluido de carreamento, concentração de abrasivos na suspensão e número de rotações. Os parâmetros foram definidos visando ao mecanismo de abrasão do tipo 3-corpos (*rolling wear*). As condições de teste foram:

- Força aplicada: 0,20 N;
- Velocidade: 0,1 m/s;
- Esfera: Aço AISI 52100, $\varnothing = 25$ mm, condicionada;
- Abrasivo: carbetto de silício (SiC) F1200, tamanho médio 4-5 μ m;
- Fluido carreador: água destilada;
- Concentração da suspensão abrasiva: 0,80 g/ml;
- Duração: 100, 200, 400, 600, 900 e 1200 rotações, com crateras formadas em posições distintas na superfície da amostra.

O condicionamento da esfera, que constitui um desgaste prévio da superfície do material, foi realizado através de um ensaio de microabrasão conforme procedimento estabelecido por Gee et al. (2005) e baseado em trabalho de Allsopp et al. (1998). No condicionamento foram utilizados os mesmos parâmetros de teste descritos acima, exceto pela duração que foi de 5 minutos para cada teste. Foram produzidas de 4 a 6 trilhas em diferentes direções na superfície da esfera. De acordo com Gee et al. (2005), uma esfera condicionada pode ser utilizada para até 60 testes de microabrasão, após esse limite a esfera deverá ser substituída. Durante o processo de condicionamento da esfera e os ensaios de microabrasão, a região de contato entre a esfera e a amostra foi mantida umidificada com a suspensão abrasiva por gotejamento contínuo e não houve reaproveitamento da suspensão.

Foram realizadas duas séries de teste para cada sistema. As crateras formadas na superfície foram observadas em MEV. As imagens foram transferidas para um *software* analisador de imagens para medição das dimensões das crateras nas direções paralela e perpendicular ao sentido de rotação, Figura 5.4, onde a é o diâmetro interno e b o diâmetro externo da cratera. Os valores de diâmetro utilizado são as médias das duas séries e nas duas direções, i.e., média de 4 medidas.

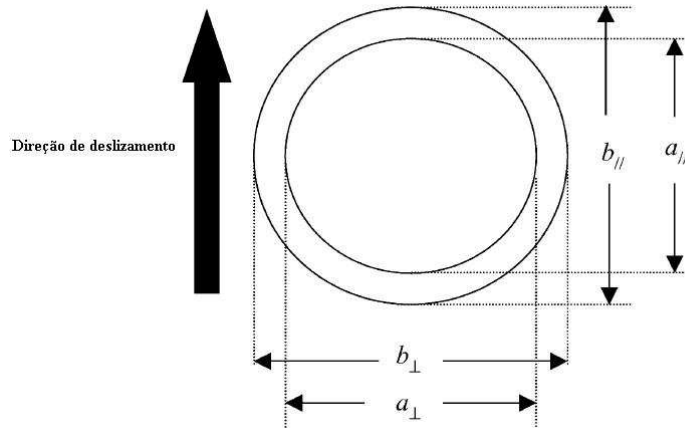


Figura 5.4: Dimensões da cratera de desgaste, perpendicular ($\perp$) e paralela ($//$).

5.2.2. Determinação dos Coeficientes de Desgastes (k)

O procedimento de cálculo do coeficiente de desgaste do aço ABNT 4140 e dos sistemas nitretados foi diferente do utilizado para os sistemas recobertos e duplex. Para o sistemas N0F0, N2F0 e N4F0 (materiais tipo *bulk*) foi utilizada a seguinte equação:

$$SN = \frac{1}{k} \frac{\pi}{64R} b^4 \quad (19)$$

Onde S é a distância percorrida pela esfera (proporcional ao número de rotações), N a força aplicada, R o raio da esfera, b é o diâmetro da cratera e k o coeficiente de desgaste. Para cada distância percorrida foi gerado um ponto no gráfico $SN \times b^4$, no total foram gerados 6 pontos para cada sistema. Foi realizada a regressão linear e a partir da inclinação da reta ($\pi/k \ 64R$) foi calculado o valor de k . Para se obter um melhor ajuste dos pontos a reta resultante da análise de regressão linear não foi forçada a passar pela origem.

Com a introdução de um recobrimento, as equações utilizadas levam em consideração o desgaste do substrato e o do filme. Desta forma, para os sistemas N0F1, N0F2, N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2 foram utilizadas as seguintes equações para o cálculo de volume desgastado no substrato (V_s) e no recobrimento (V_c):

$$V_s = \frac{\pi a^4}{64R} \quad (16)$$

$$V_c = \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4Rt) \quad (17)$$

Onde a é o diâmetro interno da cratera, t a espessura do filme e R o raio da esfera. As espessuras de filme (t) usadas nos cálculos foram: F1= 0,85 μ m e F2= 1,70 μ m. Os valores de V_c e V_s foram substituídos na equação (18) e para cada distância percorrida foi gerado um ponto no gráfico $SN/V_c \times V_s/V_c$, no total foram gerados 6 pontos para cada sistema.

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{k_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c} \quad (18)$$

Foi realizada uma regressão linear e a partir da inclinação da reta ($1/k_s$) foi calculado o coeficiente de desgaste do substrato e a partir do intercepto ($1/k_c$) o coeficiente de desgaste do recobrimento.

5.3. Resultados e Discussão

A Tabela 5.1 mostra os valores calculados para os coeficientes de desgaste k_c e k_s para todos os sistemas. Estes valores foram obtidos a partir das regressões lineares realizadas de acordo com os modelos descritos nas equações (18) e (19) e mostradas nas Figuras 5.5 a 5.13. As regressões lineares apresentaram altos valores de R^2 indicando um bom ajuste dos modelos propostos aos dados experimentais.

Tabela 5.1: Coeficientes de desgaste por microabrasão para todos os sistemas.

Sistema	Coeficiente de desgaste ($\times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$)	
	k_c	k_s
N0-F0	-	16,8
N2-F0	-	16,9
N4-F0	-	16,6
N0-F1	27,9	16,7
N0-F2	10,7	17,0
N2-F1	1,62	14,9
N2-F2	2,97	14,5
N4-F1	1,88	20,4
N4-F2	4,03	16,2

Os valores dos coeficientes de desgaste k_s para os sistemas N0F0, N2F0 e N4F0 calculados a partir do diâmetro externo da cratera (b) não apresentaram diferenças significativas. No entanto, era esperado que os sistemas nitretados apresentassem um coeficiente de desgaste menor que o aço ANBT 4140, pois apresentam maior dureza superficial. Como não houve diferenciação significativa entre os coeficientes de desgaste do aço ABNT 4140 e os aços nitretados por 2 e 4 horas foi realizado outro cálculo utilizando a profundidade das crateras (h) medida por perfilometria bidimensional para confirmar o comportamento dos sistemas frente ao desgaste. Para tal foi utilizada a seguinte equação (KUSANO et al., 2004):

$$SN = \frac{1}{k} \pi h^2 R \quad (20)$$

A Tabela 5.2 mostra os coeficientes de desgaste dos sistemas N0F0, N2F0 e N4F0 calculados a partir das equações (19) e (20). Considerando-se as profundidades das crateras foi possível diferenciar os coeficientes de desgaste dos sistemas nitretados. Os valores de k são ligeiramente menores para os sistemas nitretados. Batista et al. (2002b) sugeriram que o efeito da nitretação a plasma dos substratos no coeficiente de desgaste é

mais evidente no coeficiente de desgaste do recobrimento (k_c) que no coeficiente de desgaste do substrato (k_s). Este efeito foi realmente observado para os sistemas recobertos e duplex. Neste trabalho, o tempo de nitretação não influenciou significativamente o desempenho dos sistemas nitretados frente à abrasão, uma vez que eles apresentaram k_s similares.

Tabela 5.2: Coeficiente de desgaste dos sistemas N0F0, N2F0 e N4F0 calculados a partir do diâmetro, b , e da profundidade, h , das crateras.

Sistema	Coeficiente de desgaste ($\times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$)	
	$k(b,t)$	$k(h,t)$
N0-F0	16,8	13,7
N2-F0	16,9	12,2
N4-F0	16,6	12,5

Para os sistemas recobertos (N0F1 e N0F2) os coeficientes de desgaste k_c foram muito distintos entre si (Tabela 5.1). O coeficiente de desgaste k_c para o sistema N0F1 foi o maior observado, indicando que o filme de Cr-Al-N de menor espessura ofereceu pouca resistência ao desgaste abrasivo, uma vez que o coeficiente de desgaste do filme foi maior que o do substrato de aço ABNT 4140. O sistema N0F2 apresentou coeficiente de desgaste 36% menor que o do aço ABNT 4140, indicando que o recobrimento de maior espessura foi efetivo na melhoria da resistência ao desgaste do aço. O coeficiente de desgaste k_s calculado para os sistemas recobertos apresenta valores similares ao do aço ABNT 4140.

Nos testes de microabrasão as partículas de SiC, de tamanho médio de 4-5 μm , são maiores que a espessura dos recobrimentos de Cr-Al-N (F1 e F2). Batista et al (2002b) discutiram a possibilidade de o maior coeficiente de desgaste (k_c) observado para sistemas recobertos com filme de espessura menor que a da partícula abrasiva ser devido a penetração destas partículas na superfície nos estágios iniciais do desgaste causando delaminação ou remoção do recobrimento através dos mecanismos de corte e/ou sulcamento. Isto poderia explicar os altos coeficientes de desgaste (k_c) observados para os sistemas N0F1 e N0F2.

Os coeficientes de desgaste (k_c) dos sistemas duplex (N2F1, N2F2, N4F1 e N4F2) foram os menores observados, sendo uma ordem de grandeza menor que os observados para os sistemas apenas recobertos (Tabela 5.1). Foi observado que os valores de k_c para os sistemas duplex recobertos com filme mais fino F1 foram menores que os dos sistemas recobertos com filme mais espesso F2. Este fato pode estar associado a uma menor adesão do filme F2. A delaminação do filme F2 durante o teste de microabrasão levaria a uma menor resistência ao desgaste. O padrão de variação do coeficiente de desgaste k_c para os sistemas recobertos e duplex foi similar ao padrão observado para a carga crítica LC2 (falha adesiva) do teste de risco (Figura 3.30), sugerindo que no caso de microabrasão dos

sistemas duplex a resistência ao desgaste está mais relacionada a adesão do recobrimento. Os processos de nitretação a plasma e deposição de filme de Cr-Al-N levaram a uma melhoria significativa na resistência a abrasão do aço ABNT 4140, sendo que os coeficientes de desgastes para os sistemas duplex foram de 76 a 90% menores que o do aço.

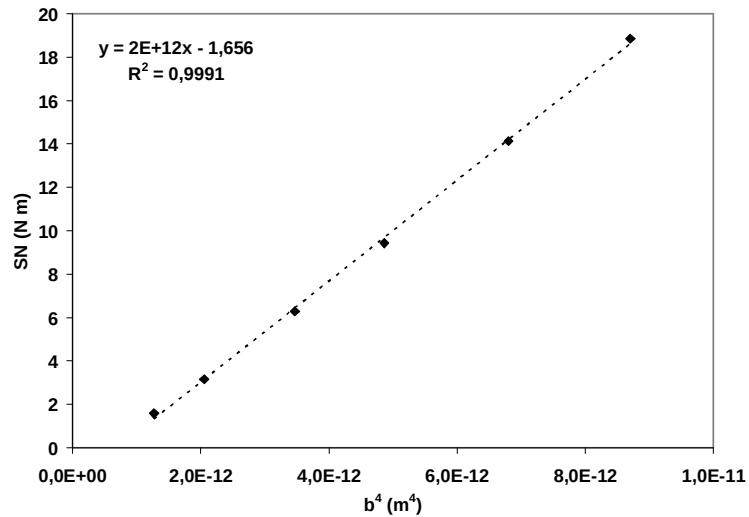


Figura 5.5: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N0F0.

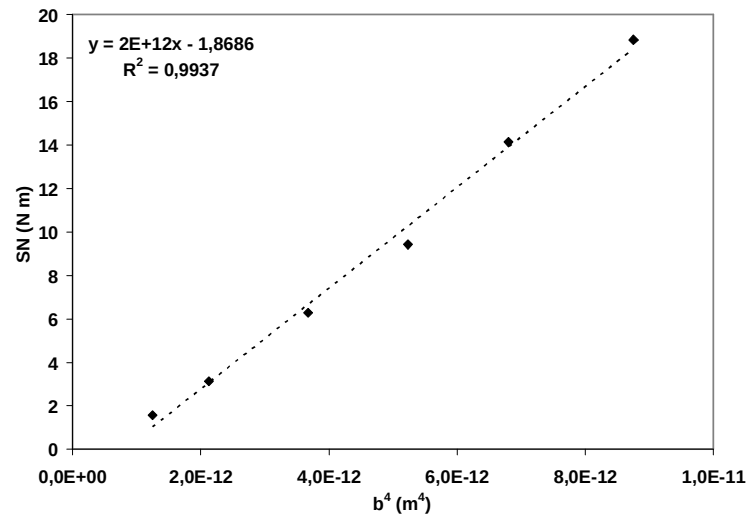


Figura 5.6: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N2F0.

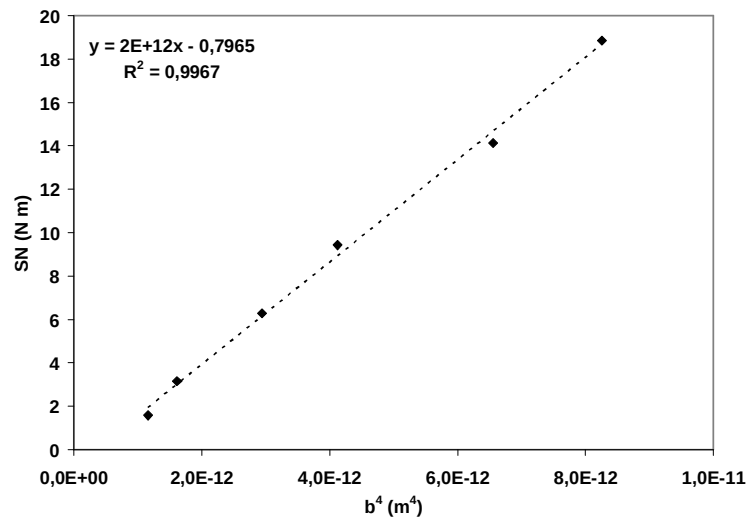


Figura 5.7: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N4F0.

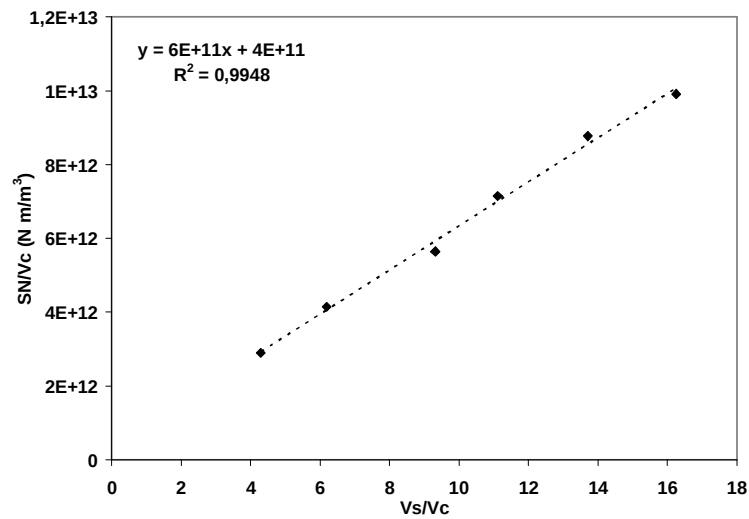


Figura 5.8: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N0F1.

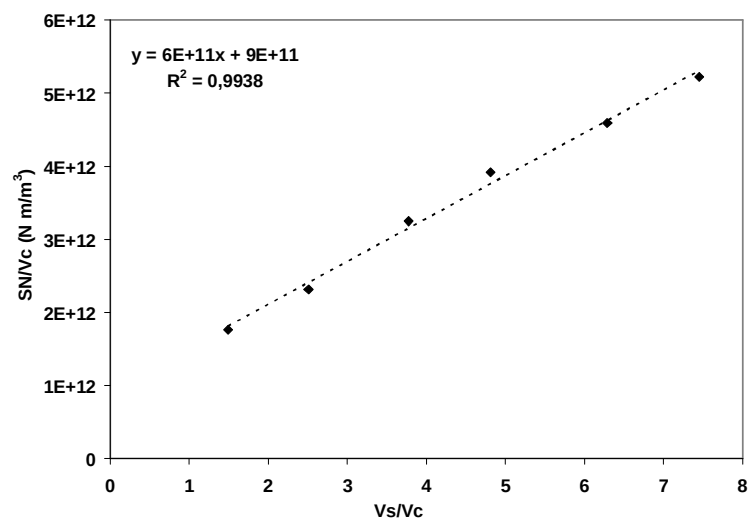


Figura 5.9: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N0F2.

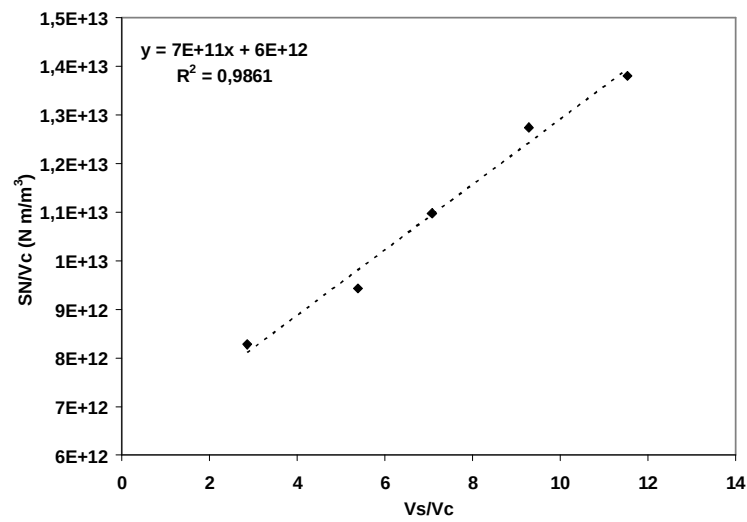


Figura 5.10: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N2F1.

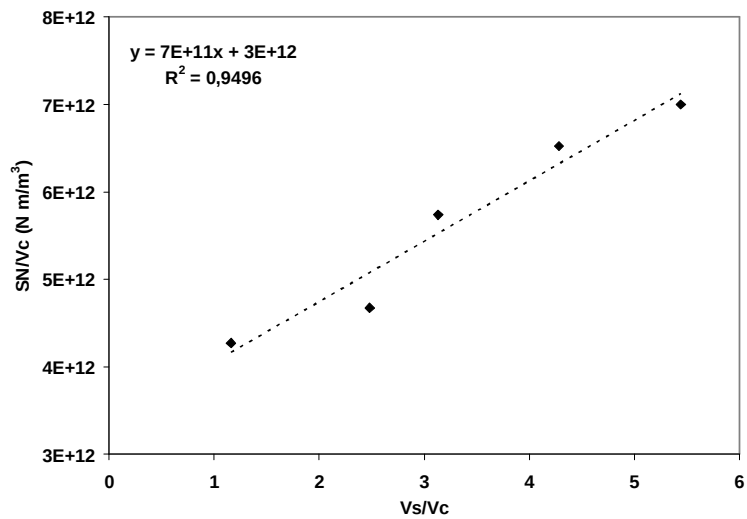


Figura 5.11: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N2F2.

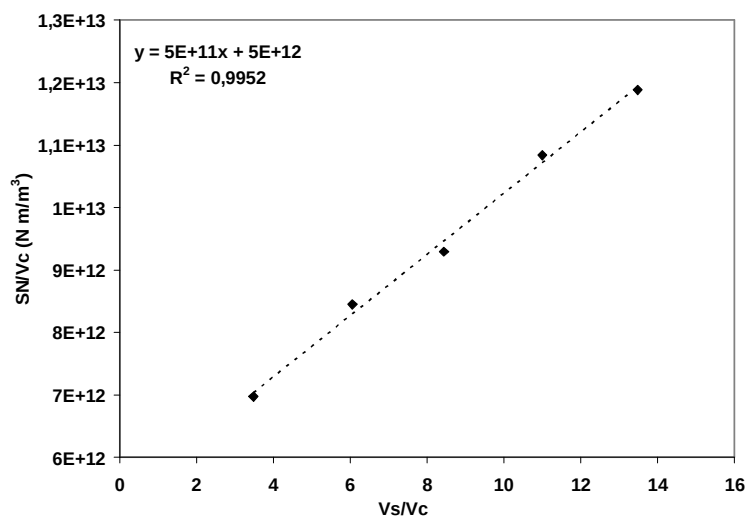


Figura 5.12: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N4F1.

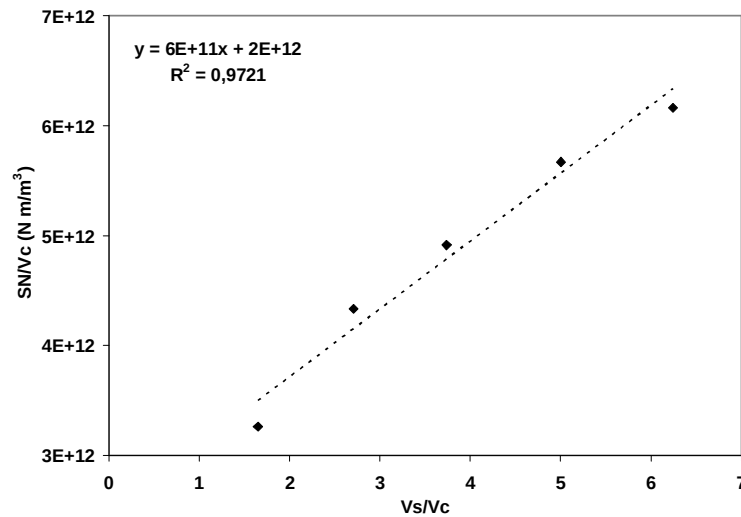


Figura 5.13: Dados experimentais (♦) e regressão linear para o sistema N4F2.

A Figura 5.14 mostra as imagens das crateras formadas após 600 revoluções para todos os testes. Foi observado que o mecanismo de desgaste predominante para todos os sistemas foi o de 3-corpos, no entanto, o mecanismo de desgaste de 2-corpos foi observado na metade inferior da cratera do sistema N0F0, Figura 5.15. Aparentemente não houve influência do tempo de nitretação e da espessura do filme de Cr-Al-N na definição do mecanismo de desgaste predominante, sendo este mais influenciado pela força aplicada e pela concentração da suspensão abrasiva, conforme descrito em literatura.

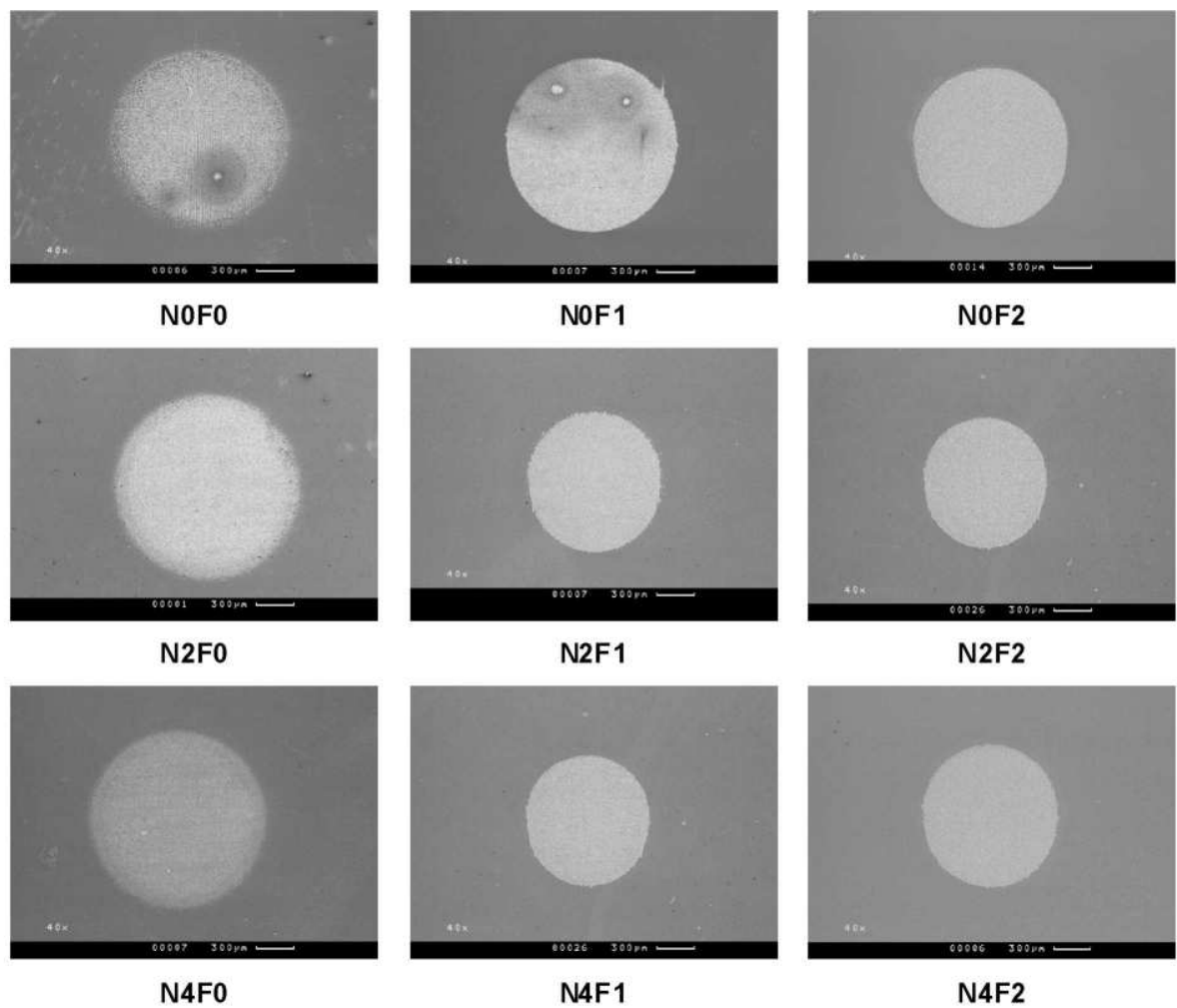


Figura 5.14: Crateras de desgaste após 600 revoluções para todos os sistemas.

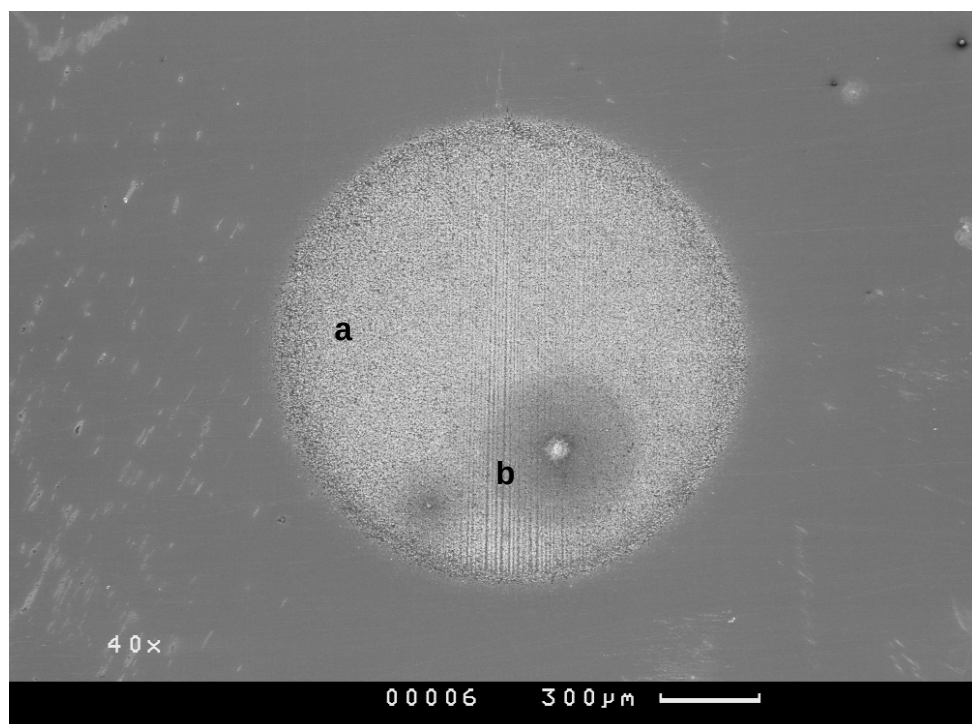


Figura 5.15: Ampliação da cratera de desgaste do sistema N0F0 mostrando região desgastada por mecanismo do tipo (a) 3-corpos e (b) 2-corpos.

5.4. Conclusões

Neste capítulo foram mostrados e discutidos os resultados dos testes de microabrasão para os sistemas de estudo e foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Os sistemas duplex apresentaram maior resistência ao desgaste abrasivo que os sistemas apenas recobertos e o aço ABNT 4140. O melhor desempenho dos sistemas duplex pode ser atribuído a maior capacidade de suporte de carga do substrato nitretado. O melhor desempenho foi do sistema N2F1.
 - Os coeficientes de desgaste k_s calculados para o aço ABNT 4140 nitretado e não nitretado (sistemas N0F0, N2F0 e N4F0) foram similares quando calculados a partir dos parâmetros diâmetro da cratera e espessura de filme. O efeito da nitretação a plasma dos substratos no coeficiente de desgaste foi mais evidente no coeficiente de desgaste do recobrimento (k_c) que no coeficiente de desgaste do substrato (k_s).
 - O mecanismo de desgaste predominante foi o de 3-corpos (Rolling wear). Aparentemente não houve influência do tempo de nitretação e da espessura do filme de Cr-Al-N na definição do mecanismo de desgaste predominante.
-

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho vislumbrou-se a possibilidade de aprofundamento deste estudo nos seguintes trabalhos futuros:

- Avaliação da influência do tempo de nitretação e da espessura do filme de Cr-Al-N na resistência a corrosão/oxidação dos sistemas estudados.
- Avaliação do desempenho dos sistemas estudados frente ao desgaste por deslizamento, visando a verificar se as modificações superficiais a plasma atuam de forma semelhante em outro mecanismo de desgaste.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, K.; HUTCHINGS, I. M. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. **Wear**, v.255, p.23–29, 2003.

ALLSOPP, D. N.; TREZONA, R. I.; HUTCHINGS, I. M. The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test. *Tribology Letters*, v. 5, p.259–264, 1998.

ASKELAND, D. R. **The Science and Engineering of Materials**, 3rd ed., PWS Publishing, 1994.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Norma G 32-03** Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. 2003.

AVELAR-BATISTA, J. C.; SPAIN, E. ; HOUSDEN, J.; MATTHEWS, A.; FUENTES, G. G. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI M2 steel substrate using d. C. glow discharge under triode configuration. **Surface and Coating Technology**, v. 200, p. 1954-1961, 2005.

BARSHILIA, H.C.; SELVAKUMAR, N.; DEEPTHI, B.; RAJAN, K.S. A comparative study of reactive current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.201, p. 2193-2201, 2006.

BATISTA, J. C. A. **Promising duplex coating for tribological applications at elevated temperature**; Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2001, 155p. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

BATISTA, J. C. A.; GODOY, C.; MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. Process developments towards producing well-adherent duplex PAPVD coatings, **Surface Engineering**, v.19, n.1, p.37-44, 2003

BATISTA, J. C. A.; JOSEPH, M. C.; GODOY, C.; MATTHEWS, A. Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel, **Wear**, v. 249, p. 971–979, 2002.

BATISTA, J. C. A.; GODOY, C.; MATTHEWS, A. Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr–N coatings. **Tribology International**, v.35, p.363–372, 2002b.

BOSE, K.; WOOD, R. J. K. Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. **Wear**, v.258, p.322–332, 2005.

BRAINARD, W. A.; WHEELER, D. R. Use of nitrogen-argon plasma to improve adherence of sputtered titanium carbide coatings on steel. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 16, p. 31-36, 1979.

CALAINHO, J. A. L; GONÇALVES, C. **Cavitação em Turbinas Hidráulicas do Tipo Francis e Kaplan no Brasil**. Relatório Interno. Eletronorte, 2002.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN. E. Microstructural and Topographical Studies of DC-pulsed Plasma Nitrided AISI 4140 Low-Alloy Steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2391-2397, 2005.

COTELL, C. M.; SPRAGUE, J. A. Preface. **Surface Engineering**, Vol. 5, ASM Handbook. ASM International, 1994.

COZZA, R. C.; DE MELLO, J. D. B.; TANAKA, D. K; SOUZA, R. M. Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. **Wear**, v.263, p.111–116, 2007.

CSM. Calotest Technical Features. **CSM Instruments**, 2004.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley, 1978, p.350-352.

DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**.1st ed. Material Park: ASM International, 2001.

FISCHER-CRIPPS, A. C. A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. **Vacuum**, v. 58. p. 569-585, 2000.

FISCHER-CRIPPS, A. C. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. **Surface and Coating Technology**, v. 200, p. 4153-4165, 2006.

GEE, M. G.; GANT, A. J.; HUTCHINGS, I. M.; KUSANO, Y.; SCHIFFMANC, K.; VAN ACKER, K.; POULAT, S.; GACHON, Y.; VON STEBUT, J.; HATTO, P.; PLINT, G. Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. **Wear**, v.259, p.27–35, 2005.

GENEL, K., DEMIRKOL, M. A method to predict effective case depth in ion nitrided steels, **Surface and Coating Technology**, v. 195, p. 116-120, 2005.

GIANNAKOPOULOS, A.E. Elastic and viscoelastic indentation of surfaces by pyramid indentors. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v.54, p.1305–1332, 2006.

GODOY, C.; MANCOSU, R. D.; LIMA, M. M.; BRANDÃO, D.; HOUSDEN, J.; AVELAR-BATISTA, J. C. Influence of plasma nitriding and PAPVD Cr_{1-x}N_x coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel. **Surface and Coating Technology**, v. 200, p. 5370-5378, 2006.

GODOY, G. C. D. **Dureza em tempos de Nanotecnologia: Modificação Superficial para Melhoria de Desempenho de Componentes de Engenharia**. Projeto PRONEX-FAPEMIG, 2005.

GOULART-SANTOS, S.; SILVA, R. L.; MANCOSU, R. D.; GODOY, G. C. Estudo dos padrões de trincamento de sistemas aço ABNT 1045/Cr-N submetidos a teste de adesão Rockwell C. In: 62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória - ES. **Anais do 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. v. unico. p. 4341-4351.

GOUNÉ, M.; BELMONTE, T.; REDJAYMIA, A.; WEISBECKER, P.; FIORANI, J.M; MICHEL, H. Thermodynamic and structural studies on nitrided Fe-1.62%Mn and Fe-0.56%V alloys. **Materials Science and Engineering**, v.A35, p.23-30, 2003.

HANSSON, C. M.; HANSSON, I. L. H. Cavitation erosion, Friction, lubrication and Wear Technology, **ASM Handbook**, v.18, p.214-220, 1992.

HASEGAWA, H.; KAWATE, M.; TETSUYA, S. Effects of Al contents on microstructures of Cr_{1-x}Al_xN and Zr_{1-x}Al_xN films synthesized by cathodic Arc Method, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2409-2413, 2005.

HE, J.L.; CHEN, K.C.; DAVISON, A. Improvements in the understanding and application of duplex coating systems using arc plasma technology. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.1464-1471, 2005.

HEINKE, W; LEYLAND, A; MATTHEWS, A; BERG, G; FRIEDRICH, C; BROSZEIT, E. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. **Thin Solid Films**. v. 270, p. 431-438, 1995

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**. 1st ed. Amsterdam:Elsevier, 1994.

ISO. **ISO/FDIS 14577-1**: Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, part 1. 2002.

KARIMI, A.; WANG, Y.; CSELLE, T.; MORSTEIN, M., Fracture mechanisms in nanoscale layered hard thin films. **Thin Solid Films**, v.420-421, p.275-280, 2002.

KIMURA, A.; KAWATE M.; HASEGAWA, H.; SUZUKI, T. Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN. **Surface and Coatings Technology**, v. 169-170, p. 367-370, 2003.

KNAAP, P. T.; DAILY, J.W.; HAMITT, F.G. **Cavitation**. New York: McGraw-Hill, 1970.

KORHONEN, A. S.; SIRVIO, E. H. A new low pressure plasma nitriding method. **Thin solid Films**, v. 96, p. 103-108, 1982.

KRAUSS, G. **Steels: heat treatment and processing principles**. Materials Park Ohio: ASM International, 1989.

KUMAR, A.; BOY, J.; ZATORSKI, R.; STEPHENSON, L. D. Thermal spray and weld repair alloys for the repair of cavitation damage in turbines and pumps: a technical note. **Journal of Thermal Spray Technology**, June, 2005, vol 14, pp.177-182.

KUSANO, Y.; VAN ACKER, K; HUTCHINGS I. M. Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates. **Surface and Coatings Technology**, v.183, p.312–327, 2004.

LEE, M. K.; KIM, W. W.; RHEE, C. K.; LEE, W. J. Investigation of liquid impact erosion for 12Cr steel and Stellite 6B (Co±28Cr), **Journal of Nuclear Materials** 257 (1998) 134-144.

LEYLAND, A. **Innovations in Wear and Corrosion Control**. Palestra proferida no Advanced Surface Engineering Seminar, Departamento de Materiais de Engenharia, Universidade de Sheffield, 3 Jul 2008.

LI, X., BHUSHAN, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurements technique and its application. **Materials Characterization**, v. 48, p. 11-36, 2002.

LIMA, M. M. **Recobrimentos tribológicos para aplicação em meios mecânica e quimicamente agressivos**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

MA, K.J.; BLOYCE, A.; BELL, T. Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.76- 77, p.297-302, 1995.

MAHBOUBI, F.; ABDOLVAHABI, K. The effect of temperature on plasma nitriding behavior of DIN 1.6959 low alloy steel. **Vacuum**, v. 81, p. 239-243, 2006.

MAKINO, Y.; NOGI, K. Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1structure by rf-assisted magnetron sputtering method, **Surface and Coatings Technology**, v. 98, p. 1008-1012, 1998.

MANCOSU, R. D. **Recobrimento tribológico Cr-N e nitretação a plasma para a melhoria da resistência a erosão cavitacional de um aço carbono ABNT 1045: Uma abordagem topográfica**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2005, 305 p. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

MARQUES, P. V. **Dano cavitacional em revestimentos depositados por aspersão térmica**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1996. (tese de doutorado em Engenharia Mecânica).

MATWEB. **The Online Materials Database**. Disponível em: <<http://www.matweb.com>>. Acesso em: 28 Set 2007.

MUMMERY, L. Y. **Surface Texture Analysis – The Handbook**. 1st ed. West Germany: Hommelwerke GmbH, 105 p., 1992.

MUNSTERER ,S; KOHLHOF, K. Cavitation protection by low temperature TiCN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.74-75, p.642-647, 1995.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurements of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in the understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, p. 3-20, 2004.

PALDEY, S.; DEEVI, S.C. Single layer and multilayer wear resistant coating of (Ti,Al)N: a review. **Material Science and Engineering**, v. A342, p.58-79, 2003.

PIANA, L.A.; PÉREZ, E.A.; SOUZA, R.M.; KUNRATH, A.O.; STROHAECKER, T.R. Numerical and experimental analyses on the indentation of coated systems with substrates with different mechanical properties. **Thin Solid Films**, v.491, p.1020-1027, 2005.

PINEDO, C. E. Tratamentos superficiais para aplicações tribológicas. **Metalurgia e Materiais**, p.162-164, abril de 2004.

PISONERO, J.; FERNÁNDEZ, B.; PEREIRO, R.; BORDEL, N.; SANZ-MEDEL, A. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 11-18, 2006.

PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J.; WÄNSTRAND, O.; LARSSON, M.; HOGMARK, S.; RONKAINEN, H.; HOLMBERG, K. Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel. **Wear**, v. 249, p. 254-259, 2001.

QIAN, L.; LI, M.; ZHOU, Z.; YANG, H; SHI, X. Comparison of nano-indentation hardness to microhardness. **Surface and Coating Technology**, v. 195, pp. 264-271, 2005.

REBHOLZ, C.; ZIEGELE, H.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coating Technology**, v. 115, pp. 222-229, 1999.

REITER, A.E.; DERFLINGER, V.H.; HANSELMANN, B.; BACHMANN, T.; SARTORY, B. Investigation of the properties of $Al_{1-x}Cr_xN$ coatings prepared by cathodic arc evaporation. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.2114-2122, 2005.

RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. Introduction. In: RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering**. Glasgow: Blackie, 1991. p.1-13.

ROTHER, B.; KAZMANLI, K.M. Characterization of hard coatings by depth-sensing indentation measurements: indenter effects. **Surface and Coatings Technology**, v.99, p.311-318, 1998.

RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, p. 231-239, 1996.

RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. Theory and application of a micro-scale abrasive wear test. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 25, p. 250-260, 1997.

SCHIFFMANN, K. I; BETHKE, R.; KRISTEN, N. Analysis of perforating and non-perforating micro-scale abrasion tests on coated substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2348-2357, 2005.

SILVA, R. L.; GODOY, C.; LIMA, M. M.; MANCOSU, R. D.; MODENESI, P. J. Influência da espessura do revestimento de Cr-N em aço quando submetido ao desgaste por erosão cavitacional. **Anais do 61º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, Rio de Janeiro, 2006.

SIRIN, S. Y., SIRIN, K., KALUC, E. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel, **Materials Characterization**, v. 59, p. 351-358, 2008.

SOUZA, R.M.; SINATORA, A., MUSTOE, G.G.W.; MOORE J.J., Numerical and experimental study of circular cracks observed at the contact edges of the indentations of coated systems with soft substrates. **Wear**, v.251, p.1337-1346, 2001.

SPAIN, E.; AVELAR-BATISTA, J. C.; LETCH, M.; HOUSDEN, J.; LERGA, B. Characterisation and application of Cr-Al-N coatings. **Surface and Coating Technology**, v. 200, p.1842-1848, 2005.

SPALVINS, T. Tribological and microstructural characteristics of ion-nitrided steels. **Thin Solid Films**, v. 108, p. 157-163, 1983.

STOUT, K. J. **Development of methods for the characterization of roughness in three dimensions**. London: Penton Press, 1993.

STOUT, K. J. **Three dimensional surface topography**. 2nd ed., London: Penton Press, 2000.

SUN, Y.; BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steels. **Material Science and Engineering**, v.A140, p. 419-434, 1991.

TAREY, R. D.; RASTOGI, R. S.; CHOPRA, K. L. Characterization of thin films by glancing incidence X-ray diffraction. **The Rigaku Journal**, v. 4, p. 11-15, 1987.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v.225–229, p. 205–214, 1999.

VAN VLACK,L.H. **Princípio de ciência dos materiais**; 4.ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda. 1970. 427p.

WEPELMANN, E.; SWAIN, M.V., Investigation of the stresses and stress intensity factors responsible for fracture of thin protective films during ultra-micro indentation tests with spherical indenters. **Thin Solid Films**, v.286, p.111-121, 1996.

WUHER, R; YEUNG, W. Y. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 1461-1466, 2004.

ZHANG, X. F.; FANG, I. The effect of stacking fault energy on the cavitation erosion resistance of α -phase aluminium bronzes. **Wear**, v. 253, p. 1105-1110, 2002.

8. PUBLICAÇÕES DA AUTORA

As publicações abaixo foram realizadas durante o período de doutoramento, de 2005 a 2009.

Artigos completos publicados em periódicos

1. **GOULART-SANTOS, S.** ; GODOY, C ; CASTRO, M . Topographical analysis by 3-D profilometry in the study of the oxidation of Cr N coated hard metal tools, v. 26, p. 555-562, 2008.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. MANCOSU, R. D. ; GODOY, C ; **GOULART-SANTOS, S** ; PINTO, D. P. . ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS PROFUNDIDADE DE NITRTETAÇÃO E ESPESSURA DO FILME (Cr,Al)N, PROCESSADO POR PAPVD, EM EROSÃO POR CAVITAÇÃO. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008. v. unico. p. 4212-4222.
2. **S. Goulart-Santos** ; SILVA, R. L. ; MANCOSU, R. D. ; GODOY, Geralda Cristina Durães de . Estudo dos padrões de trincamento de sistemas aço ABNT 1045/Cr-N submetidos a teste de adesão Rockwell C. In: 62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória - ES. Anais do 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo : Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. v. unico. p. 4341-4351.
3. GONCALVES, H. F. P. ; MANCOSU, R. D. ; MORAIS, J. K. ; **S. Goulart-Santos** ; GODOY, Geralda Cristina Durães de . ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE SISTEMAS Cr_{1-x}Al_xN E TiC_xN_{1-x} DUPLEX E NÃO DUPLEX. In: 62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória - ES. Anais do 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo : Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. v. unico. p. 2839-2848.
4. **S. Goulart-Santos**; GODOY, Geralda Cristina Durães de ; LIMA, M. M. ; MANCOSU, R. D. ; MODENESI, P. J. ; CASTRO, Maria das Mercês Reis de . AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À EROSÃO CAVITACIONAL DO SISTEMA CONJUGADO AÇO

- 1045/(Cr,Al)_{1-x}N_x . In: 61º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006, Rio de Janeiro. Anais do 61º Congresso Anual da ABM, 2006.
5. MYRRHA, Rachel ; GODOY, Geralda Cristina Durães de ; **S. Goulart-Santos** ; V. T. Bueno ; E. M. de Paula e Silva . APLICAÇÃO DA ABORDAGEM TOPOGRÁFICA TRIDIMENSIONAL NOS ESTUDOS DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE UM FILME DE Cr-N. In: Congresso Binacional SAM/CONAMET, 2005, Mar del Plata. Anais do Congresso Binacional SAM/CONAMET, 2005.
6. **S. Goulart-Santos**; MYRRHA, Rachel; CASTRO, Maria das Mercedes Reis de ; GODOY, Geralda Cristina Durães de ; LINS, Vanessa de Freitas Cunha . UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE PERFILOMETRIA TRIDIMENSIONAL NO ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE NITRETO DE CROMO DEPOSITADOS EM FERRAMENTAS DE METAL DURO. In: 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005, Belo Horizonte. Anais do 60º Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte, 2005.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. GODOY, Geralda Cristina Durães de ; MANCOSU, R. D. ; **S. Goulart-Santos** ; MODENESI, P. J. ; BATISTA, J. C. A. . Influence of the addition of aluminium on Cr-N coating on cavitation erosion resistance. In: 5th Brazilian MRS Meeting, 2006, Florianópolis. Proceedings of 5th Brazilian MRS Meeting. Florianópolis, 2006.

Resumos publicados em anais de congressos

1. **S. Goulart-Santos**; GODOY, Geralda Cristina Durães de ; MANCOSU, R. D. ; LEYLAND, A. ; MATTHEWS, A. . Mechanical and Tribological Properties of Duplex and Non-Duplex Cr-Al-N Coated AISI 4140 Steel. In: 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2008, San Diego. ICMCTF 2008 Program and Abstracts, 2008. v. 1. p. 10-10.
2. **S. Goulart-Santos**; GODOY, Geralda Cristina Durães de; MANCOSU, R. D. ; LEYLAND, A. ; MATTHEWS, A. . Influence of Plasma Nitriding Treatment Time on the Load-Carrying Capacity of AISI 4140 Steel in Duplex Plasma Diffusion/PVD-Coating Systems. In: 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2008, San Diego. ICMCTF 2008 Program and abstracts, 2008. v. 1. p. 89-89.

3. MORAIS, J. K. ; GODOY, Geralda Cristina Durães de ; BATISTA, J. C. A. ; SCHVARTZMAN, M. M. M. ; **S. Goulart-Santos** . INFLUENCE OF AERATION ON THE PITTING CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX AND NON-DUPLEX Cr-N COATED AISI H13 STEELS. In: International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2007, San Diego. International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films Program and Abstracts. San Diego : Advanced Surface Engineering Division of AVS, 2007. p. 98-98.

Trabalhos completos submetidos e aceitos para publicação em anais de congressos

1. **Sandra Goulart-Santos**, Daniel Pereira Pinto, Rafael Drumond Mancosu, Cristina Godoy. INFLUÊNCIA DA NITRETAÇÃO A PLASMA E DEPOSIÇÃO DE FILME Cr-AI-N NO TEMPO DE INCUBAÇÃO E PERÍODO DE EROÇÃO DA CAVITAÇÃO DO AÇO ABNT 4140. 64º Congresso da ABM, 13-17 Julho 2009, Belo Horizonte.
2. Lavínia Misson Cordeiro, **Sandra Goulart-Santos**, Tiago Oliveira de Ornelas, Rafael Drumond Mancosu, Cristina Godoy. DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE DUREZA DE UM AÇO ABNT 4140 MODIFICADO SUPERFICIALMENTE USANDO DUREZA CONVENCIONAL E INSTRUMENTADA. 64º Congresso da ABM, 13-17 Julho 2009, Belo Horizonte.

ANEXO A – PERFILOMETRIA 3D

Segundo Mummery (1992), a textura superficial pode ser definida como o desvio do perfil de uma superfície real em relação ao perfil de uma superfície nominal, incluindo ondulação e rugosidade. O ponto no qual acontece a separação entre os perfis de rugosidade e ondulação é arbitrário, e está relacionado com o processo de produção e a função da superfície, isto quer dizer que não existe uma definição absoluta do que seja rugosidade. A separação dos perfis de rugosidade e ondulação é possível através da utilização de um filtro. Quando o perfil topográfico de uma superfície é filtrado obtêm-se dois novos perfis, o primeiro chamado de perfil de ondulação e o segundo de perfil de rugosidade. O parâmetro que determina essa separação é o comprimento de corte do filtro ou *cut-off*, cujo símbolo é λ_c . Na Figura A.1 é mostrado o efeito do comprimento de corte na definição dos perfis de rugosidade e ondulação (MUMMERY, 1992). O perfilômetro é o equipamento utilizado na obtenção dos perfis topográficos das superfícies. Ele é dotado de uma agulha que percorre a superfície do material e está conectada a um sensor que capta os sinais que descrevem a textura superficial, sendo que os dados gerados são analisados por um software específico.

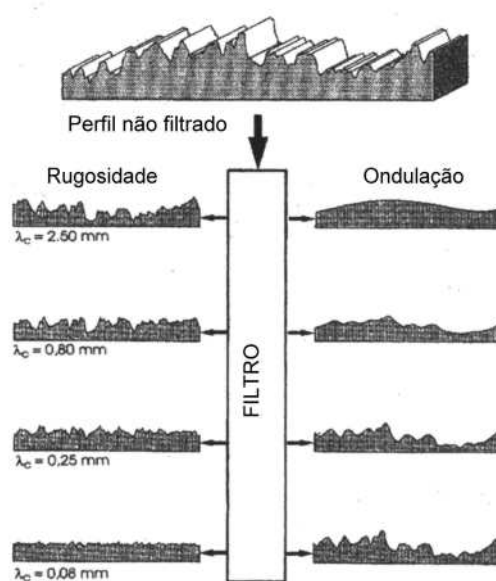


Figura A.1: Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação de acordo com o comprimento de corte do filtro (MUMMERY, 1992).

De acordo com Mummery (1992), para que uma medida tenha validade estatística, o comprimento de corte do filtro selecionado deve conter, no mínimo, 2,5 vezes o espaçamento entre os picos do perfil de rugosidade, e a distância varrida pela agulha deve ser de, pelo menos, seis vezes o comprimento de corte do filtro. Será considerado como pico o relevo que ultrapassar o limite superior da linha de referência, considerando as linhas

auxiliares C_1 e C_2 , equidistantes da linha média, Figura A.2. Na Figura A.3 são mostrados o percurso inicial (l_v), o percurso de medição (l_m) e o percurso total de varredura (l_t), sendo que os cálculos estatísticos são realizados apenas para os dados coletados em l_m .

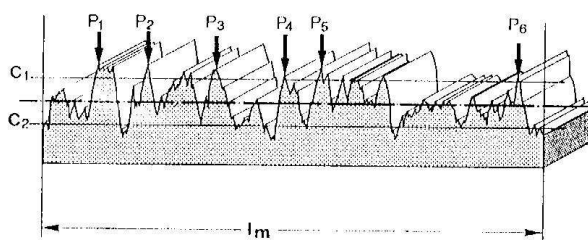


Figura A.2: Determinação de picos a partir das linhas auxiliares C_1 e C_2 (MUMMERY, 1992).

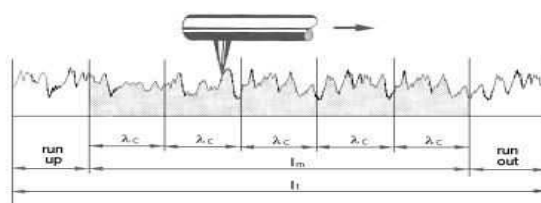


Figura A.3: Condições para uma medida perfilométrica estatisticamente confiável (MUMMERY, 1992).

A diferença fundamental entre medidas topográficas 2-D e 3-D é que uma dimensão a mais é adicionada ao sistema 3-D. As consequências deste procedimento são inúmeras, mas de acordo com Stout et al. (2000), as principais características da análise 3-D:

- A topografia de uma superfície é tridimensional por natureza. Deste modo, pode-se representar características tridimensionais de um aspecto da superfície. Por exemplo, se aparecerem vales em um perfil bidimensional não saberemos se tratar de pites ou de arranhões ao longo da amostra. Além disso, é possível quantificar estes fenômenos em termos de tamanho, forma e volume;
- Parâmetros como R_a , R_q e R_z são parâmetros obtidos como resultado de uma interseção de um plano vertical com uma superfície medida e pode não representar os vales e picos reais de uma superfície. Os parâmetros extremos obtidos de um perfil 2-D são somente indicações aproximadas dos valores reais. Na análise 3-D, picos e vales verdadeiros são determinados. Assim, estes parâmetros extremos são mais bem representados. Outro parâmetro muito diferente entre as duas análises é a “curva de razão de material”, que na análise 2-D não corresponde ao verdadeiro significado de área de suporte (*bearing area*);
- A análise em 3-D pode fornecer parâmetros significativos tais como volume de contenção de óleo, volume de debris e área de contato, que não são disponíveis na análise 2-D;

- Do ponto de vista da estatística, quanto mais independentes são os dados de amostragem, melhor é a avaliação. Assim, a análise estatística da superfície topográfica 3-D é mais confiável e mais representativa, uma vez que o grande volume de dados obtidos aumenta a independência dos mesmos. Este fato é especialmente verdadeiro para superfícies aleatórias (*random surfaces*);

Os parâmetros gerados pelo perfilômetro são utilizados para definir as características de uma superfície e, segundo Mummery (1992), podem ser agrupados nas seguintes categorias:

- Parâmetros de rugosidade;
- Parâmetros de ondulação;
- Parâmetros do perfil total;
- Parâmetros de espaçamento;
- Parâmetros híbridos;
- Parâmetros estatísticos.

Algumas considerações devem ser feitas em relação aos parâmetros 3-D:

- Para se referir aos parâmetros 2-D usa-se a letra R e para os 3-D a letra S (*surface*);
- O plano de referência utilizado para caracterizar as superfícies é o plano de mínimos quadrados;
- Os parâmetros 3-D são avaliados dentro de uma área de amostragem em vez de uma linha de amostragem (STOUT *et al.*, 2000).

Parâmetro S_a

O parâmetro S_a é o correspondente tridimensional do parâmetro R_a . O parâmetro S_a pode ser interpretado como a média aritmética da rugosidade superficial, ou seja, o desvio médio do perfil de rugosidade em relação ao plano médio. O plano médio é traçado na posição onde as áreas acima e abaixo do plano se igualam.

Os parâmetros R_a e S_a medem a rugosidade média do material, no entanto, eles não diferenciam picos e vales, assim, superfícies com o mesmo valor de R_a/S_a podem possuir perfis pontuais de rugosidade completamente diferentes, como mostrado na Figura A.4. Por esse motivo, para se obter uma descrição confiável da textura superficial de um material é necessário utilizar outros parâmetros perfilométricos (MUMMERY, 1992).

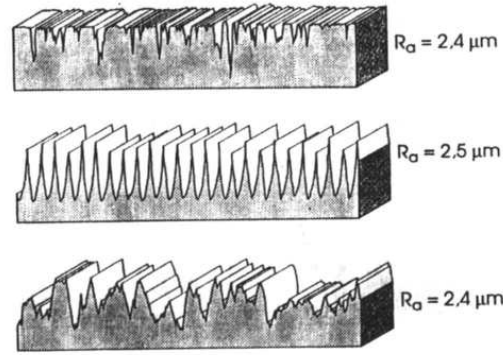


Figura A.4: Comparação dos valores de R_a para diferentes perfis (MUMMERY, 1992)

De acordo com Stout (1993), o parâmetro S_a é definido como a média aritmética dos valores absolutos das distâncias acima e abaixo do plano médio da área amostrada e é calculado pela seguinte fórmula:

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |\eta(x_i, y_j)| \quad (\text{A.1})$$

Onde, M é o número de pontos por perfil, N é o número de perfis obtidos na área amostrada, $\eta(x_i, y_j)$ é o valor da altura em relação ao plano médio a cada incremento de comprimento dx e dy .

Parâmetros S_p e S_v

Os parâmetros S_p e S_v são os equivalentes tridimensionais dos parâmetros R_p e R_v , que correspondem, respectivamente, a altura máxima dos picos e a profundidade máxima dos vales. Para calcular os parâmetros S_p e S_v , utiliza-se o perfil filtrado de rugosidade, que é dividido em 5 intervalos iguais. Para cada intervalo, é determinada a distância do maior pico e do maior vale em relação à linha média. O parâmetro S_p corresponde à altura máxima de pico, em relação aos 5 maiores picos, e o parâmetro S_v a profundidade máxima de vale, em relação aos maiores 5 vales.

Parâmetro S_t

O parâmetro S_t equivale à amplitude máxima do perfil, sendo definido como a distância entre o pico mais elevado e o vale mais profundo da superfície amostrada.

Parâmetro S_q

O parâmetro S_q é o correspondente tridimensional do parâmetro R_q . A variância é uma indicação da faixa de alturas de um perfil. A raiz quadrada da variância equivale ao desvio padrão da curva de distribuição de alturas ou o parâmetro de rugosidade R_q . O parâmetro S_q corresponde à raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil em relação ao plano médio (MUMMERY, 1992). Segundo Stout (1993) o parâmetro S_q pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^2(x_i, y_j)} \quad (\text{A.2})$$

Onde, M é o número de pontos por perfil, N é o número de perfis obtidos na área de amostrada, $\eta^2(x_i, y_j)$ é o quadrado do valor da altura em relação ao plano médio a cada incremento de comprimento dx e dy .

Parâmetro S_{sk}

De acordo com Stout (1993), o parâmetro *skewness* dá uma medida da assimetria dos desvios de uma superfície em relação a um plano médio, e pode ser utilizado para descrever a forma da distribuição topográfica das alturas. Para distribuições assimétricas o valor de S_{sk} pode ser positivo ou negativo, como mostrado na Figura A.5. Sendo que, o valor negativo indica uma concentração de material próximo à superfície (superfície do tipo platô) e o positivo indica que a concentração de material não é próxima à superfície (superfície com picos altos) (MUMMERY, 1992). A fórmula de cálculo de S_{sk} apresentada por Stout (1993) é a seguinte:

$$S_{sk} = \frac{1}{MNS_q^3} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^3(x_i, y_j) \quad (\text{A.3})$$

O parâmetro S_{sk} é igual a zero para as superfícies gaussianas, pois estas possuem uma distribuição de alturas simétrica. Nas curvas assimétricas, o S_{sk} será negativo se a distribuição de alturas estiver concentrada próximo ao plano médio e positivo se estiver concentrada a uma maior distância em relação ao plano médio (STOUT, 1993).

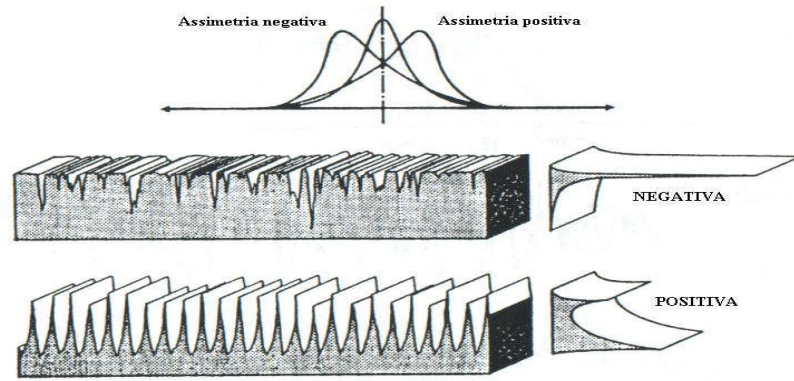


Figura A.5: Skewness da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).

Parâmetro S_{ku}

Stout (1993) apresenta o parâmetro *kurtosis* como sendo um indicador do formato da curva de distribuição de amplitude, que pode ser mais pontiagudo ou mais plano. A fórmula de cálculo é a seguinte:

$$S_{ku} = \frac{1}{MNS_q^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^4(x_i, y_j) \quad (A.4)$$

Para uma superfície gaussiana o valor de S_{ku} é igual a 3, para uma superfície com distribuição de alturas centralizada S_{ku} é maior que 3 e para uma superfície com distribuição de alturas mais espalhada o valor de S_{ku} é menor que 3 (Figura A.6). A curva de distribuição de amplitude com formato mais pontiagudo indica a presença de grandes picos e vales no perfil da superfície. Mas, se o formato for achatado, os picos e vales serão pequenos e arredondados (MUMMERY, 1992).

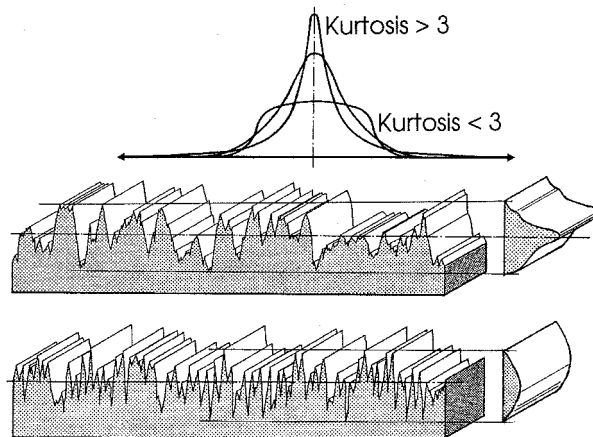


Figura A.6: Kurtosis da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).